



# Arsen und Cadmium in Winterweizen

Schriftenreihe, Heft 23/2012



# Untersuchungen zur Bestimmung der Pflanzenverfügbarkeit von Arsen und Cadmium für den Anbau von Winterweizen

Dr. Ralf Klose

<b>1</b>	<b>Hintergrund</b> .....	<b>7</b>
1.1	Projektziele .....	10
1.2	Getreideanbau Sachsen .....	10
1.3	Auswahl der Extraktionsmethoden.....	11
<b>2</b>	<b>Material und Methoden</b> .....	<b>12</b>
2.1	Auswahl der Untersuchungsflächen und Probenahme .....	12
2.2	Probenahme .....	13
2.3	Elementbestimmung .....	13
2.3.1	Herstellung der Bodenextrakte.....	13
2.3.2	Aufschluss des pflanzlichen Materials .....	14
2.3.3	Bestimmung der Elementgehalte in den Extrakten/Aufschlüssen.....	14
2.3.4	Statistische Auswertung.....	14
<b>3</b>	<b>Ergebnisse</b> .....	<b>15</b>
3.1	Böden .....	15
3.2	Kornproben .....	15
3.3	Beziehungen zwischen Gehalten in Bodenextrakten und im Korn.....	17
3.3.1	Cadmium .....	17
3.3.1.1	Extraktion mit Königswasser .....	17
3.3.1.2	Extraktion mit Ammoniumnitrat .....	19
3.3.1.3	Extraktion mit Calcium-Ammonium-Lactat (CAL).....	20
3.3.1.4	Extraktion mit 0,01 m CaCl <sub>2</sub> (Cd-CaCl <sub>2</sub> -A) .....	21
3.3.1.5	Extraktion mit 0,01 m CaCl <sub>2</sub> und 0,01 m Ascorbinsäure (Cd-CaCl <sub>2</sub> -B) .....	23
3.3.1.6	Extraktion mit 0,02 m Ammoniumoxalat und 0,05 m Ascorbinsäure (OX1) .....	24
3.3.1.7	Extraktion mit 0,02 m Ammoniumoxalat und 0,01 m Ascorbinsäure (OX2) .....	25
3.3.1.8	Einfluss des Boden-pH-Wertes .....	26
3.3.1.9	Sorteneinfluss .....	27
3.3.1.10	Diskussion Cadmium .....	30
3.3.2	Arsen .....	32
3.3.2.1	Extraktion mit Königswasser .....	32
3.3.2.2	Extraktion mit Ammoniumnitrat .....	34
3.3.2.3	Extraktion mit Calcium-Ammonium-Laktat (CAL).....	35
3.3.2.4	Extraktion mit 0,01 m CaCl <sub>2</sub> (CaCl <sub>2</sub> -A).....	37
3.3.2.5	Extraktion mit 0,01 m CaCl <sub>2</sub> und 0,01 m Ascorbinsäure (CaCl <sub>2</sub> -B) .....	38
3.3.2.6	Extraktion mit 0,02 m Ammoniumoxalat/0,05 m Ascorbinsäure (OX1) .....	40
3.3.2.7	Extraktion mit 0,02 m Ammoniumoxalat/0,01 m Ascorbinsäure (OX2) .....	41
3.3.2.8	Einfluss des Boden-pH-Wertes .....	42
3.3.2.9	Diskussion Arsen .....	43
<b>4</b>	<b>Schlussfolgerungen</b> .....	<b>44</b>
<b>5</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>46</b>
<b>6</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>47</b>

Abbildung 1: Cd-Gehalte im mineralischen Oberboden (Quelle: /3/) .....	9
Abbildung 2: Ausgewählte Dauertestflächen .....	12
Abbildung 3: Anbau verschiedener WW-Sorten nach NSTE (2009, 2010) .....	17
Abbildung 4: KW-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, alle NSTE .....	18
Abbildung 5: AN-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, alle NSTE .....	19
Abbildung 6: CAL-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, alle NSTE .....	21
Abbildung 7: CaCl <sub>2</sub> -A-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, alle NSTE .....	22
Abbildung 8: CaCl <sub>2</sub> -B-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, alle NSTE .....	23
Abbildung 9: OX1-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, alle NSTE .....	25
Abbildung 10: OX2-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, alle NSTE .....	26
Abbildung 11: KW-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, Sorteneinfluss .....	28
Abbildung 12: CAL-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, Sorteneinfluss .....	28
Abbildung 13: AN-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, Sorteneinfluss .....	29
Abbildung 14: CaCl <sub>2</sub> -A-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, Sorteneinfluss .....	29
Abbildung 15: CaCl <sub>2</sub> -B-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, Sorteneinfluss .....	30
Abbildung 16: OX2-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, Sorteneinfluss .....	30
Abbildung 17: KW-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, alle NSTE .....	33
Abbildung 18: AN-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, alle NSTE .....	35
Abbildung 19: CAL-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, alle NSTE .....	36
Abbildung 20: Extraktion mit 0,01 m CaCl <sub>2</sub> – Boden-Pflanze-Beziehung, alle NSTE .....	38
Abbildung 21: Extraktion mit 0,01 m CaCl <sub>2</sub> / 0,01 m Ascorbinsäure (CaCl <sub>2</sub> -B) Boden-Pflanze-Beziehung, alle NSTE .....	39
Abbildung 22: Extraktion mit 0,02 m Ammoniumoxalat/0,05 m Ascorbinsäure (OX1) Boden-Pflanze-Beziehung, alle NSTE .....	40
Abbildung 23: Extraktion mit 0,02 m Ammoniumoxalat/0,01 m Ascorbinsäure Boden-Pflanze-Beziehung, alle NSTE .....	42
Abbildung 24: Mittlere Streuung der Elementkonzentrationen der vier Probenahmepunkte eines Schlages .....	45

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Prüf- und Maßnahmenwerte nach BBodSchV für den Pfad Boden – Nutzpflanze (in mg/kg TM); königswasserlöslich, außer AN (ammoniumnitratlöslich) .....	8
Tabelle 2: Überschreitungen von Prüf- und Maßnahmenwerten im Freistaat Sachsen (Quelle: /2/) .....	8
Tabelle 3: Höchstgehalte an unerwünschten Stoffen in Futtermitteln in mg/kg FM .....	9
Tabelle 4: Höchstgehalte an Kontaminanten in Lebensmitteln in mg/kg Frischgewicht .....	9
Tabelle 5: Vor-Ernte-Untersuchungen 2009 und 2010, Bleigehalt in Getreidekorn (Quelle: BfUL 2010) .....	10
Tabelle 6: Probenahmen nach natürlichen Standorteinheiten (NStE), Winterweizen .....	13
Tabelle 7: Verwendete Analytmassen und Korrekturen .....	14
Tabelle 8: Bestimmungsgrenzen .....	14
Tabelle 9: Boden - Elementgehalte und pH-Werte .....	15
Tabelle 10: Korn - Elementgehalte .....	16
Tabelle 11: Eingesetzte Sorten 2009, 2010 .....	16
Tabelle 12: Cd-Konzentration im KW-Extrakt - deskriptive Statistik .....	17
Tabelle 13: KW-Extraktion – lineare Regression .....	18
Tabelle 14: Cd-Konzentrationen im AN-Extrakt - deskriptive Statistik .....	19
Tabelle 15: Cd im AN-Extrakt – lineare Regression .....	20
Tabelle 16: Cd-Konzentration im CAL-Extrakt - deskriptive Statistik .....	20
Tabelle 17: CAL-Extraktion – lineare Regression .....	21
Tabelle 18: Cd-Konzentration im CaCl <sub>2</sub> -A-Extrakt - deskriptive Statistik .....	22
Tabelle 19: CaCl <sub>2</sub> -A-Extraktion – lineare Regression .....	22
Tabelle 20: Cd-Konzentration im CaCl <sub>2</sub> -B-Extrakt - deskriptive Statistik .....	23
Tabelle 21: CaCl <sub>2</sub> -B-Extraktion – lineare Regression .....	24
Tabelle 22: Cd-Konzentration im OX1-Extrakt - deskriptive Statistik .....	24
Tabelle 23: Cd-Konzentration im OX2-Extrakt - deskriptive Statistik .....	25
Tabelle 24: OX2-Extraktion – lineare Regression .....	26
Tabelle 25: Multiple lineare Regression, Extraktionsvarianten, Boden-pH .....	27
Tabelle 26: Einsatz hoch- und niedrigaufnehmender Sorten auf NStE (Anzahl) .....	27
Tabelle 27: Schwellenwerte für bestehenden Cd-Höchstgehalt in Brotweizen von 0,20 mg/kg .....	31
Tabelle 28: Schwellenwerte für erwarteten Cd-Höchstgehalt in Brotweizen von 0,10 mg/kg .....	32
Tabelle 29: As-Gehalte im Korn .....	32
Tabelle 30: As-Konzentration im KW-Extrakt - deskriptive Statistik .....	33
Tabelle 31: KW-Extraktion – lineare Regression .....	34
Tabelle 32: As-Konzentration im AN-Extrakt - deskriptive Statistik .....	34
Tabelle 33: AN-Extraktion – lineare Regression .....	35
Tabelle 34: As-Konzentration im CAL-Extrakt - deskriptive Statistik .....	36
Tabelle 35: CAL-Extraktion - lineare Regression .....	37
Tabelle 36: As-Konzentration im CaCl <sub>2</sub> -A-Extrakt - deskriptive Statistik .....	37
Tabelle 37: CaCl <sub>2</sub> -A-Extraktion - lineare Regression .....	38
Tabelle 38: As-Konzentration im Extrakt mit CaCl <sub>2</sub> -B - deskriptive Statistik .....	39
Tabelle 39: CaCl <sub>2</sub> -B-Extraktion - lineare Regression .....	39
Tabelle 40: As-Konzentration im Extrakt mit 0,02 m Ammoniumoxalat/0,05 m Ascorbinsäure (OX1) – deskriptive Statistik .....	40
Tabelle 41: OX1-Extraktion - lineare Regression .....	41
Tabelle 42: As-Konzentration im Extrakt mit 0,02 m Ammoniumoxalat/0,01 m Ascorbinsäure (OX2) – deskriptive Statistik .....	41
Tabelle 43: OX2-Extraktion - lineare Regression .....	42
Tabelle 44: Multiple lineare Regression: Extraktionsvarianten, Boden-pH .....	43
Tabelle 45: Vergleich der Extraktionsvarianten .....	44

## Abkürzungsverzeichnis

AN	Ammoniumnitrat
BBodSchV	Bundesbodenschutzverordnung
BfUL	Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft
bSW	Schwellenwert für bisherigen Cd-Höchstgehalt in Brotweizen
CAL	Calcium-Ammonium-Lactat
DTF	Dauertestfläche
eSW	Schwellenwert für erwarteten Cd-Höchstgehalt in Brotweizen
FM	Frischmasse
ICP-MS	Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma
iSW-200	Schwellenwert (informell) für Überschreitung einer As-Konzentration von 200 ug/kg im Korn
KW	Königswasser
NSTE	Natürliche Standorteinheit
OX	Extraktionsvarianten mit Ammoniumoxalat und Ascorbinsäure
PTFE	Polytetrafluorethylen
VDLUFA	Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten
ZEBS	Zentrale Erfassungs- und Bewertungsstelle für Umweltchemikalien

# 1 Hintergrund

Geogene und anthropogene Ursachen bedingen in verschiedenen Gebieten Sachsens erhöhte Elementgehalte in den Böden. Insbesondere das Vorkommen von Metallen in Böden des Erzgebirges, des Erzgebirgsvorlands und deren Abtrag und Verlagerung haben Konzentrationen im Boden zur Folge, die über den festgelegten Grenz-, Prüf- oder Maßnahmewerten der BBodSchV liegen können (Tab. 1 und 2, Abb. 1). Neben geogenen sind auch anthropogene Quellen der Cd-Belastung von Boden und Pflanzen auszumachen. Insbesondere die erzaufarbeitende Industrie war in den vergangenen Jahrhunderten eine stete Quelle von Immissionen.

Werden Elementgehalte im Boden festgestellt, die über dem für diese Nutzungsart festgelegten Prüfwert (P-Wert) liegen, dann ist nach Bundesbodenschutzgesetz im Einzelfall zu prüfen, ob eine schädliche Bodenveränderung oder Altlast vorliegt. Dabei sind Art und Konzentration der Schadstoffe, die Möglichkeit ihrer Ausbreitung und ihre Aufnahme durch Mensch, Tier und Pflanze zu berücksichtigen. Bei Überschreitung der Maßnahmewerte nach BBodSchV /1/ sind Maßnahmen zur Gefahrenabwehr zu treffen. Für landwirtschaftliche Nutzflächen kommen hier insbesondere Schutz- und Beschränkungsmaßnahmen in Frage, wogegen Sanierungen auf Grund der Größe der Flächen zumeist keine praktische Rolle spielen.

Werden Böden mit erhöhten Elementgehalten landwirtschaftlich genutzt, ist neben ökonomischen Aspekten die Einhaltung der entsprechenden Grenzwerte bzw. Höchstgehalte in den landwirtschaftlichen Produkten zu beachten, die zur weiteren Verwendung als Futter- oder Lebensmittel (/4/ und /5/) vorgesehen sind (Tab. 3 und 4). Kann der Landwirt im Einzelfall nachweisen, dass sein Produkt die Höchstgehalte einhält, steht einer Verwertung nichts entgegen, auch wenn Maßnahmewerte im Boden überschritten sind.

Für die Bewertung des Gefahrenpotenzials von Schwermetallen für die menschliche Ernährung wird zumeist Cadmium als das Leitelement angesehen. Diese Auffassung gründet vor allem auf dem leichten Übergang dieses Elements aus dem Boden in die Pflanze auf dem systemischen Aufnahmepfad und der Toxizität praktisch aller in Frage kommenden Cd-haltigen Verbindungen. Cadmium ist zudem ein Cancerogen.

Gegenwärtig wird in europäischen Gremien, die sich mit der Sicherheit von Nahrungs- und Futtermitteln befassen, die von Schwermetallen, insbesondere die von Cadmium ausgehende Gefahr für die menschliche Gesundheit neu diskutiert. Eine Absenkung der zulässigen Cd-Höchstgehalte in Lebens- und Futtermitteln ist wahrscheinlich /6/. Anders stellt sich die Problematik für das Element Arsen dar. Dem Prüfwert nach BBodSchV (Acker) und dem Maßnahmewert (Grünland) im Schutzgut Boden werden zwar für die Tiergesundheit As-Höchstgehalte in Futtermitteln gegenübergestellt, jedoch fehlt seit 1979 ein As-Grenzwert für Lebensmittel. Der bis zu diesem Zeitpunkt existierende Höchstgehalt von 0,20 mg As/kg FM wurde unter Hinweis auf methodisch-analytische Probleme aufgegeben. Auch hier ist eine Überlagerung geogener und anthropogener Ursachen für erhöhte Gehalte in Böden und Pflanzen verantwortlich.

Einige Arsenverbindungen sind für Mensch und Tier toxisch, insbesondere die anorganischen Spezies. Daneben kommen in Pflanzen auch organische As-Verbindungen mit deutlich abgeschwächter Toxizität vor bis hin zum praktisch ungefährlichen Arsenobetain. Die As-Aufnahme aus dem Boden ist im Vergleich zum Cd reduziert, wesentliche Anteile der As-Belastung von Pflanzen werden durch die äußere Verschmutzung mit As-haltigem Staub oder Boden verursacht.

**Tabelle 1: Prüf- und Maßnahmenwerte nach BBodSchV für den Pfad Boden – Nutzpflanze (in mg/kg TM); königswasserlöslich, außer AN (ammoniumnitratlöslich)**

Element	Prüfwert	Maßnahmenwert	Maßnahmenwert	Prüfwert
	Acker	Acker	Grünland	Acker <sup>1)</sup>
Arsen	200 (50 red. Bed.) <sup>2)</sup>		50	0,4 AN
Cadmium		0,10 AN bzw. 0,04 AN <sup>3)</sup>	20	
Blei	0,1 AN		1200	
Thallium	0,1 AN		15	
Quecksilber	5		2	
Kupfer			1300 (200 Schafe)	1,0 AN
Nickel			1900	1,5 AN
Zink				2,0 AN

<sup>1)</sup> im Hinblick auf Wachstumsbeeinträchtigungen bei Kulturpflanzen

<sup>2)</sup> für Böden mit zeitweise reduzierenden Bedingungen

<sup>3)</sup> für Brotweizen und stark cadmiumanreichernde Gemüsearten

**Tabelle 2: Überschreitungen von Prüf- und Maßnahmenwerten im Freistaat Sachsen (Quelle: /2/)**

Nutzung	P-M-Wert BBodSchV	Überschreitung (ha)	Anteil an landwirtschaftlicher Nutzfläche dieser Nutzung (%)
Grünland	As > 50 mg/kg	47 000	11
Acker	Cd > 40 µg/kg	31 000	4,5
	Cd > 100 µg/kg	13 000	2,1
	Pb > 100 µg/kg	45 000	7,1
	Cd > 40 µg/kg Pb > 100 µg/kg	63 000	9,9
	Cd > 100 µg/kg Pb > 100 µg/kg	48 000	7,6



**Tabelle 5: Vor-Ernte-Untersuchungen 2009 und 2010, Bleigehalt in Getreidekorn (Quelle: BfUL 2010)**

Kultur	Beanstandungsgrenze Pb (BG)* in mg/kg	Anzahl Proben (2009)	Anzahl > BG (2009)	Anzahl Proben (2010)	Anzahl > BG (2010)
Winterweizen	0,23	73	0	193	0
Sommergerste		26	0	49	2
Winterroggen		3	0	4	0
SUMME		102	0	246	2

\*) Höchstgehalt nach Verordnung (EG) Nr. 1881/2006, um die Messunsicherheit erweitert

Die in der BBodSchV festgelegten Prüf- und Maßnahmewerte beziehen sich auf zwei Extraktionsmethoden, den Königswasserextrakt nach DIN ISO 11466 und die Extraktion des Bodens mit einer Ammoniumnitratlösung nach DIN 19730. Zusätzlich werden in Sachsen bei der Beurteilung von Schwermetallbelastungen in Böden Schwellenwerte der Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL) /7/ verwendet, so z. B. bei der Erstellung der Kartengrundlage für das Bodenplanungsgebiet Freiberg /8/. Diese Schwellenwerte basieren auf den mit Königswasser extrahierbaren Schwermetallgehalten im Boden und sind aus Boden-Pflanzen-Transferuntersuchungen abgeleitet worden.

## 1.1 Projektziele

- Überprüfung der Schwellenwerte an einem wesentlich größeren Probenpool als es bisher möglich war und ggf. Aktualisierung und Anpassung der Schwellenwerte unter Berücksichtigung von Boden- oder Pflanzeigenschaften
- Überprüfung der Aussagekraft der in der BBodSchV vorgegebenen Extraktionen und Abwägung gegeneinander
- Entwicklung einer im Vergleich zu den etablierten Methoden (Königswasserextraktion und NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Extraktion) aussagekräftigeren Methode
- Ermöglichung einer belastungsfähigen Übersicht über Elementgehalte in sächsischem Weizen durch im Rahmen des Projekts zu erhebende Daten

## 1.2 Getreideanbau Sachsen

Getreide wird in Sachsen auf mehr als der Hälfte der Ackerlandfläche angebaut (2008: 399.083 ha von 721.373 ha /12/). Winterweizen ist mit 175.776 ha die dominierende Kultur, gefolgt von Wintergerste (98.634 ha). Winterroggen und Sommergerste werden auf ca. je 5 % der Ackerfläche angebaut.

Der Schutz der Nahrungskette vor dem Eintrag unerwünschter Stoffe wie der Schwermetalle hat in Sachsen besonderes Gewicht. Den Landwirten werden von der landwirtschaftlichen Fachbehörde detaillierte Informationen zur Verfügung gestellt, wie mit einer möglichen Schwermetallbelastung des Bodens hinsichtlich der Produktion von (Nahrungs-)Getreide umzugehen ist. So wird von der BfUL jährlich eine Liste der sortenabhängigen Cd-Aufnahme bei Getreidearten veröffentlicht /13/. Anhand von Vor-Ernte-Untersuchungen können bereits vor dem Erntetermin Aussagen über den zu erwartenden Schwermetallgehalt im Erntekorn getroffen und belastete Partien erkannt werden /14/. Diese Maßnahmen haben einen wesentlichen Anteil an der Verringerung des Schwermetalleintrags in die Nahrungskette.

## 1.3 Auswahl der Extraktionsmethoden

Seit den 1990er-Jahren hat sich die Extraktion von Böden mit einer Ammoniumnitratlösung nach DIN 19730 etabliert und auch Eingang in die Bundesbodenschutzverordnung gefunden. Ziel bei der Entwicklung dieser Methode war eine Extraktionsvariante, mit der der mobile - oder pflanzenverfügbare - Anteil eines Elements im Boden bestimmt werden kann. Für wenige Elemente, insbesondere für Cd, kommt der Ammoniumnitratextrakt diesem Ziel durchaus nahe, bei vielen anderen Elementen zeigt sich jedoch keine Beziehung zwischen dem mit dieser Methode extrahierbaren Elementanteil und der Pflanzenaufnahme. Nach Stellungnahmen von Fachgremien (VDLUFA) wurde „Pflanzenverfügbarkeit“ nicht als Leistungsparameter in die Methode aufgenommen - es sind mobile Spurenelementanteile, die extrahiert werden. Auf Grund der weiten Verbreitung der Methode und ihrer gesetzlichen Relevanz wird die Ammoniumnitratmethode im Projekt mitgeprüft. In der Fachliteratur werden Korrelationen mit sehr unterschiedlicher Güte zwischen Elementgehalten im  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Extrakt und verschiedenen Pflanzenarten aufgeführt. Einen Überblick über Beziehungen auf der Basis der  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Extraktion nach DIN 19730 bieten GRYSCHKO et al. /19/. Für Cd und Tl werden zum Teil akzeptable Korrelationen gefunden, für As und Pb nicht. So weist die Beziehung  $\text{Cd}_{\text{AN}} - \text{Cd}_{\text{W-Korn}}$  in der Datenbank TRANSFER /15/ bei linearer Regression ein Bestimmtheitsmaß von 0,66 auf. Für Blei ( $r^2 = 0,12$ ) und Arsen ( $r^2 = 0,02$ ) ist dagegen kein Zusammenhang feststellbar.

In der landwirtschaftlichen Chemie hat sich zur Bestimmung der Gesamtgehalte der Königswasserextrakt nach DIN ISO 11466 durchgesetzt. Strenggenommen handelt es sich nicht um Gesamtgehalte, die damit bestimmt werden. Es werden jedoch für viele Elemente Ergebnisse erzielt, die dem Gesamtgehalt sehr nahe kommen. Deutliche Einschränkungen sind z. B. für Cr oder Ni zu erwarten. Königswasser kann Silikate nicht lösen, wodurch darin eingeschlossene Elemente nicht erfasst werden können. Der Vorteil des Königswassers ist der damit mögliche Verzicht auf Flusssäure (HF), für die auf Grund ihrer chemischen Eigenschaften besondere Sicherheitsmaßnahmen im Labor ergriffen werden müssen. Weil entsprechende Fragestellungen in der landwirtschaftlichen Chemie zudem häufig den Transfer von Elementen im System Boden - Pflanze beinhalten, kann auf die nicht erfassten Silikate und deren Einschlüsse, die normalerweise der Pflanze nicht zugänglich sind, verzichtet werden. Neben Ammoniumnitratresultaten führt die Datenbank TRANSFER Ergebnisse für Königswasser auf. Beide Wertepools umfassen Erhebungs- und Freilandversuche. Die lineare Regression  $\text{Cd}_{\text{KW}} - \text{Cd}_{\text{W-Korn}}$  ist mit einem Bestimmtheitsmaß von  $r^2 = 0,49$  schlecht. Für Blei mit  $r^2 = 0,05$  und für Arsen mit  $r^2 = 0,06$  ist keine Beziehung zwischen Boden- und Korngehalt feststellbar. Andere Autoren kommen zu ähnlichen Ergebnissen. In Abhängigkeit vom Standort finden KÖSTER et al. /20/ für die Beziehung  $\text{Cd}_{\text{KW}} - \text{Cd}_{\text{W-Korn}}$  Bestimmtheitsmaße zwischen 0,16 und 0,79, wobei für Carbonatböden kein Zusammenhang festgestellt wurde. STYPEREK /17/ findet in Gefäßversuchen für verschiedene Pflanzen (Spinat, Radies, Salat, Möhren, Sommerweizen u. a.) für  $\text{Cd}_{\text{KW}} - \text{Cd}_{\text{Pflanze}}$  nur Bestimmtheitsmaße bis höchstens 0,22 (Schnittsalat). HORNBERG & BRÜMMER /16/ finden in schleswig-holsteinischen Böden für Weizenkorn im Bereich bis 1 mg Cd/kg Boden keine Beziehung.

Neben den bereits genannten Extraktionsvarianten wird besonders die Extraktion mit  $\text{CaCl}_2$  zur Grundlage von Regressionsanalysen Boden – Pflanze herangezogen.  $\text{CaCl}_2$ -Extrakte werden in mehreren europäischen Ländern zur Charakterisierung von Böden eingesetzt. Wie  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  sind auch  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen ungepuffert, d. h. der pH-Wert der Extraktionslösung kann sich in Abhängigkeit von der Bodenacidität ändern. Für Cd, Zn und Pb ist nach HOUBA et al. /21/ der 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -Extrakt ein guter Indikator der Belastungssituation des Bodens. Zudem kann aus dem gleichen Extrakt der pH-Wert bestimmt werden, was Einsparungen in der Routineanalytik von Böden bedeutet. Im Projekt werden zwei  $\text{CaCl}_2$ -Extraktionen (0,01 molar mit und ohne Zusatz von Ascorbinsäure) geprüft. HORNBERG & BRÜMMER /16/ stellten in Böden Schleswig-Holsteins die Cd-Gehalte von EDTA-,  $\text{CaCl}_2$ - und DTPA-Fractionen und den Gesamtgehalt dem Gehalt im Weizenkorn gegenüber. Für  $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2} - \text{Cd}_{\text{W-Korn}}$  wird ein Bestimmtheitsmaß von 0,58 berichtet. STYPEREK /17/ findet für Radiesblätter ein Bestimmtheitsmaß von 0,83, NOVOZAMSKY et al. /18/ für  $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2} - \text{Cd}_{\text{Pflanze}}$  Bestimmtheitsmaße in Gemüsearten zwischen 0,64 und 0,83. Die Beziehung verbesserte sich nicht, wenn andere Parameter wie pH-Wert oder  $\text{Zn}_{\text{CaCl}_2}$  einbezogen wurden. Auf ähnlich gute Relationen Boden – Pflanze kommen KÖSTER et al. /20/ bei Cadmium für Weizen und Hafer in Abhängigkeit vom Standort.

Für die Bestimmung des pflanzenverfügbaren Anteils an P und K liefert die CAL-Methode sehr gute Ergebnisse. Phosphor liegt im Boden als Phosphation vor ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  oder  $\text{PO}_4^{3-}$ ). Es war zu erwarten, dass für Arsen, im Boden ebenfalls als Oxo-Anion vorkommend ( $\text{AsO}_4^{3-}$  und  $\text{AsO}_3^{3-}$ ), eine ähnlich gute Relation zwischen extrahiertem Anteil im Boden und dem Gehalt in der Pflanze gefunden werden kann.

Für die Aufnahme von Arsen durch die Pflanzenwurzel spielt das Redoxpotenzial im Boden vermutlich eine wesentliche Rolle. Durch Luftabschluss (Überschwemmungen, Stauässe) können im Boden reduzierende Bedingungen entstehen, die das Vorkommen von  $\text{As}^{3+}$ -enthaltenden Verbindungen gegenüber  $\text{As}^{5+}$  begünstigen. Die Aufnahmemechanismen für As-Spezies in die Pflanze sind unterschiedlich, wahrscheinlich werden  $\text{As}^{3+}$ -Verbindungen leichter aufgenommen. Mit Mischungen aus Ammoniumoxalat und Ascorbinsäure werden in der Extraktionslösung unterschiedliche Redoxpotenziale (-123 mV bzw. -184 mV) eingestellt. Damit werden die bei Luftabschluss herrschenden Bedingungen modelliert und die Reduktion von  $\text{As}^{5+}$  zu  $\text{As}^{3+}$  ermöglicht (PATIL et al. /11/).

Insgesamt kann eingeschätzt werden, dass bei einzelnen Pflanzenarten für Cadmium mittels verschiedener Extraktionen auf der Basis von Neutralsalzen, zum Teil gepuffert, oder konzentrierter Säuren Beziehungen Boden – Pflanze mit Bestimmtheitsmaßen bis 0,80 gefunden wurden. Insbesondere der Königswasserextrakt und die Extraktionen mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und  $\text{CaCl}_2$  sind hier zu nennen, ohne dass eine besonders geeignete Methode auszumachen ist. Ein Einfluss des Boden-pH oder des Feinanteils im Boden führte nur in seltenen Fällen zu einer Verbesserung der Beziehung.

Für Blei oder Arsen sind die geprüften Extraktionsvarianten deutlich schlechter bzw. gar nicht geeignet. Die Ursachen dafür werden in der Chemie der Aufnahme dieser Elemente durch die Pflanzenwurzel gesehen. Blei wird von der Pflanze als toxisch erkannt und auch bei vergleichsweise hohen Bodenkonzentrationen nur in geringem Maße aufgenommen. Für die Arsenaufnahme hat wahrscheinlich der Oxidationszustand des Elements bzw. der Wechsel zwischen den beiden Oxidationszuständen eine große Bedeutung. Durch Stauässe oder Überflutungen können unterschiedliche Redoxzustände im durchwurzelten Bereich entstehen, wodurch die Arsenaufnahme stark beeinflusst wird.

## 2 Material und Methoden

### 2.1 Auswahl der Untersuchungsflächen und Probenahme

Für die Datenerhebung wurde das Netz der Dauertestflächen (DTF) in Sachsen genutzt. Diese Praxisschläge sind über den gesamten Freistaat verteilt, umfassen alle natürlichen Standorteinheiten (NStE), sind gut dokumentiert und werden von den Agrarbetrieben im Rahmen der landwirtschaftlichen Praxis bewirtschaftet. Bei der Auswahl der DTF wurden Verwitterungs- und AI-Standorte gegenüber Löss- und diluvialen Standorten stärker berücksichtigt, womit dem erwarteten höheren Schwermetalltransfer auf diesen Böden Rechnung getragen wurde (Abb. 2, Tab. 6).

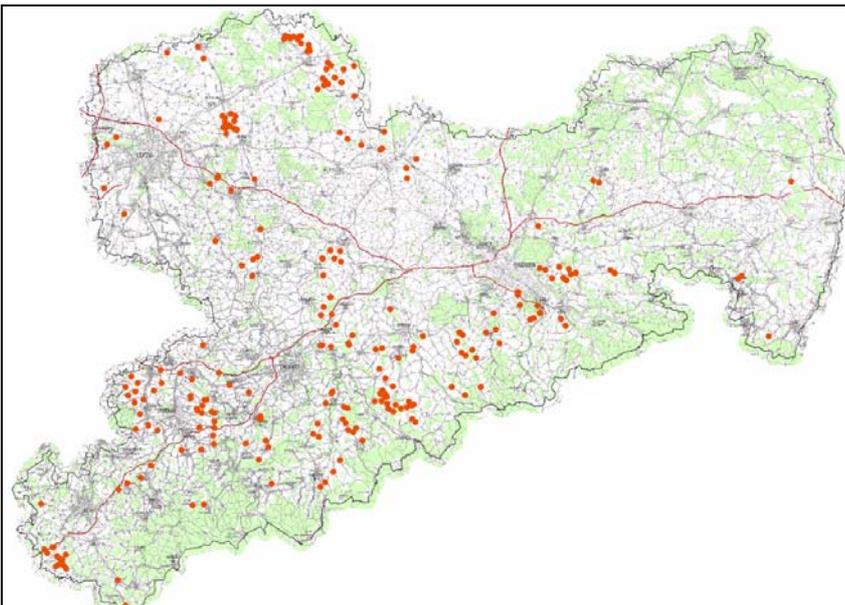


Abbildung 2: Ausgewählte Dauertestflächen

## 2.2 Probenahme

Die Probenahme erfolgte kurz vor den Ernteterminen in den Jahren 2009 und 2010. Von einer ca. vier Quadratmeter großen Fläche wurde mittels Bohrstock eine Mischprobe Boden (0-30 cm, mindestens 10 Einstiche) entnommen. Von der beprobten Fläche wurden anschließend 60 Ähren geerntet und mittels GPS ein Messpunkt erzeugt. Die Probenahme wurde auf jeder DTF in der Regel viermal durchgeführt, wobei die Teilflächen mindestens 50 Meter voneinander entfernt und an verschiedenen Seiten des Schlages liegen sollten. Die Proben wurden bis zum Transport ins Labor kühl gelagert.

**Tabelle 6: Probenahmen nach natürlichen Standorteinheiten (NStE), Winterweizen**

NStE	N	(%)
Lö	205	32
D	69	11
Al	150	23
V	216	34
Gesamt	640	100

## 2.3 Elementbestimmung

### 2.3.1 Herstellung der Bodenextrakte

Die Aufarbeitung der Bodenproben (Trocknen, Sieben) erfolgte nach DIN ISO 11464. Alle verwendeten Chemikalien und Verbrauchsmaterialien wurden vor dem Gebrauch auf ihre Eignung für die Spurenanalyse getestet. Die folgenden Extraktionen wurden durchgeführt:

- Extraktion mit Königswasser nach DIN ISO 11466 (KW)
- Extraktion mit 0,01 m  $\text{CaCl}_2$  ( $\text{CaCl}_2$ -A) /9/  
Herstellung der Extraktionslösung: 2,92 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  werden in 2 l destilliertem Wasser gelöst.  
10 g Boden werden mit 50 ml einer 0,01 molaren  $\text{CaCl}_2$ -Lösung zwei Stunden über Kopf geschüttelt. Der Extrakt wird über einen Papierfilter gegeben.
- Extraktion mit 0,01 m  $\text{CaCl}_2$  und 0,01 m Ascorbinsäure ( $\text{CaCl}_2$ -B)  
Herstellung der Extraktionslösung: 2,92 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 3,52 g Ascorbinsäure werden in 2 l destilliertem Wasser gelöst.  
10 g Boden werden mit 50 ml einer jeweils 0,01 molaren  $\text{CaCl}_2$ - und Ascorbinsäure-Lösung zwei Stunden über Kopf geschüttelt. Der Extrakt wird zentrifugiert.
- Extraktion mit Ammoniumnitrat nach DIN 19730 (AN)
- Extraktion mit Calcium-Ammonium-Lactat (CAL) /10/
- Extraktion mit 0,02 m Ammoniumoxalat und 0,05 m Ascorbinsäure (OX1) /11/  
Herstellung der Extraktionslösung: 2,84 g di-Ammoniumoxalat-Monohydrat und 8,80 g Ascorbinsäure werden in 1 l Wasser gelöst.  
5 g Boden werden mit 50 ml der Extraktionslösung bei Raumtemperatur über Kopf geschüttelt. Nach Absetzen des Extraktes wird durch einen Papierfilter filtriert.
- Extraktion mit 0,02 m Ammoniumoxalat und 0,01 m Ascorbinsäure (OX2) /11/  
Herstellung der Extraktionslösung: 2,84 g di-Ammoniumoxalat-Monohydrat und 1,76 g Ascorbinsäure werden in 1 l Wasser gelöst.

5 g Boden werden mit 50 ml der Extraktionslösung bei Raumtemperatur über Kopf geschüttelt. Nach Absetzen des Extraktes wird durch einen Papierfilter filtriert.

### 2.3.2 Aufschluss des pflanzlichen Materials

Die entnommenen Ähren wurden getrocknet und in einer Labordreschmaschine gedroschen. Das Korn wurde anschließend in einer Cyclotec-Mühle gemahlen, wobei die Schale mit vermahlen wurde.

Für die Elementbestimmung wurden 0,5 g Mehl in ein PTFE-Röhrchen eingewogen und mit 5 ml conc. Salpetersäure und 3 ml Wasser versetzt. Die Gefäße wurden locker verschlossen und in den Ultraclave IV (Fa. MLS) eingesetzt, in dessen Reaktionsbottich 330 ml Wasser, 20 ml Wasserstoffperoxid und 2 ml Schwefelsäure vorgelegt wurden. Das verwendete Temperatur-Zeit-Programm gewährleistete für eine Zeitdauer von 20 min eine Temperatur von 220 °C im Aufschlussgefäß.

Alle Kornproben wurden doppelt aufgeschlossen und analysiert. Für die Auswertung wurde der Mittelwert der Bestimmungen verwendet.

### 2.3.3 Bestimmung der Elementgehalte in den Extrakten/Aufschlüssen

Die Elementkonzentrationen in den Extrakten wurden mittels ICP-MS (Elan DRCE, Fa. Perkin Elmer mit Autosampler SC-FAST) bestimmt. Als interner Standard diente Rhodium. Mit dem Autosampler SC-FAST wurden gleichzeitig die automatische Zugabe des internen Standards und eine 1:10-Verdünnung realisiert. Die verwendeten Analytmassen und Korrekturen sind in Tabelle 7 aufgeführt. Alle Bestimmungen erfolgten gegen eine in der Säurekonzentration angepasste wässrige Eichreihe. Jede Messserie enthielt einen Blindwert, der Aufschluss/Extraktion mit durchlaufen hatte, ein matrixangepasstes Referenzmaterial und eine Standardreferenzlösung zur Überprüfung der Kalibration.

**Tabelle 7: Verwendete Analytmassen und Korrekturen**

Analyt	Masse	Korrektur
As	<sup>91</sup> AsO	- 0,218 * <sup>90</sup> Zr
Cd	<sup>114</sup> Cd	- 0,02725 * <sup>118</sup> Sn

### Bestimmungsgrenzen

Tabelle 8 enthält die für die Elementbestimmungen in den einzelnen Extrakten/Aufschlüssen geltenden Bestimmungsgrenzen nach DIN 32645 (Nullwertmethode).

**Tabelle 8: Bestimmungsgrenzen**

Analytmasse	BG (ug/l)	KW-Extrakt (mg/kg)	CaCl <sub>2</sub> -Extrakte (ug/kg)	CAL-Extrakt (ug/kg)	AN-Extrakt (ug/kg)	OX-Extrakte (ug/kg)	Pflanzenaufschluss (ug/kg)
Einwaage/ Volumen		3g/ 100ml	10g/ 50ml	5g/ 100ml	20g/ 50ml	5g/ 50ml	0,5g/ 15ml
<sup>91</sup> AsO	0,25	0,02	2	5	2	3	8
<sup>114</sup> Cd	0,10	0,01	1	2	1	1	2

### 2.3.4 Statistische Auswertung

Liegen Transferuntersuchungen Ergebnisse aus Freilandhebungen zu Grunde, ist häufig die Normalverteilung der Werte nicht gegeben. Der Wertepool ist zumeist zu kleinen Werten hin verschoben (linksschiefe Verteilung). Auf die Durchführung von Regressionsrechnungen, welche eine Normalverteilung voraussetzen, wird in der Literatur jedoch trotzdem häufig nicht verzichtet. Dieses Vorgehen ist mathematisch nicht korrekt, weil wenige hohe Werte die Regressionsgerade in eine bestimmte Richtung

ziehen und damit eine Beziehung vortäuschen können, die nicht vorhanden ist. Durch Transformation der Werte, z. B. Logarithmierung, kann eine Normalverteilung evtl. erreicht werden. Aus der Regressionsgleichung abgeleitete Größen wie z. B. zulässige Schwellen- oder Grenzwerte werden dadurch jedoch deutlich unhandlicher und verlieren an Bildhaftigkeit.

Im vorliegenden Bericht wird deshalb ein anderer Weg beschritten. Es werden möglichst äquidistante Klassen der unabhängigen Größe (Bodenparameter) gebildet und die Mittelwerte dieser Klasse und der zugehörigen Werte des abhängigen Parameters (Gehalt im Korn) berechnet. Die linksschiefe Verteilung der Messwerte wird damit stark reduziert und eine Normalverteilung der Daten erreicht. Beziehungen zwischen unabhängigen und abhängigen Parametern werden anschließend durch Regression der die Klassen repräsentierenden Mittelwerte untersucht.

## 3 Ergebnisse

### 3.1 Böden

Die Arsenbelastung der Böden reichte von 3 bis über 400 mg/kg (KW-Extraktion), der Median lag bei 12 mg/kg. 10 Prozent der Werte lagen über 95 mg/kg (Tab. 9).

Im Mittel waren die Böden mit 0,66 mg Cd/kg (KW-Extraktion) belastet, der Median lag bei 0,36 mg/kg. Die Gehalte reichten von der Bestimmungsgrenze bis über 7 mg Cd/kg Boden, wobei das 90. Perzentil bei 1,46 mg/kg lag. Der Kalkversorgungszustand der Böden war mehrheitlich gut, nur wenige Proben wiesen pH-Werte außerhalb des angestrebten Optimalbereichs von 5,8 bis 6,5 auf. Werte über pH 7 sind vermutlich auf miterfasste Rückstände durchgeführter Kalkungsmaßnahmen zurückzuführen.

**Tabelle 9: Boden - Elementgehalte und pH-Werte**

	As <sub>kw</sub> (mg/kg)	Cd <sub>kw</sub> (mg/kg)	pH-Boden
N	454	423	453
Mittelwert	32,7	0,66	6,2
Median	12,3	0,36	6,3
Minimum	3,11	0,003	4,3
10. Perzentil	5,39	0,19	5,6
90. Perzentil	95,8	1,46	6,8
Maximum	405	7,65	7,4

### 3.2 Kornproben

Der Median der As-Konzentration im Weizenkorn betrug 14 ug/kg, das 90. Perzentil lag bei 77 ug/kg (Tab.10). Die As-Belastung ist damit als gering einzustufen. Die Belastung der Kornproben mit Cadmium ist dagegen deutlich problematischer zu sehen. Mit 54 ug/kg lag der Median bei der Hälfte des aktuell diskutierten Grenzwertes für Nahrungsgetreide von 100 ug/kg. Es wurden auch stark erhöhte Gehalte gemessen, die im Einzelfall den Höchstgehalt für Futtermittel überschritten.

**Tabelle 10: Korn - Elementgehalte**

	<b>As<sub>Korn</sub> (ug/kg)</b>	<b>Cd<sub>Korn</sub> (ug/kg)</b>
N	454	454
Mittelwert	32,3	107
Median	14,0	54,0
Minimum	8,00	5,00
10. Perzentil	9,00	28,0
90. Perzentil	77,0	236
Maximum	408	1409

**Eingesetzte Sorten**

Von den Landwirtschaftsbetrieben wurden Informationen über die eingesetzten Sorten für 452 Probenahmepunkte erhalten. Insgesamt wurden 25 Sorten von den Landwirtschaftsbetrieben benannt. Am häufigsten wurden im Untersuchungszeitraum die Sorten Akteur (119) und Brillant (72) eingesetzt (Tab. 11 im Anhang). Die Sortenwahl berücksichtigte natürliche Standortgegebenheiten. So kamen „Brillant“ und „Chevalier“ mehrheitlich auf V-Standorten, „Akteur“ jedoch in Lößgebieten zum Einsatz (Abb. 3).

**Tabelle 11: Eingesetzte Sorten 2009, 2010**

Sorte	Σ	NSTE				Sorte	Σ	NSTE			
		Lö	D	AI	V			Lö	D	AI	V
Akteur	119	60	8	40	11	Asano	4	0	0	0	4
Brillant	72	20	4	16	32	Schamane	4	0	0	0	4
Chevalier	42	4	2	16	20	Torrild	4	0	4	0	0
Toras	36	20	0	12	4	Pireneo	4	0	0	4	0
Potential	25	13	0	0	12	Impression	4	0	0	4	0
Türkis	24	16	4	0	4	Mulan	4	0	0	0	4
Cubus	20	0	8	0	12	Magnus	4	0	0	0	4
Herrmann	20	0	0	4	16	Tiger	4	0	0	0	4
Skalmeje	12	0	0	8	4	Elvis	4	0	0	4	0
Ludwig	11	0	7	0	4	Tarso	4	0	4	0	0
Tabasco	10	0	0	0	10	Bussard	3	0	3	0	0
Tommi	8	4	0	4	0	Pamir	2	0	2	0	0
Ballistik	8	0	8	0	0						

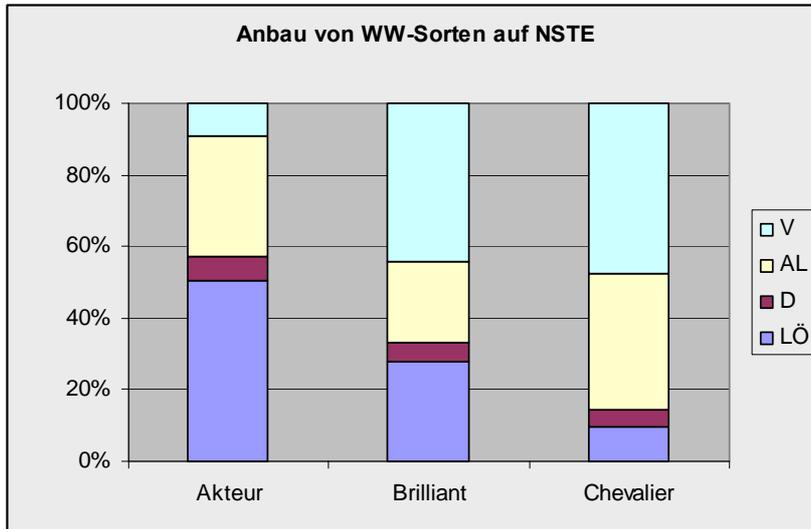


Abbildung 3: Anbau verschiedener WW-Sorten nach NSTE (2009, 2010)

### 3.3 Beziehungen zwischen Gehalten in Bodenextrakten und im Korn

#### 3.3.1 Cadmium

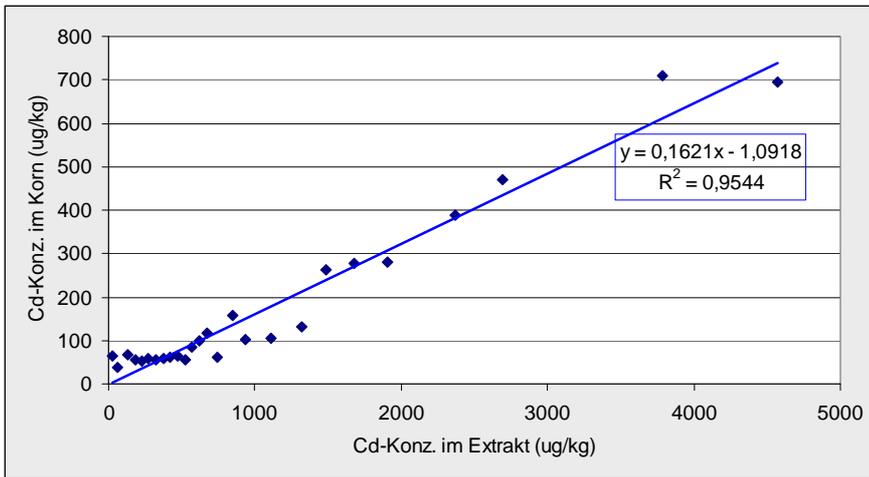
##### 3.3.1.1 Extraktion mit Königswasser

Mit Königswasser wird annähernd der Gesamtgehalt an Cadmium aus dem Boden extrahiert. Die Konzentrationen in den Extrakten sind mit der eingesetzten Messtechnik sicher zu bestimmen. Gehalte in der Nähe der Bestimmungsgrenze sind die Ausnahme (Tab. 12).

Tabelle 12: Cd-Konzentration im KW-Extrakt - deskriptive Statistik

Cd <sub>KW</sub>		alle NSTE	Lö	D	Al	V
N		423	128	45	112	138
Mittelwert	ug/kg	656	313	266	1262	608
Median	ug/kg	363	286	238	451	436
Minimum	ug/kg	3	16	110	138	3
10. Perzentil	ug/kg	190	139	177	236	198
90. Perzentil	ug/kg	1465	503	411	3719	963
Maximum	ug/kg	7653	1308	494	7653	5107

Bis zu einer geprüften Cd-Konzentration von 7.600 ug/kg im Boden steigt die Konzentration im Korn linear an (Abb. 4).



**Abbildung 4: KW-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, alle NSTE**

Werden die in Sachsen vorkommenden natürlichen Standorteinheiten (Al, V, Lö und D) berücksichtigt, kann auch für alluviale und Verwitterungsstandorte Linearität nachgewiesen werden (Abb. 4a und b im Anhang). Die Anstiege der Ausgleichsgeraden sind verschieden. Auf alluvialen Standorten wird bei gleicher Bodenkonzentration mehr Cd aufgenommen als auf Verwitterungsböden. Die Cd-Konzentrationen in Löss- und diluvialen Böden sind deutlich geringer. Im geprüften Bereich bis 800 ug/kg ist für Königswasser keine Beziehung zwischen Boden- und Korngehalt feststellbar.

Tabelle 13 enthält neben den Faktoren der linearen Gleichungen auch die sich ergebenden Schwellenwerte im Boden, bei denen entweder der bestehende Höchstgehalt für Lebensmittelweizen (bisheriger Schwellenwert bSW - 200 ug/kg) oder die Hälfte dieses Grenzwertes im Mittel überschritten wird (Schwellenwert für erwarteten Cd-Höchstgehalt in Brotweizen eSW – 100 ug/kg) .

**Tabelle 13: KW-Extraktion – lineare Regression**

Variante	Gleichung $y = mx+b$		B ( $r^2$ )	bSW	eSW
	x (ug/kg)	b			
KW, alle Standorte	0,162	-1,0918	0,95	1,24	0,62
KW, Al-Standorte	0,174	-1,8	0,98	1,16	0,58
KW, V-Standorte	0,131	11,7	0,96	1,44	0,67
KW, Lö-Standorte	n.b.		n.b.	n.b.	n.b.
KW, D-Standorte	n.b.		n.b.	n.b.	n.b.

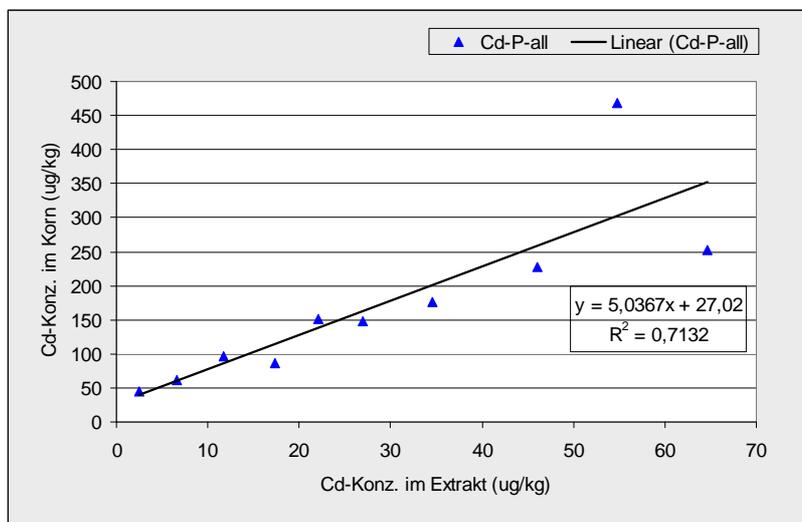
### 3.3.1.2 Extraktion mit Ammoniumnitrat

Mittels  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Extraktion wird nur eine geringe Menge des bodenbürtigen Cadmiums extrahiert. Im Unterschied zum Königswasserextrakt liegt eine wesentliche Anzahl von Messwerten in der Nähe der Bestimmungsgrenze von 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Tab. 14). Damit verbunden ist eine größere Streuung der Analysenwerte in diesem Konzentrationsbereich.

**Tabelle 14: Cd-Konzentrationen im AN-Extrakt - deskriptive Statistik**

$\text{Cd}_{\text{AN}}$		alle NSTE	Lö	D	AI	V
N		444	129	50	112	153
Mittelwert	$\mu\text{g}/\text{kg}$	17	6	6	38	15
Median	$\mu\text{g}/\text{kg}$	5	4	3	7	6
Minimum	$\mu\text{g}/\text{kg}$	1	1	1	0	0
10. Perzentil	$\mu\text{g}/\text{kg}$	1	1	1	2	2
90. Perzentil	$\mu\text{g}/\text{kg}$	36	13	15	67	29
Maximum	$\mu\text{g}/\text{kg}$	579	61	42	579	163

Bei Einbeziehung aller verfügbaren Wertepaare Boden-Korn wird ein linearer Zusammenhang zwischen Cd-Konzentration im AN-Extrakt und Cd-Konzentration im Korn gefunden (Abb. 5).



**Abbildung 5: AN-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, alle NSTE**

Die höhere Cd-Verfügbarkeit in Auenböden wird mit der AN-Extraktion gut erfasst. V-, D- und Lö-Standorte weisen eine geringere Verfügbarkeit auf (Abb. 5a und b im Anhang).

Das Bestimmtheitsmaß für Beziehungen auf der Grundlage der AN-Extraktion ist schlechter als für KW-Extraktionen. Der Höchstgehalt für Nahrungsweizen wird im Mittel bei einer Cd-Konzentration von 34  $\mu\text{g}/\text{kg}$  überschritten, der halbe Wert bei 14  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Tab. 15).

**Tabelle 15: Cd im AN-Extrakt – lineare Regression**

Variante	Gleichung $y = mx+b$		B ( $r^2$ )	bSW	eSW
	x (ug/kg)	b			
AN, alle Werte	5,04	27,0	0,71	34	14
AN, AI-Standorte	5,925	37,1	0,84	27	11
AN, V-Standorte	1,579	53,3	0,7	93	30
AN, Lö-Standorte	1,593	48,2	0,85	95	33
AN, D-Standorte	2,103	41,5	0,84	75	28

**3.3.1.3 Extraktion mit Calcium-Ammonium-Lactat (CAL)**

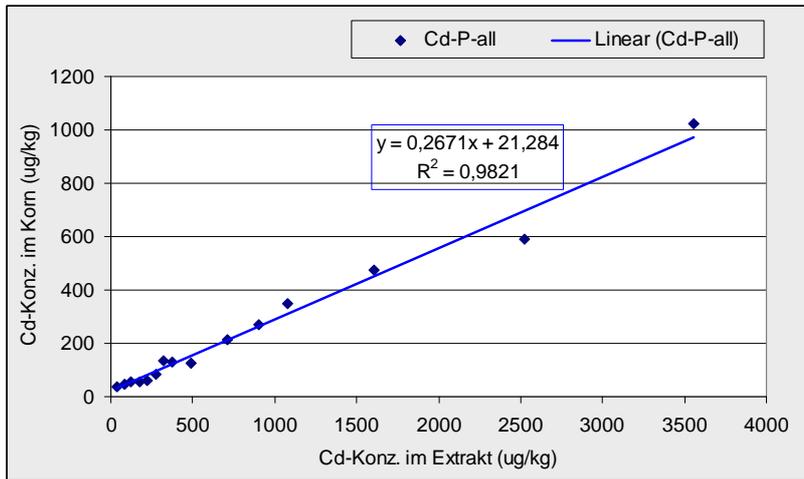
Die Extraktion mit CAL-Lösung ist eine häufig angewendete Standardmethode der Bodenanalytik zur Bestimmung des pflanzenverfügbaren Phosphors und Kaliums.

Die Extraktionslösung besitzt einen gepufferten pH-Wert von 4,1. Damit werden unabhängig von der Bodenacidität weitgehend konstante Extraktionsbedingungen erreicht. Die saure Extraktionslösung extrahiert erheblich mehr als z. B. Ammoniumnitrat. Die kleinsten gemessenen Gehalte in der Extraktionslösung lagen mit 33 ug/kg deutlich über der Bestimmungsgrenze (Tab. 16).

**Tabelle 16: Cd-Konzentration im CAL-Extrakt - deskriptive Statistik**

Cd <sub>CAL</sub>		alle NSTE	Lö	D	AI	V
N		454	139	50	112	153
Mittelwert	ug/kg	328	143	120	718	277
Median	ug/kg	159	129	111	225	199
Minimum	ug/kg	33	34	33	43	55
10. Perzentil	ug/kg	84	77	62	88	96
90. Perzentil	ug/kg	712	225	208	2290	429
Maximum	ug/kg	4104	373	257	4104	2566

Unter Einbeziehung aller verfügbaren Werte wurde ein sehr guter linearer Zusammenhang zwischen den Cd-Gehalten im Extrakt und im Korn festgestellt (Abb. 6).



**Abbildung 6: CAL-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, alle NSTE**

Für AI-Standorte ist eine vergleichbare lineare Beziehung zu finden. Die Kurve für Lö- und V-Standorte ist ebenfalls linear, weist jedoch einen flacheren Anstieg auf (Abb. 6a und b, im Anhang). Für D-Standorte existiert kein Zusammenhang.

Der Höchstgehalt für Nahrungsweizen wird im Mittel ab einer Cd-Konzentration im CAL-Extrakt von 670 ug/kg erreicht (Tab. 17).

**Tabelle 17: CAL-Extraktion – lineare Regression**

Variante	Gleichung $y = mx+b$		B ( $r^2$ )	bSW	eSW
	x (ug/kg)	b			
CAL, alle Standorte	0,267	21,3	0,98	0,67	0,30
CAL, AI-Standorte	0,261	31,4	0,96	0,65	0,26
CAL, V-Standorte	0,146	34,9	0,94	1,13	0,45
CAL, Lö-Standorte	0,125	37,7	0,59	n.b.	n.b.
CAL, D-Standorte	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

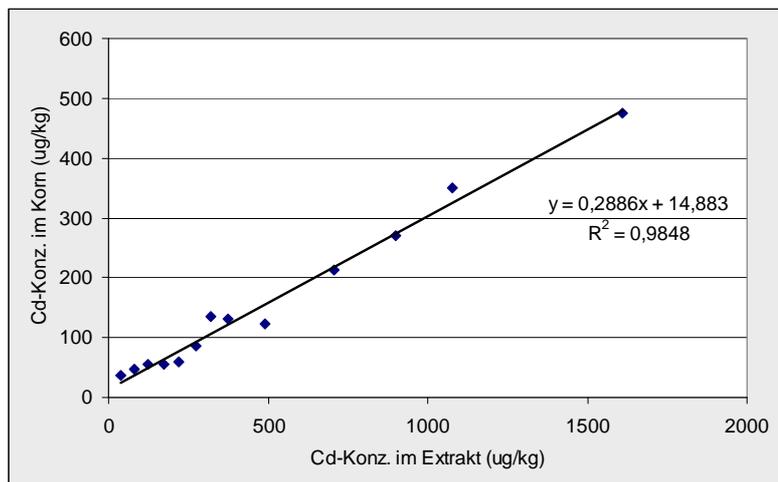
#### 3.3.1.4 Extraktion mit 0,01 m CaCl<sub>2</sub> (Cd-CaCl<sub>2</sub>-A)

Die ursprüngliche Methode (CaCl<sub>2</sub>-A) extrahiert sehr wenig Cadmium aus dem Boden, die Hälfte der Werte liegen unter 6 ugCd/kg und damit nahe der Bestimmungsgrenze des Verfahrens (Tab. 18). Die gefundenen Beziehungen zwischen Cd<sub>CaCl2</sub> und Cd<sub>Pflanze</sub> weisen eine recht große Streuung auf.

**Tabelle 18: Cd-Konzentration im CaCl<sub>2</sub>-A-Extrakt - deskriptive Statistik**

Cd <sub>CaCl<sub>2</sub>-A</sub>		alle NSTE	Lö	D	AI	V
N		454	139	50	112	153
Mittelwert	ug/kg	14	4	7	35	10
Median	ug/kg	4	3	4	5	4
Minimum	ug/kg	1	1	1	1	1
10. Perzentil	ug/kg	1	1	1	0	1
90. Perzentil	ug/kg	34	10	21	72	26
Maximum	ug/kg	529	50	50	529	117

Ab 31 ug Cd/kg Boden im CaCl<sub>2</sub>-A-Extrakt ist im Mittel mit einer Überschreitung des aktuellen Höchstgehalts für Nahrungsweizen zu rechnen (Tab. 19). Für AI-Standorte liegt diese Schwelle deutlich niedriger (Abb. 7; Abb.7a und b im Anhang).



**Abbildung 7: CaCl<sub>2</sub>-A-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, alle NSTE**

**Tabelle 19: CaCl<sub>2</sub>-A-Extraktion – lineare Regression**

Variante	Gleichung $y = mx+b$		B (r <sup>2</sup> )	bSW	eSW
	x (ug/kg)	b			
CaCl <sub>2</sub> -A, alle Standorte	6,408	-0,775	0,95	31	16
CaCl <sub>2</sub> -A, AI-Standorte	10,08	74,99	0,89	12	2
CaCl <sub>2</sub> -A, V-Standorte	1,578	53,33	0,7	93	30
CaCl <sub>2</sub> -A, Lö-Standorte	1,451	51,83	0,51	n.b.	n.b.
CaCl <sub>2</sub> -A, D-Standorte	2,606	34,51	0,88	64	25

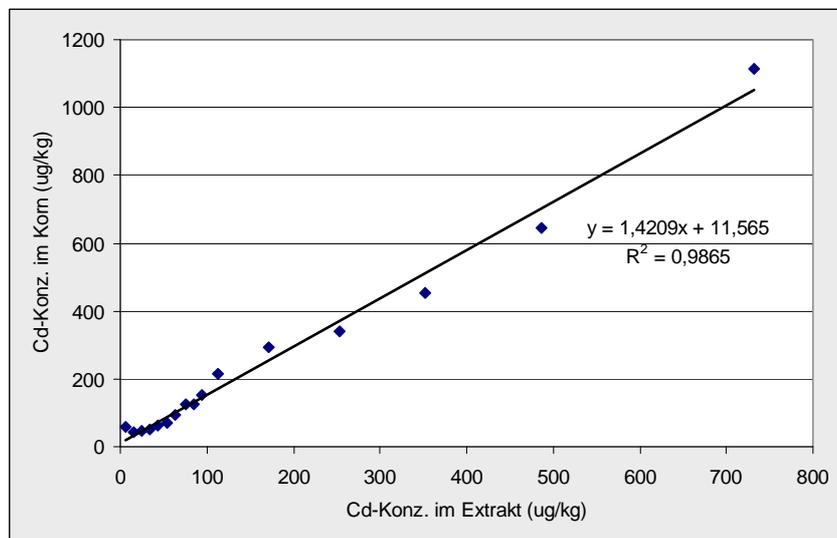
### 3.3.1.5 Extraktion mit 0,01 m CaCl<sub>2</sub> und 0,01 m Ascorbinsäure (Cd-CaCl<sub>2</sub>-B)

Bei der Variante CaCl<sub>2</sub>-B wurde der Extraktionslösung 0,01 m Ascorbinsäure zugesetzt. Dadurch wird der pH-Wert der Lösung erniedrigt, ohne dass eine Pufferung erfolgt. Die extrahierten Gehalte sind erwartungsgemäß höher als ohne Säurezusatz (Tab. 20). Auch hier ist ein linearer Zusammenhang der Cd-Konzentrationen im Boden und im Korn sowohl unter Einbeziehung aller NSTE als auch für AI-Standorte feststellbar (Abb. 8).

Für D- und Lö-Standorte ist ein linearer Zusammenhang Boden – Pflanze nicht zu erkennen. Überschreitungen des Höchstgehalts für Nahrungsweizen sind jedoch nur in Ausnahmefällen zu beobachten (Abb. 8a und b im Anhang). Der Höchstgehalt für Nahrungsweizen wird ab einem Gehalt von 130 µgCd/kg überschritten (Tab.21).

**Tabelle 20: Cd-Konzentration im CaCl<sub>2</sub>-B-Extrakt - deskriptive Statistik**

Cd <sub>CaCl<sub>2</sub>-B</sub>		alle NSTE	Lö	D	AI	V
N		454	139	50	112	153
Mittelwert	ug/kg	67	34	41	139	52
Median	ug/kg	36	32	37	39	38
Minimum	ug/kg	1	3	14	3	1
10. Perzentil	ug/kg	14	13	18	14	11
90. Perzentil	ug/kg	111	57	79	385	96
Maximum	ug/kg	894	76	102	894	412



**Abbildung 8: CaCl<sub>2</sub>-B-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, alle NSTE**

**Tabelle 21: CaCl<sub>2</sub>-B-Extraktion – lineare Regression**

Variante	Gleichung y = mx+b		B (r <sup>2</sup> )	bSW ug/kg	eSW ug/kg
	x (ug/kg)	b			
CaCl <sub>2</sub> -B, alle Standorte	1,421	11,56	0,99	133	62
CaCl <sub>2</sub> -B, AI-Standorte	1,375	18,48	0,96	132	59
CaCl <sub>2</sub> -B, V-Standorte	1,109	23,58	0,86	159	69
CaCl <sub>2</sub> -B, Lö-Standorte	0,555	38,43	0,46	n.b.	n.b.
CaCl <sub>2</sub> -B, D-Standorte	0,49	28,82	0,6	n.b.	n.b.

**3.3.1.6 Extraktion mit 0,02 m Ammoniumoxalat und 0,05 m Ascorbinsäure (OX1)**

Diese Variante der Extraktion mit Ammoniumoxalat und Ascorbinsäure führt zu sehr geringen Cd-Konzentrationen, die häufig im Bereich der Bestimmungsgrenze liegen (Tab. 22). Durch lineare Regression kann in keinem Fall ein ausreichend gesicherter Zusammenhang Boden - Pflanze ermittelt werden (Abb.9).

**Tabelle 22: Cd-Konzentration im OX1-Extrakt - deskriptive Statistik**

Cd <sub>OX1</sub>		alle NSTE	Lö	D	AI	V
N		454	139	50	112	153
Mittelwert	ug/kg	7	4	19	3	9
Median	ug/kg	3	2	16	2	4
Minimum	ug/kg	1	1	0	0	1
10. Perzentil	ug/kg	1	1	2	0	1
90. Perzentil	ug/kg	21	7	37	7	23
Maximum	ug/kg	78	43	67	38	78

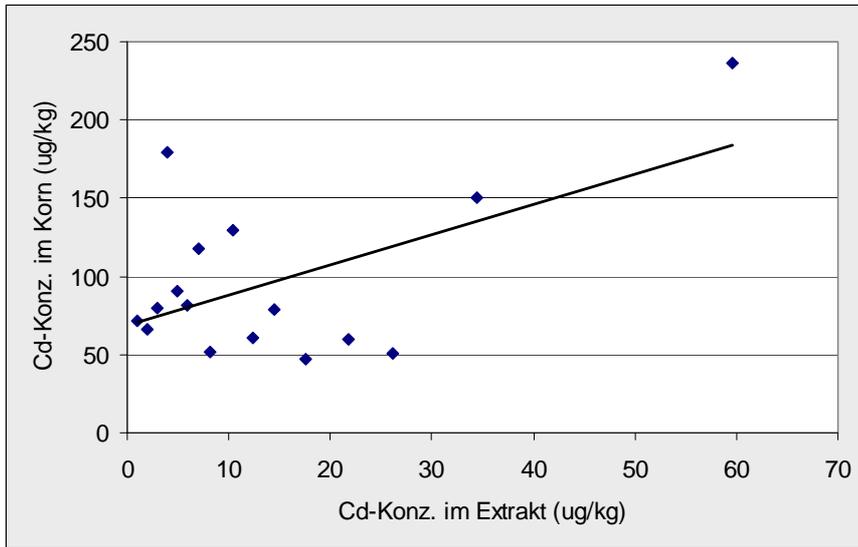


Abbildung 9: OX1-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, alle NSTE

### 3.3.1.7 Extraktion mit 0,02 m Ammoniumoxalat und 0,01 m Ascorbinsäure (OX2)

Obwohl der pH-Wert der Extraktionslösung durch die verringerte Konzentration an Ascorbinsäure gegenüber der Extraktionsvariante OX1 höher ist ( $pH_{OX2}$  4,4;  $pH_{OX1}$  3,7), wird mit OX2 deutlich mehr Cadmium aus dem Boden extrahiert, insbesondere auf Al- und V-Standorten (Tab. 23).

Für V- und Al-Standorte werden lineare Beziehungen Boden – Pflanze ermittelt. Die Anstiege der Regressionsgeraden sind ähnlich. Mit Abstrichen gilt das auch für D-Standorte. Auf Lössböden wird kein linearer Zusammenhang gefunden (Abb. 10; Abb. 10a und b im Anhang).

Tabelle 23: Cd-Konzentration im OX2-Extrakt - deskriptive Statistik

Cd <sub>OX2</sub>		alle NSTE	Lö	D	Al	V
N		454	139	50	112	153
Mittelwert	ug/kg	25	15	17	48	21
Median	ug/kg	15	14	16	16	15
Minimum	ug/kg	4	5	8	4	5
10. Perzentil	ug/kg	8	9	9	6	9
90. Perzentil	ug/kg	39	22	29	152	36
Maximum	ug/kg	336	36	38	336	176

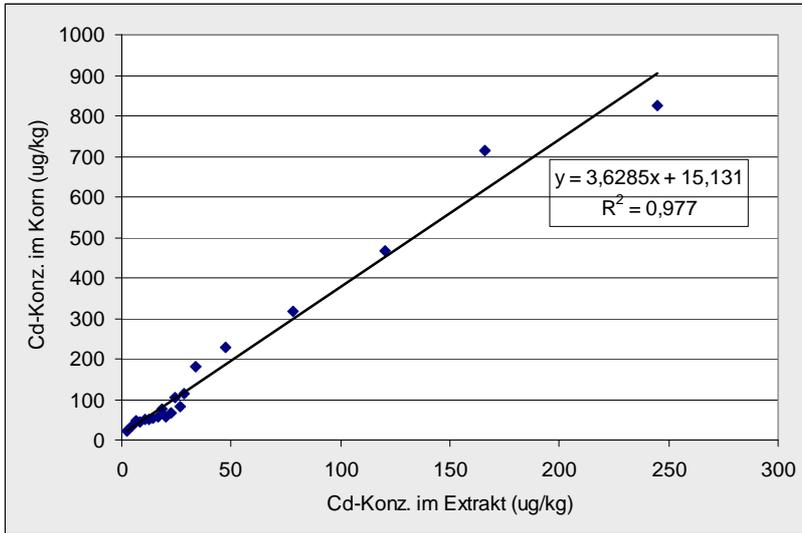


Abbildung 10: OX2-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, alle NSTE

Ab 50 ug Cd/kg Boden ist mit einer Überschreitung des Höchstgehalts für Nahrungsweizen zu rechnen (Tab. 24).

Tabelle 24: OX2-Extraktion – lineare Regression

Variante	Gleichung $y = mx+b$		B ( $r^2$ )	bSW	eSW
	x (ug/kg)	b			
OX2, alle Standorte	3,628	15,13	0,98	51	23
OX2, AI-Standorte	3,758	35,74	0,97	44	17
OX2, V-Standorte	3,379	11,89	0,86	56	26
OX2, Lö-Standorte	1,997	30,59	0,25	n.b.	n.b.
OX2, D-Standorte	3,942	-14,59	0,70	54	29

### 3.3.1.8 Einfluss des Boden-pH-Wertes

Inwieweit eine Einbeziehung des Boden-pH-Wertes die Relation zwischen Cd im Boden und im Korn verbessern kann, wurde an den normalverteilten Datensätzen der Sorten Akteur (hoch aufnehmend) und Tommi, Chevalier, Toras, Brillant (gering aufnehmend) auf alluvialen Böden untersucht. Es wurde ein linearer Einfluss des pH-Wertes auf den Cd-Korngehalt vermutet und mittels linearer multipler Regression untersucht.

Der Beitrag des pH-Wertes an der vorhergesagten Cd-Kornkonzentration ist bei allen geprüften Varianten mit Werten für den standardisierten Regressionskoeffizienten Beta von 0,02 bis 0,21 gering im Vergleich zum Beitrag der Cd-Konzentration im jeweiligen Extrakt. Auf eine weitere Einbeziehung des Boden-pH-Wertes in die Regression wurde deshalb verzichtet (Tab.25).

**Tabelle 25: Multiple lineare Regression, Extraktionsvarianten, Boden-pH**

Variante			y = m*x+b*pH+C			Standardisierter Koeffizient Beta für	
Extraktion	NSTE	Sorte	m	b	C	m	b
KW	AI	Akteur	0,226	-140,7	867,3	0,85	-0,21
KW	AI	Tommi, Chevalier, Toras, Brillant	0,103	-2,715	56,3	0,94	-0,01
AN	AI	Akteur	2,546	-13,6	48,04	0,96	0,02
AN	AI	Tommi, Chevalier, Toras, Brillant	7,24	73,98	444,7	0,98	0,15
CAL	AI	Akteur	0,293	-120,1	797,7	0,86	-0,178
CAL	AI	Tommi, Chevalier, Toras, Brillant	0,169	-14,74	156,7	0,91	-0,03

### 3.3.1.9 Sorteneinfluss

Zur Ermittlung des Sorteneinflusses auf die Cd-Aufnahme mussten Sorten gefunden werden, deren Cd-Aufnahmevermögen aus Gewächshausversuchen bekannt /13/ und die in ausreichender Anzahl auf den Cd-belasteten Böden (AI- oder V-Standorte) angebaut worden waren.

Für AI-Standorte wurde mit Akteur (hochaufnehmend) und den Sorten Tommi, Brillant, Chevalier (geringaufnehmend) eine solche Kombination gefunden (Tab. 26). Die Daten sind für alle Extraktionsvarianten und die Korngehalte normalverteilt, sodass auf die Klassifizierung verzichtet werden kann.

**Tabelle 26: Einsatz hoch- und niedrigaufnehmender Sorten auf NSTE (Anzahl)**

Sorten/NSTE	AI	V	D	Lö
Akteur	40	11	8	179
Tommi, Brillant, Chevalier,	48	72	18	48

Der Königswasserextrakt spiegelt die unterschiedliche Cd-Aufnahme sehr gut wider. Akteur weist im Korn mehr als die doppelte Cd-Konzentration auf als die Gruppe der niedrig aufnehmenden Sorten. Aus den Regressionsgleichungen ergibt sich für die Sorte Akteur auf AI-Standorten die Überschreitung des in der Diskussion stehenden Höchstgehalts für Nahrungsweizen (0,10 mg/kg) ab einem Cd-Gehalt im KW-Extrakt von 520 ug/kg, für die Gruppe der niedrigaufnehmenden Sorten ab 720 ug/kg (Abb. 11). Im CAL-Extrakt sind die Unterschiede zwischen den Sorten ebenfalls deutlich nachweisbar (Abb. 12).

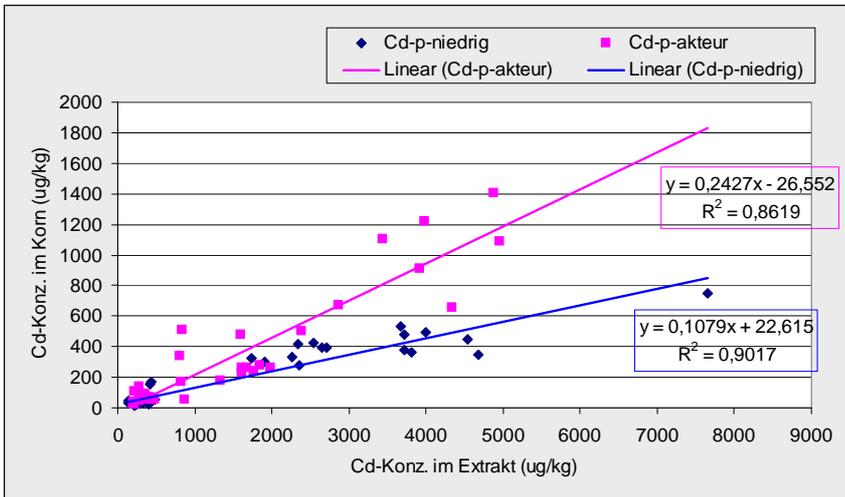


Abbildung 11: KW-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, Sorteneinfluss

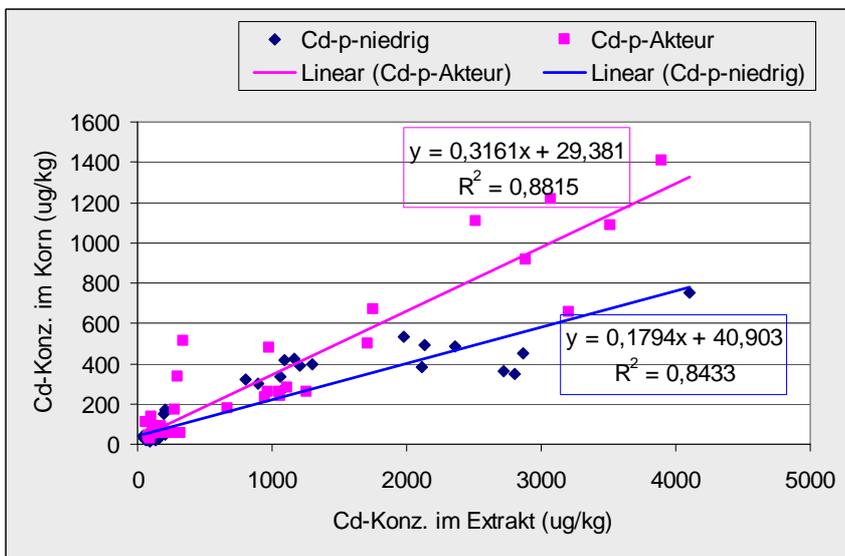
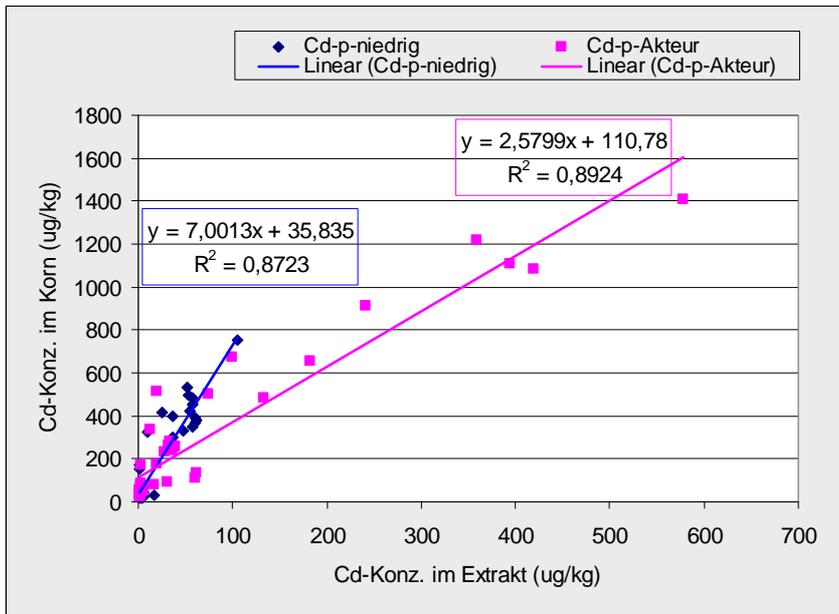


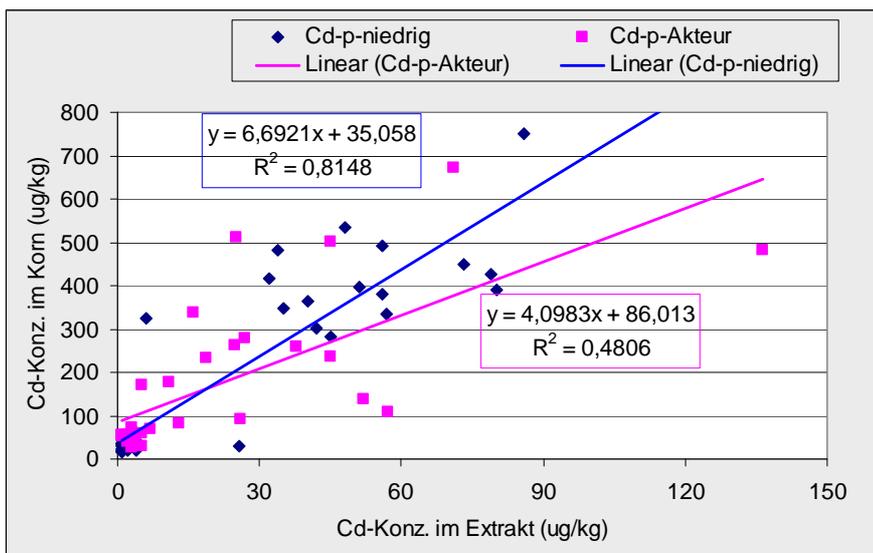
Abbildung 12: CAL-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, Sorteneinfluss

Wird eine Beziehung Boden - Pflanze auf der Grundlage des AN-Extraktes erstellt, ist das Ergebnis jedoch zweifelbehaftet. Die Beziehung für Akteur weist hier eine geringere Zunahme der Cd-Kornkonzentration mit steigendem Cd-Gehalt im Extrakt aus als für die Gruppe der niedrigaufnehmenden Sorten (Abb. 13).



**Abbildung 13: AN-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, Sorteneinfluss**

Extraktionen mit 0,01 m  $\text{CaCl}_2$  ( $\text{CaCl}_2$ -A und  $\text{CaCl}_2$ -B) liefern unterschiedliche Ergebnisse bei der Bestimmung eines Zusammenhangs zwischen Boden und Pflanze. Die Qualität der Beziehung ist für  $\text{CaCl}_2$ -A im Vergleich mit  $\text{CaCl}_2$ -B sehr schlecht (Abb. 14 und 15).



**Abbildung 14:  $\text{CaCl}_2$ -A-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, Sorteneinfluss**

Der Anstieg der Regressionsgeraden für Akteur unterscheidet sich vom dem der Gruppe der niedrigaufnehmenden Sorten um den Faktor 1,5.

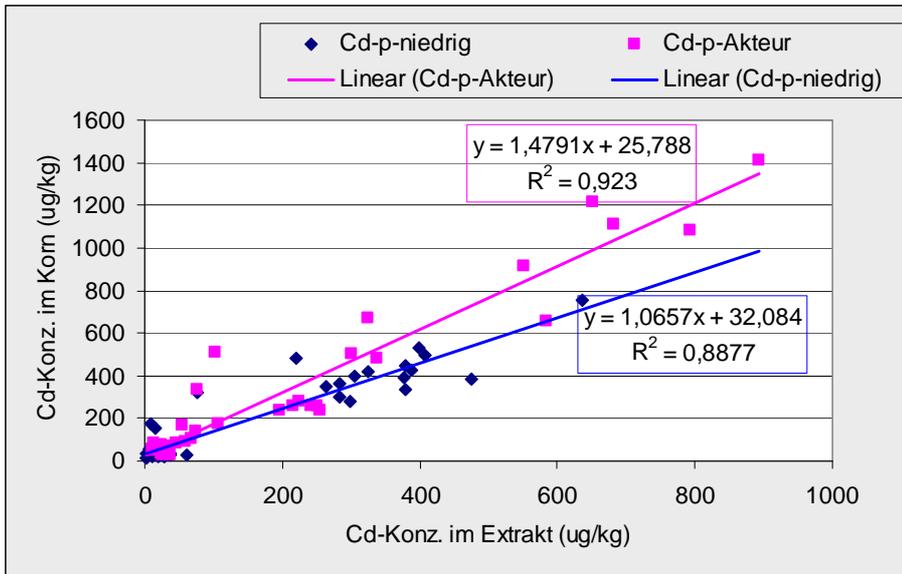


Abbildung 15: CaCl<sub>2</sub>-B-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, Sorteneinfluss

Auch die Extraktionen mit Oxalat/Ascorbinsäure (OX1 und OX2) weisen unterschiedliche Qualitäten auf. Während OX1 zu keinerlei auswertbaren Beziehungen führt (hier nicht dargestellt), können mit OX2 zum Teil gute Bestimmtheitsmaße (Akteur) erzielt werden (Abb. 16).

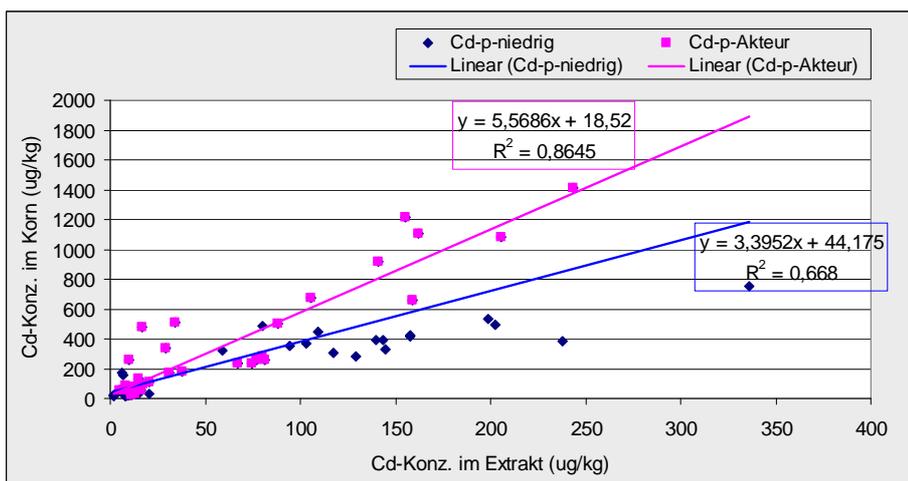


Abbildung 16: OX2-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, Sorteneinfluss

### 3.3.1.10 Diskussion Cadmium

Insgesamt wurden sieben Extraktionsvarianten untersucht. Neben dem den Gesamtgehalt repräsentierenden KW-Extrakt und der gepufferten sauren CAL-Extraktionslösung wurden mit Ammoniumnitrat und je zwei Varianten mit Calciumchlorid bzw. Ammoniumoxalat ungepufferte Lösungen mit unterschiedlichen pH-Werten und Redoxpotenzialen eingesetzt.

Die Varianten AN, CaCl<sub>2</sub>-A und OX1 extrahieren nur sehr geringe Cd-Mengen aus dem Boden. Die gemessenen Gehalte liegen zum Teil sehr nahe an der Bestimmungsgrenze der Verfahren. Damit steigt die Messwertstreuung stark an und kann vorhandene Beziehungen zwischen Gehalt im Boden und im Korn überlagern. Das schlägt sich in schlechteren Bestimmtheitsmaßen der Regressionen nieder. Auf Al-Böden werden jedoch durch die im Vergleich mit den anderen NSTE deutlich höhere Cd-Belastung auch mit diesen Extraktionsmitteln abgesicherte lineare Beziehungen gefunden.

Die unterschiedliche Cd-Aufnahme der Sorten wird von der CaCl<sub>2</sub>-A-Extraktion und AN-Extraktion nicht richtig wiedergegeben. Die AN-Variante weist bis zur geprüften Cd-Konz. von 100 ug/kg im Extrakt für die niedrig aufnehmenden Sorten eine höhere

Konzentration im Korn aus als für die Sorte Akteur. Das steht im Widerspruch zu den Ergebnissen der Sortenversuche zur Cd-Aufnahme /13/.

Extraktionsvarianten, die höhere Cd-Mengen aus dem Boden extrahieren (KW, CAL, CaCl<sub>2</sub>-B und OX2), schneiden generell besser ab als wenig extrahierende. Das legt den Schluss nahe, dass bei dem Element Cadmium die durch die Bestimmungsmethode bedingte Messunsicherheit primär die Qualität einer Beziehung Boden – Pflanze bestimmt. Ob mit unterschiedlich gearteten Extraktionsmitteln bestimmte „Verfügbarkeitsanteile“ des Gesamt-Cd erfasst werden, scheint zweitrangig zu sein. Für die meisten Standorte ist neben der KW-Extraktion die CAL-Methode eine sinnvolle Alternative. Auch die sortenbedingten Unterschiede im Cd-Aufnahmevermögen werden damit erfasst. Das trifft auch für die saure Calciumchlorid-Extraktion (CaCl<sub>2</sub>-B) zu.

Die beiden Oxalatextraktionen führten zu einem überraschenden Ergebnis. Die durch den Zusatz von Ascorbinsäure saurere Lösung OX1 extrahiert deutlich weniger Cd als die Lösung OX2. Das bedarf noch der Klärung. Mittels Königwasserextraktion werden für Al-Standorte gute Beziehungen erhalten, auch die Sortenunterschiede werden richtig erfasst. Auf wenig belasteten Lö- und D-Standorten wird, trotz deutlich über der Bestimmungsgrenze liegenden Cd-Konzentrationen im Extrakt, keine belastbare Beziehung Boden – Pflanze gefunden.

Für eine Vermarktung als Brotweizen darf der Cd-Höchstgehalt von 0,20 mg/kg Korn nicht überschritten werden. Durch Anpassungsmaßnahmen wie Sortenwahl oder Kalkung kann auch auf mäßig belasteten Standorten dieses Ziel erreicht werden. Rein rechnerisch ergibt sich für die Einhaltung des Höchstgehalts ein Cd-Schwellenwert im Boden von 1,24 mg Cd<sub>KW</sub>/kg (alle NSTE) bzw. 0,034 mg Cd<sub>AN</sub>/kg (informell 0,67 mg Cd<sub>CAL</sub>/kg) (Tab. 27). Hierbei ist allerdings zu beachten, dass es sich bei diesen Angaben um Schwellenwerte mit einer 50%-igen Wahrscheinlichkeit der Einhaltung handelt. Für Praxisempfehlungen ist ein Sicherheitsniveau von 80 % anzusetzen, wodurch die Schwellenwerte absinken.

**Tabelle 27: Schwellenwerte für bestehenden Cd-Höchstgehalt in Brotweizen von 0,20 mg/kg**

	Cd-KW		Cd-CAL		Cd-AN	
(in mg/kg)	bSW (50 %)	bSW (80 %)	bSW (50 %)	bSW (80 %)	bSW (50 %)	bSW (80 %)
alle NSTE	1,24	1,00	0,67	0,58	0,034	0,020
Al	1,16	0,95	0,65	0,41	0,027	0,018
V	1,44	1,20	1,13	1,05	0,093	0,075
Lö	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,095	0,076
D	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,075	0,060

Die Einführung eines abgesenkten Cd-Höchstgehalts für Brotweizen würde die Situation deutlich verschärfen. Für eine 80%ige Wahrscheinlichkeit der Einhaltung des Höchstgehalts reduzierten sich die Schwellenwerte auf 0,40 mg Cd<sub>KW</sub>/kg Boden und 0,002 mg Cd<sub>AN</sub>/kg Boden (informell: 0,22 mg Cd<sub>CAL</sub>/kg) und lägen damit häufig im Bereich der Hintergrundwerte (Tab. 28).

Für Löss- und diluviale Böden verursacht das im Wesentlichen keine Probleme, hier dürfte die Produktion von Brotweizen weiterhin generell möglich sein. Einschränkungen werden vor allem auf alluvialen Böden notwendig. Ob auf belasteten Al-Standorten mittels Sortenwahl zukünftig eine Einhaltung des Höchstgehaltes noch möglich ist, erscheint zweifelhaft; die rechnerische Differenz der Schwellenwerte zwischen hoch und wenig aufnehmenden Sorten ist für die Unterschreitung des zu erwartenden Grenzwertes allein durch die Sortenwahl zu gering.

**Tabelle 28: Schwellenwerte für erwarteten Cd-Höchstgehalt in Brotweizen von 0,10 mg/kg**

(in mg/kg)	Cd <sub>KW</sub>		Cd <sub>CAL</sub>		Cd <sub>AN</sub>	
	eSW (50 %)	eSW (80 %)	eSW (50 %)	eSW (80 %)	eSW (50 %)	eSW (80 %)
alle NSTE	0,62	0,40	0,30	0,22	0,014	0,002
AI	0,58	0,38	0,26	0,05	0,011	0,002
V	0,67	0,42	0,45	0,40	0,030	0,022
Lö	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,033	0,023
D	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,028	0,020

### 3.3.2 Arsen

Für Arsen bestehen momentan keine Höchstgehalte oder Grenzwerte für Lebensmittelgetreide. Zur Bewertung der Ergebnisse wurde deshalb der bis 1979 geltende ZEBS-Wert von 0,20 mg/kg /23/ herangezogen. Die As-Gehalte im Winterweizenkorn sind zumeist gering und überschreiten den ZEBS-Wert nur in Einzelfällen bei Proben von Auen- und Verwitterungsböden (Tab. 29).

**Tabelle 29: As-Gehalte im Korn**

As <sub>Korn</sub>		alle NSTE	Lö	D	AI	V
N		454	139	50	112	153
Mittelwert	mg/kg	0,032	0,017	0,014	0,058	0,033
Median	mg/kg	0,014	0,012	0,013	0,018	0,018
Minimum	mg/kg	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008
10. Perzentil	mg/kg	0,009	0,009	0,008	0,009	0,009
90. Perzentil	mg/kg	0,077	0,034	0,024	0,163	0,061
Maximum	mg/kg	0,408	0,080	0,038	0,228	0,408

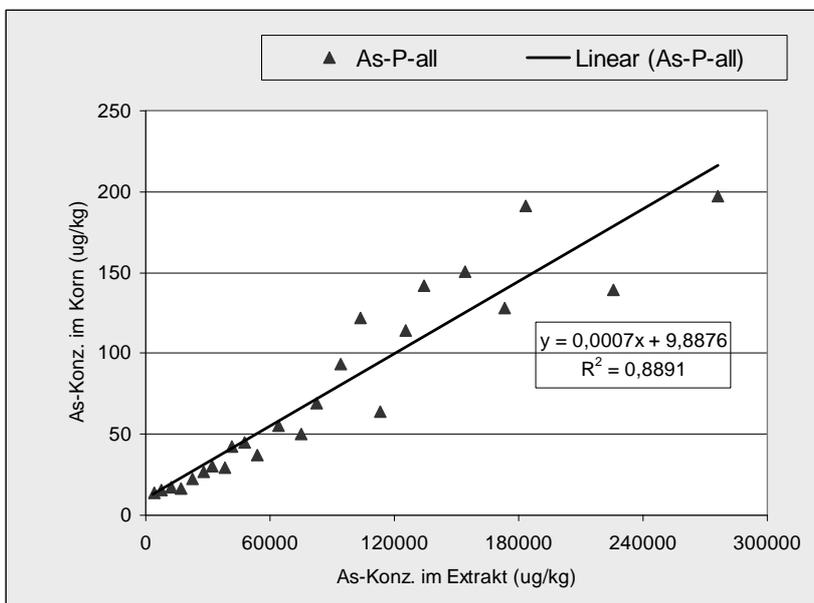
#### 3.3.2.1 Extraktion mit Königswasser

Die niedrigsten Gehalte liegen bei 3 mg/kg, die höchsten über 400 mg/kg. Die höchsten Gehalte werden auf AI- und V-Standorten gemessen, wobei der Median auf V-Standorten höher ist, die Variationsbreite der Werte ist dagegen auf AI-Standorten stärker ausgeprägt (Tab. 30). Der allgemeine As-Prüfwert nach BBodSchV (200 mg/kg) wird auf D-Standorten nicht, auf Löss- und Verwitterungsböden nur im Ausnahmefall erreicht. Auenstandorte überschreiten den Prüfwert für Böden mit zeitweise reduzierenden Bedingungen (50 mg/kg) zum Teil deutlich, auch der allgemeine Prüfwert wird in Einzelfällen überschritten.

Für alle Standorte außer den Lössböden besteht auf der Grundlage des KW-Extraktes eine deutliche lineare Beziehung Boden – Pflanze (Abb. 17; Abb. 17a – c im Anhang).

**Tabelle 30: As-Konzentration im KW-Extrakt - deskriptive Statistik**

As <sub>KW</sub>		alle NSTE	Lö	D	AI	V
N		454	139	50	112	153
Mittelwert	mg/kg	32,72	12,79	7,70	69,89	31,79
Median	mg/kg	12,32	8,55	5,65	15,88	20,51
Minimum	mg/kg	3,11	3,74	3,11	3,94	4,17
10. Perzentil	mg/kg	5,40	5,46	4,00	6,48	7,58
90. Perzentil	mg/kg	95,80	13,96	12,24	185,30	70,96
Maximum	mg/kg	405,43	167,79	37,83	405,43	181,28



**Abbildung 17: KW-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, alle NSTE**

Eine As-Konzentration im Korn von 200 µg/kg (informeller Schwellenwert iSW-200, ZEBS-Wert) wird ab einer Konzentration im Königswasserextrakt von ca. 270 mg/kg erreicht. Eine Differenzierung nach NSTE ist möglich, wobei für D-Standorte auf niedrigem Konzentrationsniveau der steilste Anstieg der Regressionsgeraden ermittelt wird (Tab. 31).

**Tabelle 31: KW-Extraktion – lineare Regression**

Variante	Gleichung $y = mx+b$		B ( $r^2$ )	ISW-200 mg/kg
	x (ug/kg)	b		
KW, alle Werte	0,0007	9,89	0,89	272
KW, AI-Standorte	0,0007	15,17	0,94	264
KW, V-Standorte	0,0005	14,95	0,94	370
KW, Lö-Standorte	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
KW, D-Standorte	0,0022	0,713	0,93	91

### 3.3.2.2 Extraktion mit Ammoniumnitrat

Die BBodSchV enthält für As nur einen Prüfwert im Hinblick auf Wachstumsstörungen bei Kulturpflanzen (0,4 mg/kg), der auf der  $NH_4NO_3$ -Extraktion basiert, unter Hinweis auf eine unbefriedigende Datengrundlage in der Datenbank TRANSFER. Die extrahierten As-Gehalte sind generell gering, das 10. Perzentil ist mit 0,003 mg/kg nahe der Bestimmungsgrenze des Verfahrens. Die höchsten Gehalte im Extrakt wurden in AI- und V-Böden gemessen (Tab. 32).

**Tabelle 32: As-Konzentration im AN-Extrakt - deskriptive Statistik**

As <sub>AN</sub>		alle NSTE	Lö	D	AI	V
N		454	139	50	112	153
Mittelwert	mg/kg	0,010	0,006	0,007	0,020	0,009
Median	mg/kg	0,006	0,004	0,007	0,007	0,006
Minimum	mg/kg	0,002	0,002	0,003	0,002	0,002
10. Perzentil	mg/kg	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
90. Perzentil	mg/kg	0,018	0,010	0,012	0,055	0,014
Maximum	mg/kg	0,172	0,026	0,016	0,142	0,172

Lineare Beziehungen Boden-Pflanze sind für alle NSTE außer D-Standorte gegeben, der Schwellenwert liegt bei Einbeziehung aller Standorte bei 0,054 mg/kg, auf Lössstandorten bei 0,10 mg/kg (Tab. 33, Abb. 18, Abb. 18a und b im Anhang).

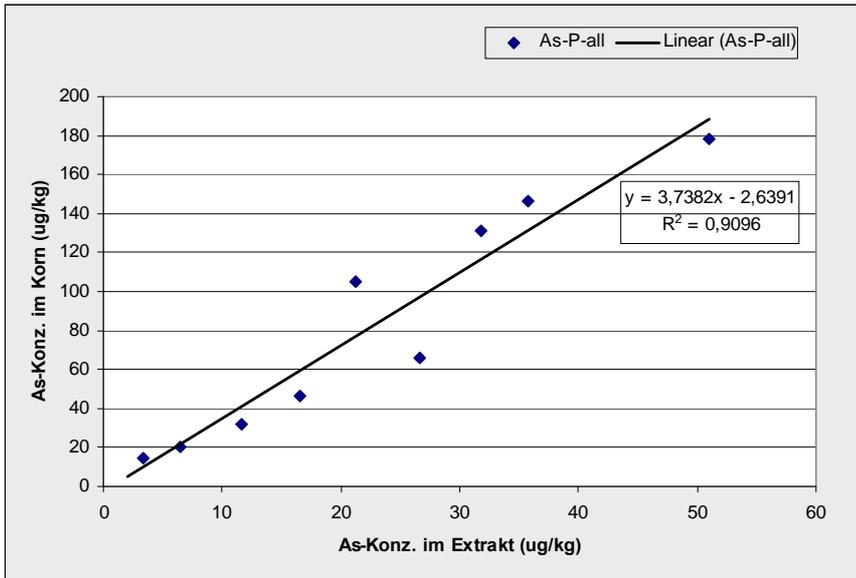


Abbildung 18: AN-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, alle NSTE

Tabelle 33: AN-Extraktion – lineare Regression

Variante	Gleichung $y = mx+b$		B ( $r^2$ )	ISW-200 ug/kg
	x (ug/kg)	b		
AN, alle Werte	3,738	-2,64	0,91	54
AN, AI-Standorte	2,273	28,76	0,82	75
AN, V-Standorte	4,004	-1,58	0,94	50
AN, Lö-Standorte	1,861	7,28	0,81	104
AN, D-Standorte	0,634	9,07	0,48	n.b.

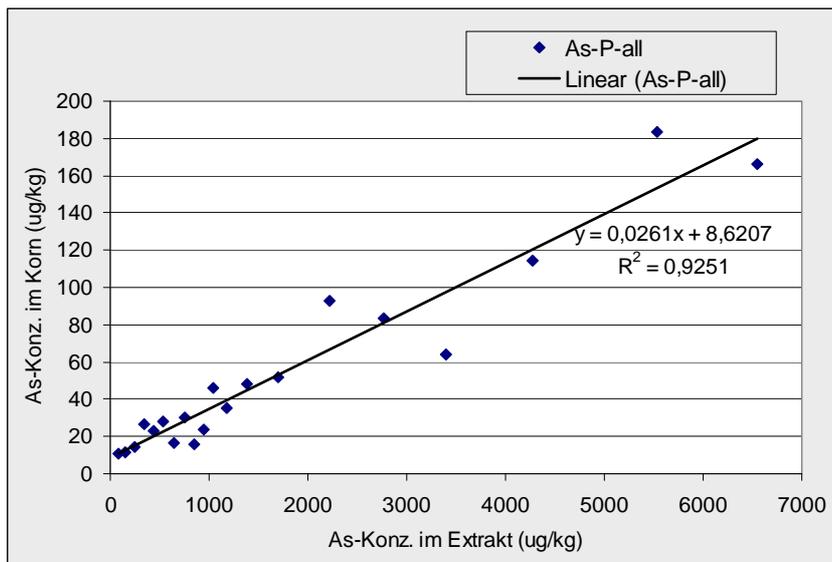
### 3.3.2.3 Extraktion mit Calcium-Ammonium-Laktat (CAL)

Die in der landwirtschaftlichen Grunduntersuchung für die Bestimmung der pflanzenverfügbaren P- und K-Anteile genutzte CAL-Methode extrahiert mehr als die AN-Methode, ca. 2-5 % des mittels Königwasserextraktion bestimmten Gesamtgehalts an Arsen im Boden. Die Bestimmungsgrenze des Verfahrens wird deutlich überschritten. Die durchschnittlich höchsten Gehalte werden in AI- und V-Böden gemessen, alluviale Böden weisen vereinzelte sehr hohe Gehalte auf (Tab. 34).

**Tabelle 34: As-Konzentration im CAL-Extrakt - deskriptive Statistik**

As <sub>CAL</sub>		alle NSTE	Lö	D	AI	V
N		454	139	50	112	153
Mittelwert	mg/kg	1,066	0,389	0,280	2,388	0,970
Median	mg/kg	0,360	0,288	0,227	0,448	0,517
Minimum	mg/kg	0,030	0,074	0,065	0,030	0,111
10. Perzentil	mg/kg	0,148	0,147	0,133	0,113	0,175
90. Perzentil	mg/kg	2,233	0,762	0,524	6,835	1,743
Maximum	mg/kg	24,448	3,242	0,809	24,448	21,918

Auf Auen- und Verwitterungsböden werden praktisch die gleichen Regressionsfunktionen ermittelt (Abb. 19, Abb. 19a-c im Anhang). Für Löss- und diluviale Standorte kann keine qualitativ hinreichende lineare Beziehung Boden – Pflanze gefunden werden. Die As-Gehalte im Korn sind auf diesen Standorten sehr gering.



**Abbildung 19: CAL-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, alle NSTE**

Ab einem Gehalt von 7,4 mg As<sub>CAL</sub>/kg ist mit der Überschreitung des Schwellenwertes zu rechnen (Tab. 35).

**Tabelle 35: CAL-Extraktion - lineare Regression**

Variante	Gleichung $y = mx+b$		B ( $r^2$ )	ISW-200
	x (ug/kg)	b		
CAL, alle Werte	0,026	8,62	0,92	7,4
CAL, AI-Standorte	0,026	8,11	0,90	7,4
CAL, V-Standorte	0,026	7,53	0,88	7,4
CAL, Lö-Standorte	0,025	9,28	0,61	n.b.
CAL, D-Standorte	0,048	5,3	0,66	n.b.

### 3.3.2.4 Extraktion mit 0,01 m $\text{CaCl}_2$ ( $\text{CaCl}_2\text{-A}$ )

Ähnlich wie mit Ammoniumnitrat wird auch mit einer 0,01 m  $\text{CaCl}_2$ -Lösung sehr wenig As aus dem Boden extrahiert. Auch hier werden für V- und besonders AI-Standorte vereinzelt hohe As-Konzentrationen (bis 0,42 mg/kg) ausgewiesen. Diese fehlen bei D- und Lö-Standorten völlig, die Gehalte liegen generell unter 0,06 mg/kg (Tab. 36).

**Tabelle 36: As-Konzentration im  $\text{CaCl}_2\text{-A}$ -Extrakt - deskriptive Statistik**

$\text{As}_{\text{CaCl}_2\text{-A}}$		alle NSTE	Lö	D	AI	V
N		454	139	50	112	153
Mittelwert	mg/kg	0,023	0,014	0,011	0,041	0,021
Median	mg/kg	0,010	0,009	0,010	0,010	0,012
Minimum	mg/kg	0,002	0,004	0,003	0,002	0,002
10. Perzentil	mg/kg	0,005	0,005	0,004	0,004	0,005
90. Perzentil	mg/kg	0,043	0,029	0,018	0,148	0,039
Maximum	mg/kg	0,425	0,058	0,032	0,292	0,425

Lineare Beziehungen Boden – Pflanze werden für AI-, V-, und mit Abstrichen auch für D-Standorte gefunden (Tab. 37). Für Auenböden ist der Anstieg des As-Gehaltes im Korn mit steigendem Gehalt im Boden am größten. Der informelle Grenzwert (0,20 mg/kg) für Getreide wird bei ca. 0,10 mg As/kg Boden erreicht (Abb. 20, Abb. 20a und b im Anhang).

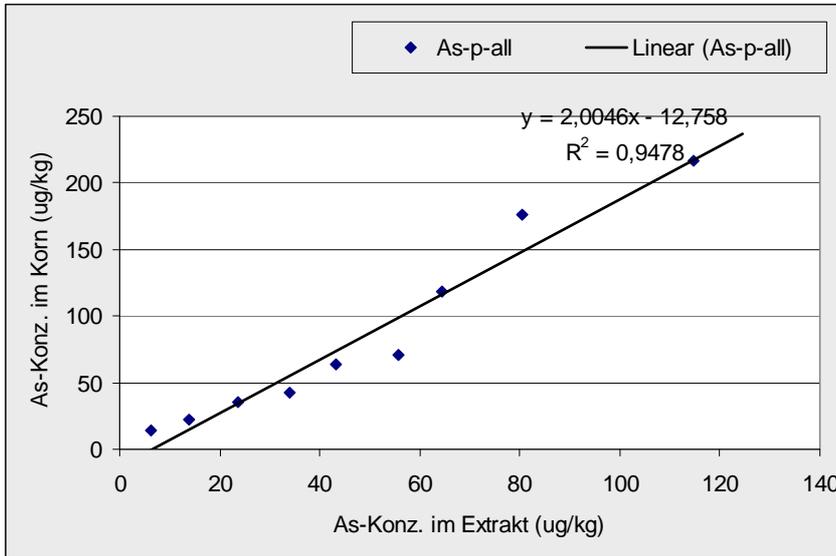


Abbildung 20: Extraktion mit 0,01 m CaCl<sub>2</sub> – Boden-Pflanze-Beziehung, alle NSTE

Tabelle 37: CaCl<sub>2</sub>-A-Extraktion - lineare Regression

Variante	Gleichung y = mx+b		B (r <sup>2</sup> )	ISW-200 ug/kg
	x (ug/kg)	b		
CaCl <sub>2</sub> -A, alle Werte	2,005	-12,76	0,95	106
CaCl <sub>2</sub> -A, AI-Standorte	2,117	7,041	0,93	91
CaCl <sub>2</sub> -A, V-Standorte	1,468	-3,79	0,94	139
CaCl <sub>2</sub> -A, Lö-Standorte	0,131	15,24	0,15	n.b.
CaCl <sub>2</sub> -A, D-Standorte	0,602	7,28	0,71	320

### 3.3.2.5 Extraktion mit 0,01 m CaCl<sub>2</sub> und 0,01 m Ascorbinsäure (CaCl<sub>2</sub>-B)

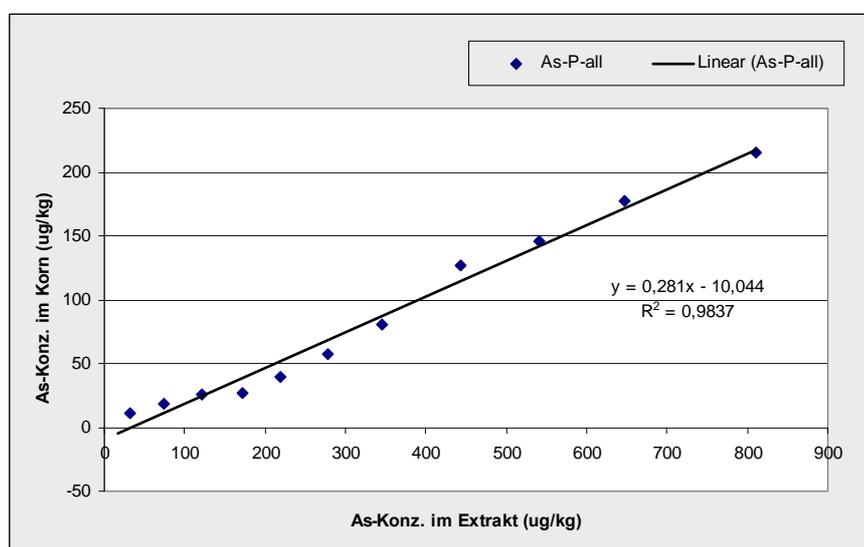
Durch die Zugabe von Ascorbinsäure wird die Acidität der Extraktionslösung erhöht. Das Redoxpotenzial der Lösung liegt bei - 20 mV. Es wurde erwartet, dass sich dadurch die Extraktionseffizienz verstärkt. Im Vergleich mit der CaCl<sub>2</sub>-A-Variante steigt die Konzentration an Arsen im Extrakt ca. auf das Achtfache. Die Unterschiede zwischen den Standorttypen bleiben dabei erhalten. Auch hier ist für Auenböden die größte Variation der gemessenen As-Gehalte (Vergleich: jeweils 10. und 90. Perzentil) zu verzeichnen (Tab. 38).

Die Linearität der Beziehung Boden-Pflanze ist bis auf diluviale Standorte sehr gut (Abb. 21, Abb. 21a und b im Anhang). Für V- und AI-Standorte ist der Anstieg der Regressionsgeraden ähnlich, auf Lö-Standorten steigt die As-Kornkonzentration deutlich langsamer mit zunehmender As-Konzentration im Extrakt an.

Bei einem Gehalt von ca. 0,75 mg As/kg Boden wird der informelle Höchstgehalt für Weizenkorn erreicht (Tab. 39).

**Tabelle 38: As-Konzentration im Extrakt mit CaCl<sub>2</sub>-B - deskriptive Statistik**

As <sub>CaCl<sub>2</sub>-B</sub>		alle NSTE	Lö	D	AI	V
N		454	139	50	112	153
Mittelwert	mg/kg	0,162	0,092	0,120	0,307	0,134
Median	mg/kg	0,085	0,077	0,107	0,097	0,084
Minimum	mg/kg	0,003	0,017	0,036	0,016	0,003
10. Perzentil	mg/kg	0,031	0,030	0,058	0,028	0,028
90. Perzentil	mg/kg	0,289	0,182	0,206	1,062	0,187
Maximum	mg/kg	4,619	0,327	0,299	2,082	4,619



**Abbildung 21: Extraktion mit 0,01 m CaCl<sub>2</sub>/ 0,01 m Ascorbinsäure (CaCl<sub>2</sub>-B) Boden-Pflanze-Beziehung, alle NSTE**

**Tabelle 39: CaCl<sub>2</sub>-B-Extraktion - lineare Regression**

Variante	Gleichung y = mx+b		B (r <sup>2</sup> )	ISW-200 ug/kg
	x (ug/kg)	b		
CaCl <sub>2</sub> -B, alle Werte	0,281	-10,04	0,98	747
CaCl <sub>2</sub> -B, AI-Standorte	0,251	0,803	0,98	794
CaCl <sub>2</sub> -B, V-Standorte	0,309	-3,07	0,85	657
CaCl <sub>2</sub> -B, Lö-Standorte	0,14	4,49	0,92	1397
CaCl <sub>2</sub> -B, D-Standorte	0,014	11,98	0,11	n.b.

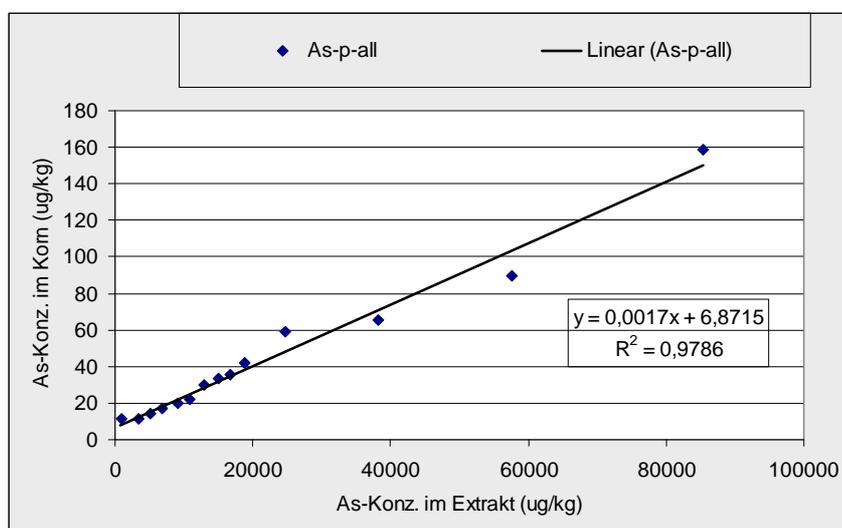
### 3.3.2.6 Extraktion mit 0,02 m Ammoniumoxalat/0,05 m Ascorbinsäure (OX1)

In AI- und V-Böden liefert diese Variante As-Konzentrationen im Extrakt, die ca. die Hälfte des Gesamtgehalts ausmachen, auf Lössböden und D-Standorten mehr. Die Konzentrationen in den Extrakten sind weit von der Bestimmungsgrenze entfernt und sicher zu bestimmen (Tab. 40).

**Tabelle 40: As-Konzentration im Extrakt mit 0,02 m Ammoniumoxalat/0,05 m Ascorbinsäure (OX1) – deskriptive Statistik**

As <sub>OX1</sub>		alle NSTE	Lö	D	AI	V
N		454	139	50	112	153
Mittelwert	mg/kg	19,37	7,10	6,02	49,08	13,13
Median	mg/kg	7,13	6,60	5,42	8,81	9,57
Minimum	mg/kg	0,63	0,63	3,01	2,58	1,32
10. Perzentil	mg/kg	4,55	4,11	3,43	4,80	4,83
90. Perzentil	mg/kg	33,37	10,70	9,70	161,22	19,86
Maximum	mg/kg	318,35	15,91	12,38	318,35	151,22

Für A- und V-Standorte gibt es sichere lineare Beziehungen Boden – Pflanze, für Lö- und D-Standorte nicht (Abb. 22, Abb. 22a-c im Anhang). Die Regressionsgleichungen weisen jedoch deutlich unterschiedliche Anstiege auf. Auf Verwitterungsstandorten sind bei gleichem Bodengehalt deutlich höhere Korngelalte festzustellen als auf Auenböden.



**Abbildung 22: Extraktion mit 0,02 m Ammoniumoxalat/0,05 m Ascorbinsäure (OX1) Boden-Pflanze-Beziehung, alle NSTE**

Dadurch ergeben sich auch unterschiedlich hohe Schwellenwerte für das Erreichen des Lebensmittelgrenzwertes (Tab. 41).

**Tabelle 41: OX1-Extraktion - lineare Regression**

Variante	Gleichung $y = mx+b$		B (r <sup>2</sup> )	ISW-200  mg/kg
	x (ug/kg)	b		
OX1, alle Werte	0,0017	6,87	0,98	114
OX1, AI-Standorte	0,0008	19,87	0,97	225
OX1, V-Standorte	0,002	3,54	0,93	98,2
OX1, Lö-Standorte	0,0013	7,71	0,72	n.b.
OX1, D-Standorte	0,0015	5,67	0,61	n.b.

**3.3.2.7 Extraktion mit 0,02 m Ammoniumoxalat/0,01 m Ascorbinsäure (OX2)**

Von der Variante OX1 unterscheidet sich diese Extraktion im pH-Wert (pH<sub>OX1</sub> 3,7; pH<sub>OX2</sub> 4,4) und dem Redoxpotenzial (E<sub>OX1</sub> -123 mV; E<sub>OX2</sub> -184 mV). Im Gegensatz zum Element Cadmium wird mit dieser Extraktionsvariante weniger extrahiert als mit der Variante OX1. Es werden nur 20 bis 40 % des mit OX1 extrahierbaren Arsens im Extrakt gefunden (Tab. 42). Das war auch zu erwarten.

Auch hier werden die höchsten Gehalte bei AI-Standorten und vereinzelt Verwitterungsböden ermittelt, Lössböden und D-Standorte weisen deutlich geringere Gehalte auf. Für alle NSTE werden lineare Beziehungen Boden – Pflanze erhalten (Abb. 23, Abb. 23a und b im Anhang). Der Schwellenwert zur Einhaltung des Lebensmittelgrenzwertes liegt im Mittel bei 25 mg As/kg Boden (Tab. 43).

**Tabelle 42: As-Konzentration im Extrakt mit 0,02 m Ammoniumoxalat/0,01 m Ascorbinsäure (OX2) – deskriptive Statistik**

As <sub>OX2</sub>		alle NSTE	Lö	D	AI	V
N		454	139	50	112	153
Mittelwert	mg/kg	4,30	2,14	2,23	9,41	3,18
Median	mg/kg	2,07	1,89	1,98	2,04	2,30
Minimum	mg/kg	0,58	0,80	1,20	0,58	0,58
10. Perzentil	mg/kg	1,16	1,20	1,48	0,91	1,18
90. Perzentil	mg/kg	6,05	3,35	3,10	34,31	4,36
Maximum	mg/kg	57,76	4,81	4,76	51,28	57,76

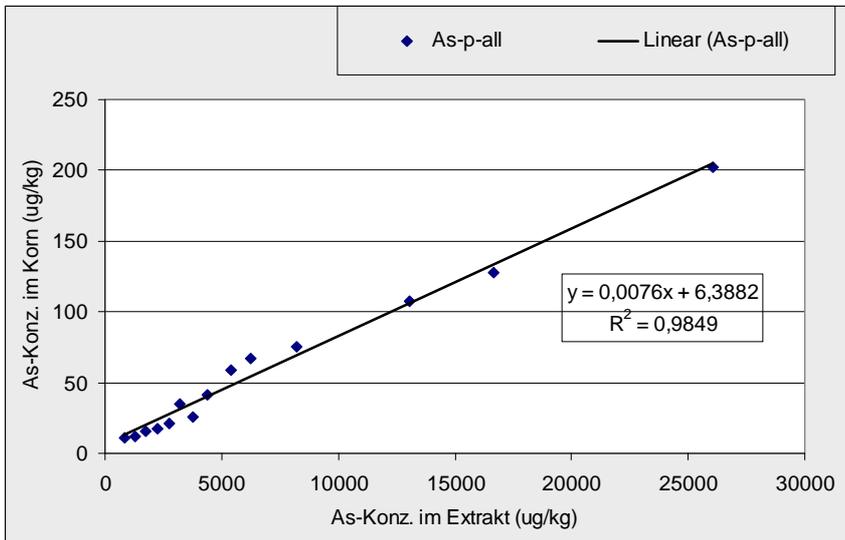


Abbildung 23: Extraktion mit 0,02 m Ammoniumoxalat/0,01 m Ascorbinsäure Boden-Pflanze-Beziehung, alle NSTE

Tabelle 43: OX2-Extraktion - lineare Regression

Variante	Gleichung $y = mx+b$		B ( $r^2$ )	ISW-200 mg/kg
	x (µg/kg)	b		
OX2, alle Werte	0,0076	6,38	0,98	25,5
OX2, AI-Standorte	0,0064	9,19	0,97	29,8
OX2, V-Standorte	0,0103	0,67	0,92	19,3
OX2, Lö-Standorte	0,0075	2,98	0,84	26,2
OX2, D-Standorte	0,0064	-0,17	0,87	31,3

### 3.3.2.8 Einfluss des Boden-pH-Wertes

Die Variation der Boden-pH-Werte auf den Untersuchungsflächen ist vergleichsweise gering, das 10. Perzentil liegt bei 5,6, das 90. Perzentil bei 6,8 (Tab. 8). Ein zu berücksichtigender Einfluss des Boden-pH-Wertes auf die Boden-Pflanze-Beziehungen konnte in diesem Bereich nicht festgestellt werden (Tab. 44).

**Tabelle 44: Multiple lineare Regression: Extraktionsvarianten, Boden-pH**

Variante	Extraktion	y = m*x+b*pH+C			Standardisierter Koeffizient Beta für:	
		NSTE	m	b	C	m
KW	alle	0,001	3,207	-10,8	0,8	0,03
KW	AI	0,001	10,7	-58,1	0,89	0,08
AN	alle	2,45	-10,9	74,8	0,84	-0,12
CAL	alle	0,016	-7,28	59,9	0,84	-0,08
CaCl <sub>2</sub> -A	alle	0,86	-4,91	43,2	0,76	-0,05
CaCl <sub>2</sub> -B	alle	0,11	-3,92	38,1	0,79	-0,04
OX1	alle	0,001	0,81	8,09	0,83	0,01
OX2	alle	0,005	0,74	5,36	0,87	0,01

### 3.3.2.9 Diskussion Arsen

Neben Cadmium kann Arsen auf Grund seines häufigen Vorkommens im Oberboden ein Problem für die landwirtschaftliche Nutzung großer Flächen Sachsens darstellen. Die Ursachen der erhöhten Bodengehalte sind sowohl geogener als auch anthropogener Natur. Belastete Gebiete kommen besonders in weiten Teilen des Erzgebirges, im Freiburger Raum und den Auen der Zschopau und des Muldesystems vor. Der Prüfwert für Ackerböden der BBodSchV von 200 mg/kg wird in Einzelfällen überschritten. Der Gesetzgeber hat für landwirtschaftliche Produkte, die zur Tierernährung dienen, As-Höchstgehalte festgelegt. Für Lebensmittel fehlt ein solcher Höchstgehalt jedoch. Ein früher existierender Höchstgehalt von 0,20 mg As/kg Frischmasse der Zentralen Erfassungs- und Bewertungsstelle für Umweltchemikalien (ZEBS) wurde 1979 zurückgezogen. Es muss allerdings auch beachtet werden, dass Sachsen zu den wenigen Regionen Deutschlands mit einer großflächigen As-Belastung der Böden gehört.

Nach der Flut 2002 wurde in Sachsen dem Arsen mehr Aufmerksamkeit gewidmet. Vor allem wurde versucht, die Belastung von Grünland auf der Grundlage von Bodenparametern zu prognostizieren /22/. Belastbare Beziehungen Boden – Pflanze konnten jedoch nicht ermittelt werden. Es war deshalb ein Ziel dieses Projekts, Untersuchungen zu Extraktionsmethoden für Böden im Hinblick auf ihre Eignung zur Arsenprognose in Pflanzen durchzuführen.

Die geprüften Extraktionsmethoden unterscheiden sich in mehreren wesentlichen chemischen Eigenschaften, so in der Pufferkapazität, dem pH-Wert und dem Redoxpotenzial. Letzteres ist für die Aufnahme von Arsen durch Pflanzen von besonderer Bedeutung. Geraten Böden unter Luftabschluss, z. B. durch Staunässe, können reduzierende Bedingungen die Reduktion von As<sup>5+</sup> zu As<sup>3+</sup> befördern, welches von Pflanzen besser aufgenommen werden kann.

Mit allen zur Anwendung gelangten Extraktionsmethoden konnte auf den höher mit Arsen belasteten Standorten (AI- und V-Standorte) eine sehr gute lineare Beziehung zwischen der As-Konzentration in der jeweiligen Extraktionslösung und dem As-Gehalt im Winterweizenkorn hergestellt werden. Das ist insofern überraschend, als ein solches Ergebnis mit Grünlandstandorten nicht gelang /22/. Es liegt die Vermutung nahe, dass der schlechte Zusammenhang von extrahierbarem Arsen im Boden und Arsen in der Pflanze bei Grünlandstandorten primär eine Folge der heterogenen Zusammensetzung des Bewuchses ist. Für die übrigen NSTE konnten zumeist nur deutlich schlechtere Beziehungen Boden – Pflanze ermittelt werden, deren Qualität für daraus abgeleitete Größen (Schwellenwerte) nicht ausreicht. Nur für die Variante OX2 ist für alle NSTE eine zufriedenstellende Beziehung auch für D- und Lö-Standorte vorhanden. Bis zu einem As-Gehalt von 240 mg As<sub>KW</sub>/kg Boden wird mit 80%-iger Wahrscheinlichkeit der informelle Höchstgehalt von 0,20 mg As/kg Korn eingehalten. Das entspricht in der Größenordnung dem Prüfwert der Bodenschutzverordnung für Ackerböden.

Wie bei Cadmium konnte auch für Arsen kein wesentlicher Einfluss des Boden-pH auf die Beziehung Boden – Pflanze festgestellt werden. Vermutlich ist die Variationsbreite der pH-Werte dafür zu gering; 80 % aller Werte liegen zwischen 5,6 und 6,8. Für eine Untersuchung des Sorteneinflusses fehlt im Datenpool leider die Datengrundlage. Die sortenabhängige As-Aufnahme ist nur von wenigen Sorten bekannt. Es sind nicht genügend Werte für je eine hoch und eine wenig aufnehmende Sorte auf einer NSTE vorhanden, um belastbare Aussagen zu treffen.

## 4 Schlussfolgerungen

Es wurde nachgewiesen, dass für Winterweizen mit unterschiedlichen Extraktionsvarianten lineare Beziehungen zwischen dem Elementgehalt im Boden und im Korn gefunden werden. Deshalb können auch laborpraktische Gesichtspunkte als Kriterium zur Findung einer „optimalen“ Methode herangezogen werden (Tab. 45).

Ein wesentlicher Parameter ist die Konzentration an extrahiertem Element im Extrakt. Eine möglichst hohe Extraktionsausbeute schlägt sich in sicheren Transferbeziehungen nieder. Hier ist für Cadmium den Methoden KW, CAL und OX2 der Vorzug zu geben. Für As-Untersuchungen bietet sich auch noch die Variante OX1 an. Der Einsatz von Chemikalien incl. deren späteren Entsorgung und der Arbeitsaufwand sind für die Königswasserextraktion am höchsten. Eingang in nationale Gesetzgebungen haben die Methoden mit Königswasser und Ammoniumnitrat gefunden, die CAL-Methode wird in vielen Bundesländern routinemäßig für die Nährstoffanalytik (P und K) angewandt.

Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte ist die CAL-Methode die optimale der geprüften Varianten.

**Tabelle 45: Vergleich der Extraktionsvarianten**

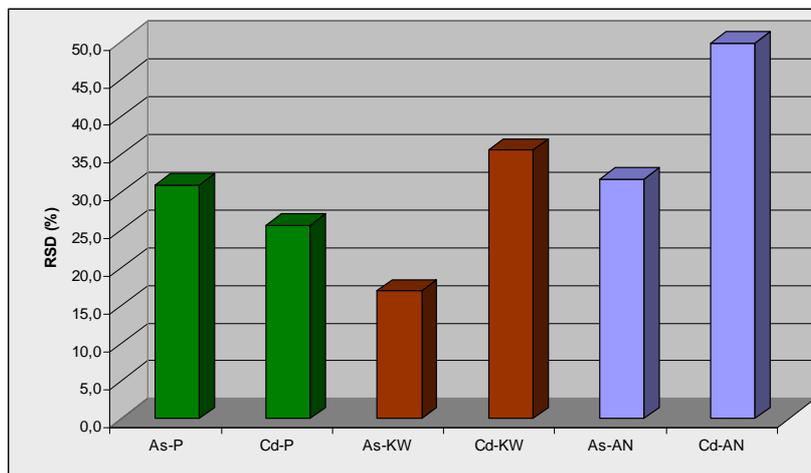
Methode	Konz. im Extrakt		Chemikalieneinsatz	Arbeitsaufwand	Routinemethode/ Bekanntheitsgrad
	As	Cd			
KW	hoch	hoch	hoch, starke Säuren	hoch (Rückfluss, Filtration, Verdünnen)	Routine
AN	sehr niedrig	sehr niedrig	gering	hoch (Membranfiltration)	Routine
CAL	niedrig	ausreichend	gering	gering (Filtrieren)	Routine
CaCl <sub>2</sub> -A	sehr niedrig	sehr niedrig	gering	gering (Filtrieren)	wenig bekannt
CaCl <sub>2</sub> -B	niedrig	niedrig	gering	mittel (Filtrieren, Zentrifugieren)	wenig bekannt
OX1	ausreichend	sehr niedrig	gering	gering (Filtrieren)	wenig bekannt
OX2	ausreichend	niedrig	gering	gering (Filtrieren)	wenig bekannt

Augenscheinlich hat die Art der Probenahme einen entscheidenden Einfluss auf die Qualität der ermittelten Boden-Pflanze-Beziehung. In Gefäßversuchen herrschen zumeist vom Freiland abweichende Bedingungen wie eine deutliche höhere Durchwurzelung der Gefäße, die Verwendung geschütteter Böden und eine gleichmäßige Nährstoff- und Wasserversorgung. Ergebnisse aus Gefäßversuchen sind deshalb häufig nicht quantitativ in die Praxis übertragbar, Unterschiede oder Beziehungen zwischen einzelnen Varianten sind zumeist stärker ausgeprägt als es im Freiland beobachtet wird.

In Freilandversuchen auf Praxisschlägen und konventioneller Probenahme (Probenahmemuster: „liegendes N“) ist die natürliche Variabilität hoch. Bodenparameter, die die Elementaufnahme durch die Pflanzen beeinflussen, können jedoch kleinräumig sehr variieren. Ursachen dafür können geogenen Ursprungs, aber auch frühere Bewirtschaftungsmaßnahmen sein. Eine Beziehung zwischen Bodenparametern und der Elementaufnahme durch die Pflanze kann dadurch mehr oder weniger überdeckt und

das Bestimmtheitsmaß als Qualitätsparameter verschlechtert werden. Das lässt sich an der Streuung der gemessenen Elementkonzentrationen im Boden und im Korn der vier Probenahmepunkte eines Schlages zeigen (Abb. 24). Die gemessenen Konzentrationen der einzelnen Probenahmepunkte von 127 Schlägen unterscheiden sich im Durchschnitt vom Mittelwert des entsprechenden Schlages um 15 bis 50 %.

Für die Untersuchung von Transferbeziehungen Boden – Pflanze empfiehlt sich deshalb eher die hier praktizierte Art der Probenahme. Sie vereint die Vorteile eines Praxisschlages mit denen einer gegenüber der üblichen Beprobung deutlich geringeren natürlichen Variabilität wesentlicher Bodeneigenschaften. Die so ermittelten Ergebnisse sind – im Gegensatz zu Gefäßversuchen – quantitativ auf Freilandbedingungen übertragbar.



**Abbildung 24: Mittlere Streuung der Elementkonzentrationen der vier Probenahmepunkte eines Schlages**

Auch für andere Fruchtarten mit wirtschaftlicher Bedeutung in potenziell belasteten Gebieten wie Sommergerste oder Roggen ist eine Absenkung der zulässigen Cd-Höchstgehalte zu erwarten. Für diese Kulturen sind Aussagen zum Elementtransfer ebenfalls wünschenswert und sollten nach der hier vorgestellten Methode erarbeitet werden. Zukünftig wäre auch die Untersuchung des Transfers bisher nicht betrachteter Spurenelemente wie Kupfer oder Zink interessant.

# 5 Literaturverzeichnis

- /1/ Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12.7.1999
- /2/ RANK, G. et al. (2003): Arsen- und Schwermetallgehalte in den Böden des Freistaates Sachsen unter Berücksichtigung der Auenböden (Vortrag) - Schwermetallkolloquium der LfL
- /3/ Landesamt für Umwelt und Geologie (1999): Bodenatlas des Freistaates Sachsen, Teil 3
- /4/ Verordnung (EU) Nr. 574/2011
- /5/ Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 mit Änderungen, Stand 03-2010
- /6/ Mitteilung der Kommission über die Ergebnisse der Risikobewertung und über die Risikobegrenzungsstrategien für die Stoffe Cadmium und Cadmiumoxid, Amtsblatt der EU (2008), C 149, S. 6 ff
- /7/ Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft (2006): Hinweise und Empfehlungen zum Umgang mit arsen- und schwermetallbelasteten landwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden - Fachinformationsblatt (<https://publikationen.sachsen.de/bdb/artikel/13682>)
- /8/ Verordnung der Landesdirektion Chemnitz zur Festlegung des Bodenplanungsgebietes »Raum Freiberg« vom 10. Mai 2011 ([www ldc.sachsen.de](http://www ldc.sachsen.de))
- /9/ HOUBA, V.J.G. et al. (1988): Applicability of 0,01 M CaCl<sub>2</sub> as a single extraction solution for the assessment of the nutrient status of soils and other diagnostic purposes. Proc. 7th Intern. Coll. Optimization of the Plant Nutrition
- /10/ VDLUFA Methodenbuch I: Die Untersuchung der Böden (1997): 6.2.1.1 Phosphor und Kalium im CAL-Auszug
- /11/ PATIL, D. et al. (2010): Comparison of different extraction procedures for Arsenic in contaminated soils. Poster (2010) Helmholtz Centre for Environmental Research
- /12/ Statist. Jahrbuch Sachsen 2008
- /13/ KLOSE, R. (2011): Sortenwahl hat Einfluss. Bauernzeitung (35), S. 9
- /14/ KLOSE, R. (2010): Auf Nummer Sicher gehen. Bauernzeitung (28), S. 6
- /15/ KNOCHE, H. et al. (1999): Schwermetalltransfer Boden – Pflanze. Umweltbundesamt, Texte 11/99. ISSN 0722-186X
- /16/ HORNBURG, V. & G. W. BRÜMMER (1987): Untersuchungen zur Verfügbarkeit von Cadmium in Schleswig-holsteinischen Böden. Mitteilungen Dt. Bodenkundl. Gesellsch. (1987) 55/1 357-362
- /17/ STYPEREK, P. (1986): Die Cd-Aufnahme von Pflanzen aus verschiedenen Böden und Bindungsformen und ihre Prognose durch chem. Extraktionsverfahren. UBA-Texte 9/86, Forschungsbericht 103 01 225
- /18/ NOVOZAMSKY, I., LEXMOND, T. & V. HOUBA (1993): A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. Intern. J. Environ. Anal. Chem. (1993) 51, 47-58
- /19/ GRYSCHKO, R. et al. (2005): Soil Extraction of Readily Soluble Heavy Metals and As with 1 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Solution. J. Soils & Sediments 5 (2) 101-106
- /20/ KÖSTER, W., MERKEL, D. & Y. MATTER (1985): Ableitung tolerierbarer Cd-Gehalte in Böden aus Cd-Gehalten versch. Kulturpflanzen. VDLUFA-Schriftenreihe, 16 (1985) 219ff
- /21/ HOUBA, V. et al (1989): Soil and Plant Analysis – a series of syllabi, part 5 Soil Analysis Procedures
- /22/ HAßLER, S., R. KLOSE (2006): Arsentransfer Boden – Pflanze. Schriftenreihe der Sächsischen Landesanstalt für Landwirtschaft, Heft 14/2006
- /23/ LORENZ, H. et al (1977): Richtwerte '76 für Arsen-, Blei-, Cadmium- und Quecksilbergehalte von Lebensmitteln in der BRD; ZEBS-Bericht

# 6 Anhang

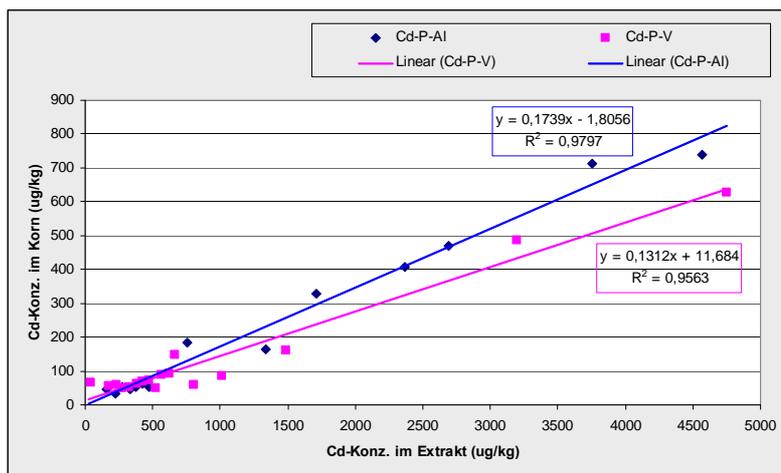


Abb. 4a: KW-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, Al-, V-Standorte

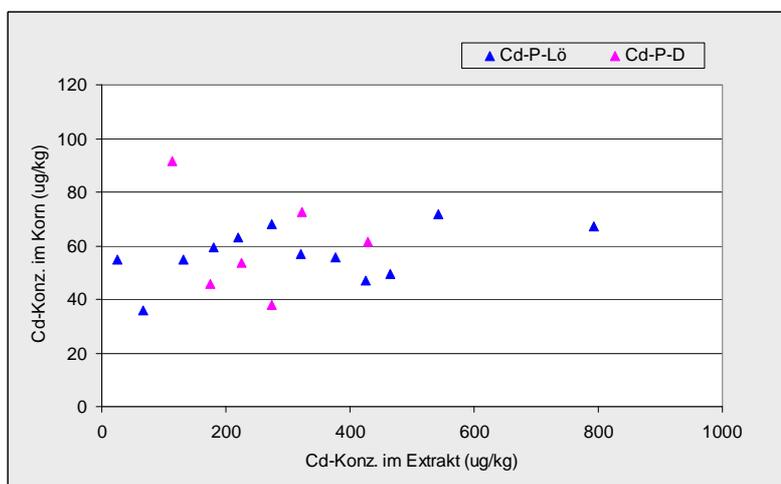


Abb. 4b: KW-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, Lö-, D-Standorte

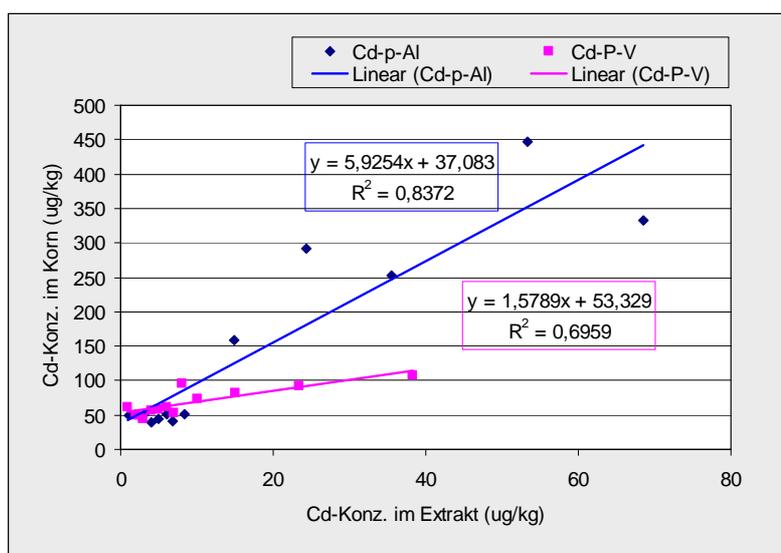


Abb. 5a: AN-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, Al-, V-Standorte

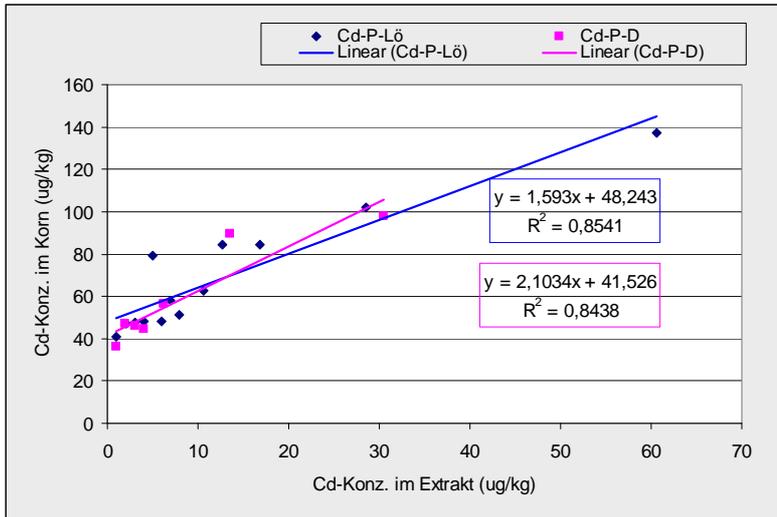


Abb. 5b: AN-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, Lö-, D-Standorte

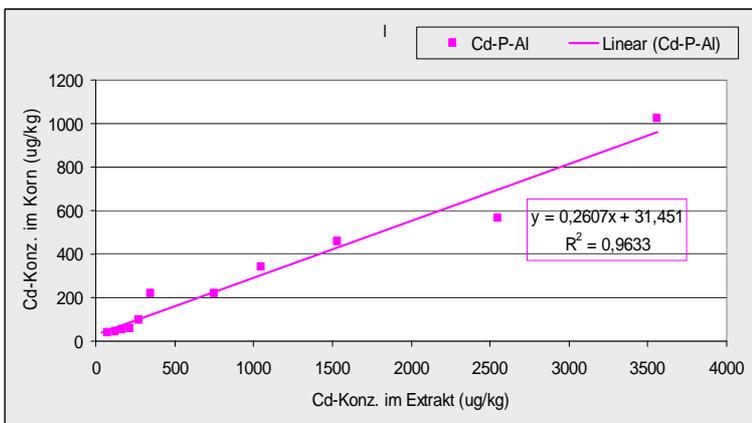


Abb. 6a: CAL-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, Al-Standorte

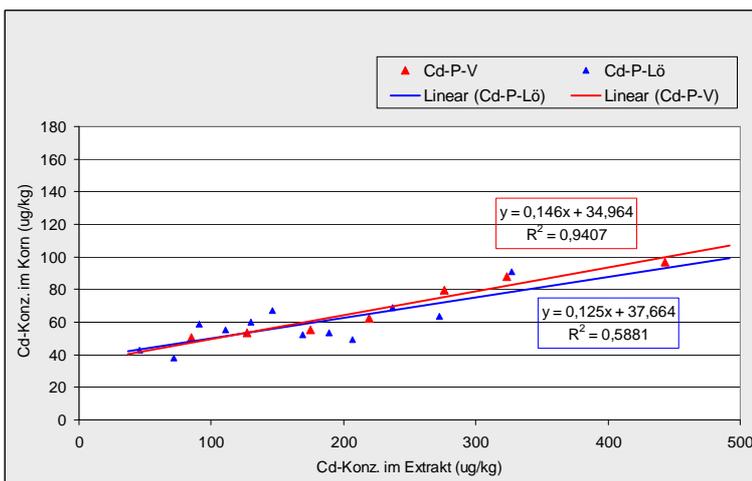


Abb. 6b: CAL-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, Lö-, D-Standorte

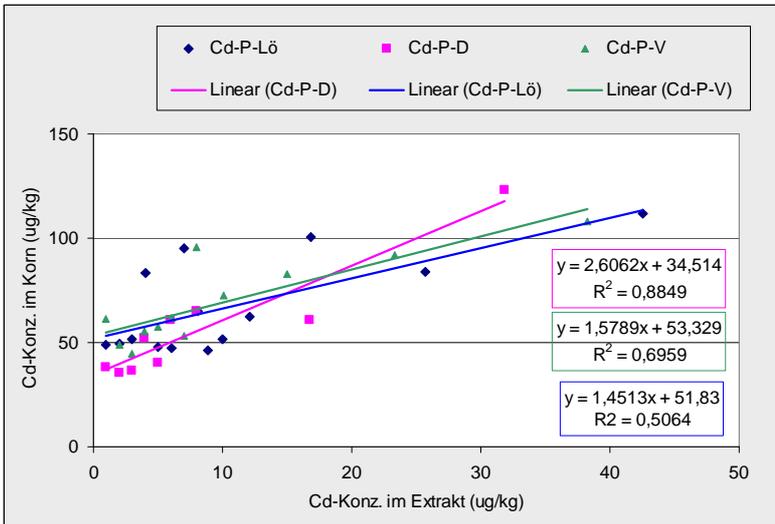


Abb. 7a: CaCl<sub>2</sub>-A-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, Lö-, D-, V-Standorte

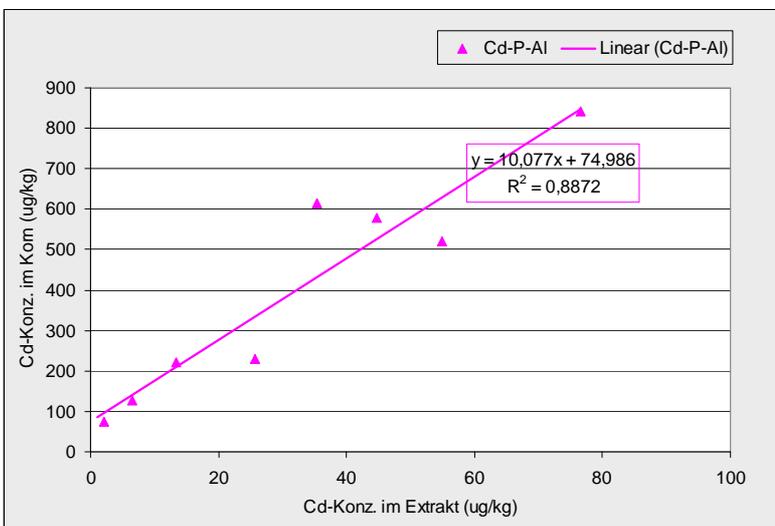


Abb. 7b: CaCl<sub>2</sub>-A-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, AI-Standorte

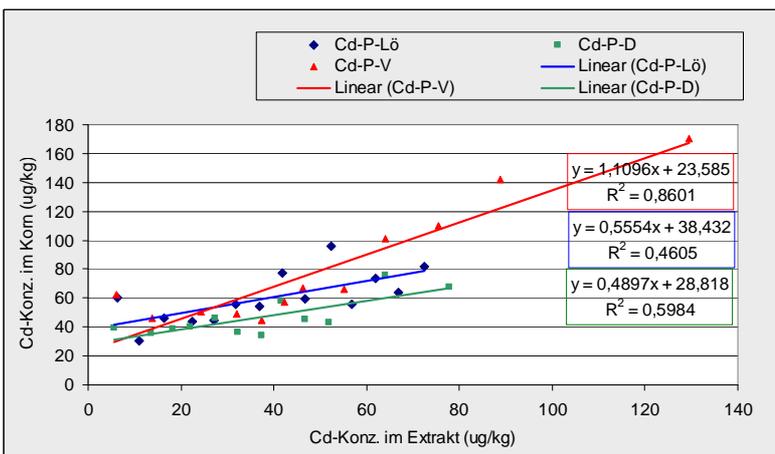


Abb. 8a: CaCl<sub>2</sub>-B-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, Lö-, D-, V-Standorte

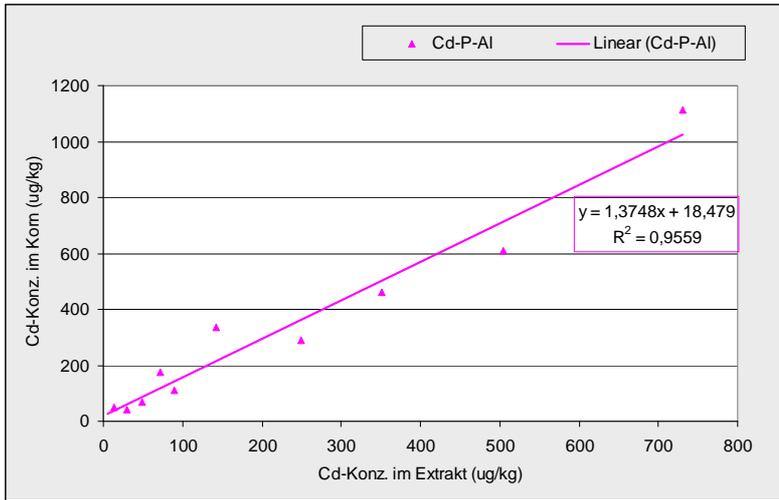


Abb. 8b: CaCl<sub>2</sub>-B-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, Al-Standorte

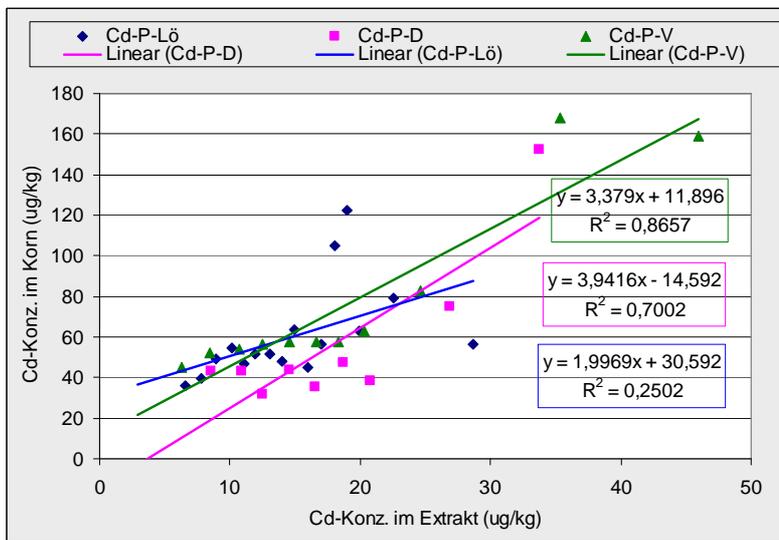


Abb. 10a: OX<sub>2</sub>-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, Lö-, D-, V-Standorte

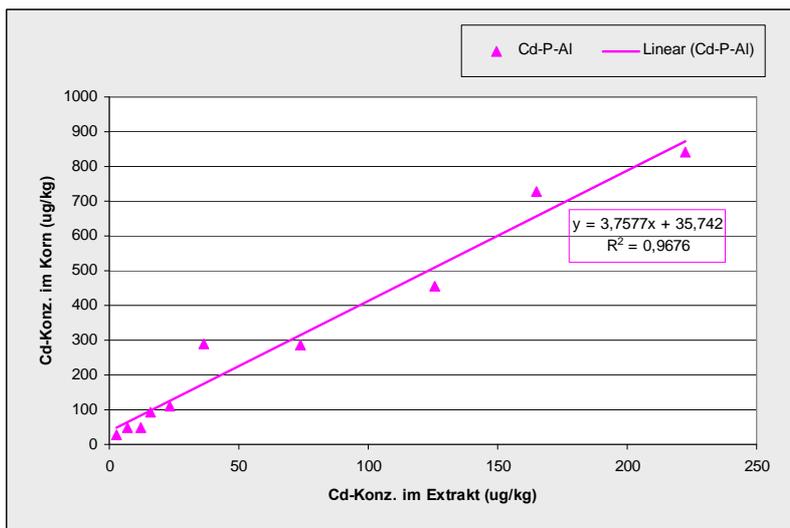


Abb. 10b: OX<sub>2</sub>-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, Al-Standorte

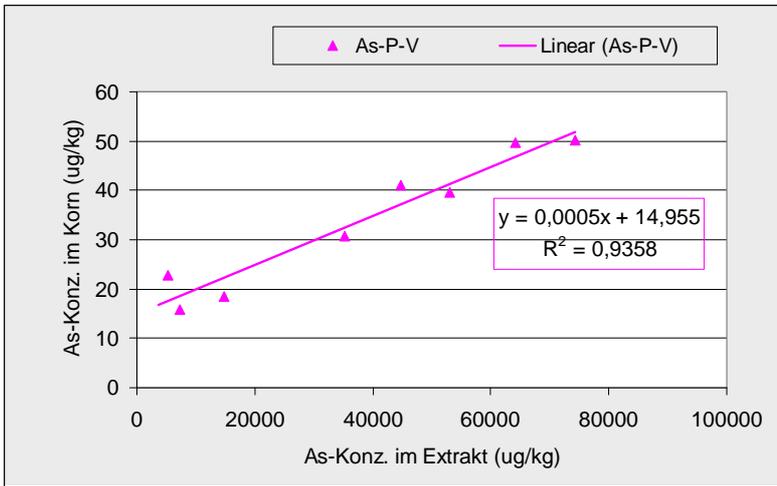


Abb. 17a: KW-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, V-Standorte

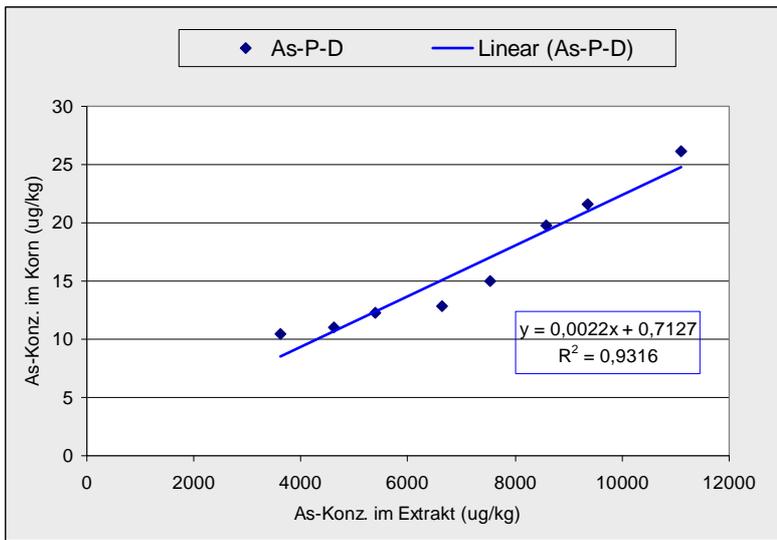


Abb. 17b: KW-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, D-Standorte

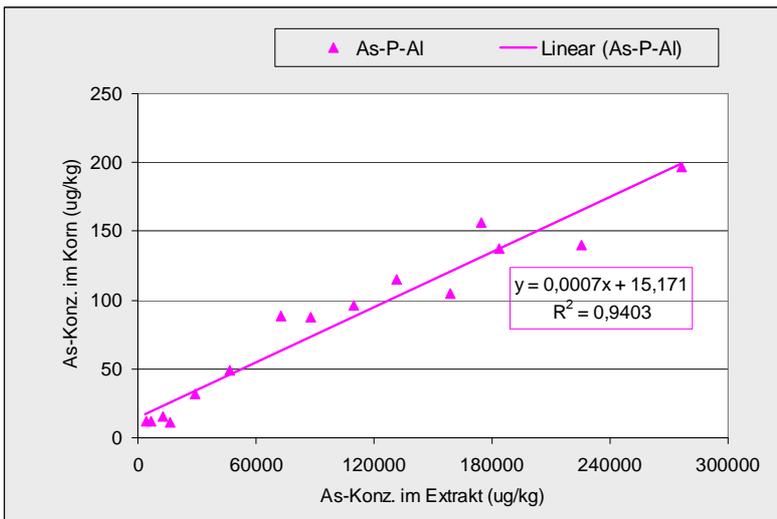


Abb. 17c: KW-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, AI-Standorte

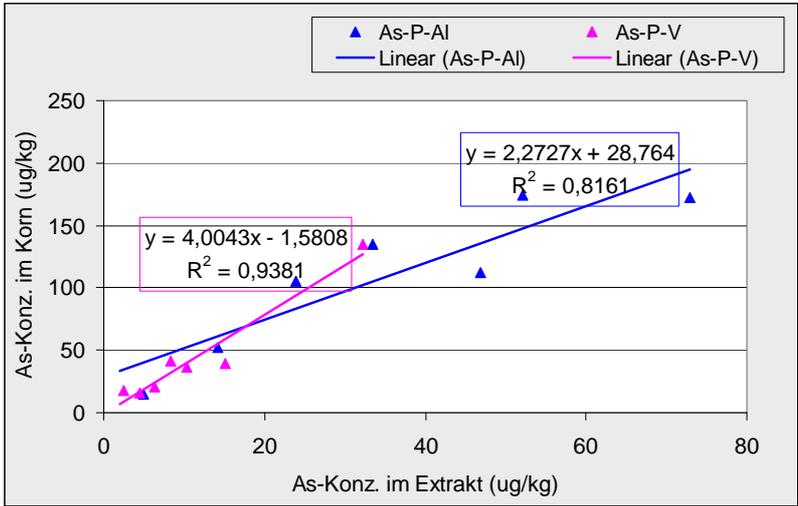


Abb. 18a: AN-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, V-, AI-Standorte

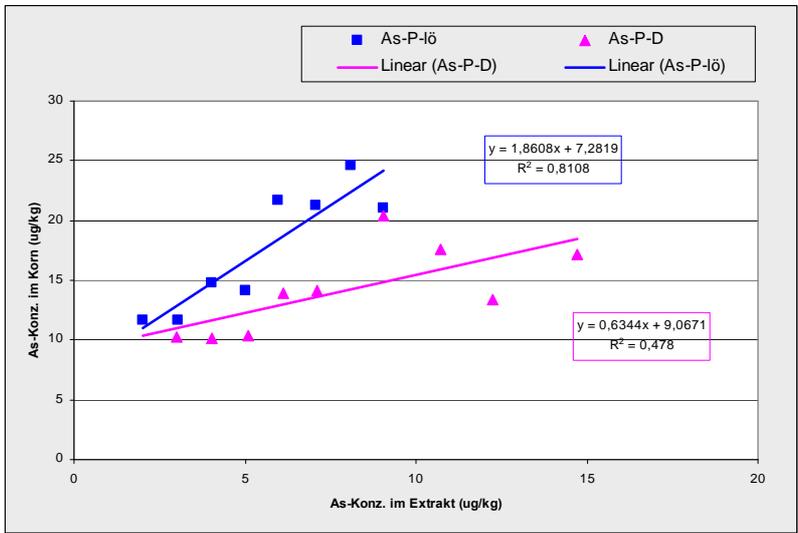


Abb. 18b: AN-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, D-, LÖ-Standorte

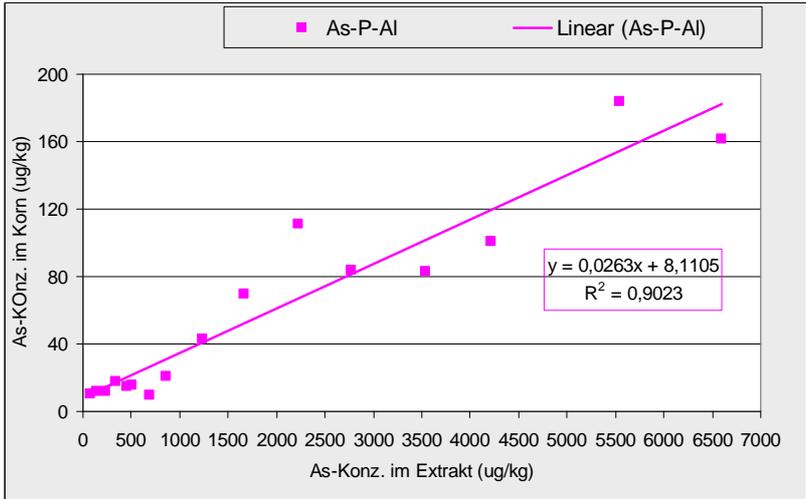


Abb. 19a: CAL-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, AI-Standorte

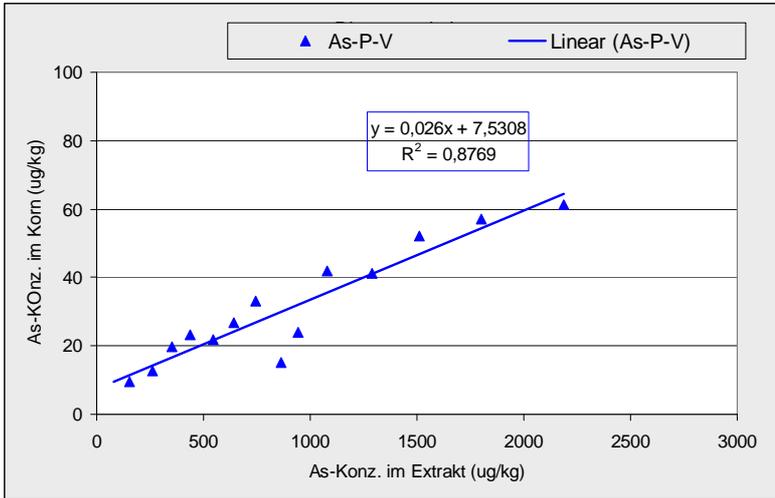


Abb. 19b: CAL-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, V-Standorte

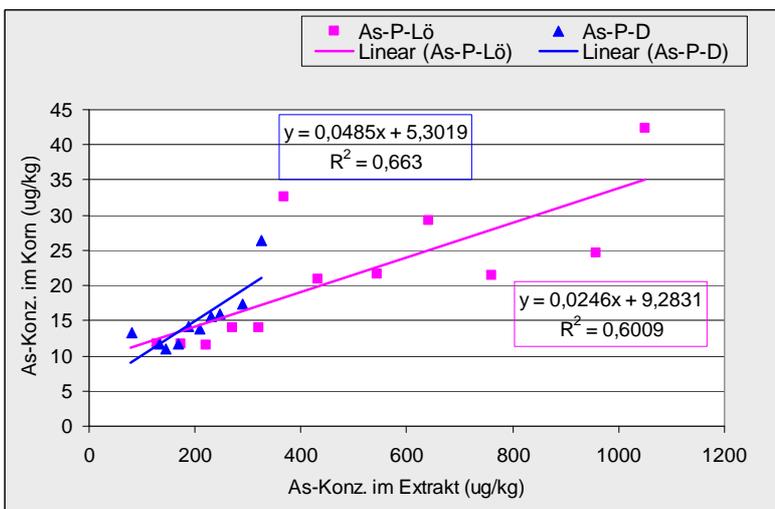


Abb. 19c: CAL-Extraktion – Boden-Pflanze-Beziehung, D-, Lö-Standorte

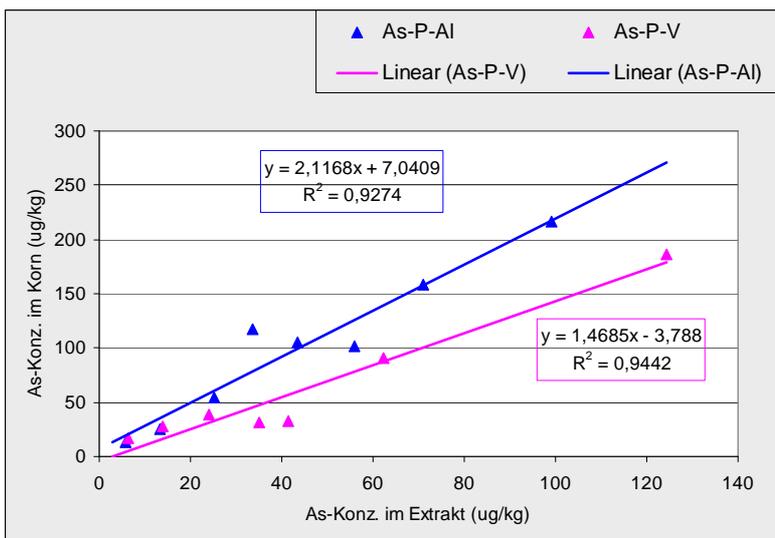


Abb. 20a: Extraktion mit 0,01 m CaCl<sub>2</sub> – Boden-Pflanze-Beziehung, V-, Al-Standorte

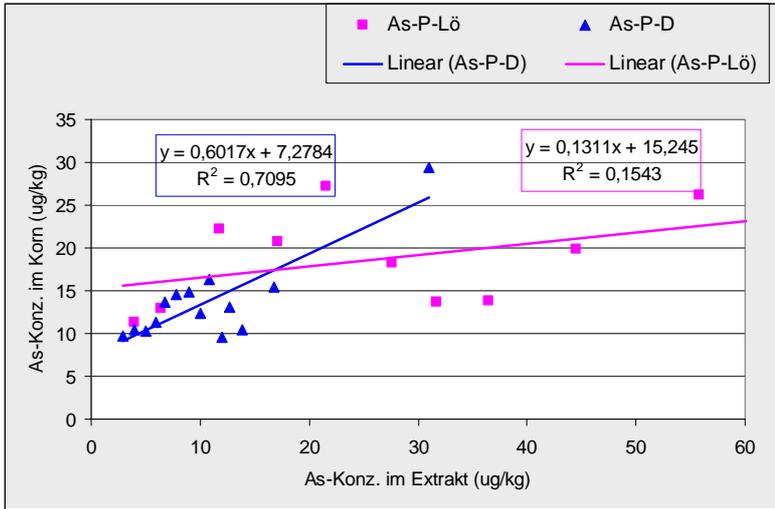


Abb. 20b: Extraktion mit 0,01 m CaCl<sub>2</sub> – Boden-Pflanze-Beziehung, D-, Löss-Standorte

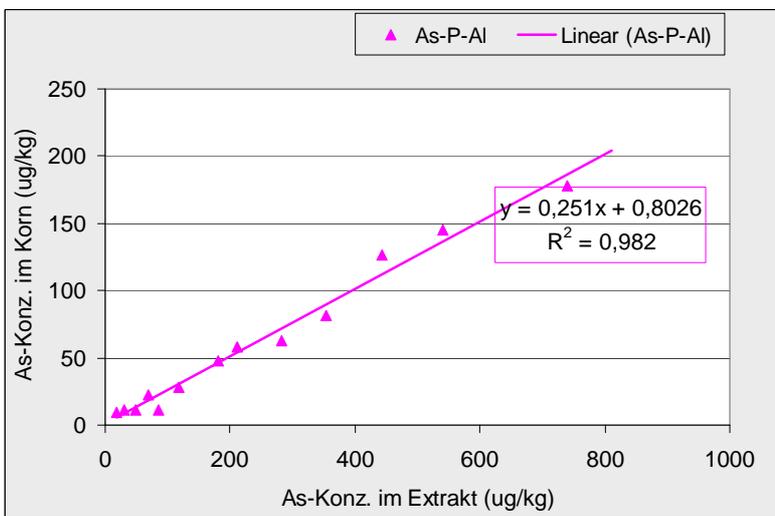


Abb. 21a: Extraktion mit 0,01 m CaCl<sub>2</sub>/0,01 m Ascorbinsäure Boden-Pflanze-Beziehung, AI-Standorte

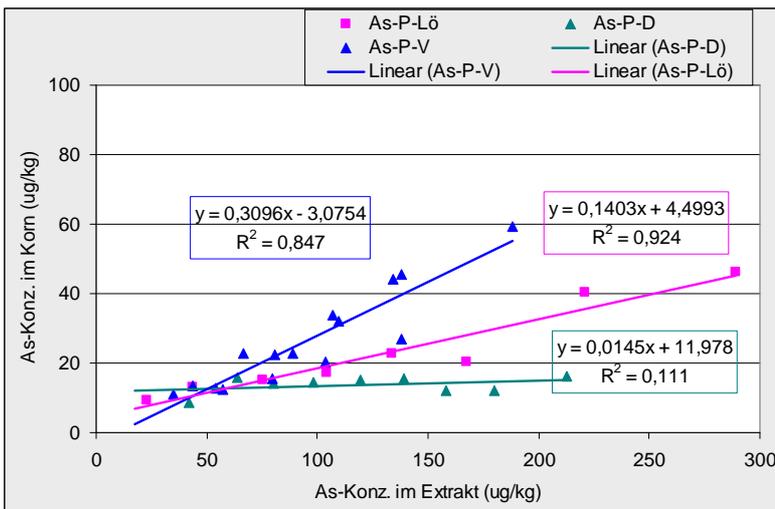


Abb. 21b: Extraktion mit 0,01 m CaCl<sub>2</sub>/0,01 m Ascorbinsäure Boden-Pflanze-Beziehung, Löss-, D-, V-Standorte

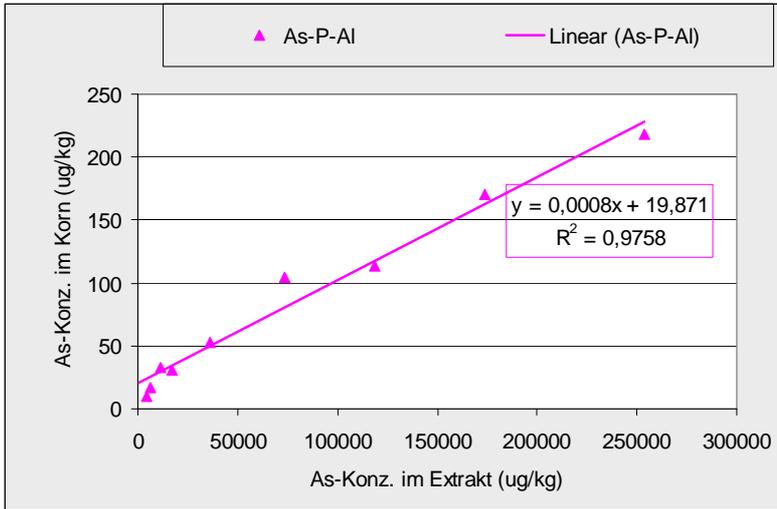


Abb. 22a: Extraktion mit 0,02 m NH<sub>4</sub>-Oxalat/0,05 m Ascorbinsäure Boden-Pflanze-Beziehung, AI-Standorte

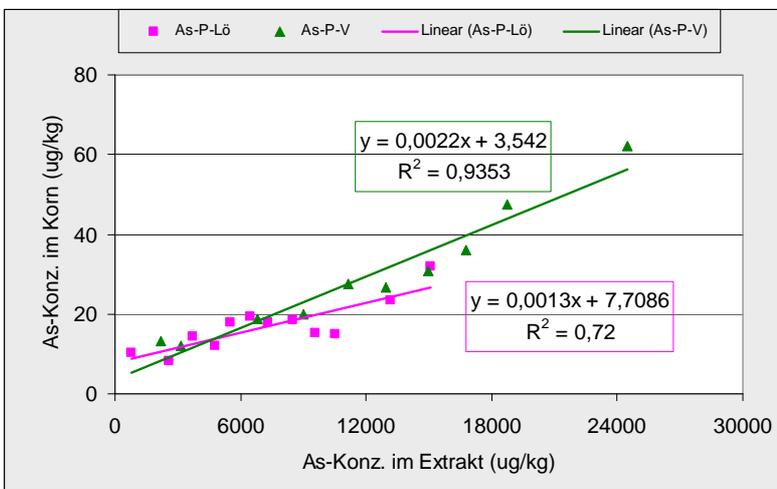


Abb. 22b: Extraktion mit 0,02 m NH<sub>4</sub>-Oxalat/0,05 m Ascorbinsäure Boden-Pflanze-Beziehung, Lö-, V-Standorte

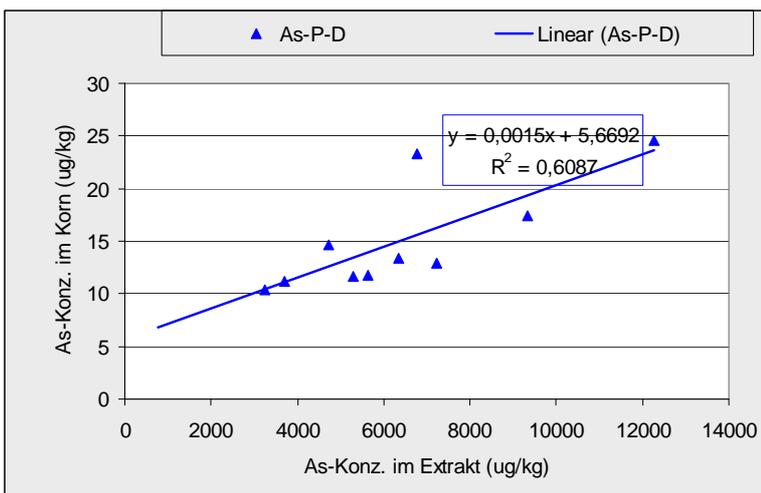


Abb. 22c: Extraktion mit 0,02 m NH<sub>4</sub>-Oxalat/0,05 m Ascorbinsäure Boden-Pflanze-Beziehung, D-Standorte

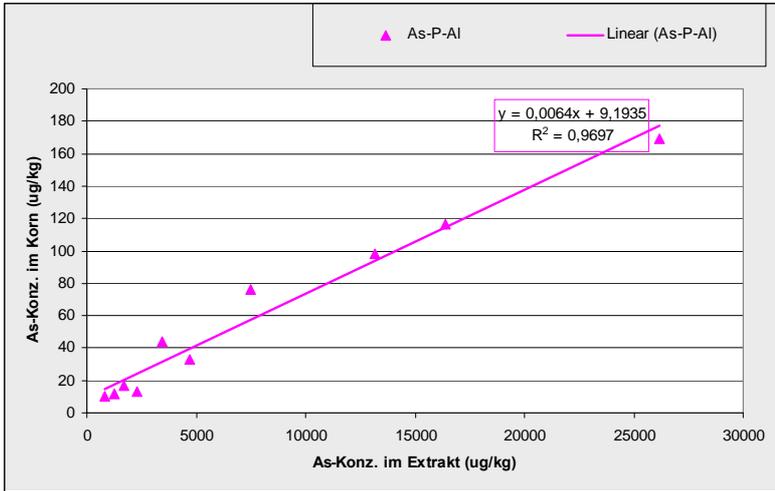


Abb. 23a: Extraktion mit 0,02 m NH<sub>4</sub>-Oxalat/0,01 m Ascorbinsäure Boden-Pflanze-Beziehung, Al-Standorte

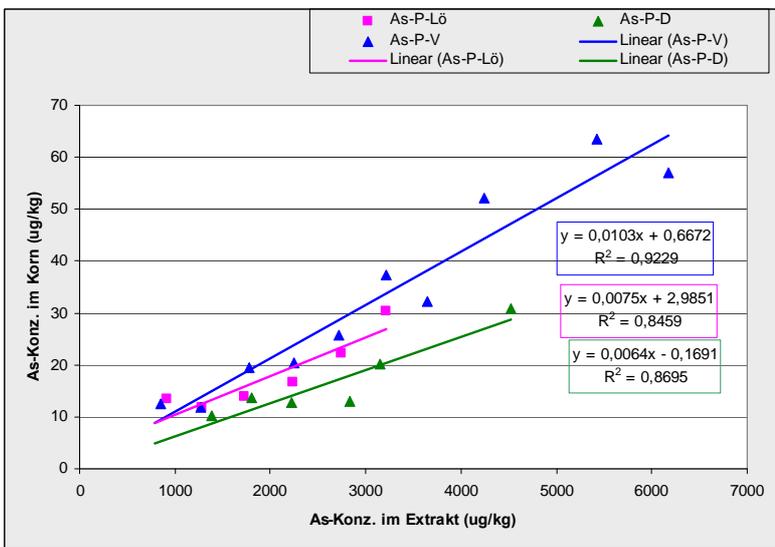


Abb. 23b: Extraktion mit 0,02 m NH<sub>4</sub>-Oxalat/0,01 m Ascorbinsäure Boden-Pflanze-Beziehung, Lö-, D-, V-Standorte

**Herausgeber:**

Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie  
Pillnitzer Platz 3, 01326 Dresden  
Telefon: + 49 351 2612-0  
Telefax: + 49 351 2612-1099  
E-Mail: [lfulg@smul.sachsen.de](mailto:lfulg@smul.sachsen.de)  
[www.smul.sachsen.de/lfulg](http://www.smul.sachsen.de/lfulg)

**Autor:**

Dr. Ralf Klose  
Staatliche Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft  
Geschäftsbereich Labore Landwirtschaft  
Gustav-Kühn-Str. 8, 04159 Leipzig  
Telefon: + 49 341 9174-208  
Telefax: + 49 341 9174 211  
E-Mail: [Ralf.Klose@smul.sachsen.de](mailto:Ralf.Klose@smul.sachsen.de)

**Redaktion:**

siehe Autor

**Redaktionsschluss:**

30.04.2012

**ISSN:**

1867-2868

**Hinweis:**

Die Broschüre steht nicht als Printmedium zur Verfügung, kann aber als PDF-Datei unter <http://www.smul.sachsen.de/lfulg/6447.htm> heruntergeladen werden.

**Verteilerhinweis**

Diese Informationsschrift wird von der Sächsischen Staatsregierung im Rahmen ihrer verfassungsmäßigen Verpflichtung zur Information der Öffentlichkeit herausgegeben. Sie darf weder von Parteien noch von deren Kandidaten oder Helfern im Zeitraum von sechs Monaten vor einer Wahl zum Zwecke der Wahlwerbung verwendet werden. Dies gilt für alle Wahlen.

Missbräuchlich ist insbesondere die Verteilung auf Wahlveranstaltungen, an Informationsständen der Parteien sowie das Einlegen, Aufdrucken oder Aufkleben parteipolitischer Informationen oder Werbemittel. Untersagt ist auch die Weitergabe an Dritte zur Verwendung bei der Wahlwerbung. Auch ohne zeitlichen Bezug zu einer bevorstehenden Wahl darf die vorliegende Druckschrift nicht so verwendet werden, dass dies als Parteinarbeit des Herausgebers zugunsten einzelner politischer Gruppen verstanden werden könnte.

Diese Beschränkungen gelten unabhängig vom Vertriebsweg, also unabhängig davon, auf welchem Wege und in welcher Anzahl diese Informationsschrift dem Empfänger zugegangen ist. Erlaubt ist jedoch den Parteien, diese Informationsschrift zur Unterrichtung ihrer Mitglieder zu verwenden.