



**Phytoremediation schwermetallbelasteter Böden
durch einjährige Pflanzen in Einzel- und
Mischkultur**

Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf**

vorgelegt von

Judith Haensler

aus Remscheid

Wuppertal

2003

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. Rainer Lösch

Koreferent: Prof. Dr. A.-W. Alfermann

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juni 2003

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG.....	1
2	ÖKOTOXIKOLOGIE DER SCHWERMETALLE.....	3
2.1	Toxizität von Schwermetallen.....	3
2.2	Schwermetalle in Böden	4
2.3	Notwendigkeit der Bodensanierung	5
2.4	Phytoremediation	6
2.5	Schwermetalle im pflanzlichen Stoffwechsel.....	8
2.5.1	Chelatgestützte Phytoextraktion	10
3	MATERIAL UND METHODEN	13
3.1	Pflanzenmaterial	13
3.2	Keimversuche	16
3.3	Kulturmethode bei Topfversuchen	17
3.3.1	Versuche in Sand-Lewatit-Kultur	17
3.3.1.1	Herstellung des Schwermetall-Lewatits	17
3.3.1.2	Herstellung des Kultursubstrates	19
3.3.1.3	Ansetzen der Topfkulturen	20
3.3.1.4	Behandlung der Versuchskulturen und Ernte	21
3.3.2	Versuche mit Einzel- und Mischkulturpflanzen in belastetem Ackerboden (1998).....	22
3.3.3	Versuche zum Chelateinfluß auf Mischkulturpflanzen in belastetem Ackerboden (1999)	24
3.4	Kulturmethode der Freilandversuche	25
3.4.1	Untersuchungsfläche.....	25
3.4.2	Versuchspflanzen in Mischkultur (1999).....	28
3.4.3	Versuche mit <i>Symphytum officinale</i> (1999).....	30
3.4.4	Mais in Monokultur (2000).....	31
3.5	Laboruntersuchungen	32
3.5.1	Bestimmung der Lagerungsdichte von Freiland-Böden	32
3.5.2	Bestimmung von pH-Werten	33
3.5.3	Mineralstoffanalytik.....	33
3.5.3.1	Pflanzenverfügbare Kationen in Erde oder Sand.....	34
3.5.3.2	Kationen in Pflanzenmaterial und Gesamtschwermetallgehalte von Substrat.....	34

3.5.3.3	Messung von Kationengehalten am Atom-Absorptions-Spektrometer (AAS).....	36
3.5.3.4	Phosphatbestimmung von Pflanzenmaterial	37
3.5.3.5	Bestimmung des Phosphatgehaltes von Bodenproben.....	38
3.5.4	Bestimmung der EDTA-bedingten Schwermetallauswaschung aus dem Bodenprofil.....	40
3.5.5	Bestimmung von EDTA	42
3.6	Statistische Methoden	43
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	44
4.1	Keimversuche	44
4.1.1	Keimungsrate.....	44
4.1.2	Wurzel- und Sproßlängen.....	47
4.1.3	Diskussion	50
4.2	Topfkultur-Versuche mit schwermetallbelastetem Sand-Lewatit- Substrat (1998)	53
4.2.1	Morphologische Beobachtungen.....	53
4.2.2	Überlebensrate.....	53
4.2.3	Biomasse	55
4.2.4	Ionengehalte	57
4.2.4.1	Schwermetalle.....	57
4.2.4.2	Nährstoffionen	60
4.2.5	Schwermetalle im Kultursubstrat	71
4.2.6	Schwermetallaufnahme.....	73
4.2.7	Diskussion	80
4.3	Topfkultur-Versuche mit Pflanzen in Einzel- und Mischkultur in schwermetallbelasteter Erde (1998)	100
4.3.1	Morphologische Beobachtungen und Konkurrenzverhalten.....	100
4.3.2	Biomasse	101
4.3.3	Ionengehalte	103
4.3.3.1	Schwermetalle.....	103
4.3.3.2	Nährstoffionen	105
4.4.3.3	Korrelationen der Ionengehalte.....	107
4.3.4	Schwermetalle im Kultursubstrat	108
4.3.5	Schwermetallaufnahme.....	110
4.3.6	Anteil der Pflanzen an der Schwermetallabnahme des Kultursubstrates.....	113
4.3.7	Diskussion	115

4.4	Topfkultur-Versuche zum Einfluß verschiedener Chelatoren auf Mischkulturpflanzen in schwermetallbelasteter Erde (1999)	128
4.4.1	Morphologische Beobachtungen und Konkurrenzverhalten	128
4.4.2	Biomasse und Wassergehalt	129
4.4.3	Ionengehalte.....	132
4.4.3.1	Schwermetalle.....	132
4.4.3.2	Nährstoffionen	135
4.4.3.2	Korrelationen der Ionengehalte	139
4.4.4	Schwermetalle im Kultursubstrat.....	140
4.4.5	Schwermetallaufnahme	142
4.4.6	Anteil der Pflanzen an der Schwermetallabnahme des Kultursubstrats.....	145
4.4.7	Diskussion.....	146
4.5	Freilandexperiment zum EDTA-Einfluß auf die Schwermetallaufnahme von <i>Symphytum officinale</i> (1999)	163
4.5.1	Morphologische Beobachtungen	163
4.5.2	Biomasse.....	164
4.5.3	Schwermetallgehalte	164
4.5.3.1	Korrelationen der Ionengehalte	166
4.5.4	Schwermetallaufnahme	167
4.5.5	Diskussion.....	169
4.6	Freilandexperiment zum EDTA-Einfluß auf Pflanzen in Mischkultur (1999).....	174
4.6.1	Morphologische Beobachtungen und Konkurrenzverhalten	174
4.6.2	Biomasse und Wassergehalt	175
4.6.3	Ionengehalte.....	178
4.6.3.1	Schwermetalle.....	178
4.6.3.2	Nährstoffionen	182
4.6.3.3	Korrelationen der Ionengehalte	186
4.6.4	Schwermetalle im Kultursubstrat.....	187
4.6.4.1	Absolute Schwermetallgehalte	187
4.6.4.2	Schwermetallgehalt pro m ²	193
4.6.4.3	Relative Veränderung der Schwermetallgehalte.....	195
4.6.4.4	Anteil der pflanzenverfügbaren Fraktion am Gesamtgehalt.....	197
4.6.5	Schwermetallaufnahme	199
4.6.6	Anteil der Pflanzen an der Schwermetallabnahme des Kultursubstrats.....	204
4.7	Freilandexperiment zum EDTA-Einfluß auf Mais in Monokultur (2000)	206

4.7.1	Morphologische Beobachtungen	206
4.7.2	Biomasse und Wassergehalt.....	206
4.7.3	Ionengehalte	207
4.7.3.1	Schwermetalle.....	207
4.7.3.2	Nährstoffionen	210
4.7.3.3	Korrelationen der Ionengehalte.....	214
4.7.4	Schwermetalle im Kultursubstrat	214
4.7.4.1	Absolute Schwermetallgehalte.....	215
4.7.4.2	Schwermetallgehalt pro m ²	219
4.7.4.3	Relative Veränderung der Schwermetallgehalte.....	222
4.7.4.4	Anteil der pflanzenverfügbaren Fraktion am Gesamtgehalt	222
4.7.5	Schwermetallaufnahme.....	224
4.7.6	Anteil der Pflanzen am Schwermetallverlust des Kultursubstrats.....	227
4.7.7	Diskussion der Misch- (1999) und Monokulturergebnisse (2000)	229
4.8	Auswaschung von Schwermetallen und EDTA aus dem Bodenprofil	256
4.8.1	Monatliche Auswaschung	256
4.8.2	Gesamtauswaschung	257
4.8.3	Diskussion	259
5	BEURTEILUNG DES PHYTOEXTRAKTIONSPOTENTIALS	261
5.1	Allgemeine Bewertung.....	261
5.1.1	Anwendungsempfehlung.....	267
5.2	Standortbezogene Bewertung	268
6	ZUSAMMENFASSUNG	269
7	ANHANG	273
7.1	Abkürzungen	273
7.2	Nährstoffionen in den Kulturmedien	274
7.3	Abbildungsverzeichnis.....	275
7.4	Tabellenverzeichnis.....	281
7.4	Tabellenverzeichnis.....	281
8	LITERATURVERZEICHNIS.....	284
	DANKSAGUNG	299

1 EINLEITUNG

Die Belastung unserer Umwelt mit toxischen Schwermetallen hat besonders in den letzten Jahrzehnten durch mannigfaltige vor allem industrielle Eintragsquellen infolge der Lebensgewohnheiten des Menschen stark zugenommen und ist mittlerweile ein flächendeckendes Phänomen. Böden sind über den Umweg Luft oder Wasser der Hauptempfänger der Kontaminationen. Schwermetalle können im Gegensatz zu organischen Verschmutzungen in Böden nicht zu ungefährlicheren Verbindungen abgebaut werden (KÖNIG 1985, SCHACHTSCHABEL et al. 1998). Sie reichern sich an, können Retentionszeiten von einigen 1000 Jahren erreichen und gelten daher als irreversible Immissionen (FRIEDLAND 1990). Pflanzen nehmen die Schwermetalle aus dem Boden auf, und es kommt zu einer Anreicherung in der Nahrungskette (ERNST 1976, WEIGEL 1991). Hieraus resultieren enorme Gefahren für die Gesundheit von Mensch und Tier. Die Reinigung schwermetallbelasteter Böden ist daher im Sinne der Bewahrung von Böden als zukünftiger Lebensgrundlage von immenser Bedeutung.

Bisher wurde häufig eine Immobilisierung der Schwermetalle durch Kalken oder eine Verdünnung der Belastung durch Aufbringen unverseuchten Substrats durchgeführt. Zur Reinigung stehen vorwiegend ökologisch bedenkliche chemische oder thermische Verfahren zur Verfügung, die extrem teuer sind, da sie Kosten von über 1000 \$ bzw. € je Tonne Erdreich verursachen können (CUNNINGHAM & OW 1996). Daher werden zunehmend Methoden diskutiert, die sich der Reinigungsleistung von Pflanzen bedienen. Unter diesen sog. Phytoremediationsverfahren versteht man die Anwendung von Pflanzen, die derartige Schwermetallverschmutzungen des Bodens in ihren oberirdischen Pflanzenteilen akkumulieren und nachfolgend geerntet werden können (SALT et al. 1998). Diese Methode kann zu einer Revolutionierung der Bodensanierung führen, da sie eine kostengünstige und ökologisch akzeptable Methode für die Schwermetalldekontaminierung anbietet (HINCHEE & OLFENBUTTEL 1991, BROWN 1995, CUNNINGHAM et al. 1995).

Neben Kulturgefäßexperimenten unter freilandnahen Bedingungen wurden Phytoremediationsexperimente auf einer schwermetallbelasteten Fläche durchgeführt. Solche Freilandexperimente gibt es bisher kaum. Viele Untersuchungen beschränken sich auf die Abschätzung des Phytoextraktionspotentials verschiedener Taxa aus bereits bekannten Experimenten oder ziehen Topfversuche für eine Abschätzung der Anwendungsmöglichkeiten im Großmaßstab heran (CHEN et al. 2000, ROBINSON et al. 1998, ROBINSON et al. 2000, SALT et al. 1998, SAXENA et al. 1999). Nur in wenigen Untersuchungen sind Freilandexperimente die Grundlage der Erkenntnissen (FELIX 1997,

LINGER et al. 2002). Jedoch sind diese im Hinblick auf die Anwendbarkeit solcher Reinigungsverfahren von zentraler Bedeutung, da Topfexperimente nur Anhaltspunkte liefern können und auf die Bedingungen in natürlichen Böden nur sehr eingeschränkt übertragbar sind.

Es war das Ziel der vorliegenden Untersuchung, kurzlebige Pflanzenarten oder eine Mischung solcher Spezies auszuwählen, die eventuell sogar mehrmals jährlich ausgesät und geerntet und zur routinemäßigen Phytoremediation von Böden eingesetzt werden können. Es sollten dabei nicht, wie bisher, hyperakkumulierende Pflanzen geringer Biomasseproduktion (BROWN 1995, CUNNINGHAM & OW 1996, HUANG et al. 1997, RASKIN 1994, SALT et al. 1998), sondern schnell wachsende annuelle Arten ausgewählt werden, die eine beträchtliche, wenngleich nicht extreme, Schwermetallaufnahme bei möglichst großer Biomasse aufweisen. Durch Ernten der Biomasse sollen die toxischen Ionen innerhalb eines überschaubaren Zeitraum entzogen werden, so daß der Boden nach wenigen Jahren gereinigt sein wird und einer gefahrlosen zukünftigen Nutzung zur Verfügung steht. Dabei wurde auch die Möglichkeit der chelatgestützten Phytoremediation untersucht, welche sich zur Überbrückung der Mobilitätsproblematik von Schwermetallen der Zugabe synthetischer Chelatoren bedient (BLAYLOCK et. al. 1997, HUANG et. al. 1996, HUANG et. al. 1997, SALT, et. al. 1998). Einen Schwerpunkt der Untersuchung stellte dabei die Analyse der chelatinduzierten Verlagerung der Schwermetalle im Bodenprofil dar, die bisher in keiner Studie berücksichtigt wurde.

Nach Ernte der Biomasse wäre eine Verbrennung der kontaminierten Biomasse zur Energiegewinnung möglich. Eine Ausfällung der Schwermetalle aus der Asche mit dem Ziel eines Recyclings wäre außerdem denkbar, da die Wiederverwendung der Metalle die Kosten der Remediation senken könnte.

2 ÖKOTOXIKOLOGIE DER SCHWERMETALLE

2.1 TOXIZITÄT VON SCHWERMETALLEN

Unter dem Begriff „Schwermetalle“ werden Elemente metallischer Eigenschaften mit einer Ordnungszahl über 20 und einer Dichte über 5 g/ cm³ zusammengefaßt. Zu ihnen gehören essentielle Mikronährstoffe wie Eisen, Mangan, Zink, Kupfer, Kobalt und Molybdän. Von den Elementen Arsen, Uran, Blei, Thorium, Chrom, Quecksilber und Silber hingegen sind bisher keine biologischen Funktionen bekannt (BAHADIR et al. 1995, KINZEL 1982, MORTIMER 1987). Cadmium konnte nach neueren Untersuchungen erstmals eine Funktion in der Cadmium-Carbo-Anhydrase der Diatomeen zugeschrieben werden (LANE & MOREL 2000).

Obwohl geringe Mengen bestimmter Schwermetalle für das Funktionieren biologischer Systeme von essentieller Bedeutung sind, ist ein Überschuß stets toxisch (ERNST 1974 b).

Die Giftigkeit nicht essentieller Schwermetalle war lange Zeit vollkommen unbekannt und wurde erstmals 1947 erkannt, als in Japan die sog. „Itai-Itai-Krankheit“ auf die Toxizität von Cadmium zurückgeführt werden konnte (SCHACHTSCHABEL et al. 1998). In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß noch bis in die 70er Jahre hinein vielfach einigen Schwermetallen eine positive Wirkung für das pflanzliche Wachstum zugeschrieben wurde. So vermutete beispielsweise NOSBERS (1968), daß Blei bis zu einer Konzentration von 150 ppm eine ertragsfördernde Wirkung für die Landwirtschaft habe.

Neben Quecksilber haben besonders Blei und Cadmium einen negativen Einfluß auf die menschliche Gesundheit. Alle drei Schwermetalle führen schon nach Aufnahme in niedriger Dosierung zu akuten Vergiftungen u.a. mit Magenkrämpfen, Durchfall und Kopfschmerzen. Cadmium ist ein Akkumulationsgift und kann sogar die Plazenta-Schranke überwinden (CHEN et al. 2000 b, KLEIN et al. 1979) Es ist bei chronischer Exposition carcinogen, führt aber auch zu Skelettschrumpfungen, Funktionsstörungen der Niere, Bluthochdruck, Lungenemphysemen, Hypertonie und Immundepression. Außerdem kann es die Wirkung anderer Schadstoffe im Körper multiplizieren. Blei ist zwar weniger giftig als Cadmium und Quecksilber, wird aber in Blut, Leber und Nieren angereichert und anstelle von Calcium in Knochen und Zähne inkorporiert. Es führt durch eine Hemmung der Hämoglobinsynthese zur Anämie und kann außerdem neurologische Folgeschäden verursachen (SCHACHTSCHABEL et al. 1998).

Zink, das neben Cadmium und Blei Gegenstand der vorliegenden Untersuchung ist, stellt im Gegensatz zu diesen ein sog. Passagegift dar und ist ebenfalls im Überschuß für Mensch und

Tier toxisch. Es wird aber in der Regel vom tierischen Organismus sehr schnell wieder ausgeschieden und ist daher aus lebensmittelhygienischer Sicht unproblematisch (HOCK & ELSTNER 1995). Bedeutsam ist vielmehr, daß es im Überschuß phytotoxisch ist und so zu starken Ertragseinbußen in der Landwirtschaft führt (KEHL 1994, KLEIN et al. 1979, KÖHL et al. 1995, WILD 1995).

2.2 SCHWERMETALLE IN BÖDEN

Die Verschmutzung unserer Umwelt mit Schwermetallen ist prinzipiell kein Phänomen des industriellen Zeitalters. Sie begann bereits zur Zeit der Römer, die z.B. zur Herstellung von Geschirr Blei verwendeten. Viele Menschen starben schon damals an akuten Bleivergiftungen und man kann massive Kontaminationen aus dieser Zeit, z.B. in Stolberg bei Aachen (SCHACHTSCHABEL et al. 1998), noch heute in Sedimenten nachweisen. Ab dem Mittelalter wurde u.a. im Harz Blei abgebaut, wo, wie auch anderorts, noch massive Altlasten aus dieser Zeit vorhanden sind (SCHACHTSCHABEL et al. 1998).

Durch die Lebensgewohnheiten des Menschen wird besonders in den letzten Jahrzehnten die Ökosphäre stark durch den Eintrag von Schwermetallen belastet. Kontaminationen sind mittlerweile kein lokal begrenztes Phänomen mehr, sondern flächendeckend verbreitet. Die anthropogenen Quellen des Eintrags sind mannigfaltig. Zu einer Schwermetallanreicherung in der Umwelt kommt es durch Abfälle und Abwässer, den Kraftfahrzeugverkehr, die Ausbringung von Düngern und Pestiziden, durch die Emissionen von Kohlekraftwerken, Metallhütten, metallverarbeitenden Betrieben und Müllverbrennungsanlagen. Die landwirtschaftliche Verwendung von Klärschlämmen und Phosphatdüngern hatte außerdem in der Vergangenheit einen erheblichen Einfluß auf den Schwermetalleintrag in Böden. Verursacht durch eine deutlich erhöhte Verkehrsdichte wurde in den letzten Dekaden eine dramatische Steigerung der Blei- und Cadmiumkonzentrationen in der Umwelt festgestellt (FOROUGHİ et al. 1978, GREGER & LINDBERG 1986, KÖNIG 1985, KÖPPE 1977, SCHACHTSCHABEL et al. 1998).

Die vom Menschen aufgenommenen Schwermetalle stammen zu 90 bis 98 % aus der Nahrung (VETTER 1982), also mittelbar oder unmittelbar aus landwirtschaftlich genutzten Böden. Daher hat der Gesetzgeber, um die von belasteten Böden und Nahrungsmitteln ausgehenden Gefahren zu minimieren, **Grenzwerte** festgelegt. Die geltenden gesetzlichen Vorschriften sehen in pflanzlichen Nahrungsmitteln z.B. einen Höchstgehalt von 0,2 µg Cadmium und 0,5 µg Blei pro g Frischgewicht vor (SCHACHTSCHABEL et al. 1998). Für Böden gelten sogenannte Vorsorgewerte, die in industriell geprägten Regionen häufig

überschritten werden. Hierbei handelt es sich um Gesamtschwermetallgehalte, welche die obere Grenze des bei jeder Art von Nutzung unbedenklichen Bereichs kennzeichnen. Je nach Bodentyp liegen diese zwischen 40 und 100 ppm Blei, 0,4 bis 1,5 ppm Cadmium und 60 bis 200 ppm Zink (SCHILLING 2000). Diese Boden-Grenzwerte sind allerdings äußerst kritisch zu bewerten, da sie die tatsächliche Verfügbarkeit der Schwermetalle und somit ihre biologischen und ökologischen Effekte nur unzureichend einbeziehen. Der Einfluß der physikalischen und chemischen Eigenschaften eines Bodens und damit die Verfügbarkeit für die Pflanzen und die Gefahr für Mensch, Tier und Umwelt werden vernachlässigt (BROWN et al. 1989, HORNBURG & BRÜMMER 1993, DELSCHEN & WERNER 1989).

2.3 NOTWENDIGKEIT DER BODENSANIERUNG

Die meisten vom Menschen produzierten Schadstoffe führen über den Umweg Luft oder Wasser früher oder später zu einer Kontamination der Böden (Abbildung 1). Diese können jedoch von vielen Verschmutzungen praktisch nicht mehr gereinigt werden. Die Schwermetalle nehmen hier eine besondere Stellung ein, da sie nicht wie viele Organika zu ungefährlicheren Verbindungen abgebaut werden können, sich im Böden anreichern und aus diesen in der Regel nicht mehr entfernt werden können (KÖNIG 1985, SCHACHTSCHABEL et al. 1998, ZODROW 1999). Dort verbleiben sie meist sehr lange. Blei kann z.B. in Böden Retentionszeiten bis zu 5000 Jahren, Cadmium noch mehrere 100 Jahre erreichen (FRIEDLAND 1990, WEIGEL 1991). Schwermetallbelastungen in Böden werden als irreversibel betrachtet, da sie nach dem bisherigen Stand des Wissens durch technische oder biologische Maßnahmen nicht in einem überschaubaren Zeitraum von bis zu 100 Jahren behebbar und aus der Sicht des Umwelt- und Bodenschutzes mit Bodenverlusten z.B. durch straßenbauliche Versiegelung gleichzusetzen sind (SCHROEDER 1992).

Pflanzen nehmen die Schwermetalle aus dem Substrat auf. Es kommt infolge dessen zu einer Akkumulation in der Nahrungskette (ERNST 1976, WEIGEL 1991). Da hieraus dramatische Gefahren für Mensch, Tier und Umwelt erwachsen, kommt der Sanierung schwermetallbelasteter Böden eine eminente Wichtigkeit zu.

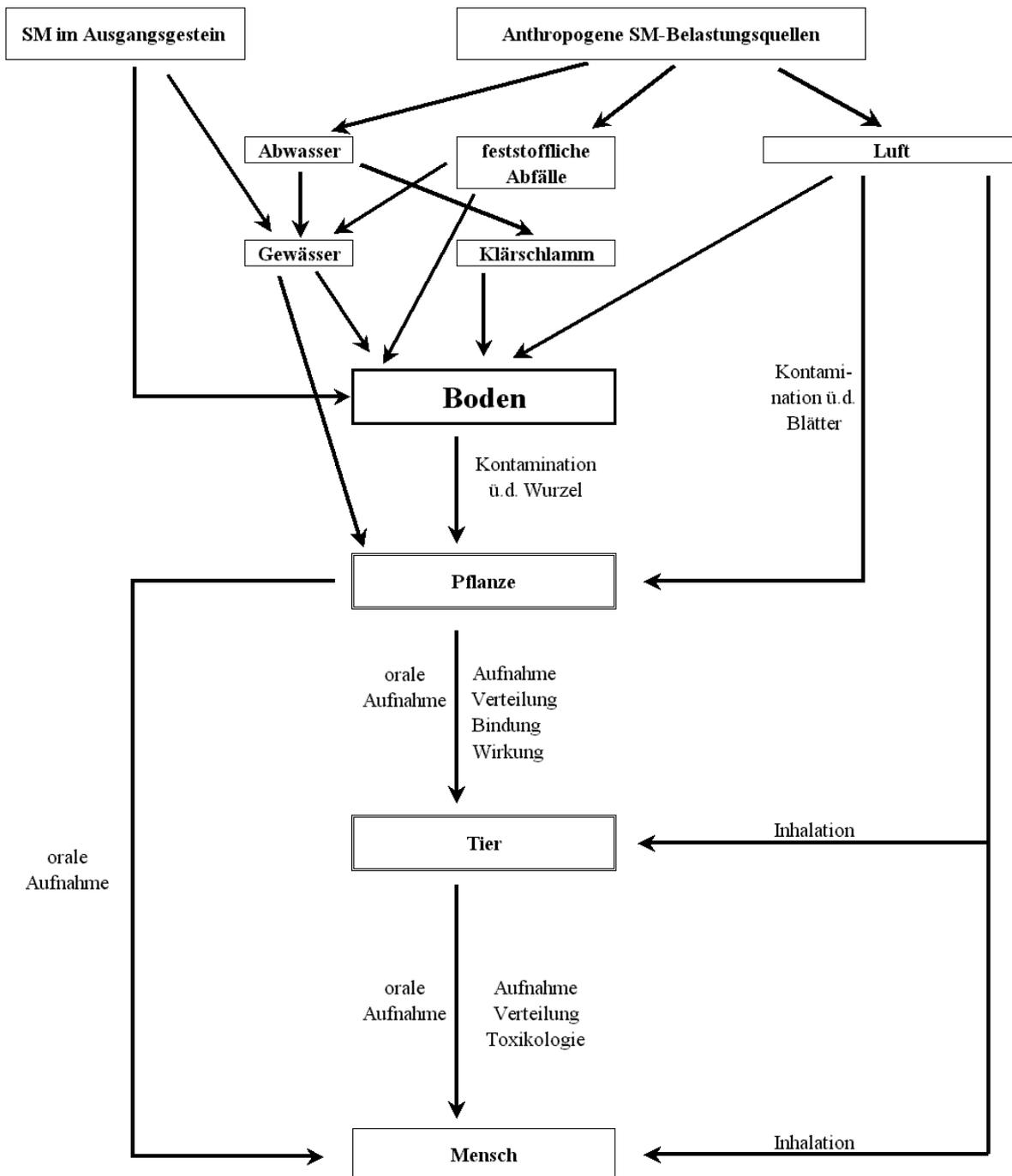


Abbildung 1: Belastungspfade und Wirkungswege von Schwermetallen in der Umwelt. SM = Schwermetalle (nach KÖNIG 1985 und WEIGEL 1991, verändert).

2.4 PHYTOREMEDIATION

Bisher wurde die von schwermetallbelasteten Böden ausgehende Problematik eher umgangen, als gelöst. Mittels pH-Wert-Erhöhung durch Kalken oder Phosphat-Düngung wurde z.B. die Mobilität der Schwermetalle gesenkt. Durch das Aufbringen unverseuchten Substrats und Tiefpflügen kann eine Verdünnung der Schwermetalle im Substrat erreicht werden. Die absolute Schwermetallmenge wird dabei jedoch nicht verringert (KÖHL et al. 1995).

Für die Reinigung schwermetallbelasteter Böden standen bisher fast ausschließlich extrem teure und aufwendige Maßnahmen zur Bodenentfernung und Behandlung mit chemischen Methoden zur Verfügung (CUNNINGHAM & OW 1996). Bei leichter bis mittelschwerer Verschmutzung sind solche Behandlungen in der Regel viel zu teuer. Daher werden in zunehmendem Maße als biotechnologische Alternative zu konventionellen Methoden der Dekontamination verschmutzter Böden Verfahren diskutiert, die die Leistungsfähigkeit von Organismen nutzen. Man faßt diese unter dem Begriff **Bioremediation** zusammen. Die Anwendung von Pflanzen zur Entfernung von Umweltverschmutzungen wird als **Phytoremediation** bezeichnet (SALT et al. 1998). Es gibt dabei einige grundsätzlich verschiedene Ansätze zur Realisierung solcher Vorhaben. Unter **Phytodegradation** versteht man den Abbau hochmolekularer, meist organischer Verbindungen im Boden zu ungefährlicheren Substanzen. Der Begriff **Phytostabilisierung** beschreibt den Einsatz von Pflanzen zur Verminderung der Bioverfügbarkeit von Verschmutzungen im Erdreich. Unter dem Begriff **Phytovolatilisation** wird die theoretische Möglichkeit der pflanzlichen Entfernung von Bodenverschmutzungen mit nachfolgender Abgabe derselben in die Atmosphäre verstanden. Die **Rhizofiltration** macht sich die Schadstoffaufnahme von pflanzlichen Wurzeln zur Reinigung von Abwässern zunutze. Für die Reinigung von schwermetallverschmutzten Böden wird die sog. **Phytoextraktion** als geeignet betrachtet. Man versteht darunter die Anwendung von Pflanzen, die bestimmte Verschmutzungen in den oberirdischen Pflanzenteilen akkumulieren und nachfolgend geerntet werden können (SALT et al. 1998). Die Phytoextraktion könnte zu einer Revolutionierung der Bodensanierung führen, da sie für die Entfernung von Schwermetallen eine kostengünstige, befriedigende Lösung anbietet, vorausgesetzt, daß passende Pflanzenarten auf sinnvolle Weise genutzt werden (HINCHEE & OLFENBUTTEL 1991, BROWN 1995, CUNNINGHAM et al. 1995). CUNNINGHAM et al. (1997) schätzten die Kosten einer pflanzengestützten Bodensanierung auf lediglich 0,5 \$ pro m³ Erde während die Kosten konventioneller Methoden 1000 \$ pro m³ Erdreich übersteigen können (CUNNINGHAM & OW 1996).

Nach der Ernte ist bei der Phytoextraktion eine Veraschung der kontaminierten Biomasse nötig, die zur Gewinnung von Energie genutzt werden kann. Die Asche könnte dann konzentriert und deponiert werden. Eine Ausfällung der Schwermetalle mit dem Ziel eines Recyclings ist als denkbare Alternative in Betracht zu ziehen, da die Wiederverwendung der Schwermetalle aufgrund des teilweise hohen Materialwertes die Kosten der Remediation beachtlich senken würde (SALT et al. 1998).

2.5 SCHWERMETALLE IM PFLANZLICHEN STOFFWECHSEL

Schwermetalle in höherer Konzentration können im pflanzlichen Stoffwechsel zu schweren Störungen führen. Elemente ohne nachgewiesene biologische Funktion wirken dabei in wesentlich geringeren Konzentrationen toxisch als essentielle Ionen. Viele Schwermetalle reagieren bevorzugt mit Sulfhydrylgruppen an Proteinen, bewirken an ihnen Konformationsänderungen und verursachen so eine Veränderung ihrer Stabilität und Funktion. Die Reaktivität von Schwermetallen mit Mitochondrien steht dabei in direktem Zusammenhang mit ihrer Toxizität (BRIERLEY 1977). Schäden treten auch durch die Deplatzierung essentieller Elemente mit nachfolgender Blockade enzymatischer Reaktionen ein, die an Substanzaufbau und -erhaltung der Pflanze beteiligt sind. Außerdem kommt es durch einen Überschuß von Schwermetallen zur Bildung freier Radikale und oxidativem Streß. Des weiteren ist eine vielschichtige Beeinträchtigung der Photosynthese bekannt (BERGMANN & NEUBERT 1976, HALL 2002, PRASAD & STRZAŁKA 1999).

Schwermetalle konkurrieren mit essentiellen Elementen um die Aufnahme in die Pflanze. Dadurch treten Sekundärschäden durch einen Nährstoffmangel auf, der durch die Behinderung der Aufnahme von Phosphat, Calcium, Magnesium und Eisen hervorgerufen wird. Auch die Translokation von Calcium und Magnesium von der Wurzel in den Sproß kann durch Schwermetalle behindert sein (BERGMANN & NEUBERT 1976). Des weiteren werden Störungen des Wasserhaushalts vermutet (ENGENHART 1984, FOROUGHİ et al. 1978). Sichtbare Folgeerscheinungen von Schwermetallstreß sind meist Chlorosen, Rotfärbungen der Sprosse, Nekrosen und vor allem Wachstumstörungen (BAKER 1987, DAS et al. 1997, ERNST 1974 a, ERNST 1976, GUPTA & GUPTA 1998, HOCK & ELSTNER 1995, WEIGEL 1991). Bei besonders großen Schwermetallkonzentrationen im Substrat kann es auch zum Absterben der Pflanzen kommen (KINZEL 1982).

Neben anthropogenen Schwermetallverschmutzungen der Umwelt gibt es auf der Erde unter allen Klimaten natürlich schwermetallreiche Standorte von Pflanzen. Diese geogenen Vorkommen haben sich über Erzadern, die an der Oberfläche ausbeißten oder durch austretendes Quellwasser über diesen entwickelt (ERNST 1974 a, KINZEL 1982, SCHACHTSCHABEL et al. 1998). Es verwundert daher nicht, daß bei vielen Pflanzen eine ubiquitär verbreitete Basis-Toleranz gegen die Wirkung von Schwermetallen festgestellt wurde (CLEMENS 2001). Viele Pflanzen haben jedoch eine ausgeprägte **Sensitivität** und überleben in schwermetallreichem Substrat nur geschädigt oder gar nicht. Nur Pflanzen mit einer überdurchschnittlich guten **Schwermetallresistenz** können in belasteten Substraten überleben und sich fortpflanzen (BAKER 1987). Hierzu bedienen sie sich zweier unterschiedlicher Strategien. Nach LEVITT (1972) können Pflanzen durch **Vermeidung** der

Aufnahme („avoidance“) dem durch Schwermetalle induzierten Streß entgehen. Eine andere Resistenzstrategie ist die **Toleranz**. Hierbei nehmen die Pflanzen Schwermetalle auf und müssen sich infolgedessen in ihrem Metabolismus auf unterschiedliche Weise mit ihnen auseinandersetzen („tolerance“). Der Besitz und die Toleranz von toxischen Schwermetallkonzentrationen in ihren Geweben kann ihnen indes eine wirkungsvolle Abwehrstrategie gegen Herbivoren vermitteln (BOYD & MARTENS 1998). Die sogenannten „**Schwermetallpflanzen**“ oder „**Metallophyten**“ sind taxonomisch sehr weit gestreut. Bisher sind 45 kormophytische Pflanzenfamilien mit 397 Vertretern bekannt, die als Schwermetallakkumulatoren reagieren. Dazu gehören Pteridophyta und Angiospermen, aber keine Gymnospermen (KINZEL 1982, ERNST 1974 b, SALT 1998).

Die schwermetalltoleranten Arten bedienen sich einer Vielzahl unterschiedlicher physiologischer Mechanismen, um dem **Schwermetallstreß** zu begegnen. Im Vordergrund steht das generelle Prinzip der **kompartmentierenden Resistenzstrategie**. Dabei wird der Streßfaktor Schwermetall so über die Zelle oder den Organismus verteilt, daß er als weitgehend metabolisch inaktiv betrachtet werden kann. Eine organspezifische Kompartimentierung kann z.B. durch die Kontrollfunktion der Endodermis über eine Retention der toxischen Ionen in der Wurzel erfolgen (ERNST 1983). Hier wird am Caspary-Streifen durch Lignin und wachsartige Substanzen der Transport von Ionen blockiert. Durchlaßzellen ermöglichen durch spezielle Carrier unter Energieverbrauch den Weitertransport (AMBERGER 1996). Auf Zellniveau verhindern die Pflanzen vor allem den Aufbau hoher Konzentrationen freier Schwermetalle im Cytosol. Es werden dazu schwermetallchelatierende Peptide, sogenannter Phytochelatine (PC), synthetisiert, durch die eine Komplexierung von Schwermetallen stattfindet. Meist kommt es danach zu einer Deponierung in der Vakuole. Die Synthese der Chelatbildner wird durch eine Vielzahl von Schwermetallionen induziert. Gluthathion ist das Substrat der PC-Synthase, welche durch eine Transpeptidierung ein Polypeptid der Summenformel $(\gamma\text{-Gly-Cys})_n\text{-Gly}[(\text{PC})_n]$ erzeugt (COBBETT 2000, HALL 2002, SALT et al. 1998).

Für Bodensanierungsmaßnahmen sind stärker schwermetallakkumulierende Pflanzen von besonderem Interesse. Bisher wurden in diesem Zusammenhang **Hyperakkumulatoren**, wie z.B. das Wald-Hellerkraut (*Thlaspi caerulescens*) oder die Frühlings-Miere (*Minuartia verna*) untersucht (BAKER 1998, BROWN 1995). Diese können schadsymptomfrei bis zum 1000fachen der Schwermetallkonzentration nicht hyperakkumulierender Pflanzen aufnehmen (BLAYLOCK et al. 1997, BOYD & MARTENS 1998, BRIAT & LEBRUN 1999). Zwar haben die Hyperakkumulatoren auf schwermetallreichem Substrat einen Standortvorteil gegenüber nicht toleranten Pflanzen, sind jedoch auf normalversorgten Böden der Konkurrenz

mit diesen nicht gewachsen (ERNST 1976 b). Die enorme Toleranz erfordert den Aufbau eines schwermetallangepaßten Stoffwechselgleichgewichts, dessen immense energetische Kosten durch eine gesteigerte Dissimilation gedeckt werden. Die Folge ist eine starke Reduktion von Wachstum und Biomasse (BAKER 1987, CHEN et al. 2000 a). Da der Erfolg von Phytoremediationsansätzen jedoch auch maßgeblich von der Biomasseproduktion der Pflanzen abhängig ist (BLAYLOCK et al. 1997), sollten Remediationsstrategien mit Pflanzen, die bei einer geringeren Akkumulation ein stärkeres Wachstum zeigen, nicht außer Acht gelassen werden. Durch eine sinnvolle Chelatbehandlung kurz vor der Ernte (SALT et al. 1998), bei möglichst zweimaliger Aussaat pro Jahr, sind möglicherweise viel bessere Erfolge, als beim Einsatz von Hyperakkumulatoren zu erzielen.

2.5.1 Chelatgestützte Phytoextraktion

Die einfachste Möglichkeit der Schwermetallreinigung durch Pflanzen ist die Aussaat geeigneter Spezies, die dem Boden während ihres Wachstums mit möglichst großer Akkumulationsleistung und Biomasse fortwährend das betreffende Schwermetall entziehen und nachfolgend geerntet werden. Diese Remediationsvariante wird als **kontinuierliche Phytoextraktion** bezeichnet (Abbildung 2). Dabei stellt die limitierte biologische Verfügbarkeit von Schwermetallen eine ernsthafte Schwierigkeit dar. Eine gesteigerte Mobilität in der Bodenlösung und ein verbesserter Transport in den Sproß würde die Phytoextraktionsleistung bedeutend steigern. Das kann durch Zugabe von **Chelatoren** erreicht werden.

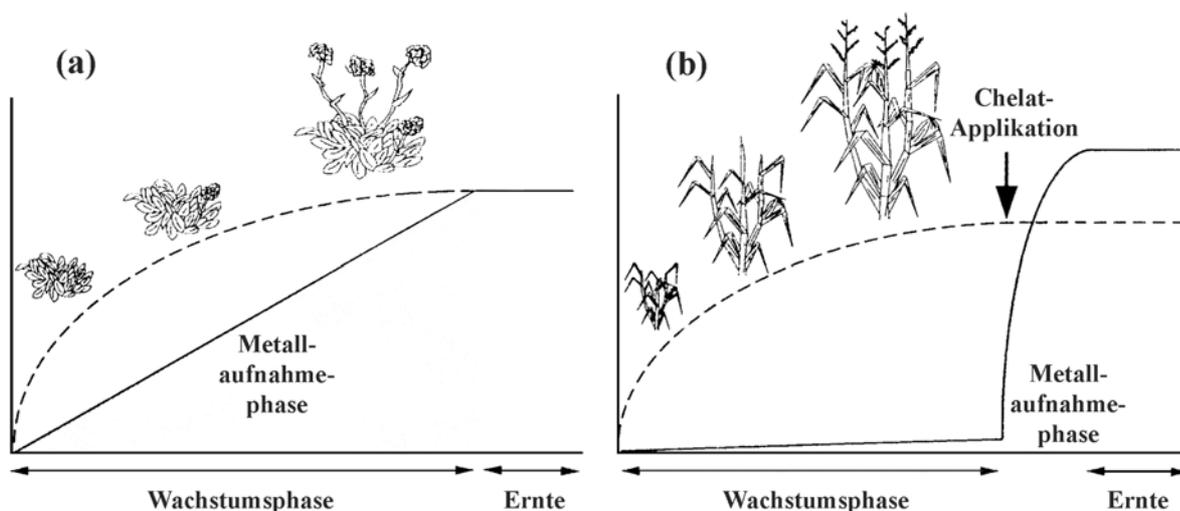


Abbildung 2: Kontinuierliches (a) und chelatgestütztes (b) Phytoextraktionsverfahren. Die durchgezogene Linie zeigt die Metallkonzentration im Sproß, die gestrichelte Linie repräsentiert die Sproßbiomasse (nach SALT et al. 1998, verändert).

Solche Reinigungsverfahren werden daher als **chelatgestützte Phytoextraktion** bezeichnet (Abbildung 2) (CUNNINGHAM & OW 1996, BLAYLOCK et al. 1997, HUANG et al. 1997, HUANG & CUNNINGHAM 1996, SALT et al. 1998).

Unter Chelatoren oder Chelatbildnern versteht man Moleküle oder Ionen, die mehr als ein freies Elektronenpaar besitzen mit dem sie mehrere Bindungen zu einem Zentralatom gleichzeitig eingehen können. Auf diese Weise entstehen sogenannte multidentate Komplexe oder Chelate, die sich durch eine besondere Stabilität auszeichnen. Typische natürlich vorkommende Chelatoren sind z.B. Hämoglobin und Chlorophyll, die als Zentralatom Eisen und Magnesium enthalten (CHRISTEN 1972). **Synthetische Chelatoren** werden heute in großem Umfang zu verschiedensten Zwecken industriell genutzt. Zu ihnen werden z.B. EDTA (Ethyldiamintetraessigsäure, Abbildung 3) und DTPA (Diethylentriamin-pentaessigsäure) gezählt, die in vielen Industrieprozessen zur Ausfällung von Metallen Anwendung finden. Unter anderem werden sie in der Gummi-, Leder- und Textilindustrie, aber auch in der Kosmetik- und Nahrungsmittelherstellung benötigt (SILANPÄÄ 1997).

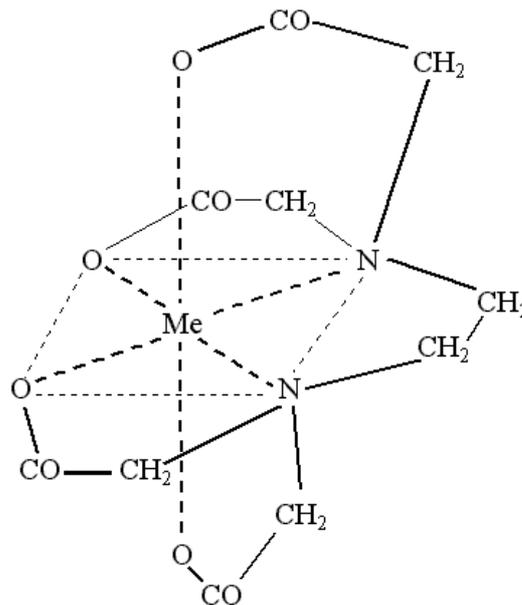


Abbildung 3: Struktur eines Metallchelats der Ethyldiamintetraessigsäure (EDTA).
Me = Metall (nach AMBERGER 1996).

Schwermetalle haben in Böden eine limitierte Löslichkeit, da sie überwiegend durch organisches Material komplexiert vorliegen. Außerdem werden sie normalerweise in den Wurzeln durch Ausfällung und Sorption zurückgehalten. Blei wird z.B. durch Bindung an Ionenaustauscher in der Zellwand als Bleicarbonat retiniert. Chelatoren wie EDTA bilden mit den Schwermetallen Komplexe, die dann eine wesentlich höhere Konzentration in der

Bodenlösung haben als das Schwermetall alleine. Somit wird die Aufnahme in die Wurzel und die Translokation in den Sproß wesentlich gesteigert. Die Schwermetalle werden dabei vermutlich als Komplex im Xylemsaft transportiert (BLAYLOCK et al. 1997).

Die Erhöhung von Schwermetallgehalten in Pflanzen durch Chelatoren wurde bereits in vielen Laborexperimenten, vor allem mit Pflanzen in Nährlösungen, aber bisher kaum in Freilandexperimenten dokumentiert (BLAYLOCK et al. 1997, CUNNINGHAM & OW 1996, HUANG et al. 1997).

Die Wahl eines geeigneten Chelators, welcher eine möglichst hohe Bindungsaffinität zum jeweiligen Schwermetall bei gleichzeitig möglichst geringen Kosten haben sollte, spielt für den Erfolg der chelatgestützten Phytoextraktion eine wichtige Rolle. In Versuchen stellte sich z.B. EDTA als besonders geeignet für die Mobilisierung von Blei, EGTA (Ethylenbis(oxyethylennitrilo)tetraessigsäure) als tauglich für die von Cadmium heraus (BLAYLOCK 1997). Der Preis von EGTA übersteigt jedoch den von EDTA um das zehn- bis 15-fache. Hier müssen bei der Planung eines Vorhabens neben gründlichen Untersuchungen der belasteten Fläche einschlägige Kosten-Nutzen-Rechnungen erfolgen. Die angewendete Chelatkonzentration muß hierbei kritisch überdacht werden, da Überdosierungen eine Auswaschung des Chelators und des Komplexes ins Grundwasser zur Folge haben könnte (HUANG & CUNNINGHAM 1996).

Erkenntnisse über die chelatinduzierte Verlagerungen der Schwermetalle und ihre veränderte Mobilität in verschiedenen Bodenhorizonten, die für eine Bewertung der Anwendbarkeit solcher Phytoextraktionsverfahren von großer Bedeutung sind, liegen bisher nicht vor und wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausführlich untersucht.

3 MATERIAL UND METHODEN

3.1 PFLANZENMATERIAL

In bisherigen Studien wurden hauptsächlich hyperakkumulierende Pflanzen geringer Biomasseproduktion zu Phytoextraktionszwecken eingesetzt. Der vorliegenden Untersuchung lag ein anderes Konzept zugrunde. Es sollten schnell wachsende annuelle Spezies untersucht werden, die zwar über eine beträchtliche Schwermetallaufnahmerate verfügen, jedoch nicht zu den Schwermetallhyperakkumulatoren zählen. Mit ihnen soll bei möglichst großer Biomasseproduktion und, nach Möglichkeit zwei- oder dreimaliger jährlicher Ernte eine effektive Dekontamination des Bodens erreicht werden. Der Gegenstand der Untersuchung waren dabei die Schwermetalle Blei, Cadmium und Zink.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zum einen Pflanzen untersucht, die bereits in anderen Untersuchungen die Fähigkeit zur Akkumulation von Schwermetallen bewiesen hatten (BUDDENDIEK 1994, KEHL 1994). Ein anderer Teil der Pflanzen gehörte zu Familien, aus denen bereits Pflanzen mit schwermetallakkumulierenden Eigenschaften bekannt waren und deren verbreitetes natürliches Vorkommen auf Äckern und Ruderalfluren, welche zu den häufig schwermetallbelasteten Standorten gehören, einem Einsatz zur Dekontamination entgegenkommen würde.



Abbildung 4: *Antirrhinum majus* L., Großes Löwenmaul (links) und *Centaurea cyanus* L., Kornblume (rechts).

Antirrhinum majus L., *Centaurea cyanus* L., *Chenopodium album* L. und *Papaver rhoeas* L. fielen in bisherigen Untersuchungen durch ihre Fähigkeit zur Zinkanreicherung auf (BUDDENDIEK 1994, KEHL 1994).

Antirrhinum majus L. (Großes Löwenmaul, Abbildung 4) gehört zur Familie der Scrophulariaceae (Rachenblütler), ist im westlichen Mittelmeerraum beheimatet und in unseren Breiten hauptsächlich als Gartenpflanze verbreitet. Zuweilen tritt es aber auch verwildert auf. *Centaurea cyanus*, (Kornblume, Abbildung 4) ist in Südosteuropa beheimatet, gehört zur Familie der Asteraceae (Korbblütler) und kommt vorwiegend in Kornfeldern und auf Schuttfluren vor (SCHMEIL & FITSCHEN 1988).

Chenopodium album L. (Weißer Gänsefuß, Abbildung 5) wird zur Familie der Chenopodiaceae (Gänsefußgewächse) gezählt und tritt formenreich auf Äckern, Schuttplätzen und in Gärten auf. *Papaver rhoeas* L. (Klatsch-Mohn, Abbildung 5) kommt auf Äckern vor und gehört zur Familie der Papaveraceae (Mohngewächse) (SCHMEIL & FITSCHEN 1988).



Abbildung 5: *Chenopodium album* L., Weißer Gänsefuß (links). *Papaver rhoeas* L., Klatsch-Mohn (rechts, Quelle: HAEUPLER & MUER 2000).

Die meisten bisher bekannten Hyperakkumulatoren der temperaten Regionen gehören zu den Brassicaceae (Kreuzblütlern) (RASKIN et al. 1994). Besonders zur Gattung *Thlaspi* (Hellerkraut) gehören mehrere Taxa, wie z.B. *T. rotundifolium*, *T. caerulescens* und *T. alpestre*, bei denen hyperakkumulierende Eigenschaften festgestellt wurden (BROWN 1995, CUNNINGHAM & OW 1996, ERNST 1976 a, PENCE et al. 2000). Aufgrund der Vielzahl nahe verwandter schwermetallresistenter Arten, sind ähnliche Eigenschaften bei *Thlaspi*

arvense L. (Acker-Hellerkraut, Abbildung 6), welches vorwiegend auf Äckern und Ruderalfluren anzutreffen ist, nicht auszuschließen (SCHMEIL & FITSCHEN 1988).



Abbildung 6: *Thlaspi arvense* L., Acker-Hellerkraut (links) und *Viola arvensis* MURR., Acker-Stiefmütterchen (rechts) (Quelle: HAEUPLER & MUER 2000).



Abbildung 7: *Zea mays* L., Mais.

Die zinkakkumulierenden Eigenschaften von *Viola calaminaria* (Dc.) Lej. (Galmei-Veilchen) wurden bereits im Jahr 1885 entdeckt (SALT et al. 1998). *Viola arvensis* Murr. (Acker-Stiefmütterchen, Violaceae/ Veilchengewächse), welches bevorzugt auf Äckern und an

Wegrändern vorkommt, sollte daher im Hinblick auf seine Schwermetallanreicherung untersucht werden.

Auch bei *Zea mays* L. (Mais, [Abbildung 7](#)) konnten bisher in einigen Studien Anhaltspunkte für eine leistungsfähige Blei- und Cadmiumaufnahme gewonnen werden (HORAK 1979, HUANG & CUNNINGHAM 1996, WILKE & METZ 1992). Der Mais gehört zur Familie der Süßgräser (Poaceae), ist in Zentralamerika beheimatet und weltweit in zahlreichen Zuchtsorten kultiviert. Neben Weizen ist der Mais weltweit das wichtigste Getreide. In unseren Breiten wird er jedoch hauptsächlich zur Silageproduktion angebaut (HAEUPLER & MUER 2000).

Im Zusammenhang mit Phytoextraktionsverfahren sollte schließlich der landschaftsästhetische Aspekt nicht außer Acht gelassen werden. Da die meisten konventionellen Bodensanierungsverfahren nicht ohne eine zumindest zeitweise Entfernung von Erdreich (zur Deponierung oder ex-situ Reinigung) auskommen (SALT et al. 1998, WENZEL et al. 1999), hat eine Bepflanzung bei gleichzeitiger Reinigung durchaus auch optisch entscheidende Vorteile (SAXENA et al. 1999).

3.2 KEIMVERSUCHE

Versuche zur Keimung bei verschiedenen Schwermetallbelastungen können darüber Aufschluß geben, bei welcher Substratkonzentration eine Aussaat der Samen noch erfolgversprechend ist. Um einen sinnvollen Untersuchungsrahmen abzustecken, wurden daher Keimversuche mit *Z. mays* und *C. cyanus* bei verschiedenen Blei- und Cadmiumkonzentrationen durchgeführt, da diese beiden Spezies durch die Größe ihrer Samen bedingt gut quantifizierbar sind.

Material

- Glaspetrischalen mit Deckel, \varnothing innen = 185 mm
- Meßzylinder, V = 25 ml
- Minimum-Maximum-Thermometer
- Rundfilter, Qualität „Schwarzband“, \varnothing = 185 mm, Firma Schleicher und Schuell
- Styroporplatten
- Samen von *Centaurea cyanus*, Kornblume, Firma Wagner GmbH
- Samen von *Z. mays*, „Popkornmais“ (Fam. Poaceae) Fa. Grünes Land GmbH

- $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ -Lösungen, β (Cd) = 0, 3, 9, 18, 27, 36, 45, 54 mg/l, Firma Merck

- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen, β (Pb) = 0, 100, 300, 600, 900, 1200, 1500, 1800 mg/ l, Firma Merck

Durchführung

Die Petrischalen wurden am Boden mit je zwei Lagen Filterpapier ausgelegt und 15 ml der jeweiligen Schwermetall-Lösung auf das Filterpapier gegeben. Für jedes Schwermetall wurden die o.g. sieben Konzentrationen und je eine Kontroll-Petrischale mit A. bidest. angesetzt. Auf dem Filterpapier wurden je 50 Samen von *Z. mays* oder 100 von *C. cyanus* gleichmäßig verteilt. Um größere Temperaturschwankungen zu verhindern wurden die Petrischalen mit Deckel verschlossen auf Styroporplatten in Fensternähe verteilt. Alle Versuche fanden bei etwa 22°C Raumtemperatur statt.

Die aufgelaufenen Samen wurden täglich gezählt und sonstige Beobachtungen protokolliert. Als Kennzeichen des Auflaufens wurde das Auftreten der Keimwurzel gewertet. Wenn die Summe der gekeimten Samen sich nicht mehr erhöhte, wurde der Versuch abgebrochen und von allen Keimlingen die Länge der Keimwurzeln und des Sprosses bestimmt.

3.3 KULTURMETHODEN BEI TOPFVERSUCHEN

3.3.1 Versuche in Sand-Lewatit-Kultur

Diese Topfversuche wurden in einem künstlichen Kultursystem aus Quarzsand und einem Ionenaustauscher durchgeführt. Dieses System ermöglicht streng kontrollierte edaphische Bedingungen, da der Sand weitgehend inert und von den biochemischen Vorgängen im Substrat praktisch ausgeschlossen ist. Die Nährstoffe und die Schwermetalle waren reversibel an einen Ionenaustauscher gebunden und somit vollständig pflanzenverfügbar (KÖHL 1995). Es konnten daher quantitative Aussagen über den Entzug der pflanzenverfügbaren Ionen gemacht werden.

3.3.1.1 Herstellung des Schwermetall-Lewatits

Der Ionenaustauscher wurde zum Austausch der an ihn gebundenen Kationen mit Schwermetallnitratlösung behandelt.

Material

- Erlenmeyerkolben
- Glaspetrischalen, Durchmesser 185 mm

- Heizplatte mit Rührwerk, Firma Ikamag, Typ RTC
- Magnetrührstäbe
- Nutsche
- Parafilm
- Trockenschrank
- Unterdruckflasche
- Wasserstrahlpumpe

- $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ -Lösungen, $c(\text{Cd}) = 0,2, 0,5$ und $1,0 \text{ mol/l}$, Firma Merck
- Lewatit HD 5, 48 h bei 60°C getrocknet, Firma Bayer AG
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen, $c(\text{Pb}) = 0,1, 0,2$ und $0,5 \text{ mol/l}$, Firma Merck

Durchführung

Um eine möglichst effektive Beladung des Ionenaustauschers mit Schwermetallkationen durchführen zu können, wurden verschieden konzentrierte Lösungen und unterschiedlich lange Behandlungszeiträume getestet.

Das unbehandelte Lewatit HD 5 wurde 48 Stunden bei 60°C im Trockenschrank getrocknet und in Portionen von 100 g in Erlenmeyerkolben eingewogen. Mit je 1000 ml der o.g. Konzentrationen wurde die Lösung jeweils für zwei mal eine und zwei Stunden bei einer mittleren Geschwindigkeit gerührt. Nach dem ersten Rührvorgang wurde die Lösung nach kurzem Absitzen des Ionenaustauschers dekantiert und der Vorgang mit frischer Lösung wiederholt.

SM-Salz	Zeit [h]	c(SM-Salz) [mol/l]	pflanzenverfügbare SM-Konzentration [ppm]	SD
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0	0,0	0	0
	2 x 1	0,2	30219	3885
	2 x 1	0,5	25557	4321
	2 x 1	1,0	18812	8969
	1 + 2	0,2	21471	8875
	2 x 2	0,5	18386	7004
	2 x 2	1,0	25931	10706
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$	0	0,0	0	0
	2 x 1	0,2	16842	1397
	2 x 1	0,5	16643	2477
	2 x 2	0,2	14846	2749
	2 x 2	0,5	14502	4053

Tabelle 1: Pflanzenverfügbare Schwermetallgehalte cadmium- und bleibehandelter Lewatitportionen (n=5). Es sind Mittelwert und Standardabweichung (SD) dargestellt. SM = Schwermetall.

Die Schwermetall-Lösung wurde nach der Schwermetallbehandlung mittels Nutsche und Wasserstrahlpumpe abgesaugt und das Schwermetall-Lewatit in Glaspetrischalen für 48 Stunden bei 60°C in den Trockenschrank gestellt (KÖHL 1995). Die Kationenbelegungen wurden in einem Ammoniumacetat-Auszug mittels Atomabsorptions-Analyse ermittelt.

Tabelle 1 zeigt die Blei- und Cadmium-Gehalte der verschieden lange mit unterschiedlich konzentrierten Schwermetall-Lösungen behandelten Lewatitportionen. Die behandelten Fraktionen wiesen im Mittel zwischen 18386 und 30219 ppm Blei und zwischen 14502 und 16842 ppm Cd bezogen auf das Trockengewicht auf. Es konnten keine signifikanten Unterschiede der mittleren Blei- und Cadmiumkonzentrationen festgestellt werden.

Die mittleren pflanzenverfügbaren Blei- und Cadmiumgehalte waren bei zweimal einstündiger Behandlung mit 0,2 molarer $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - bzw. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung mit 30219 mg Blei und 16842 mg Cadmium pro kg Lewatit am höchsten. Mit diesen Herstellungsvarianten wurden größere Mengen Cadmium- und Bleilewatit für die Verwendung in Sand-Kultur-Versuchen hergestellt und mit einem Stichprobenumfang von $n = 10$ erneut untersucht. Hierbei ergaben sich mittlere pflanzenverfügbare Gehalte von 17741 mg Cadmium und 27698 mg Blei pro kg Lewatit. Diese Analyse-Ergebnisse wurden als Grundlage für die Berechnung der im Versuch einzusetzenden Schwermetall-Lewatit-Mengen verwendet.

3.3.1.2 Herstellung des Kultursubstrates

Quarzsand, Lewatit (als Nährstofflieferant) und Schwermetall-Lewatit wurden gründlich gemischt in Blumentöpfe eingefüllt.

Material

- Baumwollstoff
- Plastik-Blumentöpfe, schwarz, mit Abzugsloch, Öffnungsdurchmesser = 205 mm
- PE-Flaschen, 50 ml
- Waage

- Lewatit HD5, Firma Bayer AG
- Quarzsand, pH 4,7
- Schwermetall-Lewatit (Blei und Cadmium)

Durchführung

Behandlungs-Gruppe	ppm Pb	ppm Cd
1	0	0
2	500	20
3	1000	40
4	500	0
5	1000	0
6	0	20
7	0	40

Tabelle 2: Behandlungsgruppen der Sand-Lewatit-Versuche.

Die zur Schwermetallbeladung von 5 kg Substratgemisch benötigten Cadmium- und Bleilewatitmengen wurden berechnet und eingewogen. Pro Topf wurden 40 g Lewatit als Dünger benötigt (KÖHL 1995). Quarzsand und Lewatit wurden portionsweise miteinander gemischt und homogen in die Kulturtöpfe eingefüllt. Über die Abzugslöcher der Kulturgefäße wurden von innen Stücke aus Baumwollstoff gelegt, damit der feine Sand nach dem Befüllen nicht herausrieseln konnte. Pro Spezies wurden von jeder Behandlungsgruppe vier Töpfe angesetzt. Folgende Behandlungsgruppen wurden hergestellt:

3.3.1.3 Ansetzen der Topfkulturen

Material

- Gartenerde (Anhang)
- Korkbohrer
- Plastik-Blumentöpfe, schwarz, mit Abzugslöcher, Öffnungsdurchmesser = 205 mm
- Rollrandgefäße
- Samen von
 - Antirrhinum majus*, Großes Löwenmaul (Fam. Scrophulariaceae), Firma Wagner GmbH, Saatgutbetrieb
 - Centaurea cyanus*, Kornblume (Fam. Asteraceae), Firma Wagner GmbH, Saatgutbetrieb
 - Chenopodium album*, Weißer Gänsefuß (Fam. Chenopodiaceae), gesammelt auf einer Ackerbrache in Zons

Papaver rhoeas, Klatsch-Mohn (Fam. Papaveraceae), Firma Wagner GmbH, Saatgutbetrieb

Thlaspi arvense, Acker-Hellerkraut (Fam. Brassicaceae), gesammelt auf dem Versuchsgelände hinter den botanischen Instituten der HHU

Viola arvensis, Acker-Stiefmütterchen (Fam. Violaceae), Firma Wagner GmbH, Saatgutbetrieb

Zea mays, „Popkornmais“ (Fam. Poaceae), Firma Grünes Land GmbH

- Trichter

Durchführung

Jungpflanzen von *T. arvense* und *C. album* wurden im Freiland gesammelt. Die übrigen fünf Spezies wurden in Erde angezogen. Für die Versuche wurden die so vorkultivierten Pflanzen dann auf das Quarzsand-Lewatit-Substrat ausgebracht. Die in Tabelle 2 beschriebenen Behandlungsgruppen wurden außer mit den genannten Pflanzenarten auch ohne Pflanzen angesetzt. Hierbei sollte die Auswaschung der Ionen durch das Wässern quantifiziert werden. Nach dem Mischen des Kultursubstrates wurde jeder Topf mit 1 l A. demin. gewässert. 24 Stunden später wurden die Pflanzen eingesetzt. Zuvor wurden aus jedem Topf fünf Einzelproben des Substrats von je etwa 10 g mit einem Korkbohrer entnommen und zur Aufbewahrung in Rollrandgefäße überführt und anschließend staubgeschützt luftgetrocknet. Als Versuchspflanzen wurden gleich große Jungpflanzen zufällig aus den Vorkulturen ausgewählt. Sie wurden vorsichtig aus der Anzuchterde entfernt, um Beschädigungen des Wurzelwerks zu vermeiden, welches gründlich mit A. bidest. gewaschen wurde, um alle Reste von Gartenerde und damit die anhaftende Ionen zu entfernen. Die Pflanzen wurden vorsichtig in das vorher aufgelockerte Substrat eingesetzt.

3.3.1.4 Behandlung der Versuchskulturen und Ernte

Material

- Analysenwaage
- Bechergläser
- Exsikkator
- Schere
- Spritzflasche
- Trockenschrank
- Zellstofftücher

- Blaugel

Durchführung

Die Versuchskulturen standen unter den Regendächern der Versuchsflächen der botanischen Institute der HHU.

Pro Topf wurde je nach Witterung ein bis drei mal pro Woche mit 250 ml A. demin. gewässert. Die Vitalität der Pflanzen und morphologische Schadsymptome wurden alle zwei bis drei Tage bonitiert. Die Ernte fand, je nach Zustand der Pflanzen, nach vier bis acht Wochen statt. Die Pflanzen wurden vorsichtig aus dem Substrat entfernt um einen Verlust von Biomasse zu verhindern. Die Wurzeln wurden gründlich mit A. bidest. gewaschen, um Substrat und anhaftende Ionen zu entfernen und dann mit Hilfe von Zellstofftüchern ganz trocken getupft. Das Frischgewicht wurde, getrennt nach Wurzel und Sproß, sofort ermittelt. Anschließend wurden die Pflanzen 48 Stunden bei 60°C getrocknet und nach Erreichen der Gewichtskonstanz im Exsikkator das Trockengewicht ermittelt.

Nach der Ernte wurde das im Kulturtopf verbliebene Substrat gründlich homogenisiert. Aus jedem Topf wurden fünf Einzelproben von je etwa 10 g entnommen und zur Aufbewahrung in Rollrandgefäße überführt. Die Proben wurden staubgeschützt luftgetrocknet.

3.3.2 Versuche mit Einzel- und Mischkulturpflanzen in belastetem Ackerboden (1998)

Um die Anwendung der Phytoremediationstechnik bei Freilandböden zu untersuchen, wurden 1998 und 1999 Versuche mit schwermetall-kontaminierter Erde gemacht.

Mit Unterstützung des Umweltamtes der Stadt Hagen, welches eine große Zahl schwermetallbelasteter Flächen verwaltet, konnte ein solches Areal zur Entnahme von Versuchserde und für Freilandexperimente gefunden werden.

Material

- Ackerboden, schwermetallbelastet
- Bechergläser
- Plastik-Blumentöpfe, schwarz, mit Abzugsloch, Öffnungsdurchmesser = 205 mm
- Samen: 3.2.1.3

- Sieb, Maschenweite 2 mm
- Spatel

Durchführung

Auf der beschriebenen Ackerfläche in Hagen-Vorhalle wurde im Sommer 1998 Erdmaterial aus dem Oberboden gesammelt. Die Entnahmestelle befand sich ca. 10 m vom westlichen Feldrand entfernt auf der als „F1“ bezeichneten Fläche (SCHRAMMECK 1997, Abbildung 8). Das Erdmaterial wurde in Portionen von je etwa 4 kg in 32 Versuchstöpfe gefüllt. Nach dem folgenden Schema wurden Samen in Einzel- und Mischkultur ausgesät:

Topf-Nr.	eingesäte Pflanzen
1 - 4	keine Pflanzen (Kontrolle)
5 - 8	<i>Antirrhinum majus</i>
9 - 12	<i>Centaurea cyanus</i>
13 - 16	<i>Chenopodium album</i>
17 - 20	<i>Papaver rhoeas</i>
21 - 24	<i>Zea mays</i>
25 - 28	Mischkultur aller sieben Pflanzen
29 - 32	<i>Thlaspi arvense</i> + <i>Viola arvensis</i>

Tabelle 3: Aufteilung der Versuchsgefäße.

T. arvense und *V. arvensis* wurden nicht einzeln untersucht, da das Saatgut bereits bei der Anzucht fast keine Keimfähigkeit zeigte. Vor der Aussaat am 14. August 1998 wurde die in den Töpfen befindliche Erde gelockert. Pro Kulturgefäß wurden etwa 15 Samen von *Z. mays* und etwa jeweils 30 der anderen Taxa ausgesät. Die Versuchstöpfe standen während des Versuchszeitraumes auf dem Versuchsgelände der Botanischen Institute der HHU und wurden, je nach Witterung ein bis dreimal pro Woche mit jeweils 250 ml A. demin. gegossen. Vitalität der Pflanzen und morphologische Schadsymptome wurden alle zwei bis drei Tage bonitiert.

Die Ernte fand am 12. November 1998 statt. Die Pflanzen wurden vorsichtig aus dem Substrat entfernt und Sproß und Wurzel getrennt. Die Wurzeln wurden gründlich mit A. bidest. gewaschen, um anhaftende Ionen zu entfernen, und dann mit Hilfe von Zellstofftüchern ganz trocken getupft. Das Frischgewicht der Wurzeln und Sprosse wurde sofort ermittelt. Das Pflanzenmaterial wurde 48 Stunden bei 60°C getrocknet, bis zum Erreichen der Gewichtskonstanz im Exsikkator aufbewahrt und dann das Trockengewicht ermittelt.

Aus jedem Topf wurden, vor der Aussaat und nach der Ernte der Pflanzen, fünf Bodenproben entnommen und in Bechergläsern staubsicher an der Luft getrocknet. Danach wurde die Feinerde durch ein Sieb der Maschenweite 2 mm vom Bodenskelett getrennt und für die weitere Analytik der Inhaltsstoffe verwendet.

3.3.3 Versuche zum Chelateinfluß auf Mischkulturpflanzen in belastetem Ackerboden (1999)

Das belastete Substrat aus dem Versuch des Vorjahres (3.3.2) wurde erneut verwendet, um Experimente zur Wirkung verschiedener Chelatoren auf die Phytoremediation durchzuführen.

Material

- Ackerboden, schwermetallbelastet
- Bechergläser
- Plastik-Blumentöpfe, schwarz, mit Abzugsloch, Öffnungsdurchmesser = 205 mm
- Samen: siehe 3.2.1.3
- Sieb, Maschenweite 2 mm
- Spatel

- CDTA (Trans-1,2-Diaminocyclohexan-N,N,N',N'-tetraessigsäure, Formel), Firma Sigma
- Citrat (HOC(COOH)(CH₂COOH)₂ x H₂O x C₆H₈O₇ x H₂O), Firma Roth GmbH
- DTPA (Diethylentriaminpentaessigsäure, C₁₄H₂₃O₁₀), Firma Acros
- EDTA (Ethylendiamintetraessigsäure, C₁₀H₁₆N₂O₈), Firma Acros
- EGTA (Ethylenbis(oxyethylennitrilo)tetraessigsäure, C₁₄H₂₄N₂O₁₀), Firma Acros
- KOH, Firma Merck

Durchführung

Topf-Nr.	Behandlung
1 - 4	keine Pflanzen (Kontrolle)
5, 16, 29, 32	EDTA
8, 9, 25, 30	EGTA
10, 17, 18, 26	DTPA
11, 19, 27, 28	CDTA
5, 12, 14, 31	Citrat
6, 7, 13, 20	unbehandelt

Tabelle 4: Behandlung der Mischkulturen.

28 der 32 erdgefüllten Blumentöpfe vom Vorjahr wurden erneut eingesetzt. Vor Versuchsbeginn wurde das Gewicht des in den Töpfen befindlichen Substrats bestimmt. Am 30. April 1999 wurde eine Mischkultur aus *A. majus*, *C. cyanus*, *P. rhoeas*, *Z. mays* und *C. album* ausgesät. Pro Kulturgefäß wurden je etwa 15 *Z. mays*-Samen und je 30 von den

übrigen Pflanzen ausgesät. Je nach Witterung wurden die Kulturgefäße ein- bis dreimal pro Woche gewässert. Am 12. Oktober 1999 wurden die Pflanzen mit verschiedenen Chelatoren der Konzentration $c = 10 \text{ mmol/ kg}$ Substrat behandelt. Sie wurden in je 500 ml wäßriger Lösung verabreicht und die Pflanzen am 3. November 1999 geerntet:

3.4 KULTURMETHODEN DER FREILANDVERSUCHE

3.4.1 Untersuchungsfläche

Die überwiegende Zahl der bisher gewonnenen Erkenntnisse zur Phytoextraktionsleistung verschiedener Pflanzen wurde in Nährlösungsversuchen (u.a. AMBLER et al. 1970, FOROUGHJI et al. 1978, HUANG & CUNNINGHAM 1996, LAURIE et al. 1995) und in Topfexperimenten ermittelt (u.a. BAKER et al. 1991, BUDDENDIEK 1994, CHEN et al. 2000 a, KEHL 1994, KÖHL 1995). Die Ergebnisse beider Kulturansätze widersprechen sich dabei teilweise stark. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß Ergebnisse aus unterschiedlichen experimentellen Ansätzen nicht miteinander vergleichbar sind.

Auch die in Kulturgefäßen gewonnenen Erkenntnisse zum Schwermetallentzug durch Pflanzen sind nur bedingt auf die Anwendung im Feldmaßstab übertragbar, da hier ganz andere Standortbedingungen herrschen können. Viele in Gefäßversuchen ermittelte Ergebnisse lassen die Anwendung von Remediationsansätzen in Feldversuchen vielversprechend erscheinen (BAKER 1991). Trotzdem gibt es bislang nur ganz wenige Untersuchungen zur Anwendung von Phytoextraktionsverfahren im Freiland. Die dringende Notwendigkeit von Versuchen im Feldmaßstab läßt sich durch die Frage nach der Anwendbarkeit solcher Verfahren begründen. Es war daher erfreulich, daß im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Möglichkeit zu derartigen Untersuchungen bestand, um die in Gefäßversuchen gewonnenen Erkenntnisse zu erweitern. Durch das Umweltamt in Hagen (NRW) konnte Kontakt zum Besitzer einer schwermetallbelasteten Fläche hergestellt werden, der freundlicherweise die Entnahme von Boden- und Pflanzenproben sowie Freilandexperimente gestattete. Das 4 ha große Gelände befindet sich in Hagen-Vorhalle etwa 700 m nordöstlich von der Abfahrt Hagen-West der Autobahn 1. Im Süden wird es durch den Bahnknotenpunkt Hagen-Vorhalle/ Rangierbahnhof Hengstey, im Norden und Westen durch einen Deich des Flusses Volme und die Bundesstraße 54 begrenzt (Abbildung 8). Alle Böden der Untersuchungsfläche können als anthropogen überformte Auengley-Auenbraunerden angesprochen werden. Zwischen 1962 und 1979 kam es auf der mit 5a bezeichneten Teilfläche durch die landwirtschaftliche Verwertung schwermetallbelasteter Klärschlämme zu einer mehr oder weniger deutlichen Anreicherung

von Cadmium und anderen umweltrelevanten Schwermetallen. Im Oberboden dieses etwa 1 ha große Areal (5a) wurden im Rahmen einer umwelthygienischen Untersuchung zur Ermittlung des von der Fläche ausgehenden Gefährdungspotentials Gesamtgehalte bis zu 276 ppm Cadmium festgestellt („F1“, [Abbildung 8](#)). Eine nachhaltige Belastung war bis in 50 cm Tiefe vorhanden. Die Teilfläche wurde als erheblich belastet eingestuft (SCHRAMMECK & VIERECK 1997). Vergleichend sei hier der sog. Hintergrundwert genannt. Dieser gibt allgemein verbreitete Gesamtgehalte an und liegt für Oberböden von Ackerflächen zwischen 0,40 und 0,53 ppm Cadmium (Landesumweltamt NRW 1998).

Auf der mit „5b“ bezeichneten etwa 3 ha großen Fläche war es infolge von periodisch wiederkehrenden Hochwasser-Ereignissen vor Eindeichung der Volme zu einer Ablagerung belasteter Flußsedimente gekommen ([Abbildung 8](#)). Hieraus resultierte auf der Teilfläche „F4“ ein Oberbodengesamtgehalt von 84 ppm. Die Teilfläche „F5“ wies Oberbodengesamtgehalte bis 5 ppm auf (SCHRAMMECK & VIERECK 1997).

Auch die Gehalte anderer Schwermetalle (Cu, Zn, Ni, Cr, Hg, Pb) im Oberboden waren auf der gesamten Ackerfläche etwa zehn mal höher als übliche Hintergrunddaten (SCHRAMMECK & VIERECK 1997). Auf den beiden für die Untersuchung abgesteckten Teilflächen waren, außer dem Cadmiumgehalt, die Konzentrationen von Blei und Zink wesentlich erhöht. Diese drei Schwermetalle wurden daher für die Untersuchung ausgewählt. Das Areal soll zukünftig als nicht öffentlich zugängliche Waldersatzfläche mit Esche und Erle aufgeforstet werden (SCHRAMMECK & VIERECK 1997, [Abbildung 8](#)).

Bei der Entnahme von Bodenproben auf der schwermetallbelasteten Ackerfläche in Hagen-Vorhalle stellte sich heraus, daß unterhalb einer Bodentiefe von 50 cm das Substrat durch eine Ton- und Schlackeschicht nach unten begrenzt wurde. Das fand auch in dem über die Fläche verfaßten Gutachten Erwähnung (SCHRAMMECK & VIERECK 1997). Es konnte also angenommen werden, daß sich die auf die Bodenoberfläche aufgebrachte Flüssigkeit, im Wesentlichen in den obersten 50 cm des Erdreichs verteilte. Bei der Berechnung der EDTA-Dosis pro m² wurde außer dieser Bodeneigenschaft die ermittelte durchschnittliche Lagerungsdichte von 1,3 kg/l als Grundlage herangezogen.

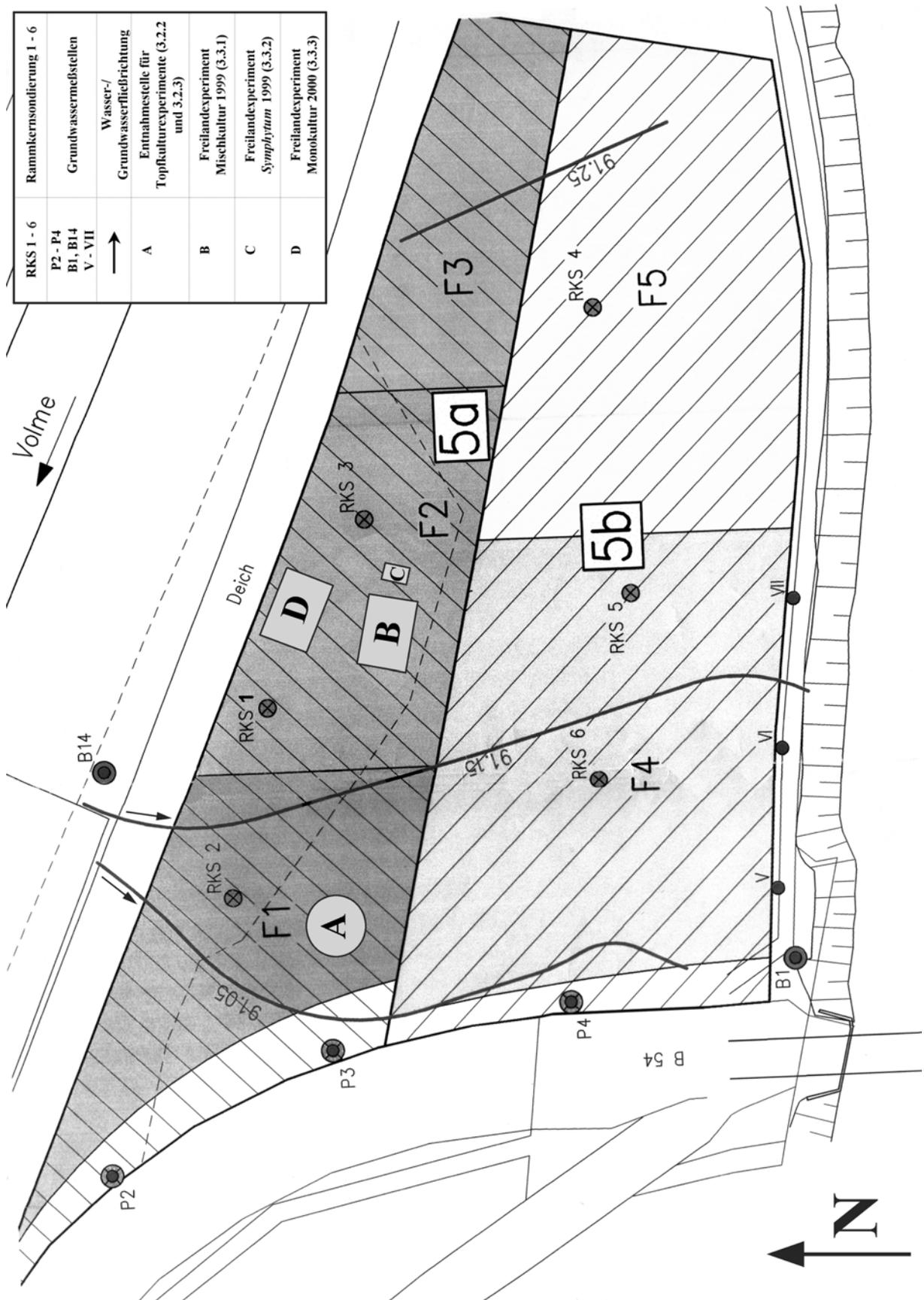


Abbildung 8: Übersicht der schwermetallbelasteten Fläche in Hagen-Vorhalle. Die Isobathenlinien geben die Tiefe des Grundwasserspiegels an. Rammkernsondierungen und Grundwassermeßstellen wurden von SCHRAMMECK & VIERECK (1997) für ein Gutachten über die Fläche benutzt.

3.4.2 Versuchspflanzen in Mischkultur (1999)

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus den Topfversuchen mit schwermetallbelasteter Erde wurde in der Vegetationsperiode 1999 ein Freilandversuch auf dem kontaminierten Acker in Hagen-Vorhalle durchgeführt, um die Anwendbarkeit des Phytoremediationsansatzes im Feldmaßstab zu untersuchen.

Material

- Bambusstäbe
- Bodenbohrer, Innendurchmesser 13 mm
- Erdfräse
- Gartenband
- Gartenwerkzeug (Hacke, Handschuhe, Rechen, Schaufel)
- Holzpflocke
- Maschendrahtzaun
- Maßband
- PE-Flaschen, 50 ml, 5 l und 10 l
- Spatel
- Vogelschutznetze
- Waage

- EDTA (Ethylendiamintetraessigsäure, $C_{10}H_{16}N_2O_8$), Firma Acros
- KOH, Firma Merck

Durchführung

Am 9. Mai 1999 wurde auf der Teilfläche „F2“ eine Fläche von 10 m x 13 m abgesteckt und gerodet, am 10. Mai 1999 umgepflügt und mit Holzpflocken und einem Zaun gesichert, um Tierfraß zu verhindern.

Auf der vorbereiteten Fläche wurden drei Areale der Größe 3 m x 4 m ausgemessen und abgesteckt (Abbildung 9). Jede Einzelfläche wurde quadratemeterweise mit Hilfe von Bambusstäben und Gartenband abgesteckt.

Auf jedem m² wurde mittels eines Bodenbohrers ein Bohrkern der oberen 50 cm des Bodenprofils entnommen und der Profilbereich zwischen 0 und 10 cm sowie zwischen 40 und 50 cm als Probe entnommen, mit einem Spatel in PE-Flaschen überführt und staubsicher an der Luft getrocknet.

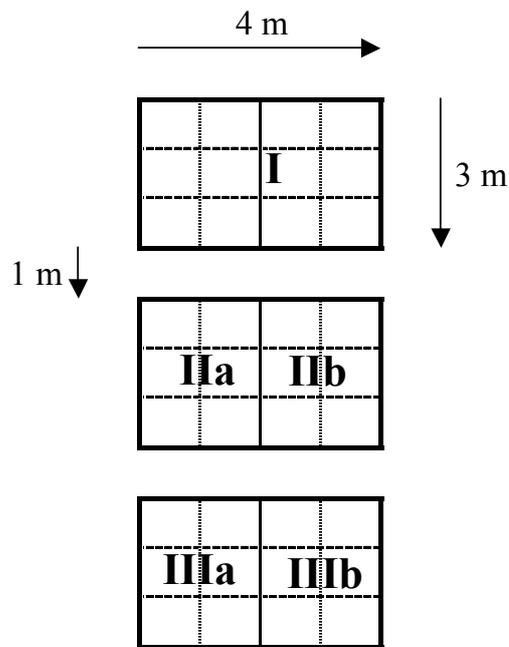


Abbildung 9: Schema der Versuchsfelder.

Auf allen drei Flächen wurde eine Mischkultur aus *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album*, *P. rhoeas* und *Z. mays* ausgebracht. *Z. mays* wurde in Reihen eingesetzt; von den anderen Taxa wurden etwa 50 Samen pro m^2 ausgesät. Anschließend wurden die Areale komplett mit Vogelschutznetzen abgedeckt. Diese wurden entfernt, nachdem die Jungpflanzen eine Höhe von etwa 30 cm überschritten hatten.

Die Aussaat fand an den folgenden Terminen statt:

- Fläche I 29. Mai 1999
- Fläche IIa und IIb 6. Juni 1999
- Fläche IIIa und IIIb 14. Juni 1999

Es wurde eine Kultivierungsdauer von etwa 125 Tagen angestrebt. Nach dieser Zeit ist die Wachstumsphase von Maispflanzen abgeschlossen (RITCHIE et al. 1997). Am 2. Oktober 1999 wurden von allen Pflanzen, nach Organen getrennt, auf den verschiedenen Flächen pro m^2 jeweils Doppelproben genommen. Die Flächen wurden anschließend mit EDTA in unterschiedlicher Dosierung behandelt. Für die Berechnung der Dosis wurde die Lagerungsdichte des Substrats einbezogen (3.4.1). Die EDTA-Lösungen wurden in einem Volumen von 5 l pro m^2 auf die Flächen aufgebracht. Um eine Vermischung der unterschiedlich konzentrierten Lösungen zu verhindern, wurden zwischen Feld IIa und IIb und Feld IIIa und IIIb (Abbildung 9) Glasscheiben in den Boden gesteckt. Die Behandlung erfolgte nach dem folgenden Schema:

- | | |
|---------------|------------------------|
| • Fläche I | Kontrolle |
| • Fläche IIa | 10 mmol EDTA/ kg Boden |
| • Fläche IIb | 5 mmol EDTA/ kg Boden |
| • Fläche IIIa | 2 mmol EDTA/ kg Boden |
| • Fläche IIIb | 1 mmol EDTA/ kg Boden |



Abbildung 10: Abgestecktes, gerodetes Versuchsareal (links) und durch Schutznetze gesicherte Teilfläche I, II und III (rechts, von oben nach unten) nach Aussaat der Pflanzen.

Am 13. Oktober 1999 wurden die Pflanzen geerntet. Die Wurzeln wurden gründlich mit A. bidest. gewaschen, um anhaftende Bodenpartikel zu entfernen und anschließend gründlich mit Zellstofftüchern trockengetupft. Von den verschiedenen Pflanzenorganen wurden Biomasse und nach Trocknen und Pulverisieren der Mineralstoffhaushalt untersucht (Laboruntersuchungen 3.5.3). Analog zum Versuchsbeginn wurden Bodenproben aus den Profilsegmenten zwischen 0 und 10 cm sowie 40 und 50 cm entnommen. Von allen Bodenproben wurden die Gesamtgehalte und die pflanzenverfügbaren Gehalte der Schwermetalle sowie die pH-Werte untersucht (Laboruntersuchungen, 3.4.2, 3.4.3).

3.4.3 Versuche mit *Symphytum officinale* (1999)

Die schwermetallbelastete Ackerfläche wurde während des Jahres 1999 nicht mehr landwirtschaftlich genutzt; so konnte eine natürliche Florenentwicklung stattfinden. Während der Vegetationsperiode dominierte auf dem stärker belasteten Teil der Fläche *Symphytum officinale* L. mit einem Deckungsgrad von über 100 %. Ab Ende Juli waren auch einige große Individuen von *Impatiens glandulifera* vertreten. Diese Pflanzen wurden beprobt und ihre Schwermetall- sowie ihre Kationengehalte untersucht. Vor allem *S. officinale*, das trotz der ungünstigen Standortbedingungen sehr gut gedeihen konnte, wurde mit dem synthetischen

Chelatbildner EDTA behandelt, um die Möglichkeit einer chelatgestützten Phytoremediation bei dieser Spezies zu untersuchen.

Material

- Bodenbohrer, Innendurchmesser 13 mm
 - Gartenband
 - Holzpflocke
 - Maschendrahtzaun
 - Maßband
 - PE-Flaschen, 50 ml, 5 l und 10 l
 - Spatel
 - Waage
-
- EDTA (Ethyldiamintetraessigsäure, C₁₀H₁₆N₂O₈), Firma Acros
 - KOH, Firma Merck

Durchführung

An der Ostseite des abgesteckten Feldes (Abbildung 8) wurden zwei nicht direkt benachbarte je 2 m × 1 m große mit *S. officinale* bestandene Flächen abgesteckt. Ein Fläche wurde mit EDTA-Lösung behandelt, deren resultierende Chelatkonzentration 10 mmol/ kg Substrat betrug. Das EDTA wurde mit Hilfe von KOH in Lösung gebracht und in Portionen von 5 l/ m² aufgebracht. Es wurden auf beiden Flächen Doppelproben der oberirdischen Biomasse vor der Behandlung, am 30. Juni, 9. Juli, 14. Juli und 29. Juli 1999 genommen und der Zustand der Pflanzen bonitiert. Am 6. August wurden die Pflanzen auf beiden Flächen geerntet und die Biomasse bestimmt. Das Material aller Proben wurde getrocknet und pulverisiert. Es fand eine Bestimmung der Schwermetall- und Nährstoffionengehalte statt (Laboruntersuchungen 3.4.3).

3.4.4 Mais in Monokultur (2000)

Da außer Mais in Mischkultur alle Pflanzen nach der EDTA-Behandlung abstarben, wurde der Mais in Monokultur weiter untersucht. Außerdem sollte in den nachfolgenden Freilandversuchen der Effekt geringerer EDTA-Konzentrationen für den Phytoremediationsansatz getestet werden.

Auf der schwermetallbelasteten Ackerfläche in Hagen-Vorhalle stand dafür 2000 ein anderes Teilstück des Areals auf dem mit D bezeichneten Teilstück (Abbildung 8) zur Verfügung.

Material

siehe 3.4.1

Durchführung

Am 20. Mai 2000 wurde eine etwa 25 m x 10 m große Teilfläche von der Vegetationsdecke befreit, gründlich umgegraben, eingezäunt und mit Vogelschutznetzen gesichert.

Für den Versuch wurde auf dem so vorbehandelten Areal ein Teilstück von 4 m x 4 m abgesteckt. Die Entnahme von Bodenproben erfolgte analog zu 1999. Trotz der Sicherungsmaßnahmen konnte aufgrund von Tierfraß eine zweite erfolgreiche Aussaat erst am 7. Juli 2000 durchgeführt werden. Mais wurde in Reihen ausgesät.

Am 1. November 2000 wurden die Pflanzen nach Organen getrennt beprobt. Je ein Viertel der Versuchsfläche wurde mit 0,1; 0,3 und 0,5 mmol EDTA/ kg Boden behandelt. Ein weiteres Viertel blieb als Kontrolle unbehandelt. Die EDTA-Lösungen wurden in einem Volumen von 1 l pro m² verabreicht.

Am 13. November 2000 wurden die Pflanzen geerntet und wie 1999 weiterverarbeitet. Entsprechend der Vorgehensweise von 1999 wurden von den Pflanzenorganen Biomasse, Schwermetalle und die übrigen relevanten Ionen nach entsprechender Aufarbeitung untersucht. Analog zu 1999 wurden die pflanzenverfügbaren und die Gesamtschwermetallgehalte der Bodenproben sowie die pH-Werte ermittelt.

3.5 LABORUNTERSUCHUNGEN

3.5.1 Bestimmung der Lagerungsdichte von Freiland-Böden

Damit eine Berechnung der einzusetzenden EDTA-Menge bezogen auf das Bodenvolumen erfolgen konnte, wurde die durchschnittliche Lagerungsdichte des Ackerbodens bestimmt.

Material

- Meßzylinder, V=2000 ml
- Oberschalenwaage, Typ GS, Firma Kern, Max. 3200 g, Ablesegenauigkeit 0,01 g

Durchführung

Mischproben aus dem gesamten für eine Behandlung in Frage kommenden Bodenprofil wurden in einen Meßzylinder gefüllt. Aus der Masse und dem Volumen der Proben konnte die Lagerungsdichte bestimmt werden.

3.5.2 Bestimmung von pH-Werten

Material

- Dispensette, 50 ml
- Oberschalenwaage, Typ GS, Firma Kern, Max. 3200 g, Ablesegenauigkeit 0,01 g
- PE-Flaschen, 100 ml
- pH-Meter, Typ Digitalmeter Digi 610, Firma WTW, Weilheim
- Schüttler, Firma Ika-Werk
- Sieb, Maschenweite 2 mm

Durchführung

Zur Bestimmung der pH-Werte des Substrats wurden Proben aus den Kulturgefäßen oder den Freilandböden entnommen, in PE-Flaschen gefüllt und frisch weiterverarbeitet.

Die Erde wurde mittels eines Siebes der Maschenweite 2 mm vom Bodenskelett befreit und von der Feinbodenfraktion 10 g ($\pm 0,5$ g) in 100 ml-PE-Flaschen gefüllt. Es wurden je 25 ml A. bidest. hinzugefügt und die Bodensuspension zwei Stunden maschinell geschüttelt.

Nach etwa 10-minütigen Absitzen der Bodenteilchen wurde mittels einer pH-Elektrode und eines pH-Meters der $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ ermittelt.

Da die beschriebene Vorgehensweise bei der pH-Wertbestimmung von Quarzsand keine konstanten Meßwerte lieferte wurde wie folgt verfahren: Die pH-Elektrode wurde in ein Becherglas gestellt, vorsichtig trockener Sand hinzugefügt und bis zur Wassersättigung A. bidest. zugegeben. Nach zwei Stunden wurde der pH-Wert der Bodenlösung abgelesen.

3.5.3 Mineralstoffanalytik

Alle Gefäße und Geräte für die Ermittlung von Kationengehalten wurden vor ihrer Verwendung einmal mit 10 %iger HNO_3 und zwei Mal bei 60°C mit A. demin. gespült (Laborspülmaschine) und anschließend im Trockenschrank getrocknet, um eventuell anhaftende Ionen so quantitativ wie möglich zu entfernen. Die zur Ermittlung von Phosphatgehalten benutzten Laborgefäße wurden zweimal bei 60°C mit A. demin. gesäubert.

3.5.3.1 Pflanzenverfügbare Kationen in Erde oder Sand

Die pflanzenverfügbaren Kationen der Substratproben müssen für ihre Bestimmung mit einem Ammoniumacetat-Auszug in Lösung gebracht werden.

Material

- Blauband Faltenfilter, Firma Schleicher & Schuell
- Gefrierschrank
- PE-Flaschen, 50 und 100 ml
- PE-Trichter, Fassungsvermögen 50 ml
- Schüttler, Firma Ika-Werk
- Sieb, Maschenweite 2 mm

- NH_4 -Acetat-Lösung, $c = 1 \text{ mol/l}$, NH_4 -Acetat von Merck

Durchführung

Die Erde wurde zunächst mit einem Sieb der Maschenweite 2 mm vom Bodenskelett befreit. Etwa 5 g Feinerde oder Sand wurden in PE-Flaschen eingewogen, der genaue Wert notiert und pro Flasche 50 ml NH_4 -Acetat-Lösung hinzugefügt. Für alle Messungen wurden zwei Blindproben angesetzt.

Die Flaschen wurden zwei Stunden bei mittlerer Frequenz maschinell geschüttelt und die Suspension über Faltenfilter abfiltriert. Konnte die Messung des Elementgehaltes nicht sofort erfolgen, wurden die Extrakte bei -25°C aufbewahrt und einen Tag vor der Messung bei Raumtemperatur aufgetaut.

3.5.3.2 Kationen in Pflanzenmaterial und Gesamtschwermetallgehalte von Substrat

Da Kationen in Pflanzenmaterial innerhalb der Zelle größtenteils als Salze organischer Säuren vorliegen, muß das Pflanzenmaterial vollständig oxidiert werden, um diese in Lösung zu bringen. Auch der größte Teil der Kationen im Substrat ist in Verbindungen festgelegt, die nur durch eine vollständige Oxidation in Lösung gebracht werden können. Dies ist mittels eines sauren Aufschlusses mit konzentrierter Salpetersäure möglich.

Material

- Analysenwaage, Typ MC 210 S, Firma Sartorius, Max. 210 g, Ablesegenauigkeit 0,01 mg
- Blauband Faltenfilter, Firma Schleicher & Schuell
- Exsikkator
- Glaskolben, 50 ml
- Kugelmühle, Typ Dangoumill 300, Firma Prolabo
- PE-Trichter
- Rollrandgefäße
- Teflon-Druckbomben
- Trockenschrank

- Blaugel
- HNO₃, 65 %-ig, Firma Merck
- Referenzmaterial Nr.107 und 304, Firma Winopal, Hannover

Durchführung

Das getrocknete Pflanzen- und Bodenmaterial wurde je nach Beschaffenheit mindestens 20 min in der Kugelmühle pulverfein vermahlen, in Rollrandgefäße überführt, erneut 48 h bei 60°C getrocknet und anschließend zum Abkühlen in den Exsikkator überführt. Je nach Menge des verbleibenden Materials wurden zwischen 10 und 100 mg Pulver in die sauberen Teflon-Druckbomben eingewogen und die genaue Masse notiert. Jeder Aufschluß umfaßte 24 Probenplätze. Jeweils zwei davon wurden mit Blindproben und zwei mit einem Referenzmaterial bekannten Elementgehaltes beschickt. Zu jeder Probe wurden 3 ml konzentrierte HNO₃ pipettiert. Die Druckbomben wurden in den auf 50°C vorgeheizten Trockenschrank gestellt, der anschließend innerhalb von zwei Stunden auf 180°C aufgeheizt wurde. Bei dieser Temperatur wurden die Proben acht Stunden lang feucht verascht. Nach dem Abkühlen fand eine vorsichtige Verdünnung des resultierenden Aufschlusses mit A. bidest. statt. Anschließend wurde die Lösung über einen Faltenfilter in Glaskolben überführt und auf 50 ml aufgefüllt. Die Lösungen wurden in PE-Flaschen aufbewahrt. Die Ermittlung der Elementgehalte erfolgte direkt in der Lösung.

3.5.3.3 Messung von Kationengehalten am Atom-Absorptions-Spektrometer (AAS)

Der pflanzenverfügbare Kationengehalt der Sand- und Feinerdeproben wurde in einem Ammoniumacetat-Auszug, die Kationengesamtgehalte im Pflanzenmaterial und Erde nach einem Aufschluß in konzentrierter Salpetersäure an einem Atom-Absorptions-Spektrometer (AAS) ermittelt.

Die Probenlösung, welche die Kationen enthält, wird im Atom-Absorptions-Spektrometer fein zerstäubt und mit Preßluft und Acetylen zu einem brennbaren Gemisch verwirbelt. In der sehr heißen Flamme des AAS werden die Probeninhaltsstoffe atomisiert. Die Metallatome liegen dann als Dampf vor. Dieser wird von einer Hohlkathodenlampe durchstrahlt, die als Kathode das betreffende Element oder eine Legierung davon enthält und ein hierfür charakteristisches Linienspektrum erzeugt.

Die Metallatome absorbieren die Strahlung und schwächen sie dadurch. Die Strahlungsschwächung gilt als Maß für die Konzentration des Elementes. Zu diesem Zweck führt man zuvor eine Kalibrierung mit Lösungen bekannter Metallkonzentrationen durch (KRETZSCHMAR 1991, STEUBING & FANGMEIER 1992).

Material

- Atom-Absorptions-Spektrophotometer, Typ 2280 und Analyst 100, Firma Perkin-Elmer
- PE-Flaschen, 100 ml
- Elementstandard-Stammlösungen für Pb, Cd, K, Ca, Mg, Fe, Mn und Zn, β (Kation) = 1000 ppm, Firma Merck
- NH_4 -Acetat-Lösung, $c = 1 \text{ mol/l}$, NH_4 -Acetat ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$), Firma Merck
- HNO_3 , 3,9 %-ig, verdünnt aus 65%iger, Merck

Aus einer Stammlösung der Konzentration 1000 ppm wurden für jedes Element drei Standardlösungen, die sinnvoll den linearen Meßbereich abdeckten (HEIN 1981), in einer der Probenlösung entsprechenden Matrix hergestellt und das Gerät damit kalibriert. Die Richtigkeit der Kalibrierung wurde in regelmäßigen Abständen überprüft und gegebenenfalls neu durchgeführt. Proben, deren Elementgehalt größer als der der höchstkonzentrierten Standardlösung waren, wurden entsprechend verdünnt.

3.5.3.4 Phosphatbestimmung von Pflanzenmaterial

Nach Anfärben mit Molybdänblau konnten die Phosphatgehalte der Pflanzenextrakte bei einer Wellenlänge von 600 nm photometrisch als Phosphorpentoxid (P_2O_5) bestimmt werden. Die aus der Kalibration resultierende Regressionsgerade wurde zur Berechnung der Phosphatkonzentration herangezogen.

Material

- Meßkolben, 100 ml
- Photometer, Typ 8452 A, Firma Hewlett Packard
- Reagenzgläser
- Vibrofix, Firma Ika-Werk
- Wasserbad

- Ammoniummolybdatlösung: $\beta((NH_4)_7MoO_{24} \cdot 4 H_2O)$, Firma Acros) = 2,5 g/ 100 ml
- Ascorbinsäurelösung, β (Ascorbinsäure, Firma Roth) = 10 g/ 100 ml
- Nachweisreagens: Wird unmittelbar vor der Verwendung angesetzt:
1 Teil Ammoniummolybdatlösung (2,5 g/ 100 ml) und
1 Teil Ascorbinsäurelösung (10 g/ 100 ml)
1 Teil H_2SO_4 (3 mol/ l), Firma Merck
2 Teile A. bidest.
- Phosphat-Stammlösung, β (Phosphat) = 1000 ppm, KH_2PO_4 von Merck
- HNO_3 -Lösung (3,9 %), aus 65%iger verdünnt, Firma Merck
- H_2SO_4 -Lösung (3 mol/ l), aus 95%iger verdünnt, Firma Merck

Durchführung:

Aus der Phosphat-Stammlösung (1000 ppm) wurden Standards der Konzentrationen 0, 2, 4, 8, 12 und 20 ppm angesetzt. Je 1 ml Probe (Salpetersäure-Aufschlüsse von Pflanzenmaterial) oder Standard und 3 ml A. bidest. wurden in Reagenzgläser pipettiert und 4 ml Nachweisreagens hinzugegeben. Nach gründlichem Mischen wurden die Ansätze für 2 Stunden bei $37^\circ C$ in einem Wasserbad inkubiert, dann erneut gemischt, auf Zimmertemperatur abgekühlt und bei 600 nm am Photometer gegen den Blindwert gemessen. Dieser wurde in regelmäßigen Abständen neu bestimmt, da der Farbstoffkomplex mit der Zeit seine Extinktion verändert.

3.5.3.5 Bestimmung des Phosphatgehaltes von Bodenproben

Der pflanzenverfügbare Phosphatgehalt des Bodens wurde in einem Calcium-Acetat-Lactat-Auszug ermittelt („CAL-Methode“, SCHÜLLER 1969, VDLUFA 1991). Der Phosphor wurde bei dieser Methode als Phosphorpentoxid (P_2O_5) mit der CAL-Lösung (pH 4,1) aus den Bodenteilchen extrahiert. Nach Anfärben mit Molybdänblau konnte der Phosphatgehalt der Auszüge bei einer Wellenlänge von 580 nm photometrisch bestimmt werden. Die aus der Kalibration resultierende Regressionsgerade wurde zur Berechnung der Phosphatkonzentration herangezogen.

Material

- Analysenwaage, Typ MC 210 S, Firma Sartorius, Max. 210 g, Ablesegenauigkeit 0,01 mg
- Blauband Faltenfilter, Firma Macherey Nagel
- Dispensette, 50 ml
- Einwegküvetten, 10 mm Kantenlänge, Firma Ratiolab
- Exsikkator
- Heizplatte mit Rührwerk, Firma Ika Labortechnik
- Kreis-Schüttler, Typ KS 50, Firma Ika Labortechnik
- Laborspülmaschine
- PE-Flaschen, 100 ml
- PE-Trichter, Fassungsvermögen 100 ml
- Photometer, Typ 8452 A, Firma Hewlett Packard
- Reagenzgläser
- Thermometer
- Trichter, 100 ml Fassungsvermögen
- Vibrofix, Firma Ika-Werk
- Ammoniummolybdatlösung: 50 g Ammoniumheptamolybdat $((NH_4)_6Mo_7O_{24} \times 4 H_2O$, Firma Merck) wurden in etwa 800 ml A. bidest. bei etwa 50°C gelöst und nach dem Erkalten mit A. bidest. ad 1 l aufgefüllt. Die Lösung ist mehrere Wochen haltbar.
- CAL-Vorratslösung: 77,0 g Calciumlactat $(C_6H_{10}CaO_6 \times 5 H_2O$, zur Bodenuntersuchung, Firma Merck) und 39,5 g Calciumacetat $((CH_3COO)_2Ca \times 0,5 H_2O$, zur Bodenuntersuchung, Firma Merck, zwei Tage im Exsikkator getrocknet) wurden in je 300 ml heißem A. bidest. gelöst und beide Lösungen noch heiß vereinigt.

Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurden 89,5 ml Essigsäure ($\rho = 1,05 \text{ kg/l}$, Riedel de Haën) hinzugefügt und die Lösung ad 1 l mit A. bidest. aufgefüllt.

- CAL-Gebrauchslösung: Die CAL-Vorratslösung wurde 1 : 5 mit A. bidest. verdünnt.
- Reduktionslösung: 1,25 g L (+) Ascorbinsäure (Firma Roth GmbH) und 350 mg Zinn(II)-chlorid ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Firma Merck) werden in 50 ml Salzsäure (37 %-ig, Firma Riedel de Haën) gelöst und ad 100 ml mit A. bidest. aufgefüllt.
- Standard-Vorratslösung: 3,835 g Kaliumdihydrogenphosphat (KH_2PO_4 , Firma Merck) und 5,815 g Kaliumchlorid (KCl, Firma Janssen) wurden ad 1 l mit A. bidest. aufgefüllt. Die Lösung enthielt 2,0 mg P_2O_5 und 5,0 mg K_2O pro ml.
- Standard-Gebrauchslösung: 50 ml der Standard-Vorratslösung werden mit A. bidest. auf 1 l aufgefüllt. 1 ml dieser Lösung enthält 100 μg P_2O_5 und 250 μg K_2O .

Durchführung:

0; 1; 2,5; 5; 10; 15; 20; 25; 30 und 35 ml Standard-Gebrauchslösung wurden als Doppelansätze in 250 ml-Meßkolben mit je 20 ml CAL-Vorratslösung versetzt und mit A. bidest. ad 250 ml aufgefüllt. 10 ml jeder Lösung enthielten 0, 4, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120 und 140 μg P_2O_5 und entsprachen 0, 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 und 70 mg $\text{P}_2\text{O}_5/100 \text{ g}$ Boden.

Ca. 2,5 g luftgetrocknete Feinerde wurden in PE-Flaschen eingewogen und der genaue Wert notiert. Außerdem wurden zwei Blindproben angesetzt. Jeder eingewogenen Bodenportion wurde 50 ml CAL-Gebrauchslösung zugefügt und die Flaschen fest verschlossen 90 min maschinell geschüttelt.

Das Bodenextrakt wurde über Faltenfilter abfiltriert und dabei die ersten 5 bis 10 ml in Reagenzgläsern gesammelt und verworfen.

Zu je 5 ml Filtrat oder Standard wurden 7,5 ml Wasser, 0,5 ml Ammoniummolybdatlösung und 0,5 ml Reduktionslösung pipettiert und die Proben gut gemischt.

10 min nach dem Mischen der Proben wurden diese im Photometer bei 580 nm gegen den Reagenzienblindwert (10 ml CAL-Gebrauchslösung + 15 ml A. bidest. + 1 ml Ammoniummolybdatlösung + 1 ml Reduktionslösung) in einer Küvette gemessen. Während der Messungen wurde der Reagenzienblindwert in regelmäßigen Abständen neu ermittelt, da der Farbstoffkomplex mit der Zeit seine Extinktion verändert.

Lagen die Meßwerte der Proben nicht mehr im linearen Bereich der Standardgeraden, wurde das entsprechend verdünnte Filtrat erneut mit Ammoniummolybdat- und Reduktionslösung versetzt und die photometrische Messung wiederholt.

3.5.4 Bestimmung der EDTA-bedingten Schwermetallauswaschung aus dem Bodenprofil

EDTA mobilisiert, bedingt durch seine Fähigkeit stabile Komplexe mit Kationen zu bilden, diese in die Bodenlösung. Hierdurch kann es zur Verlagerung und Auswaschung von Schwermetallen kommen, wenn bei einem chelatgestützten Phytoremediationsansatz die Pflanzen nicht entsprechend schnell die mobilisierte Schwermetallmenge aufnehmen können. Um ein ungefähres Maß für die Menge der mobilisierten Schwermetalle, die durch die EDTA-Anwendung in die Bodenlösung gelangen, zu ermitteln, wurde ein Experiment zur Auswaschung durchgeführt. Ziel des Versuchs war es, die nach einer EDTA-Behandlung des Bodens stattfindenden Niederschläge der Folgemonate zu simulieren und die resultierende maximale Auswaschung von EDTA und Schwermetallen aus dem Bodenprofil zu bestimmen.

Material

- Kfz-Ölfilterzange
- Kunststoffhammer
- Laborklemmen
- Meßkolben, 100 ml
- Muffen
- PE-Rohre, DIN 4102, 8 Stück, $l = 105,5 \text{ cm}$, $\varnothing = 50 \text{ mm}$
- PE-Trichter, Fassungsvermögen 100 ml
- Standzylinder, $V = 250 \text{ ml}$
- Stativstangen
- Zollstock

- EDTA (Ethylendiamintetraessigsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$), Firma Acros
- KOH, Firma Merck

Durchführung

Am 10. November 2001 wurden Bodenprofile auf der Versuchsfläche (Abbildung 8) im nicht mit EDTA behandelten Bereich entnommen. Hierzu wurden handelsübliche PE-Rohre mittels eines Kunststoffhammers etwa 50 cm tief in den Boden getrieben (Abbildung 11). Die Rohre wurden mit einer Ölfilterzange aus dem Erdreich herausgedreht und die untere Öffnung dicht mit Plastikfolie verschlossen, um einen Verlust des Substrats beim Transport zu vermeiden.

Monat	langjähriges Niederschlagsmittel [mm] = [l/ m ²]	V(H ₂ O)/ Rohr [ml]
Oktober	61,9	121
November	77,9	153
Dezember	89,5	176
Januar	78,2	153
Februar	57,9	114
März	71,9	141

Tabelle 5: Langjähriges Niederschlagsmittel in Hagen-Fley (NITZSCHKE et al. 2000) und aufgetragenes Wasservolumen ($\varnothing = 50$ mm, $A = 1962,5$ mm²). Das Oktobervolumen wurde für den Versuch verdoppelt.



Abbildung 11: Entnahme von Profilsegmenten auf der Versuchsfäche in Hagen (links) und in PE-Rohren aufgenommene Profilsegmente während des Elutionsversuchs (rechts).

Im Labor wurde die Füllhöhe in den Rohren mit einem Zollstock bestimmt. Die PE-Rohre wurden mit Stativstangen, Muffen und Klemmen in einer senkrechten Position befestigt und die Folie am unteren Ende perforiert. Unterhalb des Rohrendes wurde ein Standzylinder mit Trichter aufgestellt. Unter Einbeziehung der jeweiligen Füllhöhe und der Lagerungsdichte des Bodens wurde für verschiedene EDTA-Konzentrationen die benötigte EDTA-Menge

berechnet. Die EDTA-Lösung wurde in einem Volumen entsprechend 10 l/ m² von oben auf die Bodensäulen gegeben.

Den meteorologischen Daten der Wetterstation Hagen-Fley konnten langjährige monatliche Mittel der regional üblichen Niederschläge entnommen werden (NITZSCHKE et al. 2000 und 2001). Das Mittel der Monate Oktober bis März wurde auf den Querschnitt der PE-Rohre bezogen. Als Erntemonat wurde der Oktober angenommen und als ungewöhnlich hoher Niederschlagswert das doppelte langjährige Mittel angenommen. Für alle anderen Monate wurde das langjährige Mittel verwendet. Es wurde Leitungswasser benutzt und nach Zugabe des entsprechenden Volumens jeweils etwa über sieben bis neun Tage die austretende Flüssigkeitsmenge im Standzylinder gesammelt. Das Volumen wurde protokolliert und die Flüssigkeit bis zur Bestimmung von EDTA- und Schwermetallgehalt im Kühlschrank aufbewahrt.

3.5.5 Bestimmung von EDTA

Die Bestimmung der EDTA-Konzentration wurde nach einer von FLASCHKA (1959) vorgeschlagenen Methode durchgeführt. Diese beruht darauf, daß EDTA mit Chrom sehr stabile Komplexe bildet, die nach Erhitzen eine bestimmte, zu der EDTA-Konzentration proportionale Farbe annehmen und sich dann photometrisch bestimmen lassen.

Material

- Blauband Faltenfilter, Firma Macherey Nagel
- PE-Trichter, Fassungsvermögen 100 ml
- Photometer, Typ 8452 A, Firma Hewlett-Packart
- Reagenzgläser mit Schraubverschluß
- Trockenschrank
- Vibrofix, Firma Ika-Werk

- Cr(NO₃)₃-Lösung, c = 0,1 mmol/ l, pH 3 bis 4, Chromnitrat von Firma Merck
- EDTA (Ethylendiamintetraessigsäure, C₁₀H₁₆N₂O₈), Firma Acros
- HCl, 37 %ig zur pH-Einstellung, Firma Merck

Durchführung

Die beim EDTA-Auswaschungsversuch (3.4.4) aus den PE-Rohren ausgetretene Lösung wurde mit Faltenfiltern filtriert. Es wurden Standardlösungen mit Konzentrationen bis 1000

ppm EDTA hergestellt. Zu 1 ml Chromnitratlösung wurden 4 ml Standardlösung, Filtrat bzw. 4 ml A. bidest. für den Blindwert in verschließbare Reagenzgläser gefüllt. Diese wurden fest verschlossen und bei 100 °C 15 min im Trockenschrank inkubiert. Die Proben wurden nach dem Abkühlen bei 555 nm gegen den Blindwert gemessen. Oberhalb der höchsten Standardkonzentration liegende Probenkonzentrationen wurden entsprechend verdünnt und dann erneut inkubiert und gemessen. Die Konzentration in den Lösungen wurde durch einen Vergleich mit der aus den Standards resultierenden Regressionsgeraden ermittelt und die aus den Bodensäulen ausgetretenen EDTA-Mengen berechnet.

3.6 STATISTISCHE METHODEN

Von allen Wertegruppen wurden Mittelwert und Standardabweichung berechnet.

Für den Vergleich zweier unabhängiger Stichproben wurde der F-Test zur Prüfung der Homogenität der Varianzen angewendet und je nach Ergebnis nachfolgend der t-Test für homogene oder nicht homogene Varianzen durchgeführt. Handelte es sich um abhängige Stichproben, wurde der entsprechende t-Test für verbundene Werte benutzt (KELLER, 1982). Beim Vergleich mehrerer Stichproben wurde bei gleich großen Umfängen die Homogenität der Varianzen nach Hartley, bei ungleichen nach Cochran geprüft. Im Falle homogener Varianzen wurde eine einfaktorielle Varianzanalyse und gegebenenfalls der Scheffé-Test durchgeführt. Bei nicht homogenen Varianzen folgte ein Rangsummentest nach Nemenyi (SACHS, 1992).

Um Relationen zweier Wertegruppen zu untersuchen, wurden deren Korrelationen berechnet und mit einem Tabellenwert verglichen (KELLER 1982). Für alle Berechnungen lag die gewählte Irrtumswahrscheinlichkeit bei 5 %.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 KEIMVERSUCHE

Um Erkenntnisse über die Keimfähigkeit der ausgewählten Pflanzen unter dem Einfluß verschiedener Blei- und Cadmiumkonzentrationen zu gewinnen, wurde ihre Keimungsrate und die Entwicklung von Keimwurzel und Keimblatt untersucht.

4.1.1 Keimungsrate

Die tägliche Bonitierung zeigte eine Reduktion der Summe aufgelaufener Samen durch die unterschiedlich konzentrierten Schwermetallgaben (Abbildung 12 & 13). Bei *Z. mays* konnte unter dem Einfluß der höher konzentrierten Bleilösungen eine starke Rotfärbung der Wurzeln beobachtet werden. Häufig blieb die Keimwurzelentwicklung aber auch vollständig aus. *C. cyanus* entwickelte bei den stärker bleibelasteten Versuchsansätzen Keimwurzeln an einer unüblichen Stelle, oder diese waren kräftig grün gefärbt. Des Weiteren war bei den höher konzentrierten Cadmiumbelastungen eine Braunfärbung und das Abbrechen der Wurzelspitzen zu beobachten. *A. majus* zeigte unter starker Bleiexposition ebenfalls braun gefärbte Wurzelspitzen.

Abbildung 12 zeigt den prozentualen **Anteil aufgelaufener Samen** von *A. majus*, *C. cyanus* und *Z. mays* bei acht verschiedenen pflanzenverfügbaren Bleikonzentrationen zwischen 0 und 1800 ppm. Die Versuche mit *C. cyanus* und *Z. mays* zeigten zum Zeitpunkt des Versuchsendes keine weitere Steigerung der Keimungsrate. Die Samen von *A. majus* waren zum Zeitpunkt des Versuchsendes verpilzt und wurden deshalb nicht weiter beobachtet.

Die höchsten Keimungsraten erreichte *Z. mays*. Sie betragen bei der letzten Beobachtung an Tag fünf 94 bis 100 %. Die Samen von *C. cyanus* zeigten lediglich Werte von 55 bis 71 %, während die finale Keimungsrate von *A. majus* die breiteste Wertestreuung aufwies (zwischen 21 und 85 %). Die verschiedenen Bleigaben führten bei *A. majus* zu konzentrationsabhängigen Keimungsraten. Bis zum dritten Beobachtungstag waren keine deutlichen Unterschiede beim Anteil der aufgelaufenen Samen zu beobachten. Ab Tag vier zeigte sich eine divergierende Entwicklung der Keimungsraten bei den mit verschiedenen Bleikonzentrationen behandelten Ansätzen. Je höher diese war, desto geringer fiel die prozentuale Keimungsrate aus. Während der unbelastete Kontrollansatz an Tag fünf eine Keimungsrate von 85 % erreichte, keimten unter dem Einfluß der beiden höchsten Bleikonzentrationen (1500 und 1800 ppm) lediglich 21 % der eingesetzten Samen.

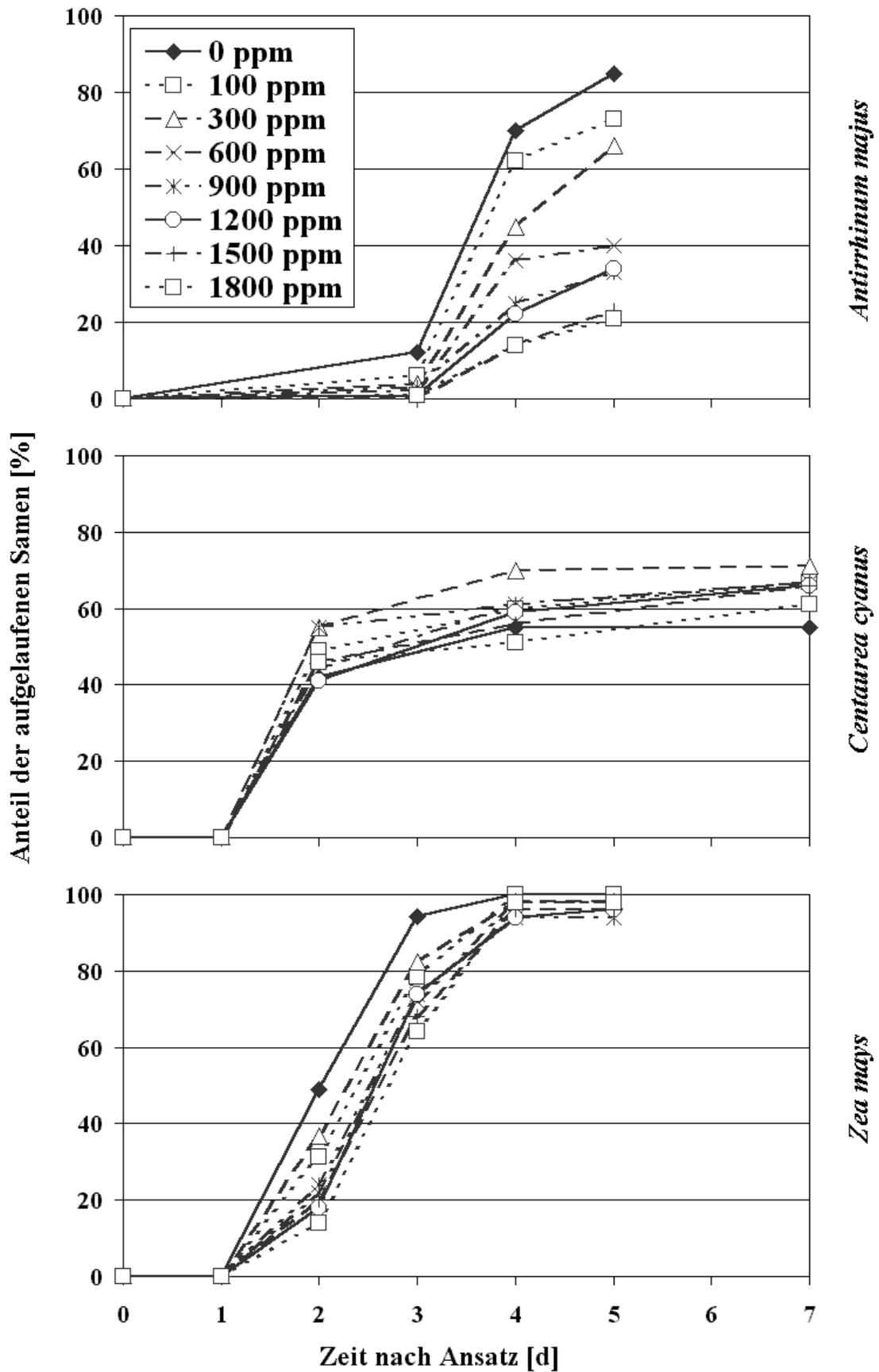


Abbildung 12: Prozentualer Anteil aufgelaufener Samen von *A. majus*, *C. cyanus* und *Z. mays* bei acht verschiedenen Bleikonzentrationen nach null bis sieben Tagen.

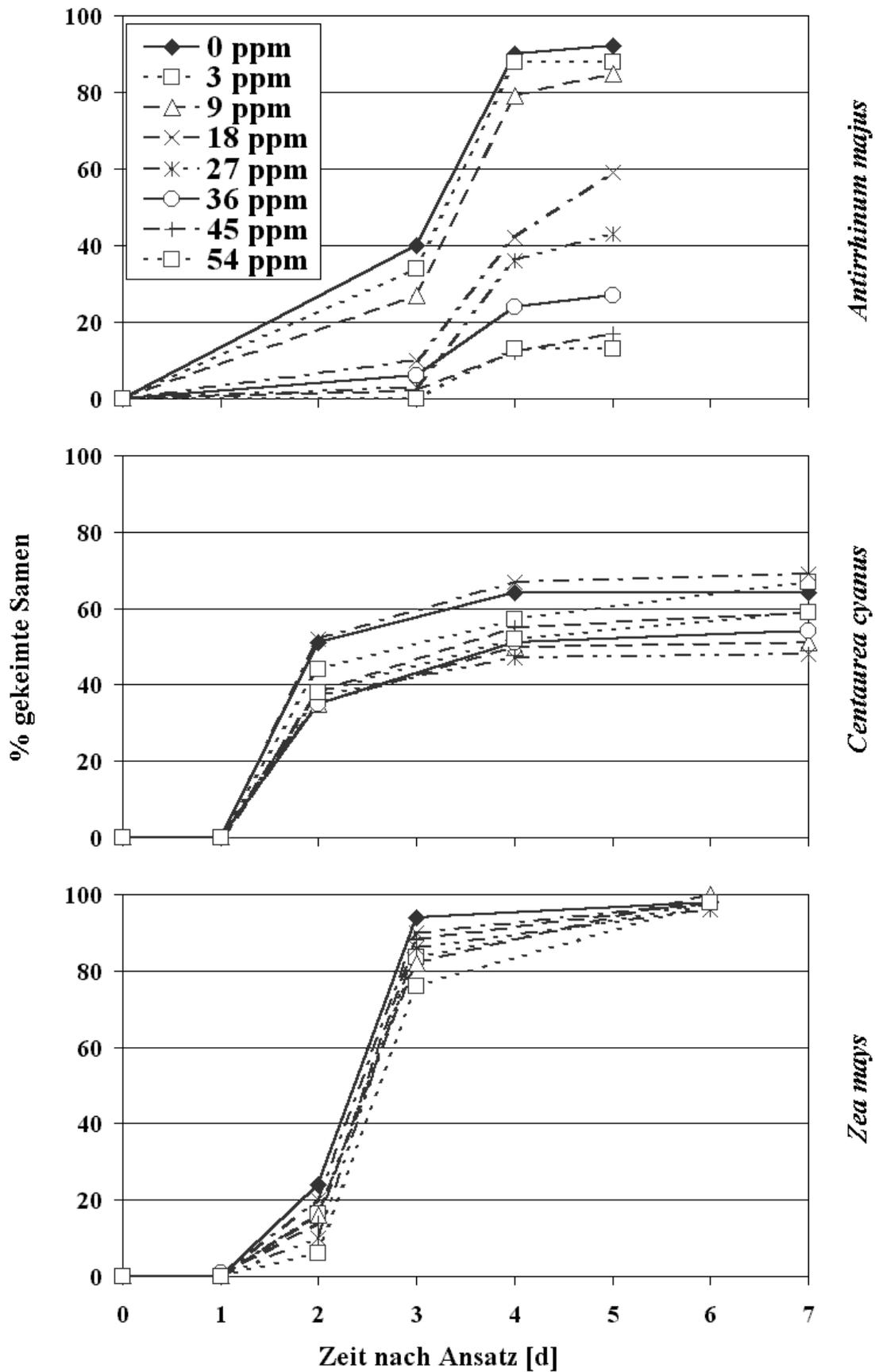


Abbildung 13: Prozentualer Anteil aufgelaufener Samen von *A. majus*, *C. cyanus* und *Z. mays* bei acht verschiedenen Cadmiumkonzentrationen nach null bis sieben Tagen.

Die Keimungsraten bei den Bleikonzentrationen 0, 100 und 300 ppm lagen relativ dicht zusammen (66 bis 85 %), während am Versuchsende die nächsthöhere Konzentration (600 ppm Blei) eine 25 % geringere Keimung zeigte. Bei *C. cyanus* und *Z. mays* war der Einfluß der verschieden konzentrierten Bleilösungen auf die Keimungsrate geringer als bei *A. majus*. Unterschiedliche Keimungsraten der verschiedenen Versuchsansätze zeigten sich bei *C. cyanus* und *Z. mays* ab Tag zwei. Es entwickelte sich jedoch keine konzentrationsabhängige Abfolge der Keimungsraten, die wie bei *A. majus* umgekehrt proportional zu der Versuchskonzentration war. Bei *C. cyanus* war der prozentuale Anteil der gekeimten Samen am letzten Beobachtungstag sogar beim Kontrollansatz von allen Versuchskonzentrationen am geringsten.

Abbildung 13 zeigt die prozentualen Keimungsraten der drei Pflanzenarten bei acht unterschiedlichen pflanzenverfügbaren Cadmiumkonzentrationen zwischen 0 und 54 ppm. Wie bei den Untersuchungen der Keimung unter Bleieinfluß war das Versuchsende bei *A. majus* durch das Verpilzen der Samen und Keimlinge gekennzeichnet. Bei *C. cyanus* und *Z. mays* zeigte sich an Tag sieben bzw. sechs keine weitere Steigerung der Keimungsrate. Die höchsten Keimungsraten wurden von *Z. mays* erreicht. Am letzten Beobachtungstag lag der Anteil der gekeimten Samen bei allen untersuchten Cadmiumkonzentrationen zwischen 96 und 100 %. Die Samen von *C. cyanus* erreichten hingegen nur Keimungsraten von 48 bis fast 69 %. *A. majus* hatte am letzten Tag des Beobachtungszeitraumes die am weitesten gestreuten Werte (13 bis über 92 %). Die verschiedenen Cadmiumkonzentrationen führten hier zu einer z.T. sehr starken Reduktion der Keimungsrate. Am dritten Tag nach Versuchsansatz waren bereits große Unterschiede der Keimungsrate erkennbar. An Tag vier nach Versuchsansatz zeigte sich eine Abfolge der Keimungsrate umgekehrt proportional zu den verabreichten Cadmiumkonzentrationen. Die Raten der Keimung bei 0, 3 und 9 ppm Cadmium lagen dicht zusammen (79 bis 90 %), während die nächsthöhere Cadmiumkonzentration (18 ppm) eine im Vergleich mit dem 9 ppm-Ansatz eine etwa 25 % niedrigere Keimungsrate zur Folge hatte. Die Keimungsraten von *C. cyanus* und *Z. mays* wurden weniger stark durch Cadmium beeinflußt als die von *A. majus*. Ab Tag zwei nach Versuchsansatz unterschieden sie sich bei den verschieden konzentrierten Versuchsansätzen. Jedoch resultierte keine Abfolge der Werte entsprechend der Versuchskonzentration.

4.1.2 Wurzel- und Sproßlängen

Für eine weitere Bewertung des Schwermetalleinflusses wurden am Ende des Versuchszeitraumes die **Längen von Wurzel und Sproß** bei allen aufgelaufenen Samen von *C. cyanus* und *Z. mays* bestimmt (Abbildung 14).

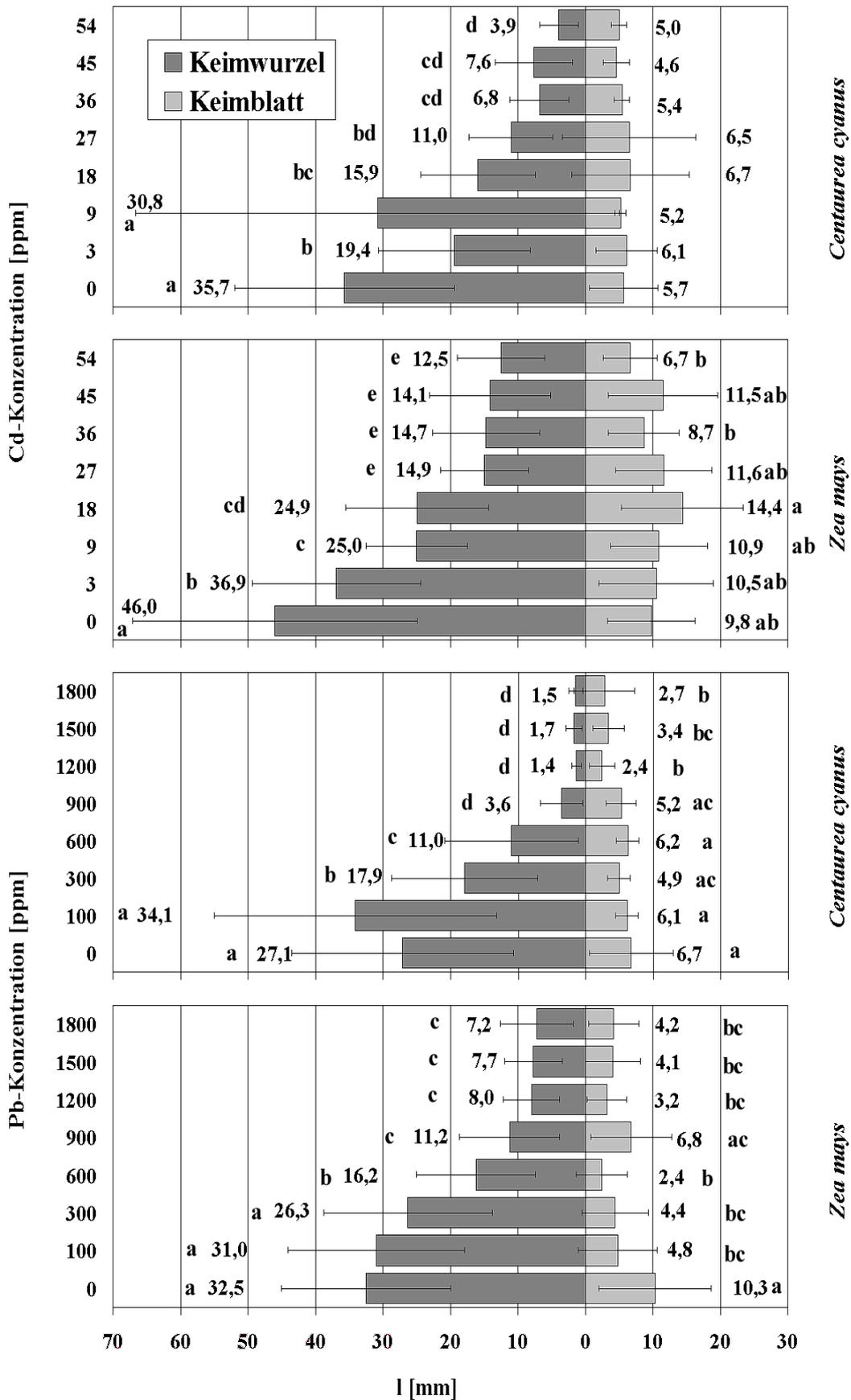


Abbildung 14: Längen von Keimwurzel und Keimblatt von *C. cyanus* und *Z. mays* nach sieben und sechs Tagen bei acht verschiedenen Blei- und Cadmiumkonzentrationen. Dargestellt sind Mittelwert und Standardabweichung. Gleiche und fehlende Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Unterschiede.

Schwer- metall	Pflanze ppm	<i>Zea mays</i>		<i>Centaurea cyanus</i>	
		Keimblatt	Keimwurzel	Keimblatt	Keimwurzel
Cd	0	100,0	100,0	100,0	100,0
	3	106,5	80,3	107,0	54,3
	9	110,7	54,3	91,2	86,3
	18	146,2	54,0	117,5	44,5
	27	117,8	32,5	114,0	30,8
	36	88,0	32,0	94,9	19,1
	45	117,2	30,7	80,9	21,3
	54	68,0	27,2	87,9	11,0
	Pb	0	100,0	100,0	100,0
100		46,6	95,4	91,0	125,8
300		42,7	80,9	73,1	66,1
600		23,3	49,8	92,5	40,6
900		66,0	34,5	78,2	13,2
1200		31,1	24,6	35,8	5,2
1500		39,8	23,7	50,1	6,4
1800		40,8	22,2	40,9	5,5

Tabelle 6: Mittlere relative Wurzel- und Sproßlänge von *Z. mays* und *C. cyanus* in % der Mittelwerte der Kontrolle.

Die Keimlinge von *A. majus* wurden aufgrund ihrer geringen Größe nicht ausgemessen.

Tabelle 6 illustriert die relativen mittleren Längen der Wurzel und Sprosse bezogen auf den Mittelwert der Kontrolle. Die mittleren Wurzellängen zeigten eine größere Variation und Wertestreuung sowie eine stärkere relative schwermetallinduzierte Reduktion als die durchschnittlichen Sproßlängen. Die prozentuale Abnahme der mittleren Wurzel- und Sproßlängen war unter Bleieinfluß stärker, als durch die Cadmiumbehandlung. Bei fast allen Versuchsansätzen war die mittlere Keimwurzel-Länge (1,5 bis 46,0 mm) größer, als die durchschnittliche Länge des Keimblattes (2,4 bis 14,4 mm). Die größte mittlere Keimwurzel-Länge wurde von *Z. mays* in einem Kontrollansatz erreicht (46,0 mm). Die geringste durchschnittliche Wurzellänge wurde bei *C. cyanus* unter dem Einfluß des am höchsten konzentrierten Blei-Versuchs-Ansatzes (1,5 mm) festgestellt.

Die größte mittlere Keimblattlänge zeigte *Z. mays* bei Behandlung mit 18 ppm Cadmium. Gleiche Minima werden von beiden Taxa unter Bleieinfluß erreicht (2,4 mm bei 600 ppm Blei bei *Z. mays* und bei 1200 ppm Blei bei *C. cyanus*). Die mittleren Keimwurzel- und Sproßlängen waren bei den cadmiumexponierten Pflanzen größer, als bei den Blei-Versuchsansätzen. Die eingesetzten Cadmiumkonzentrationen wirkten deutlich stärker auf das Wachstum der Wurzeln als auf das der Blätter.

Unter dem Einfluß verschiedener Cadmiumkonzentrationen zeigten die mittleren Keimblattlängen von *C. cyanus* keine signifikanten Unterschiede. Blei verursachte hauptsächlich signifikante Differenzen der mittleren Keimblattlängen bei 0 bis 900 ppm zu den höheren Konzentrationen.

Die mittlere Keimblattlänge der Kontrollsamens von *Z. mays* war signifikant größer als die fast aller bleiexponierten Pflanzen. Unter Cadmiumeinfluß konnten signifikant verschiedene Mittelwerte der Keimblattlängen nur beim Vergleich des 18 mit den 36 und 54 ppm-Ansätzen festgestellt werden.

Bei *C. cyanus* unterschieden sich die mittleren Wurzellängen fast aller mit den Bleikonzentrationen 100 bis 600 ppm behandelte Versuchsvarianten untereinander und von den durchschnittlichen Wurzellängen der höher konzentrierten Versuchsansätze. Bei den durchschnittlichen Längen der *Z. mays*-Wurzeln unter Bleieinfluß entstand ein ähnliches Bild. Unter Cadmiumeinfluß war bei beiden Taxa festzustellen, daß sich die Mittelwerte der Keimwurzellängen zwischen 0 und 300 ppm (*C. cyanus*) und 0 und 600 ppm (*Z. mays*) untereinander und von allen anderen Behandlungen deutlich unterschieden.

4.1.3 Diskussion

Um die Möglichkeit des Einsatzes einer Pflanzenart auf schwermetalbelastetem Substrat bewerten zu können, ist die Untersuchung ihrer Keimfähigkeit und -entwicklung unter diesen Bedingungen von basaler Bedeutung. Zwar benötigen Keimlinge in den ersten Tagen nach dem Auflaufen keine externe Mineralstoffversorgung (MARSCHNER 1997), dennoch können Schwermetalle, wie Blei oder Cadmium, durch Wechselwirkungen mit Enzymen, die den Prozeß der Keimung steuern, diesen hemmen (MUKHERJEE & MAITRA 1976, OUZOUNIDOU 1995). Entsprechende Beobachtungen wurden bei *Spartiana alterniflora*, *Oryza sativa* und *Vigna radiata* gemacht (MORZEK & FUNICELLI 1982, MUKHERJEE & MAITRA 1976, DABAS 1992).

Die drei Taxa *A. majus*, *C. cyanus* und *Z. mays* wurden auf ihr **Keimverhalten** bei Schwermetallkonzentrationen bis zu 1800 ppm Blei und 54 ppm Cadmium untersucht. Nur *C. cyanus* reagierte auf die Cadmiumexposition mit Schadsymptomen wie braun gefärbten oder abbrechenden Wurzelspitzen. Blei hingegen verursachte bei allen drei Arten sichtbare morphologische Veränderungen. Neben Rot- und Braunfärbungen der Wurzeln (*A. majus*, *Z. mays*) war ein Ausbleiben der Keimwurzelentwicklung (*Z. mays*) zu beobachten. Das Auftreten chlorophyllhaltiger oder an unüblicher Stelle auftretender Wurzeln der Keimlinge (*C. cyanus*) könnte auf eine genotoxische Wirkung von Blei hinweisen. Das deckt sich mit Beobachtungen von AHLBERG et al. (1992), die die Zerstörung des Spindelapparates in Wurzelspitzenzellen von *Allium cepa* unter Bleieinfluß beobachteten. Auch KOEPPE (1977) stellte eine Hemmung des Wurzelspitzenzellwachstum bei Mais und Sojabohnen durch Blei fest. HUANG & CUNNINGHAM (1996) beobachteten bei *Ambrosia* eine Braun- und

Schwarzfärbung der Wurzeln unter Bleieinfluß. Diese wird durch eine schwermetallinduzierte Denaturierung verursacht (AMBERGER 1996).

Der relative Anteil aufgelaufener Samen war artspezifisch verschieden und unabhängig vom eingesetzten Schwermetall (Abbildung 12 & 13). Der Anteil gekeimter *Z. mays*-Samen mit finalen Raten von mindestens 94 % blieb durch beide Schwermetalle weitgehend unbeeinträchtigt. Auch KLEIN et al. (1979) sowie HOCK & ELSTNER (1995) erwähnen, daß Cadmium die Samenkeimung von Mais nicht hemmt.

Die prozentuale Keimungsrate von *C. cyanus* überschritt 70 % bei keiner der eingesetzten Konzentrationen, zeigte aber weder eine deutliche Reduktion der Keimfähigkeit durch die Schwermetalle noch einen Bezug zur Schwermetallkonzentration. Auch BUDDENDIEK (1994) konnte bei Keimversuchen mit *C. cyanus* bei verschiedenen Zinkkonzentrationen keine Keimungsrate von 100 % feststellen. Selbst die der unbelasteten Kontrollpflanzen lag bei dieser Untersuchung unterhalb von 85 %.

Einen deutlich umgekehrt zur Schwermetallkonzentration gestaffelten prozentualen Anteil der Keimungsrate zeigte *A. majus* nach dem dritten Versuchstag. Eine starke Hemmung setzte bei Schwermetallkonzentrationen ab 600 ppm Blei oder 18 ppm Cadmium ein.

Die Längen der Keimwurzeln von *C. cyanus* lagen in einem ähnlichen Bereich wie die von BUDDENDIEK (1994) bei einem Keimversuch ermittelten. Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Längen nicht schwermetallbelasteter Wurzeln betragen nach sieben Tagen 27,1 und 35,7 mm. BUDDENDIEK (1994) konnte nach sechs Tagen eine Keimwurzellänge von 25 mm messen.

Bei den eingesetzten Bleikonzentrationen war das **Längenwachstum von Sproß und Wurzel** bei *C. cyanus* und *Z. mays* gleichermaßen geringer als bei den untersuchten Cadmiumkonzentrationen (Abbildung 14). Die Längen der Keimwurzeln erfuhren im Vergleich zum Kontrollansatz durch die eingesetzten Blei- und Cadmiumkonzentrationen eine stärkere Reduktion als die der Keimblätter. Lediglich die Keimblattentwicklung von *Z. mays* war bleisensitiver als die der Wurzeln. Die Keimblätter beider Pflanzen wurden bis zu einer pflanzenverfügbaren Cadmiumkonzentration von 27 ppm im Vergleich zur Kontrolle in ihrer Elongation gefördert. Zu einer nennenswerten Abnahme der Keimwurzellänge kam es hingegen bei beiden Taxa ab 900 ppm Blei und zwischen 18 und 27 ppm Cadmium. Auch FARGAŠOVA (2001) schrieb Schwermetallen wie Cadmium und Blei einen inhibitorischen Effekt auf die Wurzelelongation zu. Beobachtungen von KLEIN et al. (1979) sowie SIEGHARDT (1981), die eine Reduktion des Keimwurzelwachstums von Mais erst bei Konzentrationen über 300 ppm Cadmium und schon bei gut 200 ppm Blei (entsprechend 1

mmol/l) feststellen konnten, wurden durch die hier beschriebenen Versuche demnach nicht bestätigt.

Schlußfolgerung

Da die deutlich unter 100 % liegende Keimfähigkeit aller *C. cyanus*-Samen möglicherweise auf eine schlechte Saatgut-Qualität zurückzuführen war, ist anzunehmen, daß *Z. mays* bei der Keimung auf blei- oder cadmiumkontaminierten Böden gegenüber der Kornblume zumindest in der frühen Entwicklung der Pflanze keinen entscheidenden Standortvorteil hätte. Dem Versuchsergebnis entsprechend dürfte hingegen von *A. majus* bei pflanzenverfügbaren Schwermetallkonzentrationen oberhalb von 1500 ppm Blei und 45 ppm Cadmium kaum noch eine nennenswerte Population heranwachsen.

Da die Elongation der Keimwurzeln deutlich schwermetallsensitiver reagierte als die der Keimblätter, konnte ihre relative Reduktion im Vergleich zur Länge der Kontrollwurzeln als Maß für die Vitalität von Keimlingen in schwermetallbelastetem Substrat und für die Abschätzung der Konzentrationsbereiche weiterführender Versuche herangezogen werden. Die Konzentrationen, bei denen etwa eine Halbierung der Keimwurzellänge eintrat, wurden nachfolgend als mittlerer Belastungsbereich für die Sandkulturversuche herangezogen. Eine solche Reduktion wurde bei 500 bis 600 ppm Blei oder 15 bis 20 ppm Cadmium erreicht. Die Maiskeimlinge reagierten hier jeweils etwas unempfindlicher. Die Schwermetall-Konzentrationsstufen für die Sandkulturversuche wurden folglich auf 500 und 1000 ppm Blei sowie 20 und 40 ppm Cadmium festgelegt.

4.2 TOPFKULTUR-VERSUCHE MIT SCHWERMETALLBELASTETEM SAND-LEWATIT-SUBSTRAT (1998)

Die Versuche mit diesem standardisierten Kultursystem sollten vergleichende Aussagen über die Dekontaminationsleistung der Versuchspflanzen ermöglichen, um diese im Hinblick auf den späteren Einsatz im Freiland bewerten zu können. Die in den Versuchen eingesetzten Samen der sieben Versuchspflanzen enthielten keine nachweisbaren Blei- oder Cadmiummengen.

4.2.1 Morphologische Beobachtungen

Die Samen von *V. arvense* liefen nicht auf. Die Jungpflanzen von *T. arvense* und *P. rhoeas* wuchsen nach Überführen in das Sand-Lewatit-Kultursystem nicht weiter und starben nach wenigen Tagen ab. Die vier übrigen Spezies *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album* und *Z. mays* zeigen im Versuch z.T. starke Schadsymptome und wurden nach vier bis sechs Wochen geerntet.

Die Blätter der absterbenden *A. majus*-Pflanzen waren komplett nekrotisch. Bei Ernte wiesen fast alle Individuen, die in schwermetallhaltigem Kultursubstrat überlebten, eine starke Rotfärbung der Stengel auf. Die *C. cyanus*-Pflanzen zeigten nach acht Tagen außer bei den Kontrollpflanzen eine starke Rotfärbung vor allem der Blätter, die bei den Cadmiummonobehandlungen stärker war als bei den übrigen Versuchsansätzen. Zuerst entwickelten die mit 1000/ 40 und 1000/ 0, dann die mit 500/ 20 und 500/ 0 ppm Pb/ Cd behandelten Pflanzen Blüten. Zum Erntezeitpunkt blühten schließlich alle *C. cyanus*-Pflanzen.

C. album zeigte in keinem der Versuchsansätze Schadsymptome. Kurz vor Ernte blühten alle in den cadmiummonobelasteten Kulturansätzen wachsenden Individuen.

Z. mays zeigte außer bei den Kontrollpflanzen und bei der höheren Schwermetalldoppelbelastung bereits nach vier Tagen leichte Chlorosen sowie eine Rotfärbung der Blätter. Kurz vor der Ernte blieben lediglich die mit 1000/ 40 ppm Pb/ Cd belasteten Pflanzen ohne diese Schadsymptome.

4.2.2 Überlebensrate

Abbildung 15 zeigt die prozentuale Überlebensrate der vier untersuchten Taxa im Sand-Lewatit-Kultur-Versuch zum Erntezeitpunkt. Alle Spezies wiesen unterschiedliche Überlebensraten zwischen 25 und 100 % auf.

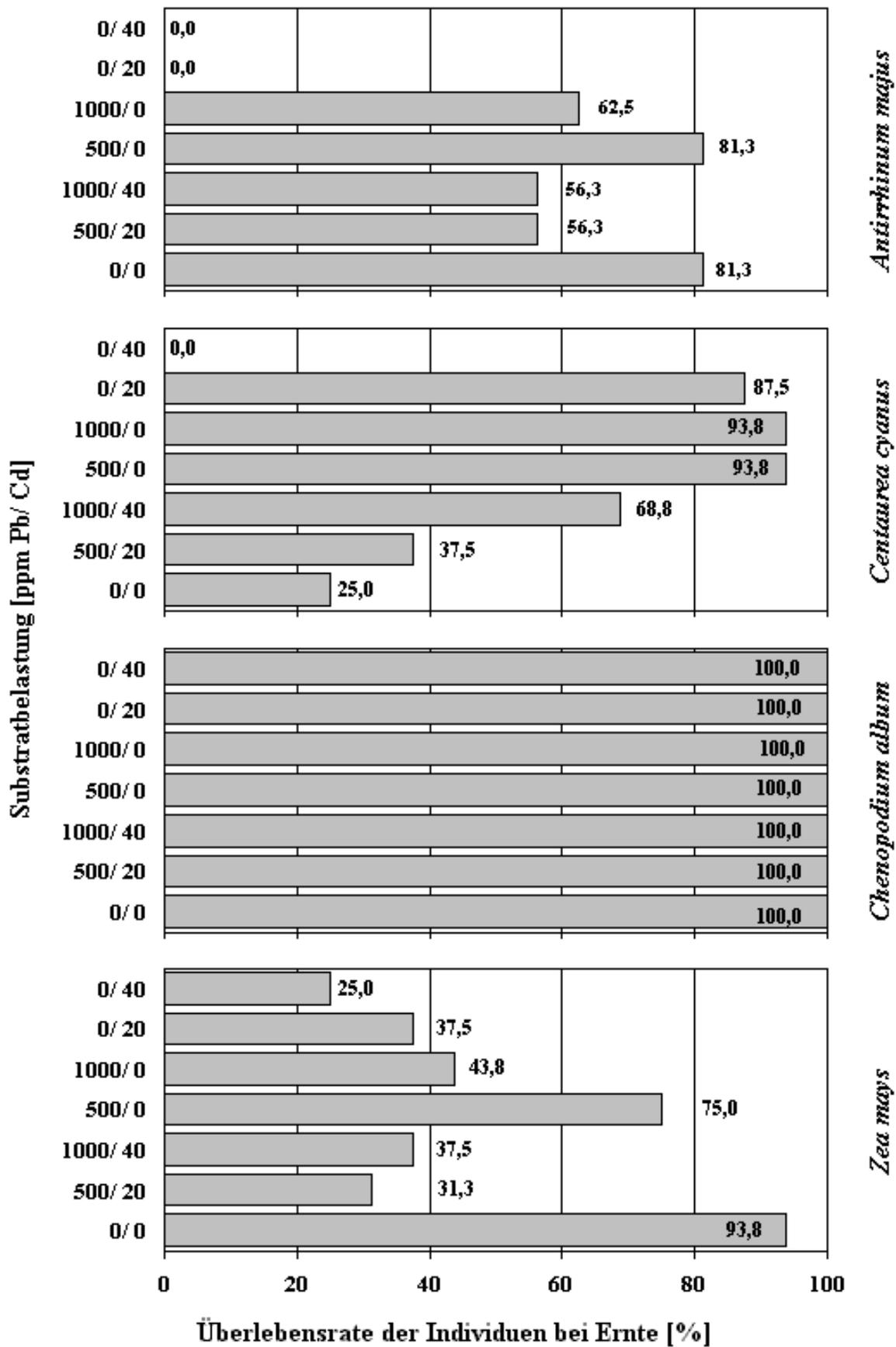


Abbildung 15: Prozentuale Überlebensrate von *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album* und *Z. mays* in den schwermetallbelasteten Sand-Lewatit-Kulturen zum Erntezeitpunkt.

Von *A. majus* überlebte keine Pflanze die Cadmiummonobelastungen, die *C. cyanus*-Pflanzen die Cadmiummonobelastung nicht in der höheren Konzentration (40 ppm). Die höchsten relativen Anteile überlebender Pflanzen zeigte *C. album*. Hier konnten alle eingesetzten Individuen lebend geerntet werden. Bei den anderen drei Pflanzenarten waren die Überlebensraten bei allen Behandlungen geringer als 100 %. Bei *A. majus* bewirkten beide Schwermetall-Kombinationsbelastungen eine starke Reduzierung der überlebenden Individuen auf 56,3 %. Die Kontrolle und die Monobelastungen wurden etwas weniger stark dezimiert (62,5 bis 81,3 %). Bei *C. cyanus* überlebten selbst ohne Schwermetallbelastung nur 25,0 %. Die beiden Schwermetall-Belastungskombinationen führten zu 37,5- und 68,8-prozentiger Überlebensrate. Hingegen erreichten die Blei- und Cadmiummonobelastungen Werte um die 90 %. Bei *Z. mays* zeigten die unbelasteten Versuchsansätze eine Überlebensrate von 93,8 %. Mit Ausnahme der 500 ppm Blei-Monobelastung (75,0 % Überlebensrate) lag der relative Anteil der übrigen überlebenden Individuen bei 25,0 bis 43,8 %.

4.2.3 Biomasse

Die höchsten durchschnittlichen Gesamttrockenmassen wurden unter den Versuchsbedingungen bei *C. album*, gefolgt von *Z. mays*, *A. majus* und *C. cyanus* gemessen (Abbildung 16). Die mittlere Trockenmassen der Wurzeln von *Z. mays* und *C. album* waren mit Werten zwischen ca. 58 und 133 mg bzw. 73 bis 125 mg pro Wurzel am größten. Die mittleren Wurzelmassen von *A. majus* waren geringer (12 bis 25 mg). Am wenigsten Wurzelbiomasse entwickelte *C. cyanus* (zwischen 2 und 4 mg pro Wurzel). Die mittlere Biomasse der Kontrollwurzeln von *Z. mays* unterschied sich signifikant von der aller anderen Ansätze. Die mit 0/ 40 behandelten Pflanzen entwickelten außerdem eine deutlich geringere Wurzelbiomasse als die mit 500/ 0 ppm Pb/ Cd behandelten.

Die mittleren Biomassen der Sprosse von *C. album* waren deutlich größer als bei den anderen drei Arten (zwischen 197 und 369 mg pro Sproß), unterlagen jedoch einer starken Streuung. Die durchschnittlichen Trockenmassen der oberirdischen Pflanzenteile von *A. majus*, *C. cyanus* und *Z. mays* lagen hingegen alle unter 100 mg pro Sproß (17 bis 87, 16 bis 32 und 53 bis 92 mg pro Sproß). Bei *A. majus* erreichten die mit der höheren Bleimonobelastung behandelten Pflanzen signifikant geringere Sproßbiomassen als fast alle anderen. Bei *C. album* wurden statistisch gesicherte Differenzen der Sproßbiomasse zu den meisten Monobelastungen errechnet.

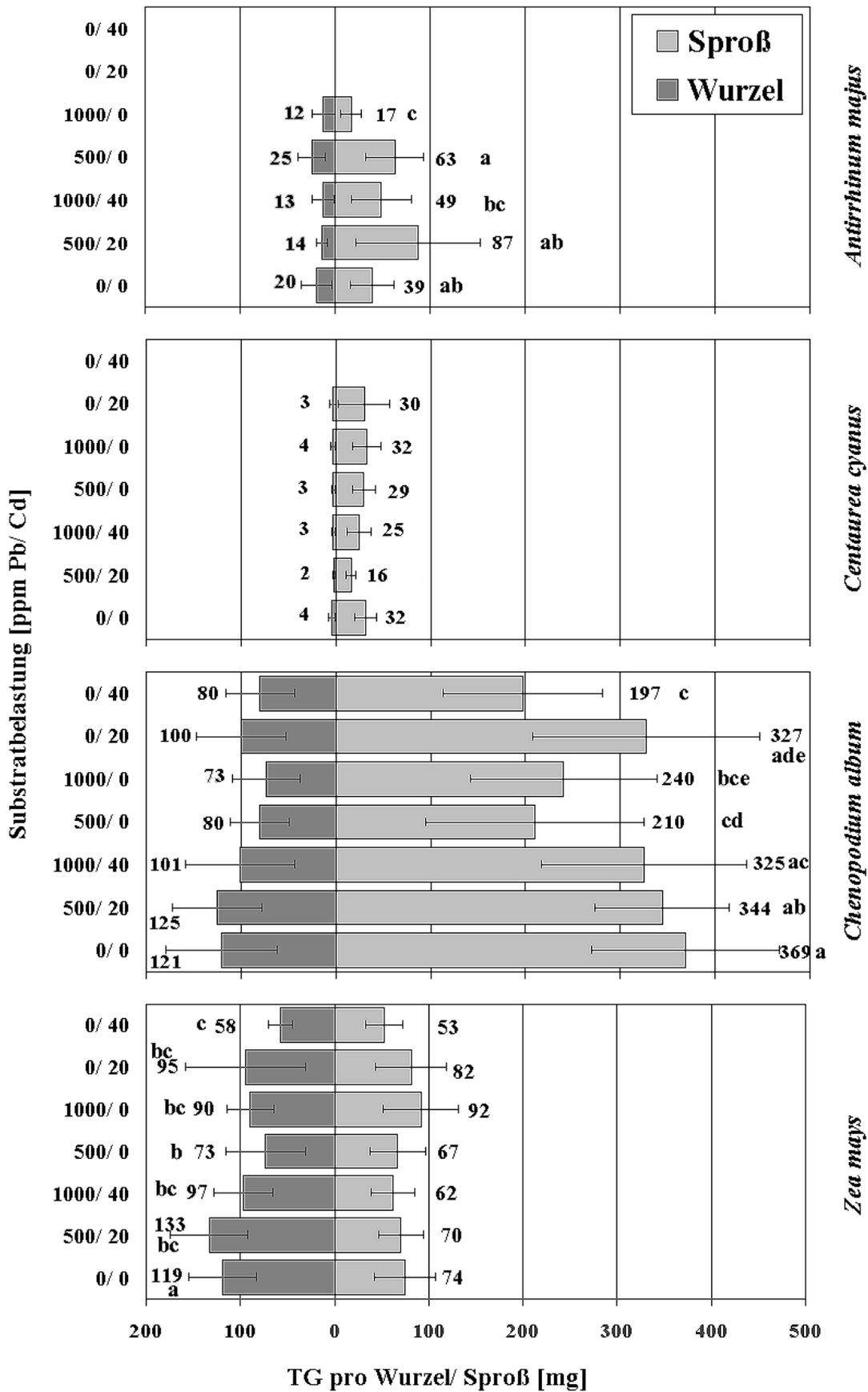


Abbildung 16: Wurzel- und Sproßbiomasse von *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album* und *Z. mays* in den schwermetallbelasteten Sand-Lewatit-Kulturen zum Erntezeitpunkt. Es sind Mittelwert und Standardabweichung dargestellt. Gleiche oder fehlende Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Unterschiede.

4.2.4 Ionengehalte

4.2.4.1 Schwermetalle

Abbildung 17 zeigt vergleichend die mittleren **Bleigehalte** der Wurzeln und Sprosse von *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album* und *Z. mays*.

Die Wurzeln erreichten bei einer stärkeren Streuung mit 42 bis 3311 ppm Blei bei allen Taxa deutlich höhere durchschnittliche Gehalte als die oberirdischen Pflanzenteile, deren Bleikonzentrationen zwischen 26 und 1074 ppm betrug. *C. cyanus* und *A. majus* zeigten die höchsten mittleren Wurzelbleigehalte (zwischen 13 und 3311 und 129 bis 3226 ppm) gefolgt von *C. album* (zwischen 72 und 2713 ppm) und *Z. mays* (60 bis 1343 ppm). Bei den Wurzeln von *A. majus* und *C. album* waren die durch die Bleimonobelastungen resultierenden mittleren Bleigehalte etwas höher als durch die Kombinationsbelastung. Außerdem enthielten die höher bleibelasteten Versuchsansätze einen höheren mittleren Bleigehalt als die niedriger belasteten. Bei den *C. cyanus*-Wurzeln war der durchschnittliche Bleigehalt der mit 500/ 0 ppm Pb/ Cd behandelten Kulturgefäße am höchsten. Signifikante Unterschiede der durchschnittlichen Wurzelbleigehalte der bleihaltigen Versuchsansätze fanden sich bei *C. album* und *C. cyanus*. Bei allen vier Taxa erreichten die Wurzeln in mindestens einem bleihaltigen Versuchsansatz signifikant höhere Bleigehalte als in den Kontrollgefäßen oder den ausschließlich cadmiumbehandelten Töpfen.

C. cyanus hatte die höchsten Bleisproßgehalte (zwischen 100 und 1074 ppm) gefolgt von *Z. mays* (42 bis 646 ppm) und *A. majus* (zwischen 26 und 509 ppm). Die niedrigsten durchschnittlichen Bleigehalte im Sproß wies *C. album* auf (zwischen 26 und 191 ppm).

Die Sprosse von *A. majus* zeigten bei den höheren Bleikonzentrationen im Substrat auch signifikant höhere mittlere Bleigehalte. Bei den anderen drei Taxa war kein eindeutiger Trend erkennbar. Bei *C. album* zeigten vor allem die Sprosse in den mit 500/ 0 ppm Pb/ Cd beschickten Kulturgefäßen deutlich höhere Bleigehalte als in den Kontrollgefäßen, bei der niedrigen Doppelbelastung und den Cadmiummonobehandlungen. Die Sprosse von *Z. mays* erreichten nach Verabreichung der höheren Schwermetалldoppelbelastung signifikant oberhalb des Kontrollwertes und der niedrigen Cadmiummonobehandlung liegende Bleigehalte. Es fiel auf, daß auch das Versuchsmaterial der nicht bleibehandelten Ansätze geringe Mengen Blei enthielt.

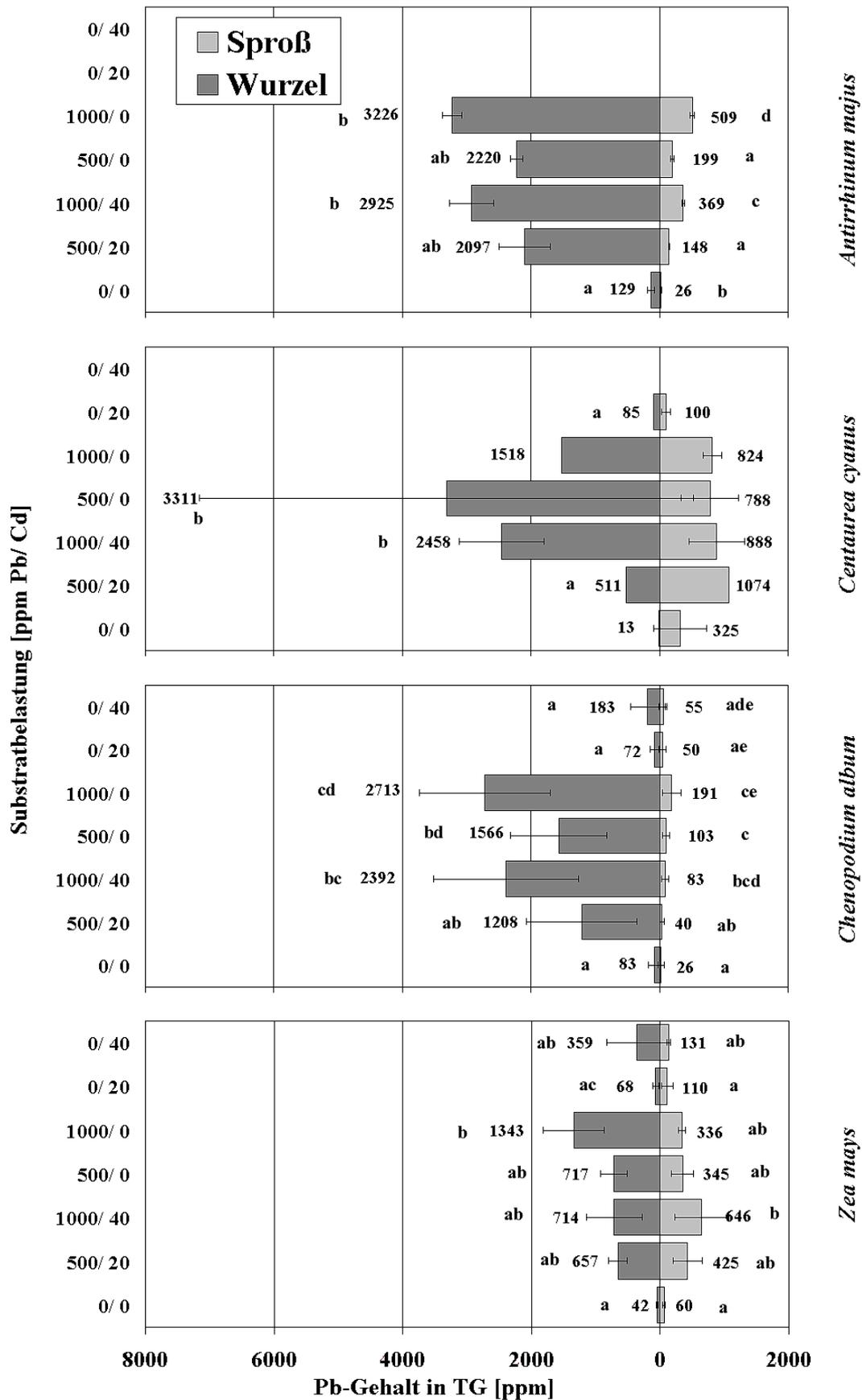


Abbildung 17: Bleigehalte in Wurzel und Sproß von *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album* und *Z. mays* in den schwermetallbelasteten Sand-Lewatit-Kulturen zum Erntezeitpunkt. Es sind Mittelwert und Standardabweichung dargestellt. Gleiche Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Unterschiede. Buchstaben fehlen bei zu geringem Stichprobenumfang.

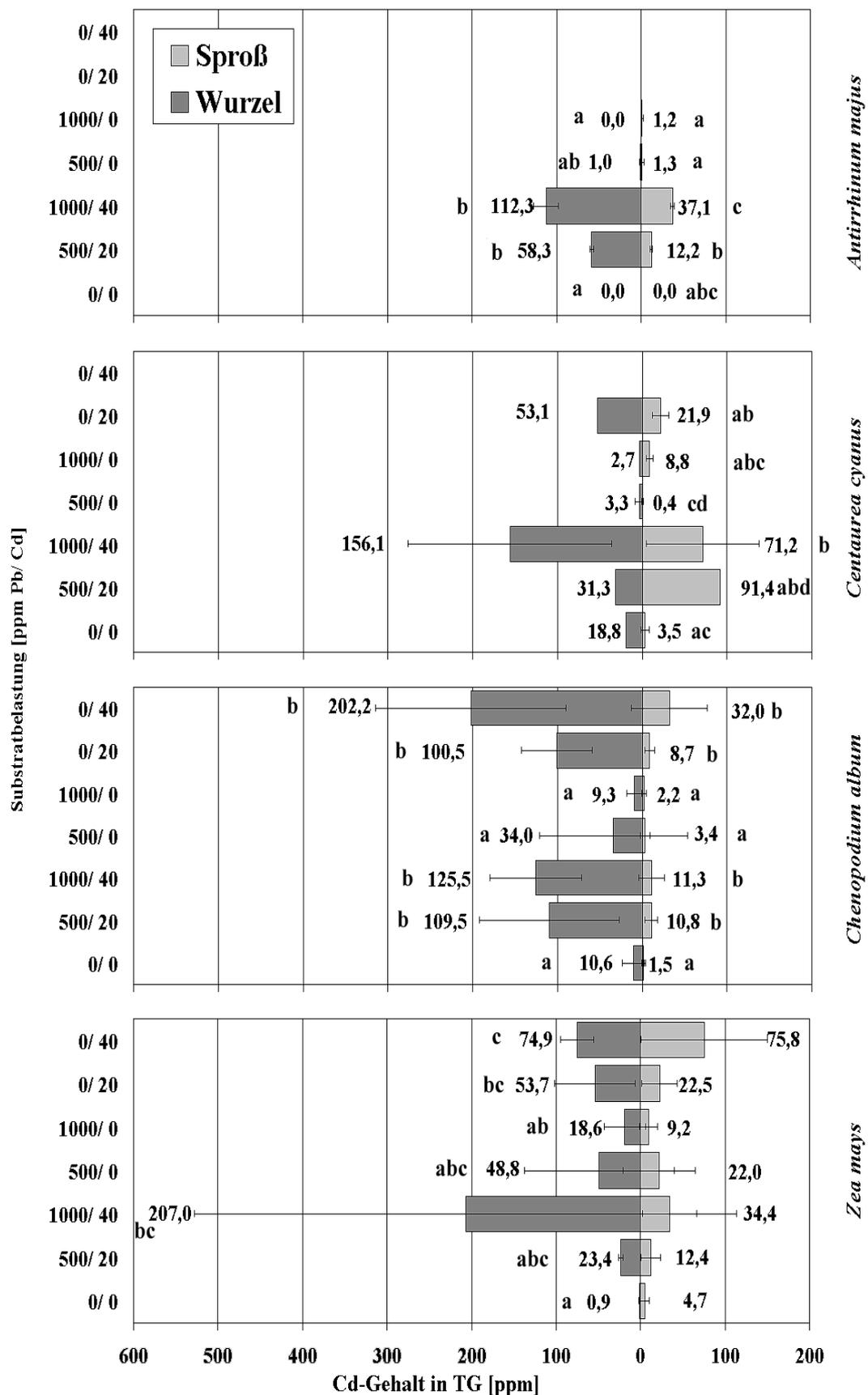


Abbildung 18: Cadmiumgehalte in Wurzel und Sproß von *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album* und *Z. mays* in den schwermetallbelasteten Sand-Lewatit-Kulturen zum Erntezeitpunkt. Es sind Mittelwert und Standardabweichung dargestellt. Gleiche Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Unterschiede. Buchstaben fehlen bei zu geringem Stichprobenumfang.

Abbildung 18 zeigt die mittleren **Cadmiumgehalte** der Wurzeln und Sprosse der vier Arten im Vergleich. Die Wurzeln enthielten bei einer stärkeren Streuung überwiegend bei allen Taxa deutlich höhere mittlere Cadmiumgehalte (0,9 bis 91,4 ppm) als die oberirdischen Pflanzenteile (0,4 bis 91,4 ppm). *Z. mays* zeigt die höchsten mittleren Wurzelcadmiumgehalte (bis zu 207,0 ppm) gefolgt von *C. album* (bis 202,2 ppm), *C. cyanus* (höchstens 156,1 ppm) und *A. majus* (maximal 112,3 ppm).

C. cyanus wies die höchsten mittleren Sproßcadmiumgehalte auf (maximal 91,4 ppm). Die durchschnittlichen Cadmiumgehalte in den oberirdischen Pflanzenteilen von *Z. mays* waren etwas geringer (bis 75,8 ppm), während die Cadmiumgehalte in den Sprossen von *A. majus* und *C. album* (bis 37,1 und 32,0 ppm) deutlich darunter lagen.

Auch alle nicht cadmiumbehandelten Versuchsansätze wiesen in der pflanzlichen Biomasse meßbare Cadmiumkonzentrationen auf. Im Falle der niedrigeren Bleimonobelastung überstieg dieser in der Wurzel sogar den Cadmiumgehalt der bei der niedrigen Doppel-Schwermetall-Belastung erreicht wurde.

Bei allen Taxa verursachte eine höhere Cadmiumkonzentration im Versuchsansatz einen höheren mittleren Cadmiumgehalt der Wurzelbiomasse. Bei *C. album* erreichten die Wurzeln in allen cadmiumbelasteten Versuchsansätzen signifikant höhere Cadmiumkonzentrationen als in nicht cadmiumhaltigem Kultursubstrat. Auch bei *A. majus* und *Z. mays* erreichten die Wurzeln in einigen cadmiumhaltigen Kulturgefäßen signifikante höhere Cadmiumkonzentrationen als in nicht cadmiumhaltigen. Das war außer bei *Z. mays* auch bei den oberirdischen Pflanzenteilen zu beobachten. Signifikante Unterschiede der mittleren Sproßcadmiumgehalte der cadmiumhaltigen Versuchsansätze fanden sich lediglich im Sproß von *A. majus*. Hier unterschieden sich die durchschnittlichen Cadmiumgehalte der beiden Doppel-Schwermetall-Versuchsansätze.

4.2.4.2 Nährstoffionen

Abbildung 19 zeigt vergleichend die durchschnittlichen **Kaliumgehalte** in Wurzel und Sproß der vier Versuchspflanzen. Sie waren in den oberirdischen Pflanzenteilen aller Taxa (zwischen 8643 und 23660 ppm) deutlich höher als in den Wurzeln (1119 bis 7658 ppm), unterlagen jedoch einer stärkeren Streuung. Die höchsten mittleren Kaliumgehalte der Wurzeln wurden von *A. majus* mit bis zu 7658 ppm erreicht gefolgt von *C. album* (bis zu 5764 ppm), *Z. mays* und *C. cyanus* (bis zu 4069 und 3033 ppm). Die Sprosse von *C. album* wiesen im Mittel die höchsten Kaliumgehalte auf (bis zu 23660 ppm). Etwas weniger enthielten *Z. mays* (bis 20950 ppm) und *C. cyanus* (bis zu 19769 ppm). Mit höchstens 16150 ppm zeigt *A. majus* die niedrigsten mittleren Kaliumgehalte im Sproß. Der durchschnittliche

Kaliumgehalt der Wurzeln von *A. majus* lag beim Kontrollansatz signifikant höher als bei allen anderen Ansätzen. Der Sproßkaliumgehalt der Kontrollpflanzen war signifikant höher als bei der niedrigen Bleimonobelastung. Bei den anderen Pflanzen ließ die statistische Auswertung keine Unterscheidung der Sproß und Wurzelkaliumgehalte in Abhängigkeit von der Schwermetallbelastung des Kultursubstrats zu.

Die durchschnittlichen **Calciumgehalte** von *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album* und *Z. mays* sind in Abbildung 20 dargestellt. Die mittleren Calciumgehalte aller untersuchten Arten waren mehrheitlich in den Sprossen (zwischen 1133 und 8941 ppm Ca) höher als in den Wurzeln (554 bis 6422 ppm). Die höchsten mittleren Gehalte wurden mit 6422 ppm Calcium von *C. cyanus* durch einen im Vergleich zu ihren anderen Wurzelcalciumwerten sehr hohen Gehalt bei der Versuchsgruppe mit 500/ 0 ppm Blei/ Cadmium erreicht. *C. album* hatte weniger starke Extrema und erreichte durchschnittliche Calciumgehalte zwischen 3370 und 5149 ppm in der Wurzel. In den Wurzeln von *A. majus* wurden im Mittel geringere Calciumkonzentrationen als in den beiden vorgenannten Arten (1194 bis 2044 ppm) gemessen. Die geringsten mittleren Calciumgehalte der Wurzel wies *Z. mays* auf (554 bis 1963 ppm). Eine ähnliche Abfolge war bei den durchschnittlichen Sproßcalciumgehalten zu beobachten. *C. album* enthielt im Mittel bis zu 8941 ppm Calcium. Etwas weniger wurde bei *C. cyanus* (bis zu 6242 ppm Ca), gefolgt von *A. majus* (bis zu 5484 ppm) und *Z. mays* (höchstens 3795 ppm) festgestellt.

Bei *A. majus* unterschieden sich die meisten mittleren Calciumgehalte im Sproß signifikant von der Kontrolle und untereinander, bei *C. album* die Calciumkonzentrationen der Sprosse der niedrigen Bleimonobelastung von der hohen Cadmiummonobelastung.

Abbildung 21 zeigt die mittleren **Magnesiumgehalte** der vier untersuchten Taxa im Vergleich. Es wurden in der Wurzelbiomasse durchschnittliche Magnesiumgehalte zwischen 483 und 2168 ppm gemessen. Die Sprosse enthielten im Mittel 383 bis 1926 ppm Magnesium.

Die mittleren Magnesiumgehalte der Wurzeln von *A. majus* und *C. cyanus* waren bei fast allen Versuchsansätzen größer als die der oberirdischen Pflanzenorgane. Bei *C. album* und *Z. mays* verhielt es sich umgekehrt. *C. cyanus* erreichte in den Wurzeln die höchsten mittleren Magnesiumgehalte (bis zu 2168 ppm), gefolgt von *A. majus* (höchstens 2015 ppm) und *C. album* (bis zu 1244 ppm Mg). *Z. mays* hatte mit durchschnittlich höchstens 934 ppm die niedrigsten Magnesiumgehalte der Wurzeln aller vier Pflanzen, erreichte aber im Sproß mit bis zu 1926 ppm, gefolgt von *C. album* (bis zu 1265 ppm) und *A. majus* (höchstens 1160 ppm Mg) die höchsten mittleren Magnesiumkonzentrationen. *C. cyanus* erreichte hier maximal 770 ppm und hatte im Vergleich die niedrigsten mittleren Sproßmagnesiumgehalte.

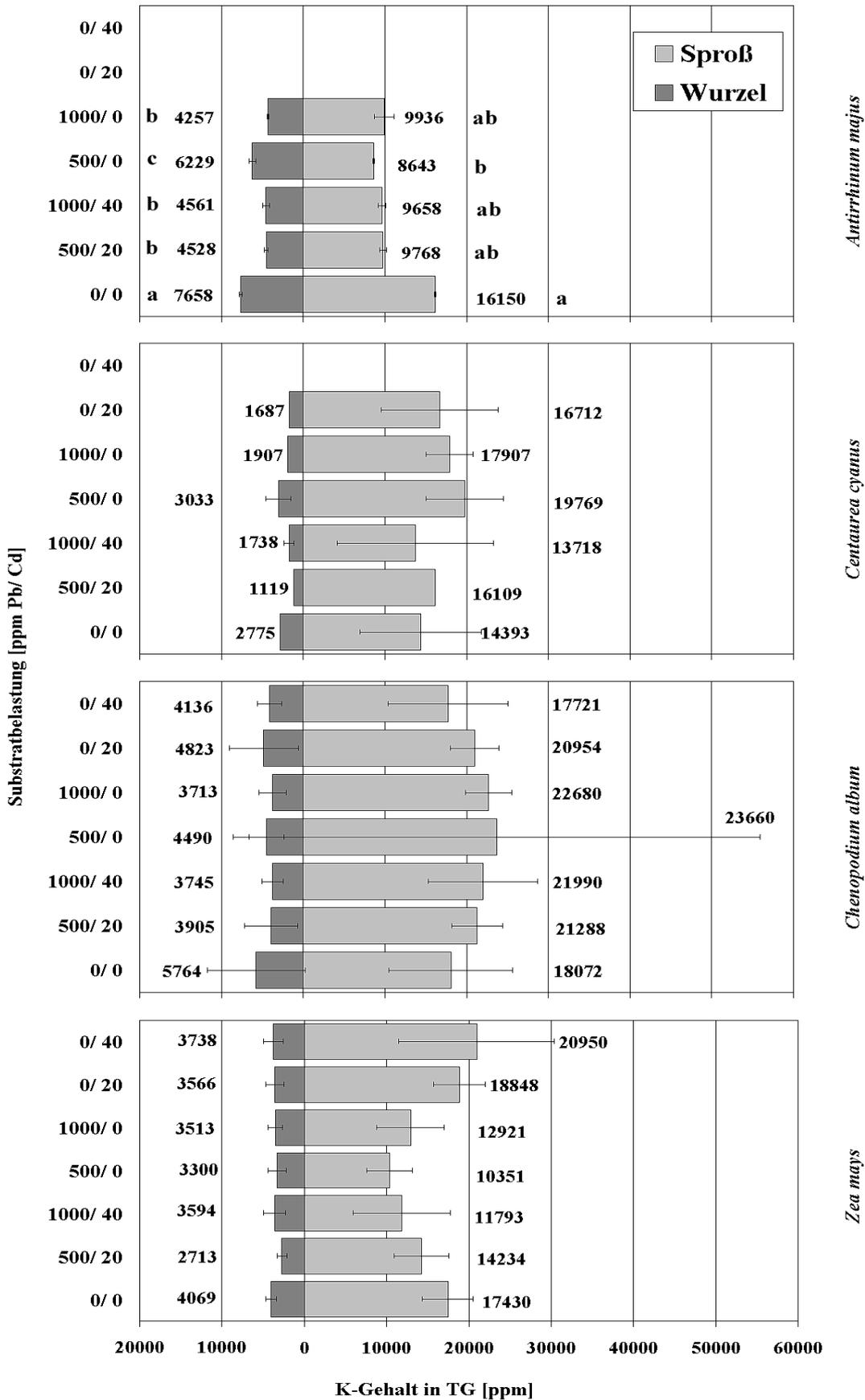


Abbildung 19: Kaliumgehalte in Wurzel und Sproß von *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album* und *Z. mays* in den schwermetallbelasteten Sand-Lewatit-Kulturen zum Erntezeitpunkt. Es sind Mittelwert und Standardabweichung dargestellt. Gleiche oder fehlende Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Unterschiede.

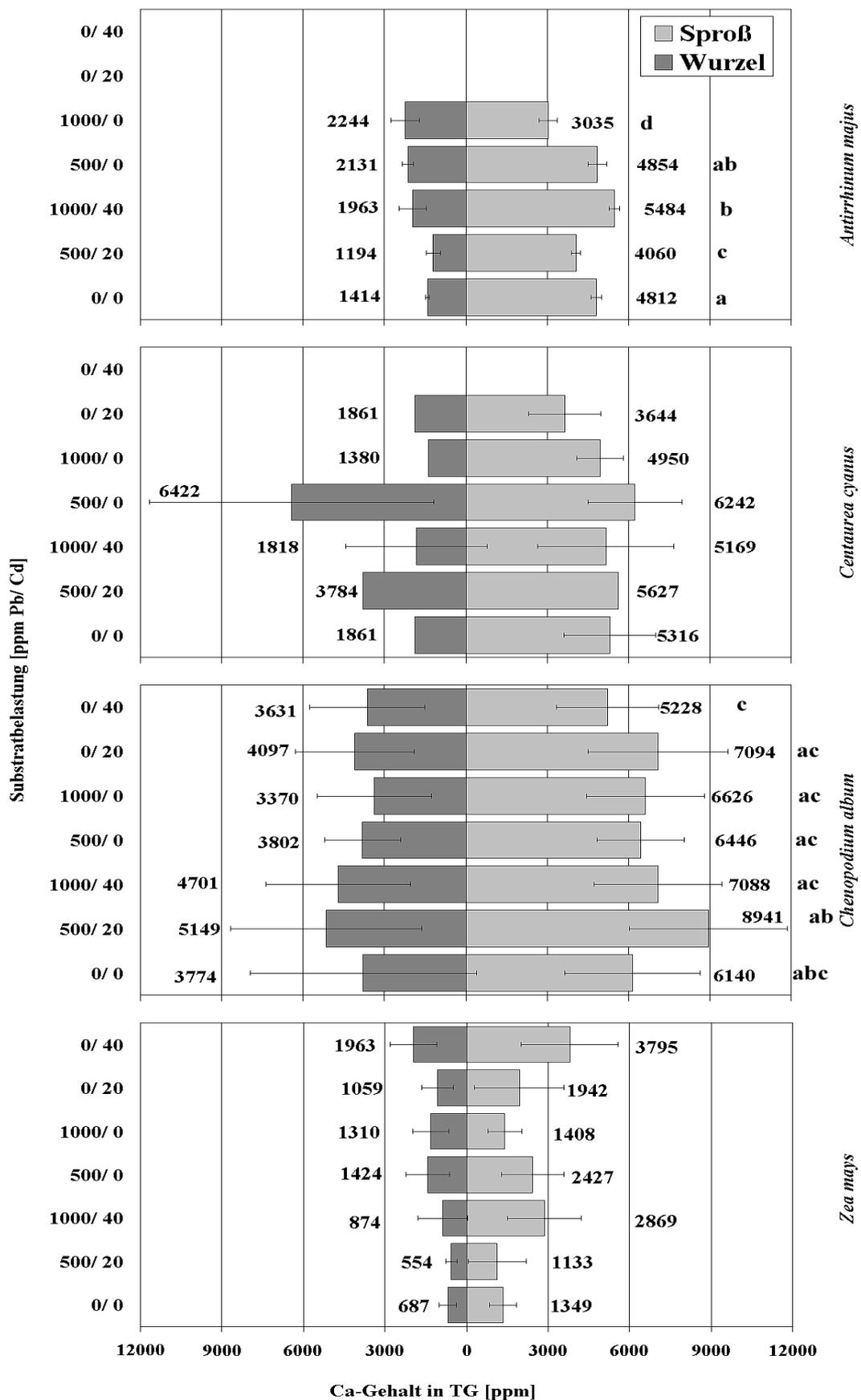


Abbildung 20: Calciumgehalte in Wurzel und Sproß von *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album* und *Z. mays* in den schwermetallbelasteten Sand-Lewatit-Kulturen zum Erntezeitpunkt. Es sind Mittelwert und Standardabweichung dargestellt. Gleiche oder fehlende Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Unterschiede.

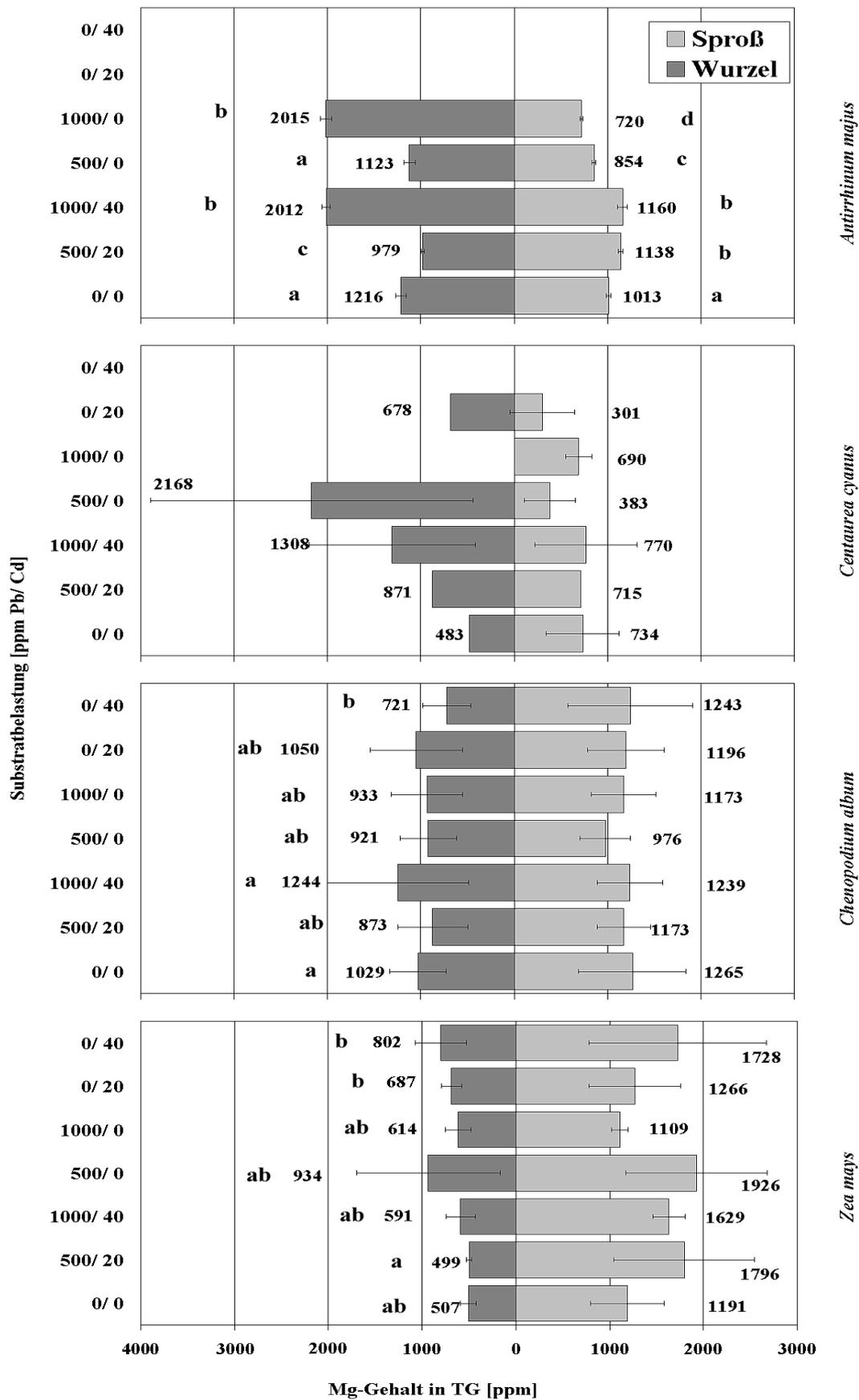


Abbildung 21: Magnesiumgehalte in Wurzel und Sproß von *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album* und *Z. mays* in den schwermetallbelasteten Sand-Lewatit-Kulturen zum Erntezeitpunkt. Es sind Mittelwert und Standardabweichung dargestellt. Gleiche oder fehlende Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Unterschiede.

Die Magnesiumgehalte in den Wurzeln von *A. majus* waren bei den stärker schwermetallbelasteten Mono- und Kombinations-Versuchsansätzen im Vergleich zu den weniger schwermetallbelasteten signifikant erhöht. Bei *C. album* war der aus der hohen Cadmiummonobelastung resultierende Wurzelmagnesiumgehalt signifikant geringer als durch die höhere Schwermetalldoppelbelastung und die Kontrolle. Bei *Z. mays* konnte eine signifikant höhere Wurzelmagnesiumkonzentration beider Cadmiummonobelastungen im Vergleich mit den mit 500/ 20 ppm Blei/ Cadmium behandelten Versuchsgefäßen gemessen werden. Im Sproß von *A. majus* erreichten die mittleren Magnesiumwerte der Doppelschwermetallbelastung im Vergleich zur Monobleibelastung und der Kontrolle signifikant höhere Magnesiumgehalte.

Außer den Magnesiumgehalten der Sprosse von *A. majus* unter dem Einfluß beider Schwermetalldoppelbelastungen unterschieden sich alle anderen Versuchsansätze signifikant untereinander.

Die **Eisengehalte** von Wurzel und Sproß der vier Pflanzenarten sind in Abbildung 22 aufgetragen. Bis auf wenige Ausnahmen bei *C. cyanus* und *Z. mays* enthielt die Wurzelbiomasse mehr Eisen (717 bis 11247 ppm) als die oberirdischen Pflanzenteile. Zwar wurde das höchste mittlere Analyse-Ergebnis mit 13237 ppm im Sproß von *Z. mays* erreicht, jedoch stellte dieser Extremwert, verglichen mit den anderen durchschnittlichen Sproßeisengehalten (302 bis 4293 ppm) eine Ausnahme dar, da er weit über diesen lag. Im Sproß von *A. majus* wurde durchschnittlich bis zu 4293 ppm Eisen gemessen. Alle schwermetallhaltigen Versuchsansätze enthielten generell signifikant mehr Eisen im Sproß als der Kontrollansatz. Ebenso zeigten sich außer beim Vergleich der Schwermetallkonzentrationen 1000/ 40 und 1000/ 0 ppm Pb/ Cd zwischen allen anderen Versuchsgruppen signifikante Unterschiede. *C. cyanus* erreichte im Mittel höchstens einen Sproßeisengehalt von 1728 ppm, im Sproß von *C. album* konnten noch 1396 ppm Eisen nachgewiesen werden.

Die durchschnittlichen Spitzenwerte der Wurzel-Eisengehalte wurden mit 11247 ppm bei *A. majus* erreicht. Es folgten *Z. mays* (bis zu 7792 ppm) und *C. cyanus* (bis zu 3513 ppm). Die niedrigsten durchschnittlichen Eisengehalte in der Wurzel wurden bei *C. album* gemessen (1468 bis 3378 ppm). Der Wurzeleisengehalt der bei 500/ 0 ppm kultivierten Pflanzen lag signifikant über dem der bei 500/ 20 ppm Pb/ Cd herangewachsenen *A. majus*-Pflanzen. Bei *C. album* war es der mittlere Eisengehalt der Wurzeln bei einer Schwermetallbelastung von 1000/ 0 ppm, der signifikant höher als bei 500/ 20 ppm Pb/ Cd lag.

In Abbildung 23 sind die Ergebnisse der **Zinkanalyse** der Sand-Lewatit-Kulturversuche vergleichend dargestellt. Die mittleren Zinkgehalte der Wurzeln erreichten Werte zwischen 13,3 und 797,3 ppm und wiesen somit höhere Spitzenwerte als die oberirdischen Pflanzenteile auf (im Mittel 36,5 bis 427,1 ppm). *A. majus* und *C. album* zeigten in allen Versuchsgruppen einen höheren mittleren Zinkgehalt in der Wurzel als im Sproß. Bei *C. cyanus* und *Z. mays* war meist mehr Zink im Sproß enthalten.

Z. mays und *A. majus* erreichten im Vergleich deutlich höhere mittlere Wurzelspitzenwerte (797,3 und 763,8 ppm Zn) als *C. album* (155,7 ppm) und *C. cyanus* (132,7 ppm). *C. cyanus* hatte jedoch mit durchschnittlich 427,1 ppm Zink von allen vier untersuchten Taxa den höchsten Sproßmaximalwert. Es folgten *A. majus* (294,4 ppm) und *Z. mays* (297,4 ppm). Deutlich niedrigere Werte wurden von *C. album* erreicht (bis zu 77,8 ppm Zn).

Bei der niedrigen Bleimonobelastung und der Kontrollgruppe, zwischen denen ebenfalls ein statistisch belegbarer Unterschied bestand, zeigte *A. majus* signifikant höhere mittlere Wurzelzinkgehalte als unter den anderen Versuchsbedingungen.

Bei den durchschnittlichen Zinkgehalten der *A. majus*-Sprosse war der Meßwert bei 500 ppm Bleimonobelastung etwa sechs mal so groß, wie bei den anderen Versuchsgruppen. Dieser Unterschied war mit den verwendeten statistischen Methoden erfaßbar.

Bei *C. album* bestand ein signifikanter Unterschied zwischen den Zinkgehalten der Sprosse im unbelasteten Kultursubstrat und bei der hohen Bleimonobelastung.

Abbildung 24 zeigt die **Mangangehalte** der vier in Sand-Lewatit-Kultur untersuchten Pflanzenarten im Vergleich. Die Maxima der durchschnittlichen Mangankonzentrationen der Wurzel waren nur wenig höher als die der Sprosse. Der von den Wurzeln abgedeckte Wertebereich lag im Mittel zwischen 20,0 und 257,7 ppm Mangan, die Gehalte in den Sprossen bewegten sich zwischen 26,2 und 223,8 ppm. Bei *A. majus* und *C. album* waren alle gemessenen mittleren Wurzel mangangehalte höher als die korrespondierenden Sproßkonzentrationen. Die *C. cyanus*- und die *Z. mays*-Pflanzen enthielten überwiegend mehr Mangan im Sproß als in der Wurzel. Die höchsten mittleren Mangangehalte in den Wurzeln der vier untersuchten Taxa wurden von *A. majus* erreicht (58,4 bis 257,7 ppm). Vor allem wiesen die bei 500/ 20 ppm Blei/ Cadmium kultivierten Individuen signifikant niedrigere Wurzel mangangehalte auf als alle übrigen Versuchsgruppen. Die zweithöchsten durchschnittlichen Manganspitzenwerte der Wurzel erreichte *C. cyanus* (20,0 bis 189,0 ppm), gefolgt von *Z. mays* (28,2 bis 76,9 ppm) und *C. album*, welches die homogensten Wurzel manganwerte erreichte.

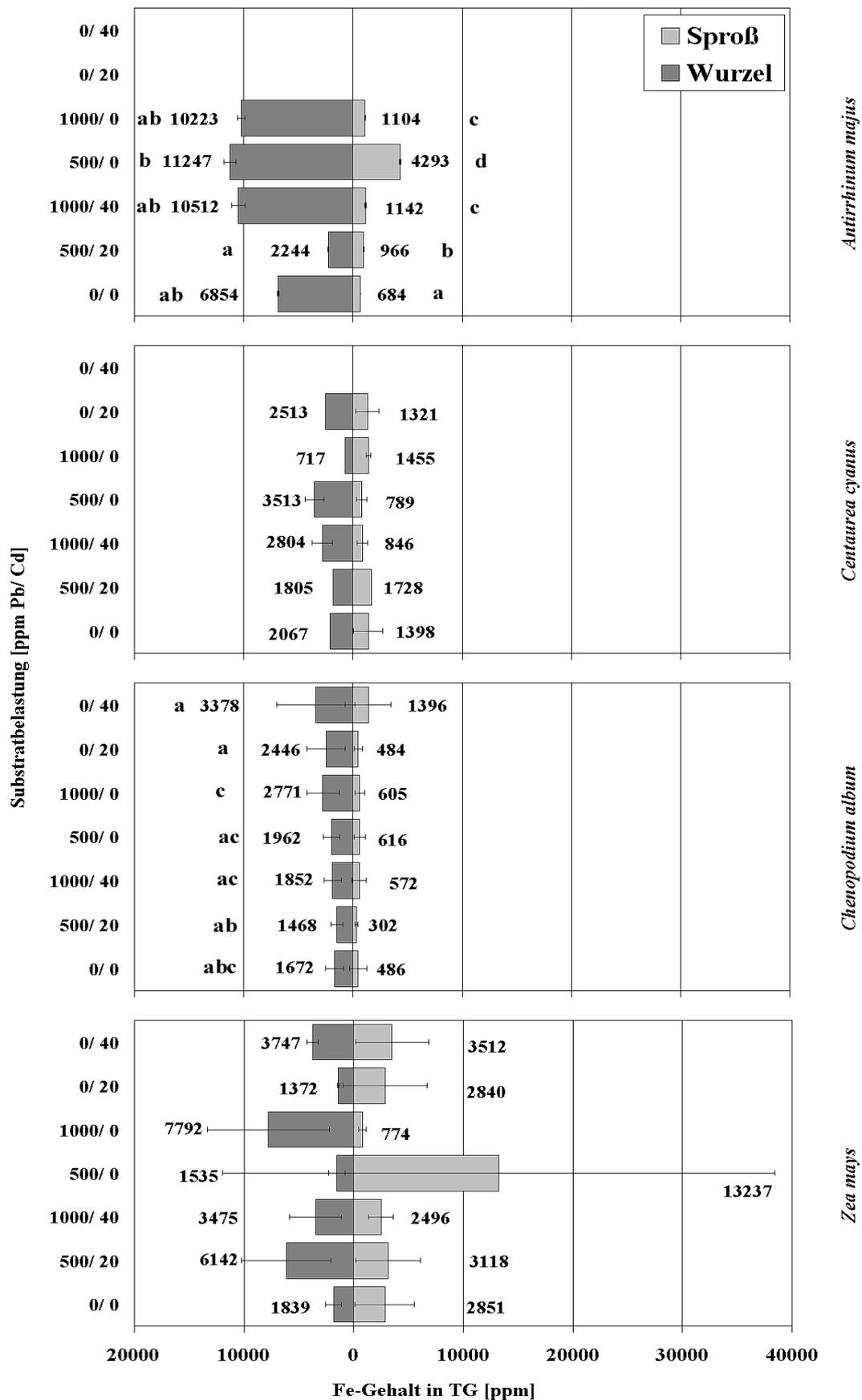


Abbildung 22: Eisengehalte in Wurzel und Sproß von *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album* und *Z. mays* in den schwermetallbelasteten Sand-Lewatit-Kulturen zum Erntezeitpunkt. Es sind Mittelwert und Standardabweichung dargestellt. Gleiche oder fehlende Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Unterschiede.

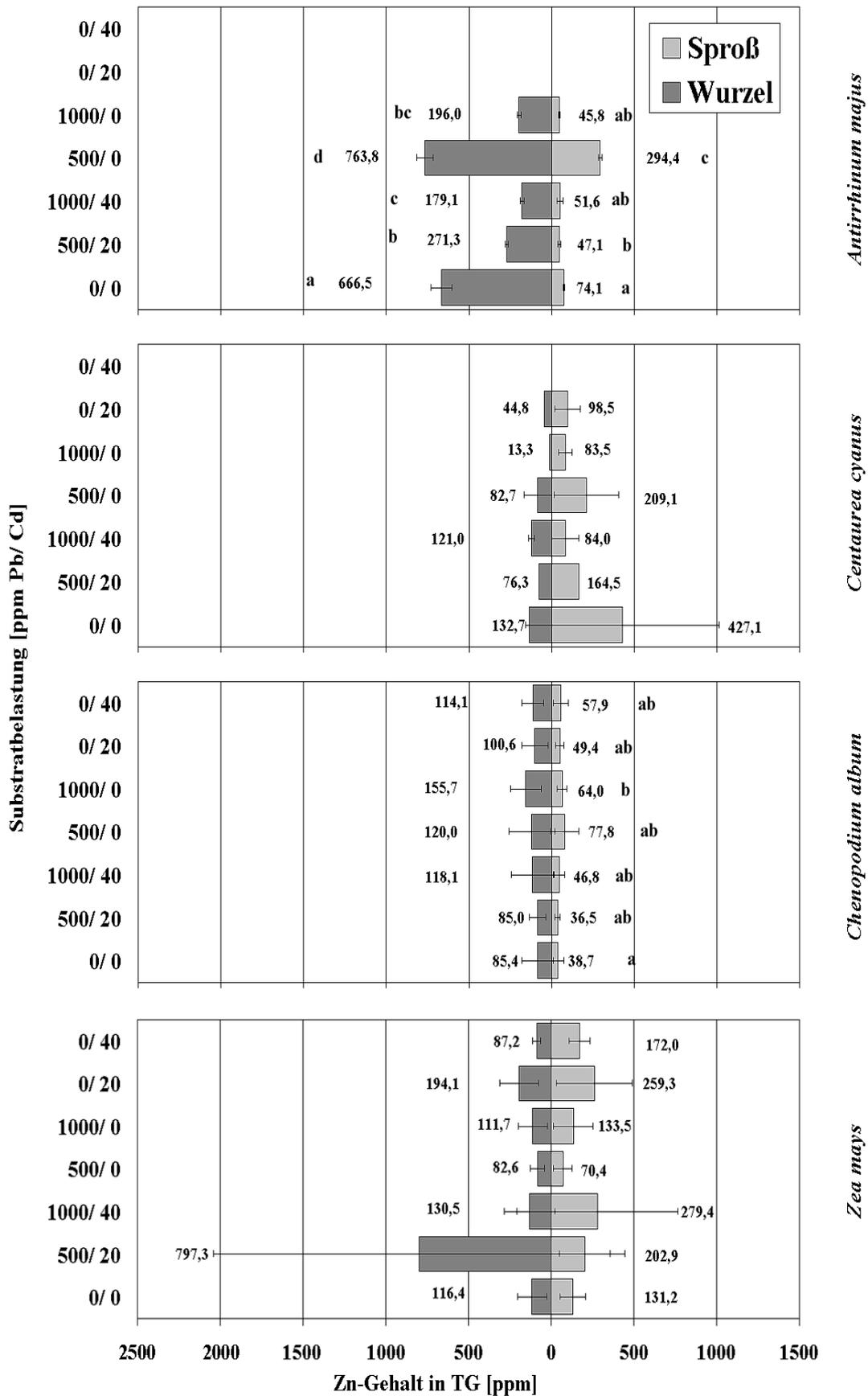


Abbildung 23: Zinkgehalte in Wurzel und Sproß von *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album* und *Z. mays* in den schwermetallbelasteten Sand-Lewatit-Kulturen zum Erntezeitpunkt. Es sind Mittelwert und Standardabweichung dargestellt. Gleiche oder fehlende Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Unterschiede.

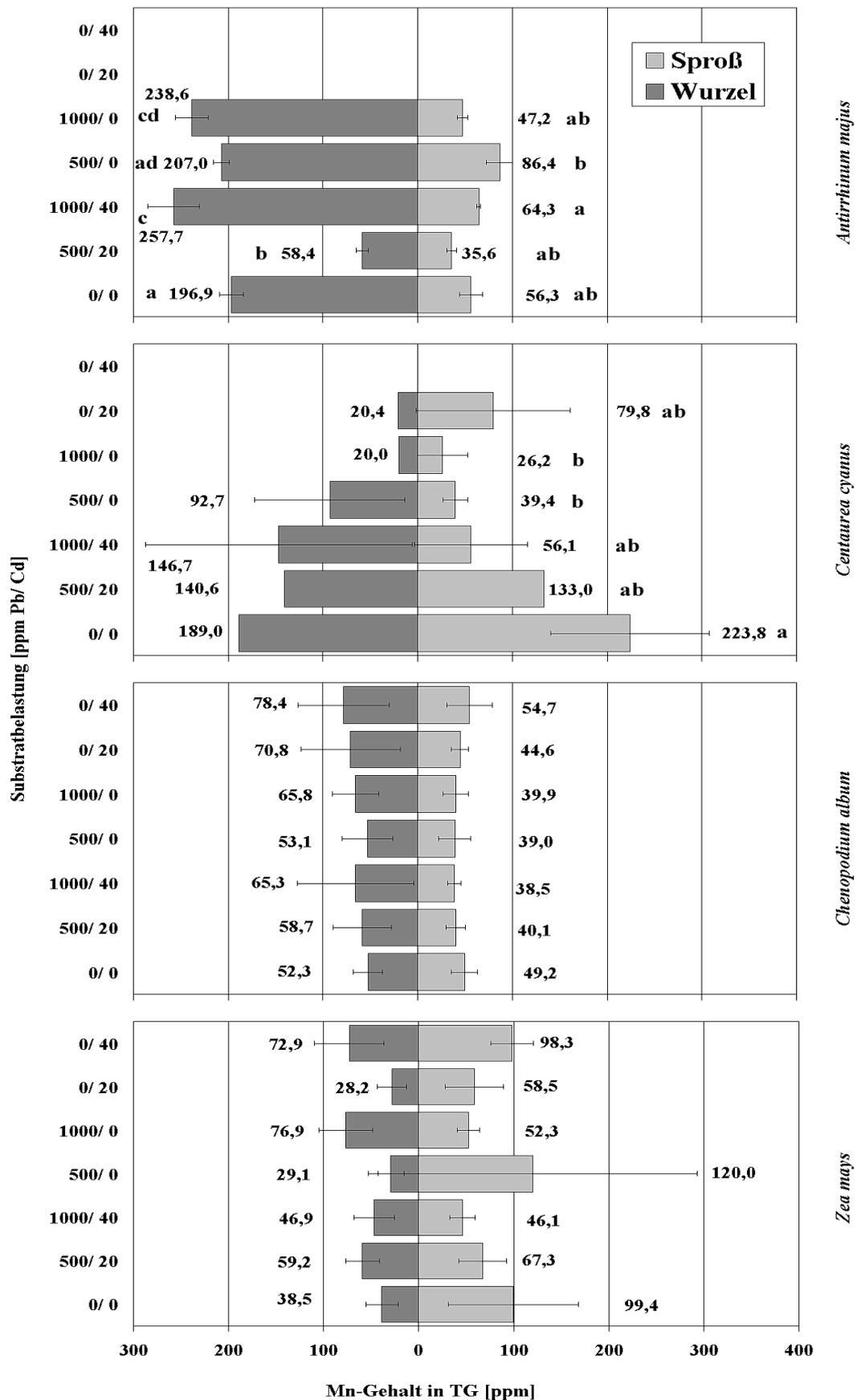


Abbildung 24: Mangengehalte in Wurzel und Sproß von *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album* und *Z. mays* in den schwermetallbelasteten Sand-Lewatit-Kulturen zum Erntezeitpunkt. Es sind Mittelwert und Standardabweichung dargestellt. Gleiche oder fehlende Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Unterschiede.

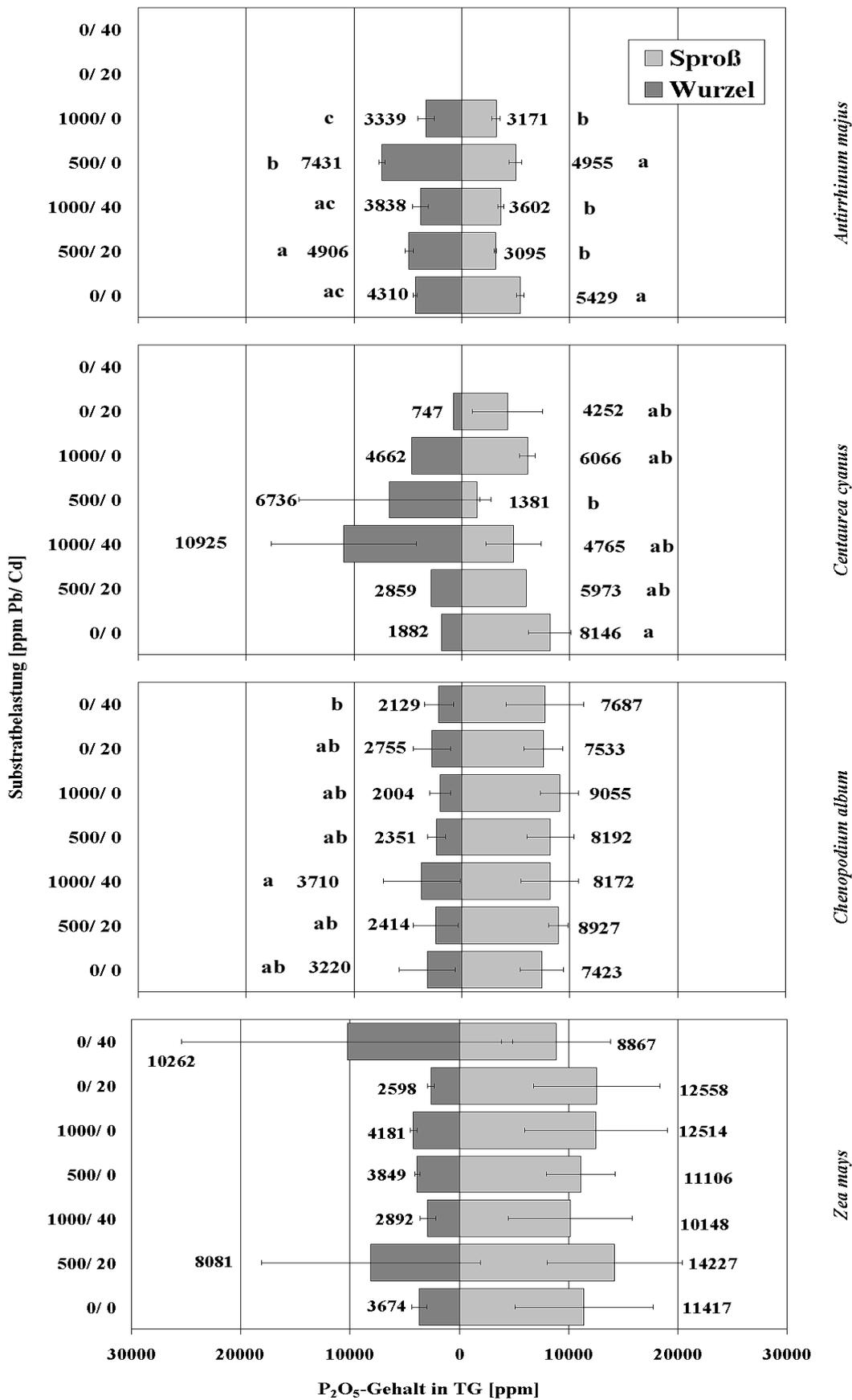


Abbildung 25: Phosphatgehalte in Wurzel und Sproß von *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album* und *Z. mays* in den schwermetallbelasteten Sand-Lewatit-Kulturen zum Erntezeitpunkt. Es sind Mittelwert und Standardabweichung dargestellt. Gleiche oder fehlende Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Unterschiede.

Die höchsten durchschnittlichen Sproßmangangehalte wurden bei *C. cyanus* gemessen (26,2 bis 223,8 ppm). Die Kontrollpflanzen zeigten einen signifikant höheren Mangangehalt im Sproß als beide Monobleibehandlungen. Die *Z. mays*-Sprosse zeigten im Artvergleich die zweithöchsten Mangan-Spitzenwerte (bis 120,0 ppm).

Die niedrigsten mittleren Sproßmangangehalte wurden bei *A. majus* (35,2 bis 86,4 ppm) und *C. album* ermittelt, welches wie bei den Wurzelgehalten verglichen mit den übrigen drei Spezies, die niedrigsten, aber auch homogensten Mangankonzentrationen aufwies. Bei *A. majus* konnten die mit 500/ 0 ppm behandelten Pflanzen signifikant mehr Mangan im Sproß anreichern als die mit 1000/ 40 ppm Pb/ Cd behandelten Pflanzen.

In Abbildung 25 sind die als P_2O_5 bestimmten **Phosphatgehalte** der Versuchspflanzen vergleichend dargestellt. Bei *A. majus* enthielten alle beprobten Versuchsgruppen im Mittel mehr P_2O_5 in der Wurzelbiomasse als in den oberirdischen Pflanzenorganen. Bei *C. album*, *Z. mays* und *C. cyanus* verhielt es sich umgekehrt. Der von den Wurzeln aller Pflanzen abgedeckte Wertebereich bewegte sich zwischen 747 und 10925 ppm P_2O_5 . Die in den oberirdischen Pflanzenteilen gemessenen Phosphatgehalte waren etwas höher (zwischen 1381 und 14227 ppm).

Im Artvergleich zeigten die Wurzeln von *C. cyanus* die höchsten mittleren Phosphatspitzenwerte (747 bis 10925 ppm). *Z. mays* wies mit mittleren Wurzelphosphatgehalten von 2892 bis 10262 ppm P_2O_5 nur etwas geringere Spitzenwerte auf. *A. majus* erreicht mit durchschnittlichen Wurzelphosphatgehalten von 3339 bis 7431 ppm die zweitniedrigsten Werte. Die mit 500/ 0 ppm Pb/ Cd behandelte Gruppe zeigte einen signifikant höheren Phosphatgehalt als alle anderen Versuchsgruppen. Die niedrigsten Wurzelphosphatgehalte zeigte *C. album* (2004 bis 3710 ppm P_2O_5). Die höher konzentrierte Schwermetalldoppelbelastung führte zu einem signifikant über dem Wurzelphosphatgehalt der mit 0/ 40 ppm Pb/ Cd behandelten Pflanzen liegenden Wert.

Z. mays erreichte von allen vier Taxa die höchsten mittleren Phosphatgehalte im Sproß (8867 bis 14227 ppm P_2O_5) gefolgt von *C. album* (7423 bis 9055 ppm) und *C. cyanus* (1381 bis 8146 ppm). *A. majus* erreichte die geringsten mittleren Sproßphosphatgehalte (3095 bis 4955 ppm). Bei *A. majus* war der bei der Kontrollbehandlung und den mit 500/ 0 ppm Pb/ Cd behandelten Pflanzen gemessene Phosphatgehalt im Sproß signifikant höher als bei den anderen Versuchsgruppen. Bei *C. cyanus* war der durchschnittliche Sproßphosphatgehalt der mit der niedrigen Bleimonobelastung kultivierten Pflanzen im Vergleich zur Kontrolle deutlich reduziert.

4.2.5 Schwermetalle im Kultursubstrat

In Abbildung 26 sind die absoluten pflanzenverfügbaren Blei- und Cadmiumgehalte in den Sand-Lewatit-Kulturen vor Bepflanzen und nach der Ernte dargestellt.

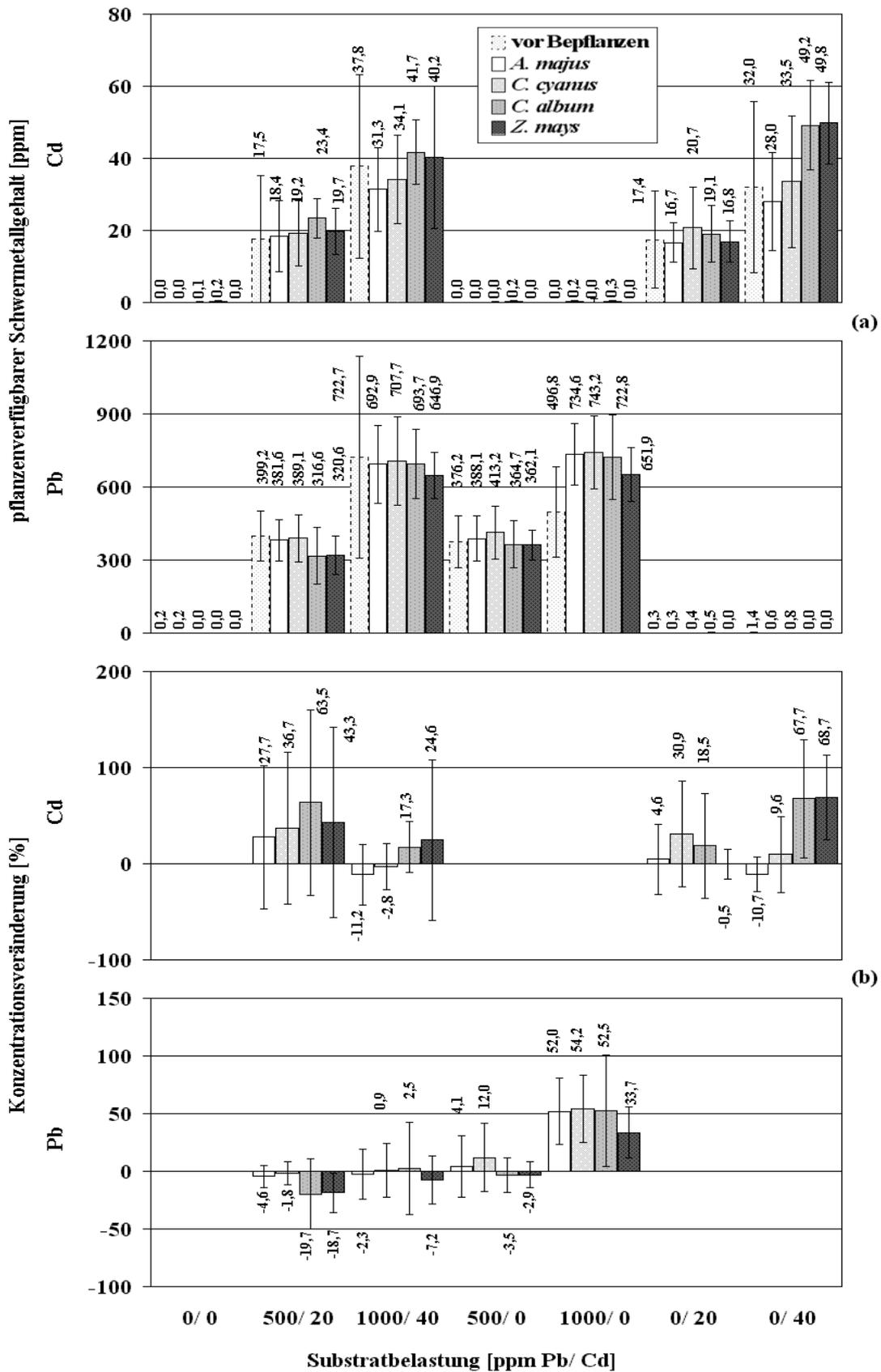


Abbildung 26: Pflanzenverfügbare Schwermetallgehalte (a) in den schwermetallbelasteten Sand-Lewatit-Kulturen vor Bepflanzen und nach Ernte der Pflanzen sowie relative Veränderung der Schwermetallgehalte (b). Es sind Mittelwert und Standardabweichung dargestellt.

Der pH-Wert des Quarzsandes betrug 4,6 (Anhang). Das Versuchssubstrat war demnach als stark sauer einzustufen (SCHACHTSCHABEL et al. 1998).

In den nicht blei- und cadmiumhaltigen Versuchsansätzen lagen die Analyse-Ergebnisse jeweils knapp oberhalb der Nachweisgrenze. Die berechneten Blei- und Cadmiumkonzentrationen vor Einsetzen der Pflanzen wurden in keinem Fall erreicht. Die Sandkulturen, deren Bleigehalt 500 ppm betragen sollte, erreichten im Mittel nur 399,2 und 376,2 ppm. Die als 1000 ppm Bleikonzentration eingesetzten Sandkulturen enthielten durchschnittlich 722,7 bzw. 496,8 ppm Blei. Die realen Bleigehalte lagen somit etwa 20 bis 50 % unter den erwarteten. Die Kultursubstrate, deren Cadmiumgehalte 20 ppm betragen sollten, enthielten 17,4 und 17,5 ppm, während bei den 40 ppm-Konzentrationen Analyseergebnisse von 32,0 und 37,5 ppm resultierten. Die realen Cadmiumkonzentrationen unterschritten die beabsichtigten also um etwa 12 bis 20 %. Aufgrund der großen Streuung der Werte waren die Unterschiede der zwei Blei- und Cadmiumkonzentrationsstufen statistisch gar nicht zu erfassen. Die Ursachen für diese deutlich aus dem Erwartungsrahmen fallenden Befunde werden weiter unten diskutiert.

Nach Ernte von *C. album* und *Z. mays* enthielten die mit 500/ 20 ppm Pb/ Cd beschickten Kulturgefäße knapp 1/5 weniger Blei als vor Einsetzen der Pflanzen (Abbildung 26). Bei allen Pflanzenarten kam es bei den Kultursubstraten mit den beabsichtigten Ausgangskonzentrationen 1000/ 40, 500/ 0 und 1000/ 0 ppm Pb/ Cd zu einer leichten durchschnittlichen Abnahme der Bleikonzentration (zwischen 1,8 und 7,2 %) und in zwei Fällen zu einer leichten mittleren Zunahme (0,9 bis 2,5 %). Bei der hohen Bleimonokonzentration zeigte das Analyseergebnis bei allen Taxa eine deutliche durchschnittliche Zunahme der pflanzenverfügbaren Bleikonzentration zwischen 33,7 und 54,2 %. Nur in vier Fällen konnte hingegen eine durchschnittliche Abnahme des Cadmiumgehaltes gemessen werden (0,5 bis 11,2 %). In der Mehrzahl der Fälle zeigte die Untersuchung eine z.T. starke Zunahme des Cadmiumgehaltes im Kultursubstrat (4,6 bis 68,6 %).

4.2.6 Schwermetallaufnahme

Aus Biomasse und Ionengehalten der vier untersuchten Arten konnte die aufgenommene Schwermetallmenge pro Individuum bzw. Organ berechnet werden. Die **Bleiaufnahme** der Wurzeln und Sprosse ist in Abbildung 27 dargestellt. Mehrheitlich wurde in die Wurzeln mehr Blei aufgenommen als in den Sproß. Die Bleiaufnahme war je Pflanze und Behandlungsgruppe sehr verschieden und deckte mit Werten zwischen durchschnittlich 0,1 und 247,6 µg pro Wurzel einen viel größeren Wertebereich ab als die Blei-Aufnahme-Werte

der Sprosse (1,1 bis 58,6 µg pro Sproß). Die Wurzeln nahmen maximal somit etwa vier mal so viel Blei auf wie die Sprosse, jedoch unterlagen die Mittelwerte einer starken Streuung. Auch bei allen nicht-bleihaltigen Versuchsansätzen wurden geringe Bleimengen in Sproß und Wurzel akkumuliert. Die größten Bleimengen nahmen die Wurzeln von *C. album* aus allen bleihaltigen Kultursubstraten auf (im Mittel bis zu 247,6 µg pro Wurzel).

Die von den Kontrollpflanzen und den ausschließlich mit Cadmium behandelten Chenopodien in die Wurzel aufgenommenen Bleiquantitäten waren signifikant geringer. Die zweitgrößte Bleiaufnahme in die Wurzeln erreichte *Z. mays* (durchschnittlich bis zu 120,2 µg pro Wurzel). Die mit 500/ 20 und 1000/ 0 ppm Blei/ Cadmium behandelten Pflanzen konnten signifikant mehr Blei in den Wurzeln anreichern als die meisten anderen Versuchsgruppen. *A. majus* und *C. cyanus* akkumulierten die geringsten Bleimengen in ihrer Wurzelbiomasse (2,7 bis 54,0 und 0,1 bis 9,8 µg pro Wurzel).

Z. mays nahm von den vier beprobten Pflanzenarten die größten Bleimengen in die Sprosse auf. Die Bleiaufnahme aus den mit 1000/ 0 ppm Pb/ Cd beschickten Kulturgefäßen war signifikant größer als die der Kontrollpflanzen und der mit 0/ 20 ppm Pb/ Cd behandelten Versuchsgruppen.

C. album zeigte eine durchschnittlich etwas niedrigere Bleiaufnahme in den Sproß (10,8 bis 38,9 µg pro Sproß). Drei der vier bleihaltigen Versuchsgruppen (1000/ 40, 500/ 0 und 1000/ 0 ppm Pb/ Cd) nahmen signifikant mehr auf als die Kontrollgruppe. Die Bleiaufnahme in die Chenopodien-Sprosse war aus dem mit 1000/ 0 ppm Pb/ Cd belasteten Kultursubstrat signifikant stärker als aus dem unbelasteten und den mit 500/ 20, 0/ 20 und 0/ 40 ppm Pb/ Cd belasteten Versuchsansätzen.

Die Gesamtleiaufnahme der Pflanzen pro Topf wurde in Beziehung zum Ausgangsgehalt der Kulturgefäße gesetzt. So konnte der relativ dem Sand-Lewatit-Gemisch entzogene Schwermetallanteil ermittelt werden (Abbildung 28).

Der höchste entzogene Anteil betrug 0,026 % und wurde von den Chenopodien erreicht (500/ 20 ppm Pb/ Cd). Es folgten *Z. mays* (0,005 bis 0,009 %) und *A. majus* (0,002 bis 0,009 %). *C. cyanus* nahm, bezogen auf den pflanzenverfügbaren Bleiausgangsgehalt, den geringsten Prozentsatz auf (zwischen 0,002 und 0,004 %). Aufgrund der starken Streuung konnten signifikante Unterschiede artintern nicht ermittelt werden.

Abbildung 29 zeigt die **Cadmiumaufnahme** der Wurzeln und Sprosse der vier Versuchspflanzen. Je Wurzel wurde im Mittel bis zu 18,58 µg Cadmium angereichert. Oberirdisch wurde durchschnittlich zwischen 0,01 und 4,75 µg Cadmium pro Sproß akkumuliert. Das Maximum der stark streuenden Wurzelwerte lag somit etwa vier mal so hoch wie im Sproß.

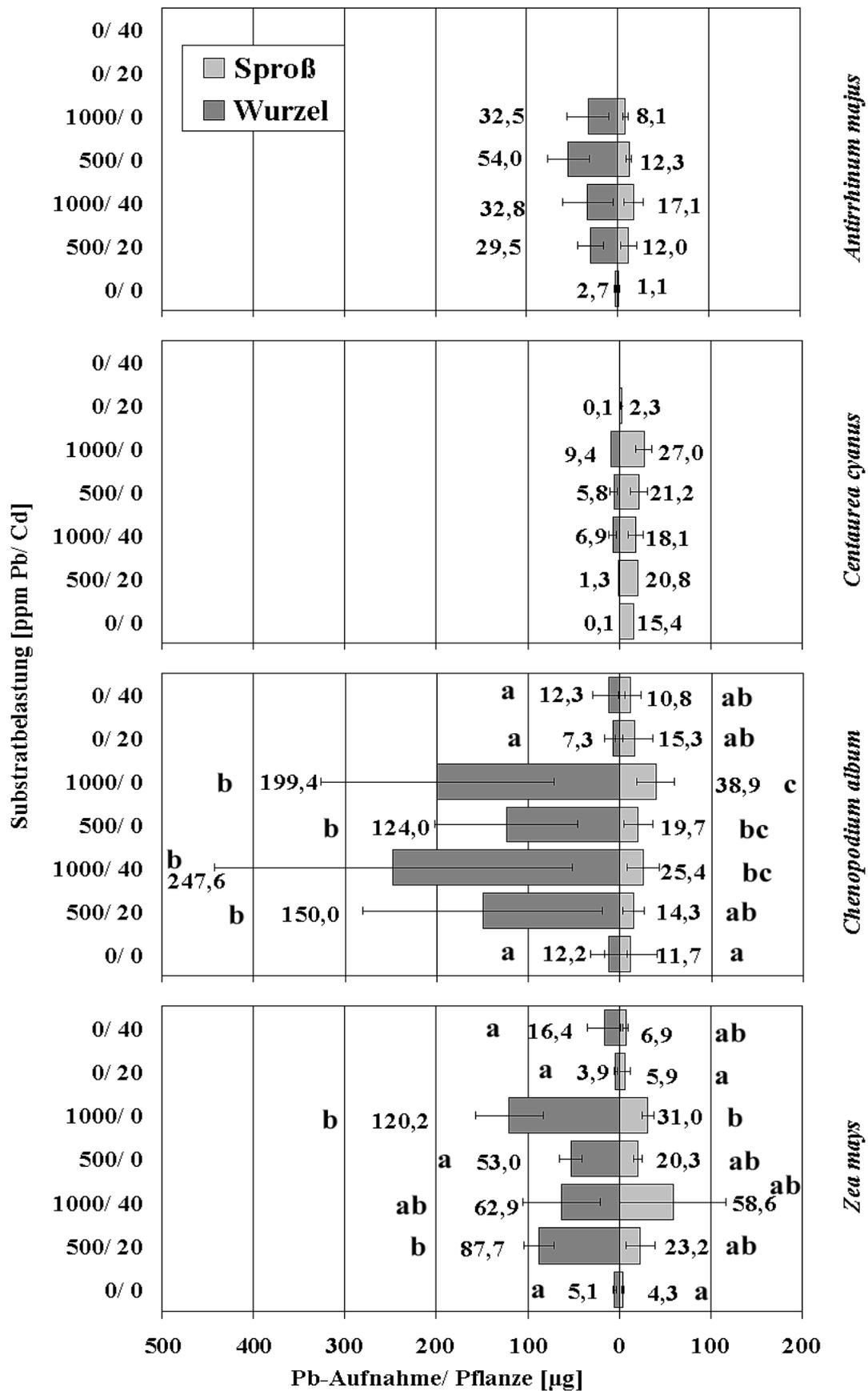


Abbildung 27: Bleiaufnahme pro Individuum aus den schwermetallbelasteten Sand-Lewatit-Kulturen zum Zeitpunkt der Ernte von *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album* und *Z. mays*. Es sind Mittelwert und Standardabweichung dargestellt. Gleiche oder fehlende Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Unterschiede.

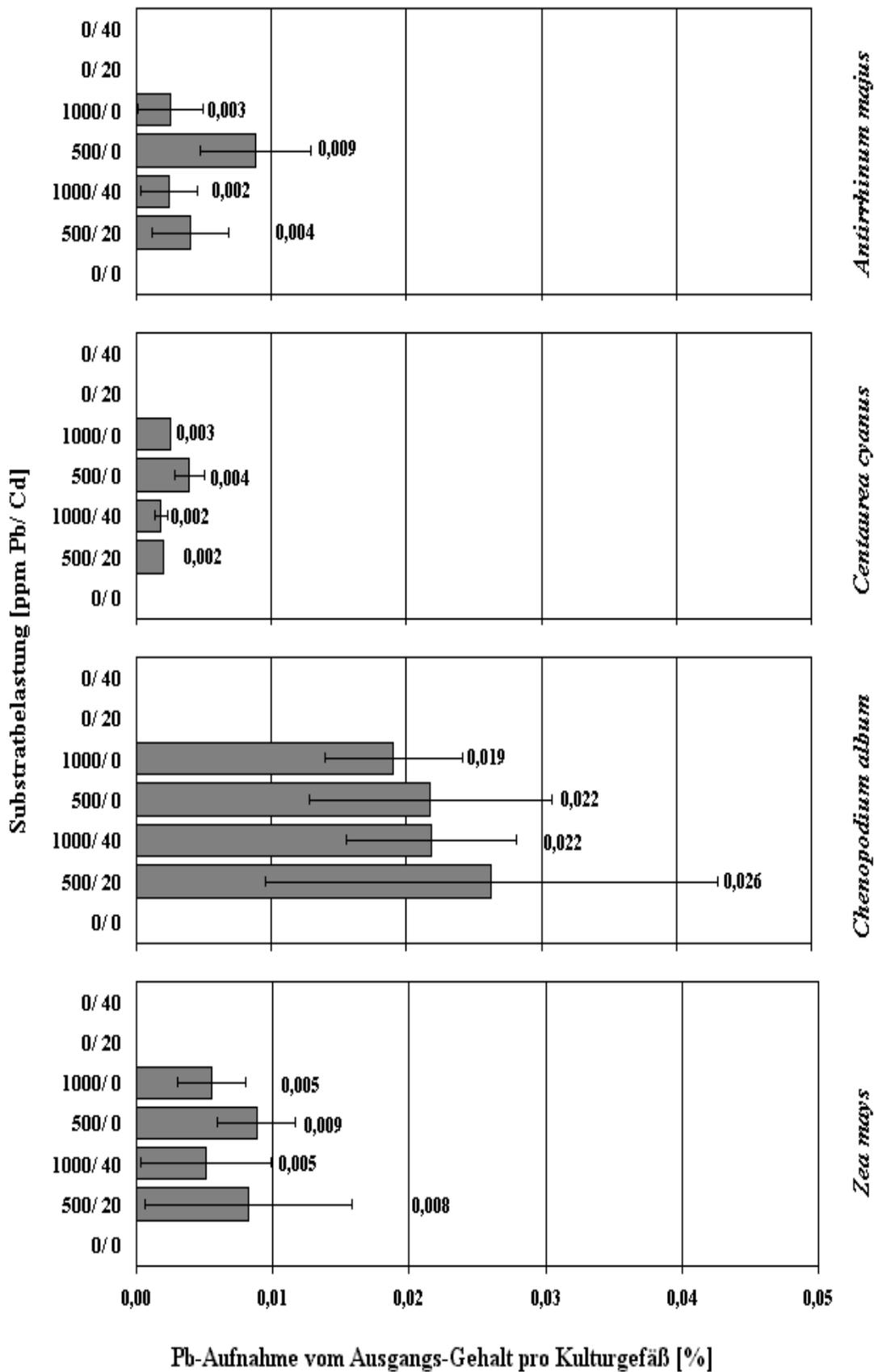


Abbildung 28: Prozentuale Bleiaufnahme von *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album* und *Z. mays* pro Kulturgefäß aus den schwermetallbelasteten Sand-Lewatit-Kulturen zum Zeitpunkt der Ernte. Es sind Mittelwert und Standardabweichung dargestellt. Gleiche oder fehlende Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Unterschiede.

A. majus und *C. cyanus*, die insgesamt deutlich geringere Bleiaufnahmewerte zeigten als die beiden anderen Arten, nahmen in allen Behandlungsgruppen mehr Cadmium in die Sprosse als in die Wurzeln auf. *C. album* und *Z. mays* akkumulierten hingegen größere Mengen Cadmium in den Wurzeln.

Auch die nicht cadmiumbelasteten Versuchsgruppen zeigten mehr oder weniger große Cadmiumaufnahmewerte in Wurzel und Sproß. Bei *A. majus* und *C. cyanus* waren diese sehr gering. Bei *C. album* und *Z. mays* erreichten und überstiegen sie hingegen z.T. einen Wert der cadmiumbehandelten Versuchsgruppen.

Der Spitzenwert der Cadmiumaufnahme wurde mit durchschnittlich 18,55 µg pro Wurzel von *Z. mays* erreicht. Die diesem Mittelwert zugrundeliegenden Einzelmeßwerte wiesen jedoch eine sehr starke Streuung auf und waren so viel stärker variierend als dies bei allen anderen Cadmiumaufnahmewerten dieser Spezies der Fall war. Bei Cadmium nahm eine große Menge Behandlungsgruppen viel Cadmium in die Wurzeln auf. Alle cadmiumbehandelten Gruppen konnten eine signifikant größere Cadmiumaufnahme leisten als die nicht cadmiumbehandelten. Die Wurzeln von *A. majus* (0,00 bis 12,9 µg Cd pro Wurzel) und *C. cyanus* nahmen hingegen insgesamt viel weniger Cadmium auf. Die von den *A. majus*-Pflanzen aus den mit 500/ 20 ppm Blei/ Cadmium belasteten Kulturen in die Wurzeln aufgenommene Cadmiummenge war deutlich größer als bei den beiden bleimonobelasteten Gefäßen.

Z. mays konnte mit einem Wert von 4,77 µg Cadmium (bei 0/ 40 ppm Pb/ Cd) die stärkste Cadmiumaufnahme in den Sproß leisten, dicht gefolgt von *C. album* (4,75 µg bei 0/ 40 ppm Pb/ Cd). Die Chenopodien-Sprosse zeigten in den cadmiumbelasteten Versuchsgefäßen signifikant höhere durchschnittliche Aufnahmewerte als in den nicht cadmiumhaltigen. Die geringsten Cadmiumquantitäten wurden von *C. cyanus* (0,02 bis 1,77 µg) und *A. majus* (0,01 bis 1,72 µg) pro Sproß akkumuliert.

A. majus zeigte unter der niedrigen Doppelschwermetallbelastung eine signifikant stärkere Cadmiumaufnahme in den Sproß als bei 1000/ 0 ppm Pb/ Cd.

In Abbildung 30 ist die pflanzliche Gesamtcadmiumaufnahme pro Topf in Prozent des Ausgangsgehaltes im Kultursubstrat dargestellt. Wie auch bei der Bleiaufnahme lagen alle Werte unter 0,1 %. Den größten Anteil vom Ausgangsgehalt konnten die Chenopodien aufnehmen (zwischen 0,032 und 0,070 %), wobei aus den geringer cadmiumbelasteten Kulturgefäßen prozentual im Mittel etwa 1,5 bis zweimal so viel aufgenommen wurde wie aus den stärker belasteten. Signifikante Differenzen ließen sich zwischen den Substratbelastungen 500/ 20 und jeweils 1000/ 40 und 0/ 40 ppm Pb/ Cd errechnen.

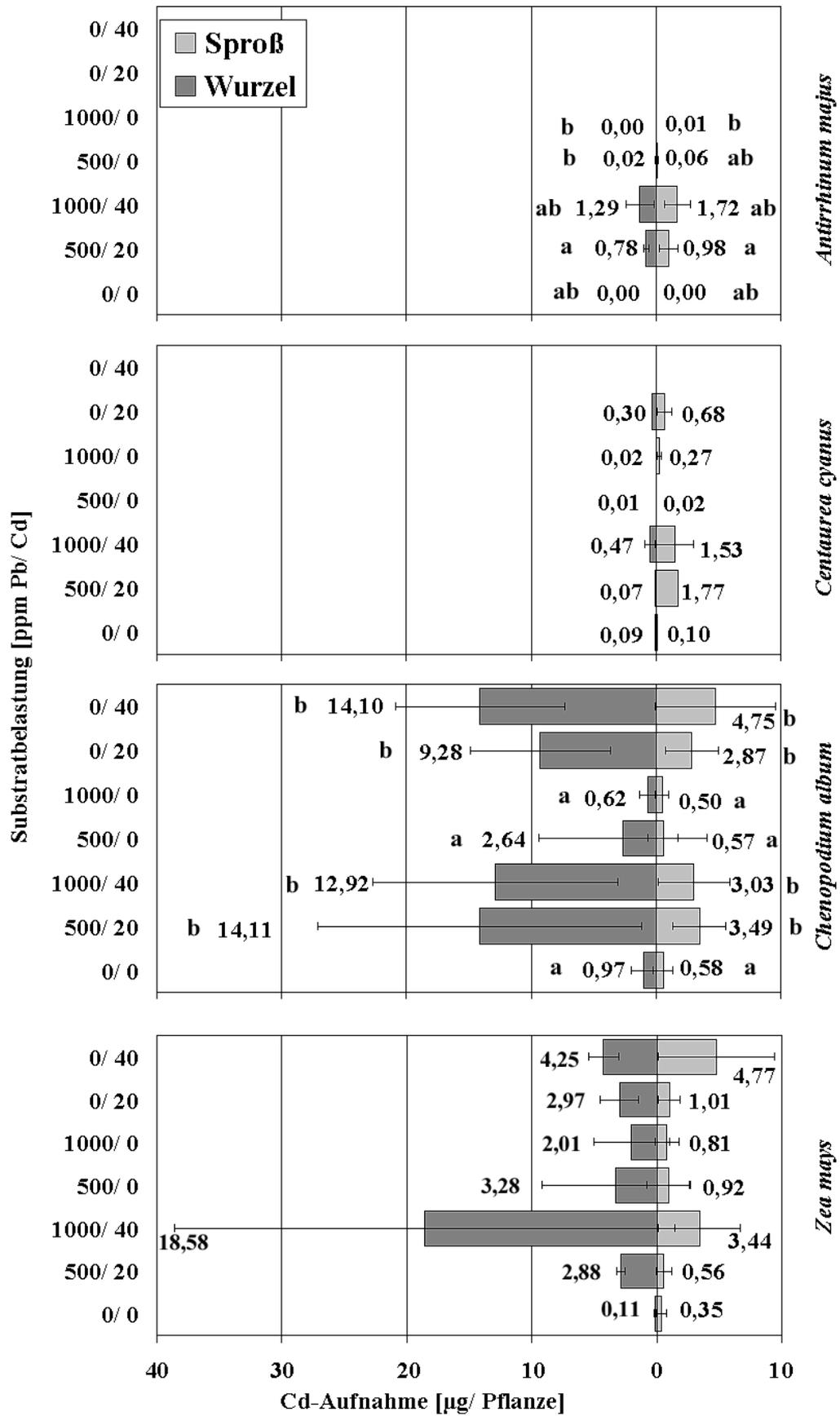


Abbildung 29: Cadmiumaufnahme pro Individuum aus den schwermetallbelasteten Sand-Lewatit-Kulturen zum Zeitpunkt der Ernte von *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album* und *Z. mays*. Es sind Mittelwert und Standardabweichung dargestellt. Gleiche oder fehlende Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Unterschiede.

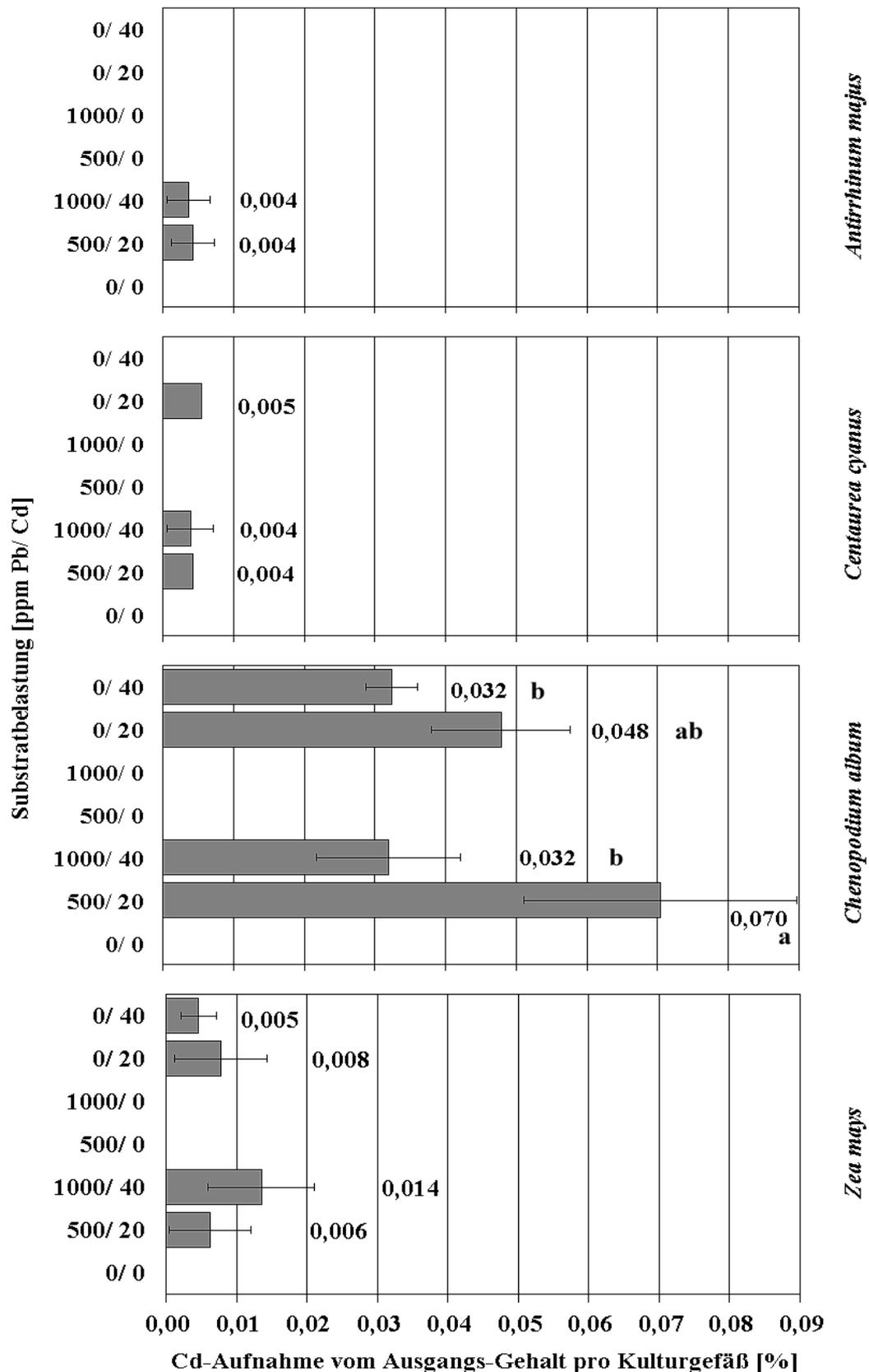


Abbildung 30: Prozentuale Cadmiumaufnahme von *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album* und *Z. mays* pro Kulturgefäß aus den schwermetallbelasteten Sand-Lewatit-Kulturen zum Zeitpunkt der Ernte. Es sind Mittelwert und Standardabweichung dargestellt. Gleiche oder fehlende Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Unterschiede.

Die anderen drei Taxa entzogen dem Kultursubstrat deutlich weniger Cadmium. *Z. mays* nahm mit 0,005 bis 0,014 % des pflanzenverfügbaren Ausgangsgehaltes ein wenig mehr auf als *C. cyanus* (0,004 bis 0,005 %) und *A. majus* (0,004 %).

4.2.7 Diskussion

Der Einsatz eines künstlichen **Kultursubstrates**, das eine dauerhafte Versorgung mit definierten vollständig pflanzenverfügbaren Nährstoff- und Schwermetallmengen in einer inerten Matrix, dem Quarzsand, garantiert, scheint Vorteile im Vergleich zu natürlichem Substrat zu bieten (KÖHL 1995). Jedoch erwies sich dieser Versuchsansatz bereits zu Beginn der Experimente als problematisch. Zunächst waren die Schwermetallgehalte von schwermetallbeladenen Parallelproben des Ionenaustauschers Lewatit unterschiedlich groß, so daß bei den Mittelwerten, die als Berechnungsgrundlage für die einzuwägenden Versuchsmengen herangezogen wurden, eine große Streuung resultierte. Das homogene Vermischen der Sand- und Lewatitportionen war darüber hinaus schwierig. Beim Wässern der Kulturgefäße war schließlich eine zunehmende Entmischung der beiden Komponenten bei gleichzeitig fortschreitender Kompaktierung des gesamten Substrats zu beobachten. Das hatte wahrscheinlich eine ungleichmäßige Verteilung der Schwermetallbelastung sowie vor allem eine unzureichende Sauerstoffversorgung zur Folge und machte außerdem eine weitere aufwendige Homogenisierung vor der Probennahme am Ende der Versuche notwendig.

Bis auf *C. album* zeigten alle untersuchten Pflanzen in der Sandkultur schon nach wenigen Tagen bis Wochen starke Schadsymptome und eine hohe Letalität. Später wurden unter anderen Kulturbedingungen bei ähnlicher Schwermetallbelastung deutlich vitalere Pflanzen aus dem selben Saatgut herangezogen. Da auch die Kontrollpflanzen Schadsymptome zeigten, kann davon ausgegangen werden, daß die im Kultursubstrat herrschenden Bedingungen zumindest für *A. majus*, *C. cyanus*, *P. rhoeas*, *T. arvense* und *Z. mays* nicht optimal waren. KÖHL (1995) konnte in einem vergleichbaren Substratgemisch derartige Schwierigkeiten mit verschiedenen Populationen von *Armeria maritima* WILLD. (Grasnelke) nicht beobachten. *A. maritima* kommt an waldfreien Standorten vor, die durch sandige, kiesige, steinige oder tonige Böden gekennzeichnet sind (SCHMEIL & FITSCHEN 1988). Wahrscheinlich kommen daher die Eigenschaften dieses künstlichen Kultursubstrates den Standortansprüchen im natürlichen Habitat der Grasnelke viel näher als denen der typischerweise auf Acker- und Gartenböden wachsenden Versuchspflanzen.

Die 100 %ige **Überlebensrate** von *C. album* (Abbildung 15) kann also nur bedingt seiner im Vergleich zu den anderen Pflanzen größeren Schwermetalltoleranz zugeschrieben werden, weist aber auf eine insgesamt gute Streßtoleranz hin. *C. cyanus* zeigte zwar bei den

schwermetallbelasteten Kulturansätzen die höchsten Überlebensraten nach *C. album*, war aber wie *A. majus* bei Einzelgabe von Cadmium sensitiv. Außerdem zeichnete sich bei allen Pflanzen außer *C. album* eine Tendenz zu höheren Überlebensraten in mindestens einer bleimonobelasteten Kultur im Vergleich zu den übrigen Versuchsansätzen ab. Cadmium alleine und Blei-Cadmium-Kombinationen kann demnach eine stärkere phytotoxische Wirkung zugeschrieben werden als Blei alleine. Da bisher über die Kombinationswirkung von Schwermetallen auf das pflanzliche Wachstum fast nichts bekannt ist (SCHACHTSCHABEL et al. 1998), könnte dies Hinweise und Anregungen für weitergehende Untersuchungen geben. Die Phytoremediationseigenschaften von *V. arvensis*, *T. arvense* und *P. rhoeas* konnten in diesem Versuch nicht bewertet werden, da die Samen nicht aufkamen oder die Jungpflanzen nach Überführen in das Sand-Lewatit-Kultursystem nach wenigen Tagen abstarben.

Weitere Anhaltspunkte für die unterschiedliche Schwermetallsensitivität der untersuchten Pflanzen ergaben sich durch die Beobachtungen während des Wachstums. Bei *A. majus* zeigten zum Erntezeitpunkt alle in schwermetallhaltigem Substrat herangewachsenen Pflanzen im Gegensatz zu den Kontrollpflanzen als **Streßsymptom** eine Rotfärbung. Diese wird durch die Bildung eines Pigments (vermutlich Anthocyan) verursacht, welche bei Cadmiumstreß induziert wird (HOCK & ELSTNER 1995). *C. cyanus* reagierte noch wesentlich differenzierter. Die bereits nach einer Woche außer bei den Kontrollpflanzen auftretende rote Farbe war bei den Cadmiumeinzelgaben erkennbar stärker als bei den anderen Schwermetallbelastungen. Auch HOCK & ELSTNER (1984) konnten eine Rotfärbung von Blättern verschiedener Pflanzen unter dem Einfluß der Schwermetalle Zink, Cadmium, Kobalt und Nickel beobachten. *Z. mays* zeigte Rotfärbungen und Chlorosen außer bei den Kontrollpflanzen und den in der höher konzentrierten Schwermetalldoppelbelastung gewachsenen Individuen, was darauf hinweist, daß die Pflanze bei dieser höheren Belastungsstufe dem Schwermetallstreß besser gewachsen war, als bei den übrigen Konzentrationen. Das Auftreten von Chlorosen bei Pflanzen unter Schwermetallstreß wurde bereits häufig beobachtet und von den meisten Autoren auf einen gestörten Eisenhaushalt infolge einer gehemmten Aufnahme dieses Elements in die Pflanze zurückgeführt. Bei Maispflanzen konnten Chlorosen der Blätter z.B. auf ein verändertes Eisen-Zink-Verhältnis zurückgeführt werden (DAS et al. 1997, GUPTA & GUPTA 1998, KLEIN et al. 1979).

C. album ließ während der Kultivierung keine Schadsymptome erkennen. Zum Zeitpunkt der Ernte führten die Cadmiummonobelastungen im Vergleich mit den anderen Versuchsansätzen aber zu einer frühzeitigen Blütenbildung. Ähnlich war es bei den *C. cyanus*-Pflanzen, bei denen die Pflanzen in den mit 1000/ 40 und 1000/ 0 ppm Pb/ Cd belasteten Kulturgefäßen gefolgt von den mit 500/ 0 und 500/ 20 ppm Pb/ Cd behandelten Versuchsansätzen frühzeitig

Blüten bildeten. Auch diese vorzeitige Reifung der Pflanzen kann als Streßsymptom gedeutet werden und weist auf eine schwermetallgeförderte Seneszenz der Pflanzen hin. LEE et al. (1976) und WEIGEL (1991) führten eine vorgezogene pflanzliche Seneszenz auf Cadmiumstreß mit einem Anstieg diverser Enzymaktivitäten, vor allem von RNase und MDH, zurück.

BUDDENDIEK (1994) ermittelte in Kulturversuchen mit unterschiedlich zinkbelastetem Sand bei *C. cyanus* und *C. album* Sproßbiomassen von 50 bis 200 mg sowie 150 bis 700 mg pro Pflanze. Die in diesem Versuch festgestellten Sproßbiomassen von *C. cyanus* waren deutlich geringer, die von *C. album* ähnlich (Abbildung 16). *C. album* hatte vergleichsweise größere Wurzelbiomassen als in der genannten Untersuchung (etwa 20 bis 70 mg), *C. cyanus* geringere (etwa 5 bis 20 mg).

Pflanze	m(Organ) [mg]			
	Sand		Erde	
	Wurzel	Sproß	Wurzel	Sproß
<i>A. majus</i> (Monokultur)	12 - 25	17 - 87	3	30
<i>C. cyanus</i> (Monokultur)	2 - 4	16 - 32	4	107
<i>C. album</i> (Monokultur)	73 - 125	197 - 369	1	4
<i>Z. mays</i> (Mischkultur)	58 - 133	53 - 92	50	155

Tabelle 7: Mittelwerte der Wurzel- und Sproßtrockenmassen aus den Topfversuchen mit Sand-Lewatit-Kultur und schwermetallbelasteter Erde (1998). *Z. mays* fehlte in Erde in der Monokultur, daher sind hier die Biomassen in Mischkultur dargestellt. Die in Erde größeren Biomassen sind grau unterlegt.

Trotz der in Sandkultur aufgetretenen Vitalitätsprobleme entwickelten nur die oberirdischen Pflanzenteile von *C. cyanus* und *Z. mays* in den im gleichen Jahr durchgeführten Kulturgefäßversuchen mit schwermetallbelasteter Erde bei ähnlichen Konzentrationen (pflanzenverfügbar waren vor Versuchsbeginn 106,4 bis 674,8 ppm Pb und 9,7 bis 33,2 ppm Cd) höhere durchschnittliche **Biomassen** von Wurzel und Sproß. Tabelle 7 faßt Vergleichswerte aus beiden Experimenten zusammen. Als Grund für die doch nicht sehr gravierenden Unterschiede ist die höhere Populationsdichte in den Erdkulturgefäßen denkbar, die den einzelnen Individuen bei gleich großen Versuchstöpfen weniger Raum für ihre Entwicklung bot. Daher ist ein versuchsinterner Vergleich der Biomassen in Sandkultur trotz der dort aufgetretenen Probleme sinnvoll.

HANWAY & RUSSELL (1969) ermittelten in einer Studie als durchschnittlichen Wert der reifen Trockenmasse von Mais 374 g. Die mittleren Sproßbiomassen bei Maispflanzen der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Freilandversuche betragen bei Pflanzen, die nicht mit

EDTA behandelt wurden, auf einer schwermetallbelasteten Ackerfläche zwischen 92 und 403 g. Die niedrigste Sproßbiomasse von diesen im Freiland ermittelten Werten war somit etwa 1000 mal so groß wie die größte in der Sandkultur ermittelte Sproßbiomasse. Der höchste Vergleichswert von Freilandsproßbiomassen war etwa 7600 mal so hoch wie der der geringsten Biomasse im Sandkulturversuch. Diese Differenz zu den unter Freilandbedingungen möglichen Biomassen ist natürlich entscheidend für die weiteren Bewertungen von Versuchsergebnissen aus Topfexperimenten. Zwar erreicht Mais unter natürlichen Bedingungen die größte Biomasse der vier in Sandkultur untersuchten Arten, jedoch sind auch die potentiellen Biomassen der übrigen drei Taxa im Freiland wesentlich größer als die in der Sandkultur erreichten.

Die Biomasseproduktion von *A. majus* und *C. cyanus* war unter den Versuchsbedingungen deutlich denen von *C. album* und *Z. mays* unterlegen. Eine auffällige Reduktion der Wurzelbiomasse zeigte *Z. mays* bei 40 ppm Cadmiummonogabe. Bei den Chenopodien bewirkten beide Bleimonobelastungen sowie die höher konzentrierte Cadmiummonobelastung einen auffälligen Einbruch der Sproßbiomasseentwicklung im Vergleich zur Kontrolle. Auch die oberirdische Biomasseentwicklung von *A. majus* reagierte empfindlich auf die höher konzentrierte Bleimonobelastung.

Die Entwicklung der Biomasse ist ein wichtiges Kriterium für die Beurteilung der Vitalität von Pflanzen unter Schwermetallstreß. Die Aufrechterhaltung einer Schwermetalltoleranz benötigt sehr viel Energie, was sich in einer um 20 bis 50 % reduzierten Biomasseproduktion der Pflanze ausdrückt (ERNST 1976).

Tabelle 8 zeigt die relativen Anteile der Wurzel- und Sproßbiomassen aus dem Sand-Lewatit-Versuch. Eine Reduktion der Biomassen um 20 bis 50 % wurde außer bei *C. album* bei den Wurzeln häufiger beobachtet als bei den Sprossen. Die Biomasse der Sprosse in den meisten schwermetallbelasteten Versuchsansätze von *A. majus* wurde im Vergleich zur Kontrolle sogar gefördert. Bei *A. majus*, *C. cyanus* und *C. album* waren unter den gewählten Versuchsbedingungen die Wurzeln demnach stärker durch den Schwermetallstreß beeinträchtigt als die oberirdischen Pflanzenteile.

Unter Hyperakkumulatoren versteht man Metallophyten, die in ihrer oberirdischen Biomasse definitionsgemäß mehr als 0,1 % Blei (= 1000 ppm) oder 0,01 % Cadmium (= 100 ppm) bezogen auf das Trockengewicht anreichern können (CLEMENS 2001, RASKIN et al. 1994). Die **Bleikonzentration** der Sprosse von *C. cyanus* (Abbildung 17) überschritt diesen Gehalt leicht. Die Cadmiumkonzentration im Sproß kam, ebenfalls bei 500/ 20 ppm Pb/ Cd im Substrat, mit 91,4 ppm diesem Niveau sehr nahe. Die höchsten in Hyperakkumulatoren

jemals gemessenen Bleigehalte erreichte *Minuartia verna* mit 26300 ppm in der Wurzel und 11400 ppm Blei im Sproß (ERNST 1976 b).

Die Bleigehalte in den Wurzeln anderer Pflanzen schwermetallhaltiger Standorte (Tabelle 9a, 9b und 9c) liegen allerdings selten über 700 ppm und wurden somit in den Wurzeln der meisten Versuchsansätze von *A. majus* (bis 3226 ppm), *C. cyanus* (bis 3311 ppm) und *C. album* (bis 2713 ppm) deutlich überschritten und von *Z. mays* zumindest erreicht.

Pflanze	Substratbelastung [ppm Pb/ Cd]	TG [% von Kontrolle]	
		Wurzel	Sproß
<i>Antirrhinum majus</i>	0/ 0	100,0	100,0
	500/ 20	70,5	224,3
	1000/ 40	65,0	125,2
	500/ 0	125,8	161,3
	1000/ 0	63,5	43,6
	0/ 20		
	0/ 40		
<i>Centaurea cyanus</i>	0/ 0	100,0	100,0
	500/ 20	60,9	50,5
	1000/ 40	69,7	78,0
	500/ 0	65,9	93,2
	1000/ 0	93,3	102,6
	0/ 20	80,8	95,1
	0/ 40		
<i>Chenopodium album</i>	0/ 0	100,0	100,0
	500/ 20	104,0	93,3
	1000/ 40	83,8	88,1
	500/ 0	66,7	56,9
	1000/ 0	60,8	65,1
	0/ 20	82,8	88,7
	0/ 40	66,1	53,4
<i>Zea mays</i>	0/ 0	104,6	100,0
	500/ 20	112,3	94,5
	1000/ 40	81,8	83,5
	500/ 0	61,7	90,3
	1000/ 0	75,4	123,6
	0/ 20	79,7	109,8
	0/ 40	48,7	71,5

Tabelle 8: Prozentualer Anteil der mittleren Wurzel- und Sproßbiomasse bezogen auf die Mittelwerte der Kontrollpflanzen im Sand-Kulturversuch (1998). Reduktionen um 20 bis 50 % sind grau unterlegt.

Die Bleigehalte in den oberirdischen Organen von Pflanzen schwermetallreicher Standorte überschreiten selten 300 ppm (Tabelle 9a bis 9c). In den Sprossen von *A. majus* (bis 509 ppm) und *Z. mays* (bis 646 ppm) wurde meist deutlich mehr akkumuliert. Die sog. „critical plant concentration“, beschreibt einen Schwermetallgehalt des pflanzlichen Gewebes, oberhalb dessen toxische Symptome sehr wahrscheinlich sind. KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1984) nahmen für Blei einen Wert zwischen 20 und 300 ppm an.

ERGEBNISSE & DISKUSSION

QUELLE	Ort/ Versuch	Kommentar	Pflanzenorgan	Pflanze			[ppm]							
				lat. Name	dt. Name	Familie	Pb	Cd	Zn					
BAUMEISTER & ERNST 1978	Pochsande im Harz	Hyperakkumulator	Blätter	<i>Festuca ovina</i> L.	Schaf-Schwengel	Poaceae	170		630					
				<i>Agrostis stolonifera</i> L.	Weißes Straußgras	Poaceae	62		2175					
				<i>Mimuartia verna</i> L.	Frühlings-Miere	Caryophyllaceae	132		3000					
				<i>Armeritia maritima</i> WILLD.	Gemeine Graselke	Plumbaginaceae	1240		3175					
				<i>Silene vulgaris</i> L.	Taubenkropf-Lichtnelke	Caryophyllaceae	207		8250					
BUDDENDIEK 1994	Sandkultur		Wurzel	<i>Centaurea cyanus</i> L.	Kornblume	Asteraceae			35556					
				<i>Chenopodium album</i> L.	Weißer Gänsefuß	Chenopodiaceae			16072					
				<i>Erigeron canadensis</i> L.	Kanadisches Berufkraut	Asteraceae			3658					
				<i>Papaver rhoeas</i> L.	Klatsch-Mohn	Papaveraceae			7922					
	Hydrokultur				<i>Chenopodium album</i> L.	Weißer Gänsefuß	Chenopodiaceae			17283				
					<i>Erigeron canadensis</i> L.	Kanadisches Berufkraut	Asteraceae			17312				
CUNNINGHAM & OW 1996	Freiland	Hyperakkumulator	Sproß	<i>Thlaspi caerulescens</i> L.	Wald-Hellerkraut	Brassicaceae		1800						
		Hyperakkumulator	Sproß	<i>Thlaspi rotundifolium</i> L.	Rundblättriges Hellerkraut	Brassicaceae	8200							
ERNST 1976 a	Freiland, unbelastet	Hyperakkumulator	Blätter Wurzel	<i>Thlaspi alpestre</i> L.	Voralpen-Hellerkraut	Brassicaceae			382 173					
		Hyperakkumulator	Blätter Wurzel	<i>Mimuartia verna</i> L.	Frühlings-Miere	Caryophyllaceae	55 127	3,1 3,4						
ERNST 1976 b	Freiland, schwermetalbelastet	Hyperakkumulator	Blätter Wurzel	<i>Mimuartia verna</i> L.	Frühlings-Miere	Caryophyllaceae	11400 26300							
		Hyperakkumulator	Blätter Wurzel	<i>Thlaspi alpestre</i> L.	Voralpen-Hellerkraut	Brassicaceae		172 18	25000 11300					
FARGAŠOVA 2001	Nährlösungsversuch		Wurzel Sproß	<i>Sinapis alba</i> L.	Weißer Senf	Brassicaceae	2330 530	1050 470	320 50					
HORAK 1979	Abraunhalde Bleiberg		Sproß	<i>Silene vulgaris</i> MOENCH	Taubenkropf-Lichtnelke	Caryophyllaceae	135 725							
				<i>Teucrium chamaedris</i> L.	Echter Gamander	Lamiaceae	25							
				<i>Geranium robertianum</i> L.	Stinkender Storchschnabel	Geraniaceae	82							
				<i>Dianthus sylvestris</i> WULF.	Stein-Nelke	Caryophyllaceae	112							
				<i>Silene nutans</i> L.	Nickendes Leimkraut	Caryophyllaceae	28							
				<i>Cynanchum vincetoxicum</i> L.	Weißer Schwalbenwurz	Asclepiadaceae	37							
				<i>Mimuartia verna</i> L.	Frühlings-Miere	Caryophyllaceae	487							
KOEPPE 1977	Nährlösungsversuch		Wurzel Sproß	<i>Zea mays</i> L.	Mais	Poaceae		1200 500						
MORISHITA & BORATYNSKI 1992	stark schwermetalbelasteter Standort			Blatt Wurzel	<i>Athyrium yokoscense</i>	Frauenfarn	Athyriaceae	28,1 1140	996 185	1690 4710				
				Wurzel	<i>Arabis geminifera</i>	Gänsekresse	Brassicaceae	2450						
				Blatt Wurzel	<i>Cyperus spec.</i>	Zypergras	Cyperaceae	254 66,6	5,53 23,3	466 1560				
				Blatt Wurzel	<i>Aster fastigiatus</i>	Aster	Asteraceae	29,6 24,0	31,8 22,1	672 368				
				Blatt Wurzel	<i>Miscanthus spec.</i>	China-Schilf	Poaceae	35,0 575	1,75 14,8	160 326				
				Ast Rhizom	<i>Equisetum arvense</i> L.	Acker-Schachtelhalm	Equisetaceae	23,9 323	22,8 70,1	1110 2330				
				Blatt Wurzel	<i>Artemisia princeps</i>	Beifuß	Asteraceae	37,8 361	29,6 76,3	742 3030				
				unbelasteter Standort				Blatt Wurzel	<i>Athyrium japonica</i>	Frauenfarn	Athyriaceae	2,5 3,5	0,90 2,10	39,0 39,0
								Blatt Wurzel	<i>Artemisia vulgaris</i> L.	Gemeiner Beifuß	Asteraceae	0,1 0,3	2,69 3,01	33,6 19,8
								Ast Rhizom	<i>Equisetum arvense</i> L.	Acker-Schachtelhalm	Equisetaceae	0,9 1,1	3,53 9,21	8,8 34,0
	Blatt Wurzel	<i>Miscanthus spec.</i>	China-Schilf					Poaceae	1,0 1,8	0,63 1,93	9,0 21,5			

Tabelle 9a: Schwermetallgehalte verschiedener Pflanzen unterschiedlich belasteter Standorte.

ERGEBNISSE & DISKUSSION

QUELLE	Ort/ Versuch	Kommentar	Pflanzenorgan	Pflanze			[ppm]				
				lat. Name	dt. Name	Familie	Pb	Cd	Zn		
NAN & CHENG 2001	Freiland		Korn Stengel Wurzel	<i>Triticum aestivum</i> L.	Weizen	Poaceae	1,29 1,91 6,92	0,61 1,93 28,41			
			Blätter Stamm Wurzel	<i>Allium spec.</i> L.	Lauch	Liliaceae		18 6 8,1			
			Blätter Frucht Stamm Wurzel	<i>Solanum lycopersicum</i> L.	Tomate	Solanaceae		32 1,5 14 9			
WEIGEL 1991	Erde		Blätter Hülse Samen Wurzel	<i>Phaseolus vulgaris</i> L.	Busch-Bohne	Fabaceae		32 0,3 0,2 8,9			
			Blätter Stamm Samen Wurzel	<i>Zea mays</i> L.	Mais	Poaceae		18 1,9 0,6 0,2			
			Blätter Stengel Wurzel	<i>Brassica oleracea</i> L. var. <i>sabellica</i> L.	Grünkohl	Brassicaceae		18 4,5 6,7			
			Blätter Wurzel	<i>Lactuca sativa</i> L.	Kopfsalat	Asteraceae		26 11			
			Blätter Hypokotyl Wurzel	<i>Raphanus sativus</i> L.	Radieschen	Brassicaceae		21 7,4 11			
			Blätter	<i>Beta vulgaris</i> L.	Rübe	Chenopodiaceae		30			
			Blätter Wurzel	<i>Petroselinum crispum</i> MILL.	Petersilie	Apiaceae		12 20			
			Blätter Hülse Samen Wurzel Stamm	<i>Pisum sativum</i> L.	Erbse	Fabaceae		3,3 1,2 1,2 27 2,2			
			Blätter Wurzel	<i>Brassica rupestris</i> Rafin. ssp. <i>gongylodes</i> (L.) Janchen	Kohlrabi	Brassicaceae		10 3,5			
			Blätter Möhre Wurzel	<i>Daucus carota</i> L.	Möhre	Apiaceae		12 8,2 15			
			Blätter Zwiebel Wurzel	<i>Allium cepa</i> L.	Zwiebel	Liliaceae		4,8 2,6 45			
		PAGE et al. 1972	Nährlösungs-versuch			<i>Brassica rupestris</i> Rafin. ssp. <i>gongylodes</i> (L.) Janchen	Kohlrabi	Brassicaceae		800	
						<i>Solanum lycopersicum</i> L.	Tomate	Solanaceae		570	
				<i>Hordeum vulgare</i> L.	Gerste	Poaceae		120			
				<i>Piper spec.</i>	Pfeffer	Piperaceae		160			
				<i>Zea mays</i> L.	Mais	Poaceae		230			
				<i>Lactuca sativa</i> L.	Kopfsalat	Asteraceae		320			
				<i>Beta vulgaris</i> L. var. <i>conditiva</i> ALEF.	Rote Bete	Chenopodiaceae		290			
				<i>Phaseolus vulgaris</i> L.	Feld-Bohne	Fabaceae		22			
REBOREDO 2001	Wasserkultur			<i>Beta vulgaris</i> L.	Rübe	Chenopodiaceae		290			
				<i>Halimione portulacoides</i> L.	Portulak-Salzmelde	Chenopodiaceae		6			
ROLLER et al. 1998	belastete Erde, Krughütte			<i>Armeria maritima</i> ssp. <i>halleri</i> WILLD.	Strand-Grasnelke	Plumbaginaceae			283		
		Hyperakkumulator		<i>Minuartia verna</i> L.	Frühlings-Miere	Caryophyllaceae	119		104		

Tabelle 9b: Schwermetallgehalte verschiedener Pflanzen unterschiedlich belasteter Standorte.

ERGEBNISSE & DISKUSSION

QUELLE	Ort/ Versuch	Kommentar	Pflanzenorgan	Pflanze			[ppm]		
				lat. Name	dt. Name	Familie	Pb	Cd	Zn
SIEGHARDT 1987	belastete Erde, Bleiberg		Sproß Wurzel	<i>Silene vulgaris</i> MOENCH	Taubenkropf-Lichtnelke	Caryophyllaceae	263 775		
			Sproß Wurzel	<i>Erysimum sylvestre</i> CR.	Wald-Schöterich	Brassicaceae	355 735		
			Sproß Wurzel	<i>Epipactis atrorubens</i> HOFFM.	Braune Sumpfwurzel	Orchidaceae	660		
			Sproß Wurzel	<i>Scrophularia canina</i> L.	Hunds-Braunwurzel	Scrophulariaceae	425 915		
		Hyperakkumulator	Sproß Wurzel	<i>Mimartia verna</i> L.	Frühlings-Miere	Caryophyllaceae	814 1905		
	unbelasteter Standort		Sproß Wurzel	<i>Silene vulgaris</i> MOENCH	Taubenkropf-Lichtnelke	Caryophyllaceae	66 230		
			Sproß Wurzel	<i>Erysimum sylvestre</i> CR.	Wald-Schöterich	Brassicaceae	114 250		
			Sproß Wurzel	<i>Epipactis atrorubens</i> HOFFM.	Braune Sumpfwurzel	Orchidaceae	95 655		
eigene Untersuchungen in Zusammenarbeit mit LINGER	belastete Ackerfläche in Hagen	August 1998	Sproß	<i>Anagallis arvensis</i> L.	Roter Gauchheil	Primulaceae	0,0	0,0	141
		2000	Schote	<i>Brassica napus</i> L.	Raps	Brassicaceae		1,7	
		22. August 2000	Blätter					0,0	
		6. August 1999	Sproß	<i>Cannabis sativa</i> L.	Hanf	Cannabaceae	0,0	1,5	131
		2. Oktober 1999					0,0	6,9	202
		13. November 2000					0,0	7,5	297
		8. Oktober 1999					29,4	1,4	45
		13. November 2000	Wurzel					8,2	31,3
eigene Untersuchungen in Zusammenarbeit mit LINGER	belastete Ackerfläche in Hagen	August 1998	Sproß	<i>Chenopodium album</i> L.	Weißer Gänsefuß	Chenopodiaceae	10,0	4,2	173
		August 1998	Sproß	<i>Chenopodium polyspermum</i> L.	Vielsamiger Gänsefuß	Chenopodiaceae	11,6	0,0	115
		13. Oktober 1999 2000	Möhre	<i>Daucus carota</i> L.	Möhre	Apiaceae		5,3	28,4
		13. Oktober 1999 2000	Sproß					19,6	13,3
		13. November 2000 2000	Sproß	<i>Helianthus annuus</i> L.	Sonnenblume	Asteraceae	17,7	24,8	410
		6. August 1999 1999	Sproß	<i>Impatiens glandulifera</i> ROYLE	Drüsiges Sprigkraut	Balsaminaceae	61,7	18,7	290
		August 1998	Sproß	<i>Matricaria discoidea</i> DC.	Strahllose Kamille	Asteraceae	38,4	1,2	98
		August 1998	Sproß	<i>Melandrium album</i> MILL.	Weißer Lichtnelke	Caryophyllaceae	0,0	6,1	289
		August 1998	Sproß	<i>Papaver rhoeas</i> L.	Klatsch-Mohn	Papaveraceae	50,2	2,7	104
		13. November 2000	Sproß	<i>Rayoutria japonica</i> HOUTT.	Japanischer Staudenknöterich	Polygonaceae	8,4	2,7	83
		2000	Blätter	<i>Valerianella locusta</i> L.	Feldsalat	Valerianaceae		31,8	
		13. November 2000	Sproß				84,9	21,7	512
		13. November 2000	Wurzel				98,7	273,6	1595
2000	Frucht	<i>Cucurbita pepo</i> L.	Gemeiner Kürbis, Zuchtf. Zucchini	Cucurbitaceae		7,6			
XIONG 1997	schwermetall-belastete Straßentränder		Blatt Stengel Wurzel	<i>Sonchus oleraceus</i> L.	Kohl-Gänsedistel	Asteraceae	65,67 149,82 1113,24		
TACK & VERLOO 1996	Freiland			<i>Urtica dioica</i> L.	Große Brennnessel	Urticaceae	34	0,43	113
HARANGOZÓ & KRÁLOVIČ 1996	Freiland		Wurzel Stengel Blätter Korn	<i>Zea mays</i> L.	Mais	Poaceae			10,5 265 125 19
JUNG & THORNTON 1996	belasteter Standort		Korn	<i>Zea mays</i> L.	Mais	Poaceae	0,49	0,26	38
			Blätter	<i>Glycine max</i> L.	Sojabohne	Fabaceae	3,95	0,39	200
				<i>Allium fistulosum</i> L.	Frühlings-Zwiebel	Alliaceae	3,33	1,23	233
		Blätter	<i>Nicotiana spec.</i> L.	Tabak	Scrophulariaceae	7,34	2,56	361	
		Blätter	<i>Glycine max</i> L.	Sojabohne	Fabaceae	2,90	0,23	70	
			<i>Allium fistulosum</i> L.	Frühlings-Zwiebel	Alliaceae	3,70	0,61	112	
	Blätter	<i>Nicotiana spec.</i> L.	Tabak	Scrophulariaceae	4,40	1,76	158		
BECKETT & DAVIS 1977	Sandkultur		Sproß	<i>Hordeum vulgare</i> L.	Gerste	Poaceae			220

Tabelle 9c: Schwermetallgehalte verschiedener Pflanzen unterschiedlich belasteter Standorte.

Dieser wird in allen hier beprobten schwermetallbelasteten Versuchsansätzen von den Wurzeln und Sprossen erreicht und kann somit zur Erklärung der Schadsymptome beitragen. Die „critical plant concentration“ von *C. album* lag zumindest für den Sandkulturversuch für Wurzel und Sproß oberhalb von etwa 2700 und 190 ppm, da sich bei diesen maximal erreichten Gewebekonzentrationen noch keine erkennbaren Toxizitätsmerkmale zeigten.

Besonders hohe **Cadmiumgehalte** wurden mit 1050 ppm in der Wurzel von *Sinapis alba* (FARGAŠOVA 2001) im Sproß des Hyperakkumulators *Thlaspi caerulescens* (1800 ppm, CUNNINGHAM & OW 1996) gemessen. Andere Pflanzen schwermetallreicher Standorte erreichten in der Wurzel höchstens Cadmiumkonzentrationen von 30 und im Sproß häufig zwischen 10 und 20 ppm (Tabelle 9a bis 9c). Die Wurzeln aller vier untersuchten Arten erreichten in Sandkultur deutlich höhere Cadmiumkonzentrationen (Abbildung 18). Neben *C. cyanus* zeigte besonders *Z. mays* Sproßcadmiumgehalte über 20 ppm. Die „critical plant concentration“ des Schwermetalls Cadmium wurde von KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1984) mit 5 bis 30 ppm angegeben. Sie wurden in den Geweben der meisten ober- und unterirdischen Pflanzenteile der hier analysierten Taxa erreicht oder überschritten. Dies kann somit zur Erklärung der Schadsymptome herangezogen werden. Die kritische Cadmiumkonzentration oberhalb der eine Toxizität optisch erkennbar wird, muß bei *C. album* größer als etwa 200 ppm in der Wurzel und größer als 32 ppm im Sproß sein, da diese Gehalte schadsymptomfrei in der Pflanze erreicht wurden.

Die Wurzeln der Pflanzen erreichen im Allgemeinen einen wesentlich höheren Schwermetallgehalt als die oberirdischen Pflanzenteile (HORAK 1979, ERNST 1974 b, SIEGHARDT 1987). Eine verminderte Schwermetallaufnahme in den Sproß wird z.B. durch die Kontrollfunktion der Endodermis erreicht (ERNST 1983). Schwermetalle wie Blei haben des weiteren eine hohe Affinität zu den Carboxylgruppen in der porenreichen Zellwand und verbleiben daher in der Regel zu mehr als 90 % u.a. als Bleicarbonat in der Wurzelrinde oder werden in den Zellwänden adsorbiert. 80 % der mobileren Schwermetalle wie Zink, Cadmium und Mangan erreichen hingegen den Cortex der Wurzel (BEGONIA et al. 2002, ERNST 1974 b, PRASAD & HAGEMeyer 1999). Bei der überwiegenden Mehrheit der in Sandkultur gewachsenen Pflanzen bestätigte sich die vorstehende Generalisierung einer sehr viel stärkeren Blei- und Cadmiumakkumulation in den Wurzeln im Vergleich zum Sproß.

Da alle Versuchsgefäße regengeschützt untergestellt waren, kann davon ausgegangen werden, daß für die bei fast allen nicht schwermetallbehandelten Pflanzen in Wurzel und Sproß gefundenen Schwermetallmengen als Kontaminationsquelle nur Flugstaub aus der Luft in Frage kommt. Auch HORAK (1979) konnte bei Versuchen zur Bleiaufnahme von Pflanzen feststellen, daß Kontrollpflanzen Blei akkumulierten und nahm an, daß dieses aus der Luft

stammte. ERNST (1976 a) sowie PRASAD & HAGEMEYER (1999) vermuteten ebenfalls, daß Pflanzen Schwermetalle außer über die Wurzeln auch noch über die Blattoberfläche aufnehmen.

Die gemessenen Schwermetallkonzentrationen wiesen auch auf eine **Ionenkonkurrenz** bei der Schwermetallaufnahme in die Wurzel und den Sproß hin. Fast alle der vier in Sandkultur untersuchten Pflanzen nahmen im Mittel bei einer Monobelastung mit nur einem der beiden Metalle im Mittel etwas mehr Blei in die Wurzel auf als bei gleichzeitiger Belastung mit beiden. Bei *C. cyanus* wird diese Beobachtung durch einen signifikanten Unterschied der Wurzelbleigehalte der mit 500/ 0 und 500/ 20 ppm Pb/ Cd belasteten Versuchskulturen gestützt. In den oberirdischen Pflanzenorganen zeigten die Bleigehalte einfach und doppelt schwermetallbelasteter Versuchsgruppen von *A. majus* und *C. album* ebenfalls signifikante Differenzen. Die Aufnahme eines Metalls kann durch Konkurrenz anderer Metalle reduziert sein (PRASAD & HAGEMEYER 1999). Auch WEIGEL (1991) und MILLER et al. (1977) beschrieben eine Hemmung der Aufnahme weiterer zweiwertiger Kationen wie Blei aus dem Substrat bei Anwesenheit von Cadmium und führten das auf eine Konkurrenz der Metalle um die gleiche Bindungsstelle an Wurzeloberfläche oder Zellmembran zurück.

Wahrscheinlich bedingte die Ionenkonkurrenz des Schwermetalls Blei mit dem toxischeren Cadmium, daß *C. cyanus* und *A. majus* bei Doppelbelastung im Gegensatz zur Monobehandlung mit Cadmium nicht vollständig abstarben.

Zumindest die bei *A. majus* und *C. album* gewonnenen Erkenntnisse weisen auf eine Konkurrenz von Blei und Cadmium beim Transport im Sproß hin. Über die Transportform von Schwermetallen im Xylem gibt es bisher jedoch noch keine gesicherten Erkenntnisse. Ob ein Transport in Form freier Ionen oder möglicherweise als anionischer oder kationischer Komplex stattfindet ist bislang umstritten (GREGER 1999, WEIGEL 1991). Neuere Studien zeigen, daß z.B. das Schwermetall Nickel an Histidin gebunden im Xylem transportiert wird (BOYD & MARTENS 1998). BRIAT & LEBRUN (1999) vermuteten, daß die meisten Metalle als Chelate gebunden an verschiedene organische Säuren, vor allem an Citrat, im Xylem transportiert werden.

In Übereinstimmung mit den Feststellungen von BAUMEISTER & ERNST (1978) traten die Konzentrationen der übrigen Ionen überwiegend hinter den **Kalium**gehalten im Sproß zurück. Verglichen mit dem von MARSCHNER (1997) mit 1 % (= 10000 ppm) für das adäquate Wachstum einer Pflanze angegebenen Sproßgehalte waren nur die *A. majus*-Pflanzen unter Schwermetalleinfluß leicht kaliumunterversorgt (8643 bis 9936 ppm, Abbildung 19). Die 500

ppm Bleimonobelastung induzierte eine statistisch relevante Senkung des Sproßgehaltes im Vergleich zur Kontrolle. Eine starke Senkung von Kaliumgehalten im Sproß von Maispflanzen unter dem Einfluß von Blei, wie von HUANG & CUNNINGHAM (1996) festgestellt, konnte bei den vorliegenden Ergebnissen nicht festgestellt werden, da keine statistisch bedeutsamen Unterschiede der Sproßgehalte gemessen werden konnten.

Kaliumgehalte von Pflanzenwurzeln können je nach Pflanzenart sehr verschiedene Werte annehmen. BAUMEISTER & ERNST (1978) nennen für verschiedene Pflanzen Wurzelkaliumgehalte zwischen 2,94 und 8,43 % (29400 bis 84300 ppm) BERGMANN & NEUBERT (1976) stellten bei Tomatenwurzeln einen Kaliumgehalt von 1,4 % (= 14000 ppm) fest. Nach AMBERGER (1996) kann der Kaliumgehalt in der Pflanze zwischen 0,5 und 5 % (= 5000 bis 50000 ppm) betragen. Selbst dieser niedrigste genannte Wert wurde bei der Kultur auf Sand/ Lewatit in kaum einer Pflanzenwurzel erreicht. Mit durchschnittlichen Wurzelkaliumkonzentrationen zwischen 1119 bis 7658 ppm waren alle Konzentrationen im Vergleich mit den genannten Literaturwerten extrem gering. Hier muß eine Versorgungsproblematik, bedingt durch das Versuchsubstrat in Betracht gezogen werden. Da Kalium im pflanzlichen Stoffwechsel eine zentrale Rollen als Osmotikum, pH-Regulator und Cofaktor enzymatischer Reaktionen spielt, ist eine ausreichende Konzentration bedeutsam (STRASBURGER et al. 1991). Es muß davon ausgegangen werden, daß der Wurzelstoffwechsel der untersuchten Pflanzen somit nicht optimal funktionierte. Artinterne Vergleiche zeigten nur bei *A. majus* einen Einfluß der Schwermetalle auf den Kaliumgehalt der Wurzeln. Alle schwermetallbehandelten Pflanzen hatten signifikant geringere Kaliumgehalte als die Kontrollpflanzen. Eine cadmiuminduzierte Senkung von Kaliumkonzentrationen der Wurzel konnte auch bei *Beta vulgaris* gemessen werden (GREGER & LINDBERG 1986).

Die von MARSCHNER (1997) für ein adäquates Pflanzenwachstum für notwendig erachteten **Calcium-** und **Magnesium**gehalte im Sproß betragen 0,5 % (Calcium = 5000 ppm) und 0,2 % (Magnesium = 2000 ppm). Alle Pflanzen zeigten eine mehr oder weniger deutliche Magnesiumunterversorgung (301 bis 1926 ppm, Abbildung 21). Auch für alle Sprosse von *A. majus* und besonders stark von *Z. mays* sowie einige von *C. cyanus* gilt, daß sie keinen für ein ungestörtes Pflanzenwachstum ausreichenden Calciumgehalt enthielten (Abbildung 20).

Die in der Literatur beschriebenen Calciumgehalte von Pflanzenwurzeln reichen von 0,2 % (= 2000 ppm, BERGMANN & NEUBERT 1976) bis 4,22 % (= 27200 ppm, BAUMEISTER & ERNST 1978. Auch hier lagen die Wurzelgehalte der vier untersuchten Arten (554 bis 6422 ppm Calcium, 409 bis 2168 ppm Magnesium) vergleichsweise am unteren Ende der

angegebenen Mineralstoffbereiche. Die fast einheitliche Unterversorgung mit beiden Elementen weist auf eine substratbedingte Nachlieferungsschwierigkeit hin.

Calcium ist in pflanzlichen Zellen vor allen Dingen an der Aufrechterhaltung der Struktur und Funktion der Zellwand beteiligt. Ein Mangel führt zu Schädigungen der Wurzelmeristeme. Magnesium ist Bestandteil der Chlorophylle und des Protopektins und erfüllt wichtige Aufgaben als Cofaktor enzymatischer Reaktionen, vor allem solcher, bei denen ATP als Magnesiumkomplex beteiligt ist (STRASBURGER et al. 1991). Auch hier können dementsprechend mehr oder weniger starke Funktions- und Strukturstörungen der in Sandkultur untersuchten Taxa erwartet werden. Es sollte jedoch trotzdem die Analyse artinterner schwermetallinduzierter Konzentrationsunterschiede möglich sein.

500/ 20 ppm Pb/ Cd und die 1000 ppm Bleimonobelastung führten zu einer statistisch relevanten Senkung des Sproßcalciumgehaltes von *A. majus*, 1000/ 40 ppm Pb/ Cd zu einer Steigerung verglichen mit den Kontrollpflanzen. Im Sproß von *C. album* war im Vergleich mit der niedrig dosierten Doppelbelastung der Calciumgehalt durch die 40 ppm Cadmiummonobelastung deutlich gesenkt. Eine Konkurrenz von Cadmium und Calcium am selben Carrier um die Aufnahme in die Wurzel (ERNST 1976 a) könnte die veränderten Calciumgehalte im Sproß erklären.

Der Einfluß von Blei und Cadmium auf die Magnesiumgehalte der Pflanzen zeigte artspezifische Unterschiede. In Wurzel und Sproß von *A. majus* zeigte sich unter Schwermetalleinfluß ein gegensätzliches Verhalten. In beiden 1000 ppm Blei enthaltenden Kulturansätze wurde der Magnesiumgehalt der Wurzeln signifikant im Vergleich zur Kontrolle gefördert. Das widerspricht Befunden von XIONG (1997) nach denen Blei die Aufnahme und den Transport von Calcium und Magnesium hemmt. Schwermetalldoppelbelastungen im Sproß führten jedoch zu einer Steigerung des Magnesiumgehaltes, während die Bleimonobelastungen zu einer signifikanten Senkung im Vergleich zur Kontrolle führten. Nur letztgenannter Befund steht in Einklang mit den Untersuchungen von XIONG (1997). Beide Schwermetalle führten also zu einer komplexen Interaktion mit dem Magnesiumgehalt, die in Wurzel und Sproß unterschiedlich ausfiel. In den Wurzeln von *A. majus* förderte Blei die Magnesiumaufnahme, im Sproß fand dadurch eine Abnahme der Konzentration statt. Da Magnesium das Zentralatom der Chlorophylle darstellt, kann eine Abnahme der Konzentration im Sproß Störungen der photosynthetischen Lichtreaktion zur Folge haben (STRASBURGER et al. 1991). Eine bleiinduzierte Störung der Photosynthese bei *A. majus* kann daher nicht ausgeschlossen werden.

Den für ein normales Pflanzenwachstum nötigen **Eisengehalt** von 100 ppm im Sproß (MARSCHNER 1997) erreichten alle Taxa unter den verschiedenen Versuchsbedingungen

(302 bis 13237 ppm). BAUMEISTER & ERNST (1978) nennen u.a. Wurzeleisengehalte verschiedener Spezies zwischen 782 und 6500 ppm. Die Eisengehalte in den Wurzeln der vier in Sandkultur gewachsenen Pflanzen waren artspezifisch sehr verschieden (1372 bis 11247 ppm, Abbildung 22), enthielten aber Konzentrationen im Bereich von Vergleichswerten verschiedener Autoren. Eisen ist integraler Bestandteil wichtiger Zellbestandteile wie z.B. der Porphyrine und des Cytochrom. Es wird bei der Chlorophyllsynthese benötigt und fungiert außerdem als prosthetische Gruppe von Enzymen wie der Katalase, Peroxidase, Leghämoglobin und Ferredoxin (STRASBURGER et al. 1991). Da Eisen somit als wichtiger integraler Bestandteil von Redoxsystemen der Atmungskette fungiert (MARSCHNER 1997), ist zu erwarten, daß die Kompensation des durch Blei und Cadmium induzierten Stresses in der Pflanze eine erhöhte Menge Stoffwechselenergie erfordert. Das könnte sich in einem erhöhten Eisengehalt ausdrücken. Herauszustellen ist in diesem Zusammenhang der durch alle Schwermetallkombinationen bei *A. majus* signifikant geförderte Eisengehalt im Sproß im Vergleich zum Kontrollansatz. Das widerspricht jedoch Beobachtungen von HAGHIRI (1973) nach denen Cadmium im Medium zu einer Hemmung der Eisenaufnahme durch die Pflanze führte. Letztgenannte Beobachtung würde jedoch den signifikant geringeren Wurzeleisengehalte der mit 500/ 20 ppm Pb/ Cd behandelten Pflanzen im Vergleich zu den mit 500 ppm Blei monobehandelten Pflanzen erklären. Die Sproß- und Wurzeleisenkonzentrationen der übrigen drei Pflanzen zeigten keinen statistisch nachvollziehbaren Bezug zur Schwermetallkonzentration des Substrats.

Nach MARSCHNER (1997) benötigen Pflanzen für ein adäquates Wachstum einen ausreichenden **Zink**gehalt von über 20 ppm im Sproß. BAUMEISTER & ERNST (1978) nennen Wurzelzinkkonzentrationen zwischen 46 und 1240 ppm Zink als typisch für verschiedene Taxa. Die im Rahmen der Sand-Lewatit-Versuche ermittelten Konzentrationen (13,3 bis 797,3 ppm, Abbildung 23) lagen so überwiegend im Bereich dieser Vergleichswerte. Bei *C. album* führte, verglichen mit den Kontrollpflanzen, die 1000 ppm Bleimonobelastung zu einer signifikanten Anhebung des Zinkgehaltes im Sproß. Bei *A. majus* verursachte der mit 500 ppm Blei monobelastete Versuchsansatz signifikant von allen anderen Versuchsansätzen abweichende Zinkgehalte in Wurzel und Sproß. Als einzige waren diese im Vergleich zu den Kontrollwerten signifikant gestiegen während alle anderen Versuchskonzentrationen mehrheitlich zu vor allem in der Wurzel signifikant geringeren Zinkgehalten führten. Zink ist Bestandteil von mehr als 70 Enzymen (u.a. ADH, Kohlensäureanhydrase und Superoxid-Dismutase) und wird in allen Organismen als Coenzym für wichtige Stoffwechselprozesse benötigt (ERNST 1974 a, STRASBURGER et al. 1991). Bei einer Bleikonzentration von 500 ppm im Substrat zeigten die Pflanzen demnach eine im Vergleich zur Kontrolle erhöhte

zinkabhängige Stoffwechselaktivität, während die aller anderen Versuchsgruppen im Vergleich zu dieser und zur Kontrolle bedeutend geringer war. Möglicherweise kann dieser Umstand aber auch durch eine von GERRITSE et al. (1983) gemachte Beobachtung erklärt werden. Die Autoren stellten fest, daß von allen Metallen in der Bodenlösung Zink am stärksten mit Cadmium um die Aufnahme in die Wurzel konkurriert. Das würde erklären, warum bei der niedrigen Bleimonobelastung so viel mehr Zink in die gesamte Pflanze gelangte, als bei den beiden cadmiumhaltigen Versuchsansätzen.

Vor allen Dingen *C. album* wies bei fast allen Versuchsansätzen eine nicht optimale **Mangan**versorgung der Sprosse auf (Abbildung 24). Die normalerweise erforderlichen 50 ppm Mangan (MARSCHNER 1997) wurden aber auch von etlichen Versuchsgruppen der übrigen Pflanzen nicht erreicht. BAUMEISTER & ERNST (1978) nennen Wurzelmangankonzentrationen verschiedener Taxa zwischen 11 und 790 ppm. Die untersuchten Sandkulturpflanzen hatten demnach normal manganversorgte Wurzeln, die artspezifisch sehr variable Konzentrationen zeigten (20,0 bis 257,7 ppm).

Deutlich durch Blei behindert war die Manganallokation im Sproß von *C. cyanus*. Das deckt sich mit Beobachtungen von HUANG & CUNNINGHAM (1996), nach denen eine Bleibelastung des Substrats die Aufnahme von Mangan in den Sproß deutlich senkte (um 50 %). Da Mangan integraler Bestandteil des für die photosynthetische Wasserspaltung verantwortlichen Enzymkomplexes ist (STRASBURGER et al. 1991), kann bei *C. cyanus* eine bleiinduzierte Hemmung der Wasserspaltung in der Hill-Reaktion angenommen werden. Bei *A. majus* war vor allem der Mangangehalt der Wurzeln bei 1000/ 0 und 1000/ 40 ppm Pb/ Cd signifikant im Vergleich zur Kontrolle erhöht, während bei 500/ 20 ppm Pb/ Cd eine deutliche Reduktion erfolgte. Da Mangan genau wie Zink in vielen wichtigen Stoffwechselprozessen, vor allem des Citratzyklus, als Cofaktor benötigt wird (STRASBURGER et al. 1991), kann ein durch Schwermetalle induzierter Streß hier als Grund für einen Bedarf an zusätzlicher Stoffwechselenergie und damit für die erhöhten Mangangehalte genannt werden. Der Grund für den bei 500/ 20 ppm Pb/ Cd im Vergleich zur Kontrolle signifikant geringeren Mangangehalt der Wurzel ist hier nicht erkennbar.

Nach MARSCHNER (1997) ist für ein adäquates Pflanzenwachstum ein **Phosphorgehalt** von 0,2 % im Sproß notwendig. Das entspricht knapp 9200 ppm P₂O₅ und wurde nur bei *Z. mays*-Versuchsansätzen in den oberirdischen Pflanzenteilen erreicht (Abbildung 25). BAUMEISTER & ERNST (1978) nennen für die Wurzeln verschiedener Pflanzenarten Phosphorgehalte zwischen 0,62 % (= 28415 ppm) und 5,37 % (= 246114 ppm). Nach AMBERGER (1996) betragen die Phosphorgehalte in verschiedenen Pflanzenteilen zwischen 0,15 und 0,8 %. Das entspricht einem Mindestgehalt von knapp 6900 ppm P₂O₅. Diese

Konzentrationen wurden in den Wurzeln der vier in Sandkultur untersuchten Arten meist unterschritten (747 bis 10925 ppm). Da es sich hier um eine bei den meisten der untersuchten Pflanzen auftretende Unterversorgung handelt, können prinzipielle Probleme der Phosphatversorgung durch die bereits erwähnten Unzulänglichkeiten des Kultursystems nicht ausgeschlossen werden. Dennoch sollten Betrachtungen artinterner Unterschiede möglich sein.

Auffallend ist der von *C. cyanus* bei 500 ppm Bleimonobelastung im Vergleich mit der Kontrolle signifikant geringere Phosphatgehalt des Sprosses. Des weiteren fallen bei *A. majus* im Vergleich zur Kontrolle signifikant reduzierte Sproßphosphatgehalte bei den schwermetalldoppelbelasteten Versuchsansätzen und der 1000 ppm Bleimonobelastung auf. Bei 500 ppm Blei hingegen wurde eine signifikant höhere Wurzelkonzentration als beim Kontrollansatz gemessen. Phosphor liegt in der Pflanze als anorganisches Phosphat, als Ester oder Anhydrid vor und ist u.a. Bestandteil von Nucleotiden und ihren Derivaten, Nucleinsäuren, Zuckerphosphaten und Phytin. Außerdem tritt es als Coenzym auf. Seine Hauptrolle besteht also im Vorkommen in wichtigen Strukturproteinen und seiner Rolle im Energiehaushalt der Pflanze (STRASBURGER et al. 1991). FOROUGHİ et al. (1978) vermuteten, daß die Schädwirkung von Schwermetallen auf den pflanzlichen Phosphathaushalt möglicherweise nicht nur durch die Schwermetalle selbst, sondern auch durch einen durch sie induzierten Mangel an Phosphat und Eisen in der Pflanze verursacht wird. Grund für die Senkungen der Phosphatgehalte im Sproß von *A. majus* und *C. cyanus* können also Störungen des Energiehaushaltes durch die schwermetallinduzierte Behinderung der Phosphoraufnahme im Sproß sein. Hingegen spricht ein Anstieg der Konzentration in der Wurzel für eine Zunahme energieproduzierender Prozesse.

Die durch das **Kultursubstrat** hervorgerufenen Probleme in diesem Teilversuch werden durch die Analyse der pflanzenverfügbaren Schwermetallkonzentrationen unterstrichen. Zunächst waren alle Meßwerte trotz aufwendiger Homogenisierung des Sand-Lewatit-Gemischs vor dem Einsetzen und nach Ernte der Pflanzen durch eine große Standardabweichung gekennzeichnet (Abbildung 26). Außerdem wurden die beabsichtigten Bleikonzentrationen von 500 und 1000 ppm vor dem Einsetzen der Pflanzen um 20 bis 50 % unterschritten. Die Cadmiumkonzentrationen lagen weniger stark unter den intendierten Gehalten. Die starke Streuung der Mittelwerte bewirkte aber bei beiden Schwermetallen, daß ihre Abstufung (500 und 1000 ppm Pb, 20 und 40 ppm Cd) statistisch nicht mehr zu erfassen war.

Es muß davon ausgegangen werden, daß die drastische Unterschreitung der erwarteten Konzentrationen, darauf zurückzuführen sind, daß beide Schwermetalle auf jeden Fall zu Beginn des Experiments zum Teil in nicht pflanzenverfügbarer Form an das Kunstharz Lewatit gebunden waren und sich hier Unterschiede zur Verfügbarkeit von essentiellen Makro- und Mikronährstoffen an dem Ionenaustauscher ergeben. Darüber hinaus ist offensichtlich das Angebot einer gleichbleibenden Schwermetallkonzentration über längere Zeit nicht gewährleistet. Dafür spricht die Zunahme der meisten Cadmium- und einiger Bleigehalte zu Versuchsende im Vergleich zur Ausgangskonzentration. Des weiteren erschien die Homogenität des Lewatits oder die Möglichkeit eines homogenen Austauschs von Nährstoffionen fraglich. Da weder die Höhen noch die Differenzen der eingesetzten Schwermetallkonzentrationen durch die Analytik nachvollziehbar waren, verliert das entscheidende Argument (KÖHL 1995), welches für den Einsatz eines solchen Kultursystems spricht, nämlich die Möglichkeit, Pflanzen unter genau bekannten, definierten Schwermetallkonzentrationen zu kultivieren, seine Gültigkeit. Eine Untersuchung viel größerer Probenmengen zur Reduzierung der Wertestreuung bei der Bestimmung der Schwermetallgehalte würde durch den hierdurch nötigen apparativen Aufwand die Methode ebenso ad absurdum führen. Die relative Zunahme von $\frac{3}{4}$ der Bleigehalte und etwa der Hälfte der Cadmiumkonzentrationen während des Versuchs macht eine Interpretation der Ergebnisse im Bezug auf die schwermetallentziehende Wirkung der Pflanzen unmöglich.

Eine Beurteilung der Remediationseigenschaften der untersuchten Taxa kann für diesen Teilversuch anhand der aus Biomasse und Schwermetallkonzentration berechneten **Schwermetallaufnahme** durchgeführt werden. Die unter Freilandbedingungen mögliche Biomasse wird u.a. aufgrund der ungehinderten Wurzelbildung und besseren Nährstoffversorgung bei den meisten Pflanzen viel größer sein, als die unter den Bedingungen im Kulturgefäß erreichte. *Z. mays* hat z.B. in den Sandkulturversuchen nach Vergleichen mit anderen Studien (HANWAY & RUSSELL 1969) und eigenen später im Freiland ermittelten Ergebnissen höchstens 1/1000 seiner potentiell möglichen oberirdischen Biomasse entwickelt. Insofern ist davon auszugehen, daß unter normalen Freilandbedingungen auch viel größere Schwermetallsummen entzogen worden wären. Die pro Maispflanze akkumulierten Schwermetallmengen lagen in der Sandkultur zwischen 73,3 und 151,2 µg Blei (Abbildung 27) und zwischen 3,44 bis 22,02 µg Cadmium (Abbildung 29). Im Freiland akkumulierten unbehandelte Maispflanzen später je Individuum zwischen 0,6 und 10 mg Blei und zwischen 2,0 und 28,0 mg Cadmium (4.6 & 4.7). Vergleicht man die höchsten jeweils angereicherten Mengen beider Versuche, so konnten die im Freiland auf schwermetallbelastetem Substrat gewachsenen Pflanzen knapp 70 mal so viel Blei und fast 1300 mal so viel Cadmium pro

Pflanze aufnehmen wie in Sandkultur. Zwar war die Schwermetallbelastung auf der Versuchsfläche deutlich stärker als in den Sandkulturen, jedoch hatten die Schwermetallaufnahmen bereits aufgrund der extrem verschiedenen Biomasseentwicklung eine ganz andere Dimension. Daher bietet sich ein Vergleich der Schwermetallaufnahme der Sandkulturversuche mit im gleichen Jahr in Topfexperimenten ermittelten Ergebnissen in ähnlich schwermetallbelasteter Erde in Monokultur an.

Pflanze	Schwermetallaufnahme/ Pflanze [μg]				Schwermetall
	Sand		Erde		
	Wurzel	Sproß	Wurzel	Sproß	
<i>A. majus</i>	0,78 - 1,29	0,98 - 1,72	0,39	0,53	Cd
<i>C. cyanus</i>	0,07 - 0,47	1,53 - 1,77	1,14	7,26	
<i>C. album</i>	9,28 - 14,11	2,87 - 4,75	0,06	0,15	
<i>Z. mays</i> (Erde: Mischkultur)	2,88 - 18,58	0,56 - 4,77	3,31	9,64	
<i>A. majus</i>	29,5 - 54,0	8,1 - 17,1	1,1	12,2	Pb
<i>C. cyanus</i>	1,3 - 9,4	18,1 - 27,0	6,7	181,3	
<i>C. album</i>	124,0 - 247,6	14,3 - 38,9	0,0	0,3	
<i>Z. mays</i> (Erde: Mischkultur)	53,0 - 120,2	23,2 - 58,6	21,2	13,2	

Tabelle 10: Mittelwerte der Schwermetallaufnahme von Wurzel und Sproß aus den schwermetallbelasteten Versuchsansätzen mit Sand-Lewatit-Kultur und schwermetallbelasteter Erde (1998). *Z. mays* fehlte in Erde in der Monokultur, daher sind hier die Biomassen in Mischkultur dargestellt. Die in Erde größeren Schwermetallaufnahmen sind grau unterlegt.

Die Cadmium- und Bleiaufnahme der meisten Pflanzen in Sandkultur war größer, als die der Pflanzen in schwermetallbelasteter Erde (Tabelle 10). Besonders deutlich war die Aufnahme beider Schwermetalle durch *C. album* in Sandkultur der in natürlichem Substrat überlegen. Lediglich bei *C. cyanus* zeigten unter- und oberirdische Pflanzenteile in Erdkultur eine deutlich stärkere Cadmiumaufnahme in Wurzel und Sproß als in Sandkultur. Auch die Bleianreicherung im Sproß war hier viel stärker als in der Sandkultur. Außerdem konnte auch *Z. mays* in schwermetallbelasteter Erde pro Sproß wesentlich mehr Blei aufnehmen, als in Sandkultur. Als Grund für die geringere Schwermetallallokation bei *C. cyanus* und *Z. mays* in Sandkultur kann hauptsächlich die deutlich geringere Sproßbiomasse angenommen werden. Entsprechend ihrer relativ starken Biomasseentwicklung unter den Versuchsbedingungen nahmen *C. album* und *Z. mays* die größten absoluten Schwermetallmengen aus dem Kultursubstrat auf, wobei der größte Teil davon in den Wurzeln angereichert wurde. Ein Bezug der Gesamtentzugsmenge zur Höhe der Substratbelastung konnte nur für den Sproß von *C. album* und in die Wurzel von *Z. mays* nachgewiesen werden. Obwohl *C. cyanus* eine herausragende Fähigkeit zur Schwermetallanreicherung zeigte, konnte die Pflanze aufgrund der deutlich unterlegenen Biomasseproduktion nicht mit den anderen Taxa konkurrieren. Da die von *C. album* in den Wurzeln angereicherten Schwermetallmengen auffallend groß waren,

wäre zur Effizienzsteigerung einer Phytoremediation auch eine Ernte der unterirdischen Biomasse denkbar. Ein solches Ausgraben der kompletten Pflanzen zu Remediationszwecken schlugen auch NAN & CHENG (2001) vor, da die Schwermetallgehalte der Wurzeln in der Regel sehr hoch sind. HUANG & CUNNINGHAM (1996) stellten fest, daß Monokotyledonen generell wesentlich mehr Blei aufnehmen können als Dikotyledonen. Diese Beobachtung kann durch die bei *Z. mays* gemessene Bleiaufnahme nicht bestätigt werden.

HUANG et al. (1997) postulierten, daß eine effektive Phytoremediation innerhalb von drei bis 20 Jahren zu einer Senkung der Konzentration des betreffenden Schwermetalls auf ein akzeptables Niveau führen müsse. Die relativ entzogene Schwermetallmenge müßte demnach bei zweimaliger Aussaat annueller Pflanzen pro Vegetationsperiode bis zur Entfernung der Belastung etwa 5 % je Ernte betragen.

Die von den Pflanzen in Topfkulturen aufgenommene Schwermetallmenge betrug in den Sandkulturen jeweils deutlich unter 1 % (Abbildung 28 & 30). Da diese geringen Mengen vor allem den in Kulturgefäßen im Vergleich zum Freiland stark eingeschränkten Wachstumsbedingungen zuzuschreiben waren, ist eine Konzentration auf die absoluten Entzugsraten wenig weiterführend. Bessere Informationen liefert ein Vergleich der Aufnahmeleistung der verschiedenen Pflanzen. *C. album* nahm von allen vier Pflanzen mit bis zu 0,26 % der eingesetzten Blei- und bis zu 0,070 % der Cadmiummenge die höchsten prozentualen Anteile auf, wobei geringere Cadmiumkonzentrationen im Medium eine stärkere relative Aufnahme zur Folge hatte. *A. majus*, *C. cyanus* und *Z. mays* konnten maximal bis zu 0,009 % der Anfangsbleikonzentration und höchstens 0,014 % der eingesetzten Cadmiummenge aufnehmen. *Z. mays* nahm jeweils etwas höhere relative Mengen auf als *A. majus* und *C. cyanus*. Das sog. „Upscaling“ von Topfversuchen auf den Feldmaßstab ist problematisch. Kulturgefäßergebnisse sollten aber einen Anreiz für Experimente im Freiland darstellen (BAKER et al. 1991). Da auch *C. album* und *Z. mays* im Freiland viel größere Biomassen erreichen, kann mit deutlich größeren relativen Aufnahmen aus natürlichem Substrat gerechnet werden als im vorliegenden Versuch. Obwohl bei *Z. mays* im Freiland eine mindestens 1000-fache Biomasse im Vergleich zur Topfkultur erwarten werden kann, ist eine Multiplikation der Aufnahme mit dem zu erwartenden größeren Biomassefaktor nicht ohne weiteres möglich, da die Schwermetallaufnahme im Freiland außer von möglicherweise ganz anderen Schwermetallverteilungsmustern in den wesentlich größeren Individuen auch u.a. von den Schwermetallkonzentrationen, den Nährstoffverhältnissen sowie der Substratqualität am Standort abhängt. Jedoch dürfte zu erwarten sein, daß z.B. die von *Z. mays* maximal erreichte

prozentuale Cadmiumaufnahme von 0,014 % bei ähnlicher Bodenbelastung unter Freilandbedingungen wenigstens nicht unterschritten wird.

BUDDENDIEK (1994) stellte bei Sandkulturversuchen zur Zinkaufnahme von *C. album*, *C. cyanus* und *P. rhoeas* einen wesentlich stärkeren Entzug des Schwermetalls aus dem Substrat fest als die Pflanzen insgesamt aus diesem aufgenommen hatten und führte dies auf eine Auswaschung oder Substratfestlegung des in Lösung auf das Substrat aufgetragenen Zinksalzes zurück.

Eine realistische Einschätzung des Anteils der Pflanzen am Schwermetallverlust des Substrats konnte im hier referierten Experiment nicht vorgenommen werden, da die Analyse der Schwermetallkonzentrationen im Kultursubstrat widersprüchliche Ergebnisse lieferte. Die meisten pflanzenverfügbaren Bleigehalte waren zu Versuchsende höher als vor Einsetzen der Pflanzen. Dort, wo eine tatsächliche relative Reduktion des Schwermetallgehaltes ermittelt werden konnte (um 1,8 bis 19,7 % Blei und 0,5 bis 11,2 % Cadmium), lagen die Substratverluste deutlich oberhalb der durch die Pflanzen aufgenommenen Mengen. Ob hier auf eine Auswaschung geschlossen werden kann ist aber fraglich. Da bereits an der vollständigen Verfügbarkeit der an den Ionenaustauscher gebundenen Schwermetalle durch die bereits zu Versuchsbeginn deutlich unterschrittenen Substratkonzentrationen gezweifelt werden konnte, waren hier möglicherweise auch Festlegungsprozesse für die Reduktion verantwortlich.

Schlußfolgerung

C. album fällt im Sandkulturversuch unter Schwermetallstreß durch eine im Vergleich mit *A. majus*, *C. cyanus* und *Z. mays* deutlich bessere Vitalität und größere Überlebensrate auf. Bei ausgeprägter Schwermetallresistenz akkumuliert *C. album* große Schwermetallmengen in den Wurzeln, aber eher geringe im Sproß. *Z. mays* kann hingegen Blei und Cadmium vergleichsweise gut in die oberirdischen Pflanzenorgane translozieren. *A. majus* ist ausgesprochen cadmiumsensitiv und erreicht wie *Z. mays* Schwermetallkonzentrationen, die denen schwermetallakkumulierender Pflanzen belasteter Standorte ähnlich sind. Die Akkumulationseigenschaften im Sproß von *C. cyanus* entsprechen hingegen etwa denen schwacher Blei- und Cadmiumhyperakkumulatoren bei gleichzeitig deutlicher Blei- und Cadmiumsensitivität.

Aufgrund der substratbedingten Schwierigkeiten und der im Topfversuch stark eingeschränkten Wachstumsmöglichkeiten zeigen die untersuchten Pflanzen viel niedrigere Schwermetallaufnahmeraten als dies im Freiland möglich wäre. Da alle Taxa hohe Schwermetallkonzentrationen erreichen, aber nicht zu den Hyperakkumulatoren zählen, ist

eine weitere Untersuchung ihres Phytoextraktionspotentials unter freilandnahen Bedingungen in jedem Fall notwendig. Dabei muß auch ein Mischkultureinsatz untersucht werden, um festzustellen, ob es durch die Kombination der unterschiedlichen schwermetallentziehenden Eigenschaften zu einer gegenseitigen Förderung kommt.

4.3 TOPFKULTUR-VERSUCHE MIT PFLANZEN IN EINZEL- UND MISCHKULTUR IN SCHWERMETALLBELASTETER ERDE (1998)

4.3.1 Morphologische Beobachtungen und Konkurrenzverhalten

Parallel zu den Experimenten in Sand-Lewatit-Kulturen unter kontrollierten edaphischen Bedingungen, wurden Experimente mit schwermetallbelasteter Erde durchgeführt. Außer den vier bereits in Sand-Lewatit-Kultur beprobten Arten (*A. majus*, *C. cyanus*, *C. album*, *Z. mays*) wurden *P. rhoeas*, *T. arvense* und *V. arvensis* untersucht.

Topf	Pflanzen	Anteil der Individuen [%]
25	<i>A. majus</i>	-
	<i>C. cyanus</i>	37,7
	<i>C. album</i>	1,9
	<i>P. rhoeas</i>	59,4
	<i>V. arvensis</i>	0,9
	<i>Z. mays</i>	-
26	<i>A. majus</i>	-
	<i>C. cyanus</i>	64,9
	<i>C. album</i>	-
	<i>P. rhoeas</i>	33,8
	<i>V. arvensis</i>	-
	<i>Z. mays</i>	1,4
27	<i>A. majus</i>	5,0
	<i>C. cyanus</i>	56,4
	<i>C. album</i>	-
	<i>P. rhoeas</i>	38,6
	<i>V. arvensis</i>	-
	<i>Z. mays</i>	-
28	<i>A. majus</i>	-
	<i>C. cyanus</i>	68,7
	<i>C. album</i>	-
	<i>P. rhoeas</i>	3,6
	<i>V. arvensis</i>	-
	<i>Z. mays</i>	27,7

Tabelle 11: Prozentualer Anteil der Individuen von *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album*, *P. rhoeas*, *V. arvensis* und *Z. mays* an den Mischkulturen in schwermetallbelasteter Erde zum Erntezeitpunkt.

In allen Mischkulturen waren zum Zeitpunkt der Ernte *C. cyanus* und *P. rhoeas* vertreten. Bei den Monokulturen fiel ein Versuchsgefäß durch das komplette Fehlen von *C. album* auf. In jeweils drei von vier Mischkulturen fehlten *A. majus*, *C. album* und *V. arvensis*, in zweien wuchs *Z. mays* nicht. Die bei Ernte fehlenden Taxa keimten zunächst, starben aber nach wenigen Tagen ab. *T. arvense* hingegen keimte weder in Mono- noch in Mischkultur.

Im Vergleich mit den anderen Arten bildete *A. majus* in der Monokultur nur ein schwaches Wurzelwerk aus. *C. cyanus* zeigte in Einzel- und Mischkultur einen im Vergleich zu den anderen Arten auffallend kräftigen Wuchs von Sproß und Wurzel. Der Habitus von *C. album* fiel hingegen in beiden Ansätzen insgesamt schwach aus.

P. rhoeas zeichnete sich in Monokultur durch kräftige Individuen aus, die z.T. bei Ernte sehr verschieden groß ausfielen. In Mischkultur blieb *P. rhoeas* im Artvergleich bemerkenswert klein. *V. arvensis* zeigte in Mono- und Mischkultur einen extrem schwachen Wuchs.

Z. mays wurde in Monokultur zu 100 % durch Tierfraß dezimiert. In den gemischten Kulturtöpfen wies die Pflanze bei Ernte häufig vertrocknete Blattspitzen auf.

Die stärkste Konkurrenzkraft der sechs in Mischkultur gewachsenen Pflanzen hatten *C. cyanus* und *P. rhoeas* (Tabelle 11). *C. cyanus* machte in drei der vier Versuchstöpfe gut die Hälfte bis 2/3 der Individuen aus (56,4 bis 68,7 %), in einem Topf war sie mit 37,7 % vertreten. Etwas weniger gut war *P. rhoeas* den Bedingungen des schwermetallbelasteten Bodens gewachsen. Der Anteil an der Gesamtindividuenzahl betrug 3,6 bis 59,4 %. Die anderen gewachsenen Versuchspflanzen waren deutlich weniger häufig. Der Anteil von *Z. mays* lag zwischen 1,4 und 27,7 %. *A. majus*, *C. album* und *V. arvensis* erreichten im Einzelfall je 5,0, 1,9 und 0,9 % der Individuen.

4.3.2 Biomasse

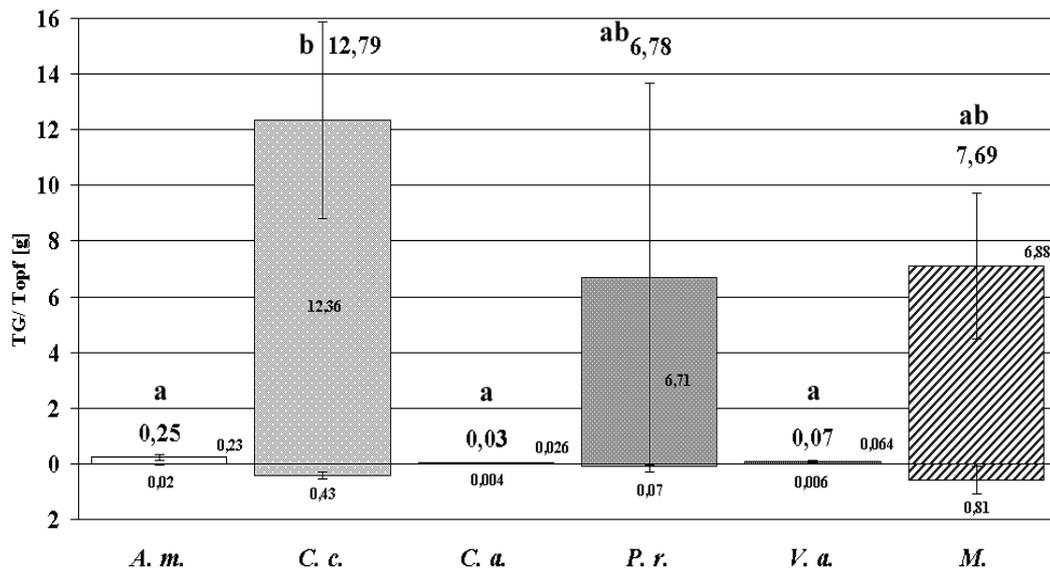


Abbildung 31: Biomasse zum Erntezeitpunkt der Wurzeln und Sprosse von *A. majus* (*A. m.*), *C. cyanus* (*C. c.*), *C. album* (*C. a.*), *P. rhoeas* (*P. r.*), *V. arvensis* (*V. a.*) und *Z. mays* (*Z. m.*) in Mono- und Mischkultur auf schwermetallhaltigem Ackerboden. Oberhalb der x-Achse sind die Sproß-, unterhalb die Wurzelbiomassen dargestellt. Die Zahlen oberhalb der Säulen bezeichnen die Gesamtbiomasse. Die kleineren Zahlen geben die Wurzel- und Sproßbiomasse an. Es sind Mittelwerte und Standardabweichungen dargestellt. Gleiche Buchstaben zeigen ein Fehlen signifikanter Unterschiede.

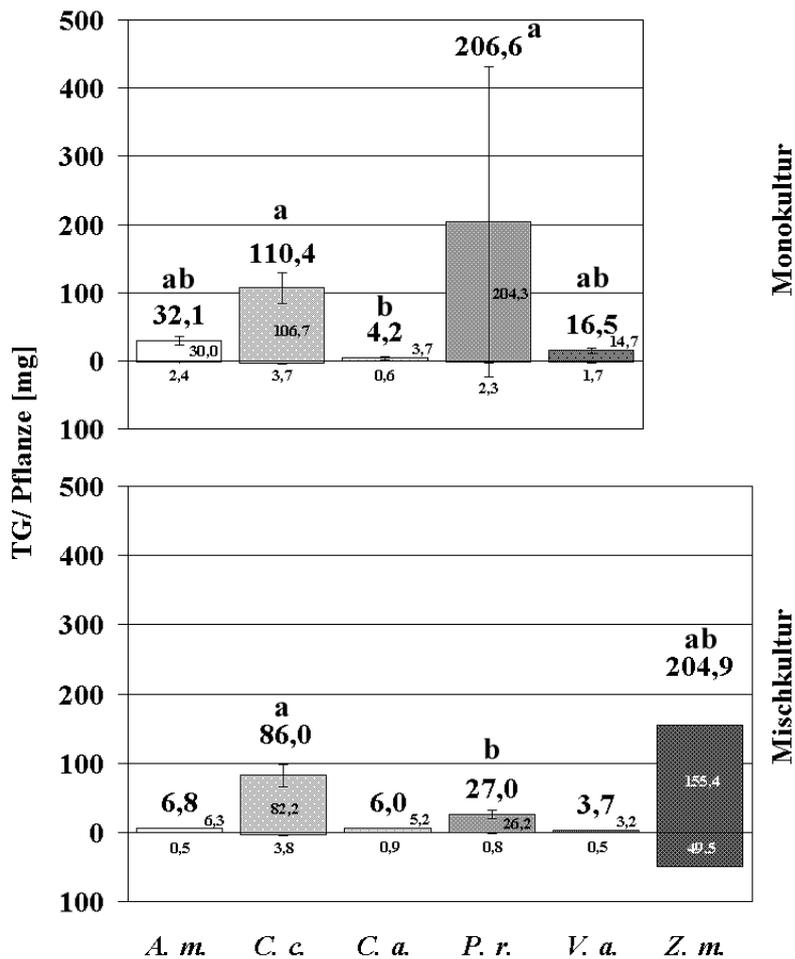


Abbildung 32: Biomasse der Wurzeln und Sprosse von *A. majus* (*A. m.*), *C. cyanus* (*C. c.*), *C. album* (*C. a.*), *P. rhoeas* (*P. r.*), *V. arvensis* (*V. a.*) und *Z. mays* (*Z. m.*) pro Pflanze in Mono- und Mischkultur zum Erntezeitpunkt. Oberhalb der x-Achse sind die Sproß-, unterhalb die Wurzelbiomassen dargestellt. Die Zahlen oberhalb der Säulen bezeichnen die Gesamtbiomasse. Die kleineren Zahlen geben die Wurzel- und Sproßbiomasse an. Es sind Mittelwert und Standardabweichung dargestellt. Gleiche Buchstaben zeigen ein Fehlen signifikanter Unterschiede.

Abbildung 31 zeigt vergleichend die mittleren Biomassen von Mono- und Mischkulturen, deren überwiegender Anteil bei allen Versuchskulturen von den Sprossen ausgemacht wurde. Die Gesamtbiomasse der Monokultur von *C. cyanus* war am größten (12,79 g pro Topf). Die Mischkultur und die *P. rhoeas*-Monokultur erreichten durchschnittlich gut 2/3 bzw. reichlich die Hälfte des maximalen Wertes. Deutlich geringere Biomassen zeigten *A. majus*, *V. arvensis* und *C. album* (0,25, 0,7 und 0,03 g/ Topf), deren Biomassen signifikant von denen von *C. cyanus* überschritten wurden.

In Abbildung 32 sind die durchschnittlichen ober- und unterirdischen Biomassen pro Pflanze dargestellt. Die Biomasse der Sprosse war in beiden Fällen deutlich größer als die der Wurzeln. *C. album* und *V. arvensis* erreichten bei beiden Ansätzen die geringste

Gesamtbiomasse. Pro Individuum hatte *P. rhoeas* in Monokultur die größte durchschnittliche Biomasse, gefolgt von *C. cyanus* (110,4) und *A. majus* (32,1). *V. arvensis* und *C. album* zeigten pro Individuum Gesamtbiomassen von 16,5 und 4,2 mg. Signifikante Unterschiede bestanden zwischen der Gesamtbiomasse von *C. album* und *C. cyanus* sowie *P. rhoeas*.

Die kräftigste mittlere Gesamtbiomasse-Entwicklung pro Pflanze zeigte in Mischkultur *Z. mays* (204,9 mg/ Pflanze). Die zweitstärkste Gesamtbiomasse pro Pflanze wurde wie in Monokultur von *C. cyanus* erreicht (86,0). Eine signifikant geringere Biomasse als diese entwickelte *P. rhoeas* (27,0). *A. majus*, *C. album* und *V. arvensis* hatten deutlich geringere individuelle Biomassen (6,8, 6,0 und 3,7 mg/ Pflanze). Anhand des vorhandenen Probenmaterials konnten artintern keine statistisch gesicherten Differenzen der Biomasseentwicklungen der vorhandenen Gesamtpflanzen im Vergleich von Mono- und Mischkulturen errechnet werden.

4.3.3 Ionengehalte

4.3.3.1 Schwermetalle

In Abbildung 33 sind die Schwermetallgehalte der Wurzeln und Sprosse der sechs Pflanzen in Mono- und Mischkultur dargestellt. Die Wurzeln erreichten in beiden Kulturansätzen im Mittel höhere Gehalte aller drei Elemente als die Sprosse. Mit Ausnahme der Wurzelzinkgehalte waren die Maxima der durchschnittlichen Schwermetallgehalte der ober- und unterirdischen Pflanzenteile in Mono- größer als in Mischkultur. Die mittleren Bleigehalte der Pflanzenwurzeln nahmen in Monokultur Werte zwischen 23 und 2113 ppm an. Im Sproß wurden durchschnittlich 49 bis 991 ppm gemessen.

In Einzelkultur wurden die durchschnittlichen Spitzenwerte für Blei von den *C. cyanus*-Wurzeln erreicht (2113 ppm). *A. majus*, *P. rhoeas* und *C. album* zeigten im Mittel deutlich geringere Werte (987, 554 und 23) von denen die ersten beiden signifikant geringer waren als der Wert der *C. cyanus*-Wurzeln. In Monokultur wurde die höchste Wurzelbleikonzentration bei *P. rhoeas* (1131 ppm), gefolgt von *C. cyanus* und *Z. mays* (960 und 350) gemessen. Der durchschnittliche Bleigehalt der *Z. mays*-Wurzeln unterschritt den der beiden anderen in Mischkultur beprobten Taxa signifikant. Die Wurzelbleigehalte von *C. cyanus* waren in beiden Ansätzen signifikant verschieden. Der höchste Sproßbleigehalt wurde in Monokultur von *C. cyanus* (991 ppm) und in Mischkultur von *P. rhoeas* (406 ppm) erreicht. In Monokultur waren mit Ausnahme von *C. album* und *V. arvensis*, alle Sproßgehalte untereinander verschieden. Die mittleren Bleigehalte in den oberirdischen Pflanzenteilen von *C. cyanus* und *P. rhoeas* zeigten statistisch gesicherte Differenzen beider Kulturansätze. Die

Bleigehalte der oberirdischen Pflanzenteile von *C. cyanus*, *P. rhoeas* und *Z. mays* unterschieden sich untereinander ebenfalls signifikant.

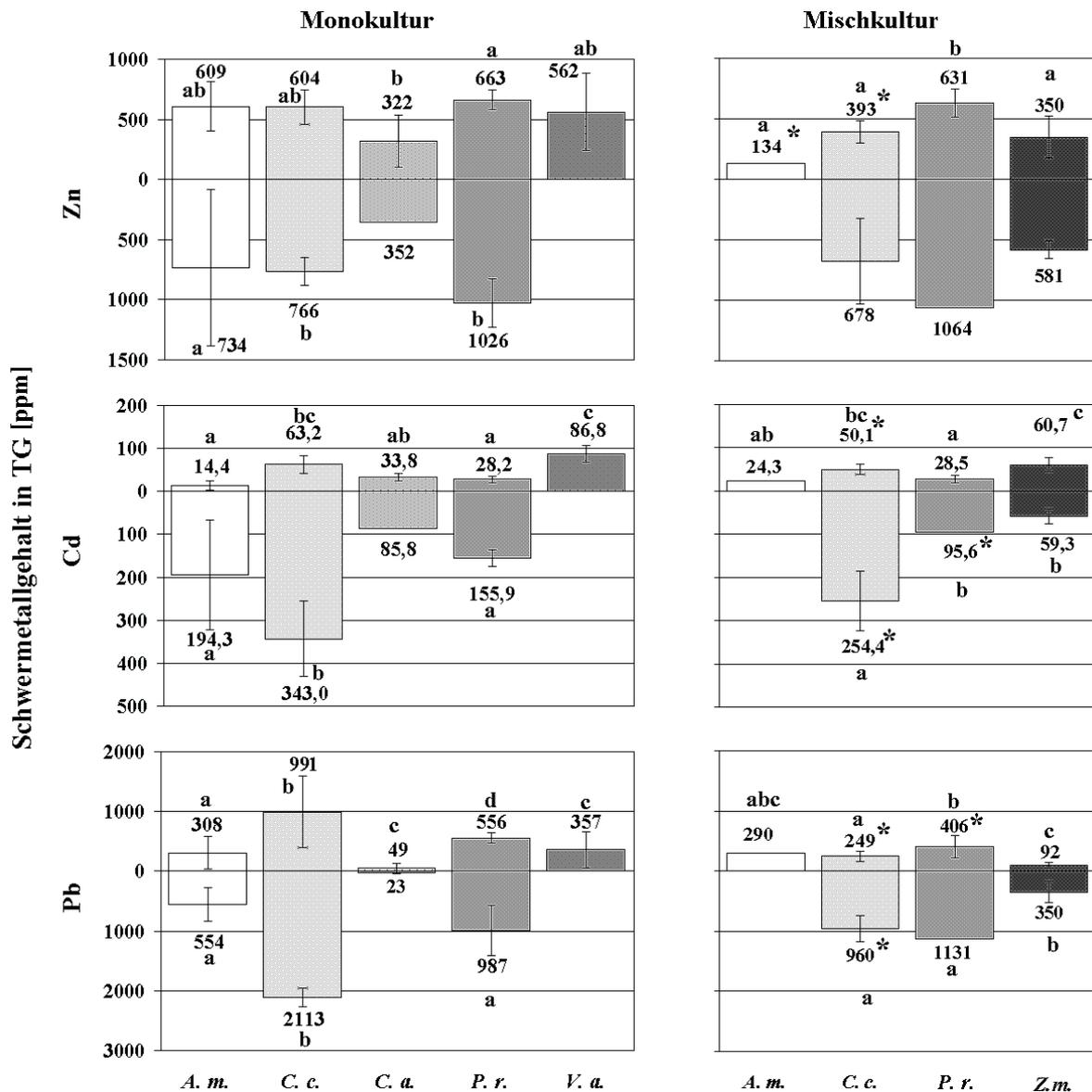


Abbildung 33: Schwermetallgehalte von *A. majus* (*A. m.*), *C. cyanus* (*C. c.*), *C. album* (*C. a.*), *P. rhoeas* (*P. r.*), *V. arvensis* (*V. a.*) und *Z. mays* (*Z. m.*) in Mono- und Mischkultur zum Erntezeitpunkt. Oberhalb der x-Achse sind die Sproß-, unterhalb die Wurzelgehalte dargestellt. Probenmaterial von *C. album* fehlte in Mischkultur, das der Wurzeln von *V. arvensis* in Mono- sowie *A. majus* in Mischkultur ebenso. Gleiche Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Unterschiede. * zeigt einen signifikanten Unterschied zum korrespondierenden Wert im anderen Kulturansatz.

Die Wurzeln der Versuchspflanzen enthielten im Mittel zwischen 59,3 und 343,0 ppm Cadmium. In den oberirdischen Pflanzenteilen wurden 14,4 bis 63,2 ppm Cadmium ermittelt. *C. cyanus* zeigte von den in Monokultur beprobten Arten den höchsten Wurzelcadmiumgehalt (343 ppm), gefolgt von *A. majus* (194,3) und *P. rhoeas* (155,9) zu denen signifikante Unterschiede bestanden. Deutlich geringer war die Cadmiumkonzentration in den Wurzeln

von *C. album* (85,8). Auch in Mischkultur konnte bei *C. cyanus* (254,4) der höchste durchschnittliche Wurzelcadmiumgehalt, gefolgt von *P. rhoeas* (95,6) und *Z. mays* (59,3 ppm) gemessen werden, die signifikant geringere Werte aufwiesen als die erstgenannte Pflanze.

Die Wurzelwerte von *C. cyanus* und *P. rhoeas* zeigten statistisch abgesicherte Differenzen zwischen den Kulturansätzen. Die höchsten Cadmiumgehalte im Sproß wurden in Monokultur von *V. arvensis* erreicht (86,8 ppm). Die Konzentrationen in den übrigen Taxa lagen zwischen 14,4 und 63,2 ppm Cadmium und waren - außer bei *C. cyanus*, deren Sproßcadmiumgehalte die von *A. majus* und *P. rhoeas* signifikant überstiegen - im Mittel signifikant geringer als bei *V. arvensis*.

Die Sproßkonzentration von *Z. mays* (60,7 ppm) überstieg in Mischkultur im Mittel die der anderen Arten (24,3 bis 50,1 ppm) und war signifikant größer als die von *A. majus* und *P. rhoeas*, deren Sproßcadmiumgehalt auch eine statistisch relevante Differenz zu *C. cyanus* aufwies. Die Cadmiumkonzentrationen in den oberirdischen Pflanzenteilen von *C. cyanus* waren in beiden Kulturansätzen signifikant verschieden.

Die Wurzeln der beprobten Pflanzen enthielten durchschnittlich zwischen 352 und 1064 ppm Zink. Im Sproß wurden 134 bis 663 ppm Zink festgestellt. Die höchsten Zinkgehalte in der Wurzel erreichte in beiden Kulturvarianten *P. rhoeas* (1026 und 1064 ppm). Die anderen Pflanzen zeigten Wurzelzinkgehalte zwischen 352 und 766 ppm (Monokultur) und 581 und 678 ppm (Mischkultur). Auch im Sproß akkumulierte *P. rhoeas* in beiden Kulturansätzen das meiste Zink (631 und 663 mg). In Monokultur war die Zinkkonzentration im Sproß signifikant höher als bei *C. album*, in Mischkultur deutlich höher als die aller anderen Taxa. In Monokultur erreichten die anderen Arten Werte zwischen 322 und 609 ppm Zink, in Mischkultur wurden Sproßzinkkonzentrationen zwischen 134 und 393 ppm erreicht. *A. majus* und *C. cyanus* unterschieden sich signifikant im Vergleich beider Versuchsansätze.

4.3.3.2 Nährstoffionen

Abbildung 34 zeigt die Wurzel- und Sproßgehalte der Elemente Kalium, Calcium, Magnesium, Eisen und Mangan sowie von P₂O₅ der sechs in Mono- und Mischkultur gewachsenen Pflanzenarten. In beiden Kulturansätzen wurden mehrheitlich höhere Ionengehalte im Sproß als in der Wurzel gemessen. Die Mehrheit der durchschnittlichen Maxima und Minima der Elementgehalte wurden in Monokultur gemessen.

Außer beim Element Calcium erreichte *C. album* bei den übrigen Ionen jeweils die geringsten mittleren Sproßgehalte.

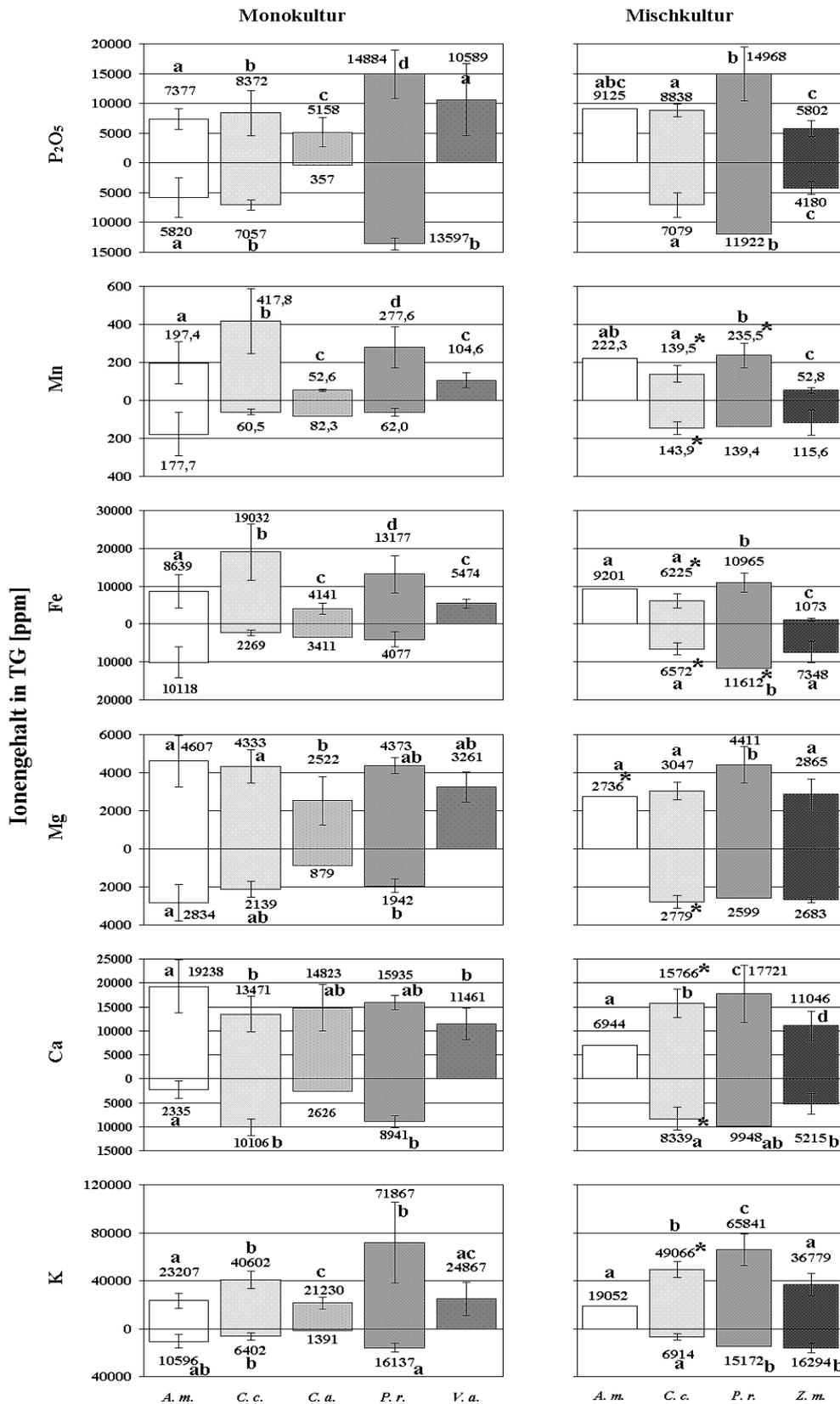


Abbildung 34: Ionengehalte von *A. majus* (*A. m.*), *C. cyanus* (*C. c.*), *C. album* (*C. a.*), *P. rhoeas* (*P. r.*), *V. arvensis* (*V. a.*) und *Z. mays* (*Z. m.*) in Mono- und Mischkultur zum Erntezeitpunkt. Oberhalb der x-Achse sind die Sproß-, unterhalb die Wurzelgehalte dargestellt. Probenmaterial der Wurzeln von *V. arvensis* in Monokultur und *A. majus* in Mischkultur fehlten. Gleiche Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Unterschiede. * zeigt einen signifikanten Unterschied zum korrespondierenden Wert im anderen Kulturansatz.

Sie unterschieden sich in diesen Fällen von mindestens je zwei anderen mittleren Ionengehalten signifikant. *C. album* nahm bei drei der sechs untersuchten Ionen (Kalium, Magnesium, Phosphat) die niedrigsten mittleren Wurzelkonzentrationen an.

In Mischkultur zeigte *Z. mays* von allen vier gewachsenen Arten die niedrigsten Mangan- und Phosphatgehalte. Diese Minimalwerte unterscheiden sich signifikant von mindestens zwei anderen. Außerdem erreichte *Z. mays* die niedrigsten mittleren Sproßeisengehalte und Wurzelcalciumgehalte, die sich jeweils von mindestens einem anderen Wert signifikant unterschieden.

Eine besondere Häufung maximaler Elementgehalte trat bei *P. rhoeas* auf. Innerhalb der Mischkultur erreichte *P. rhoeas* bei allen untersuchten Ionen die höchsten durchschnittlichen Sproßwerte. In fünf der sechs Fälle unterschieden sich die Sproßspitzenwerte von mindestens zwei der anderen Taxa, bei Kalium, Eisen und Phosphat auch die höchsten Wurzelgehalte, wobei sich der mittlere *P. rhoeas*-Wurzelgehalt jeweils von mindestens einem anderen unterschied.

Soweit ausreichend große Stichprobenumfänge bzw. die Pflanzen in beiden Kulturansätzen vorhanden waren (*C. cyanus*, *P. rhoeas*, Sproß von *A. majus*), konnte berechnet werden, ob signifikante Unterschiede von Einzel- und Mischkultur bzgl. des Ionengehaltes vorlagen. *C. cyanus* zeigte bei den Calcium-, Eisen- und Mangangehalten in Wurzel und Sproß statistisch erfaßbare Unterschiede zwischen Mono- und Mischkultur. Ebenso waren Differenzen beim Wurzelmagnesiumgehalt und Sproßkaliumgehalt vorhanden. Die Sproßmangan- und Wurzeleisengehalte waren bei *P. rhoeas* signifikant verschieden. Bei *A. majus* unterschieden sich die Sproßmagnesiumgehalte deutlich.

4.4.3.3 Korrelationen der Ionengehalte

Die signifikanten Korrelationen der drei im Substrat dominierenden Schwermetalle mit den anderen getesteten Ionen sind in Tabelle 12 aufgelistet.

Negative Zusammenhänge der Schwermetalle konnten fast ausschließlich mit Kalium, Calcium, Magnesium und Phosphat festgestellt werden. Auffallend viele signifikante Korrelationen lagen bei *C. cyanus* in Misch- und etwas weniger in Monokultur vor. Bei *C. album* in Monokultur fand sich nur ein rechnerischer Zusammenhang. Korrelationen zwischen den Schwermetallen und anderen Ionen waren bei den Pflanzen in Mischkultur zahlenmäßig etwas häufiger als in Monokultur. Seltener war eine Korrelation aller drei Schwermetalle mit Phosphat sowie Blei und Zink mit Kalium. Häufig waren Calcium, Magnesium und Eisen mit allen drei Schwermetallen korreliert, außerdem kam die Paarung Zink mit Kalium oft vor.

Pflanze	Kultur- ansatz	Organ	Korrelationen mit		
			Pb	Cd	Zn
<i>Antirrhinum majus</i>	Mono	Wurzel		Ca, Mg	
		Sproß	Ca, Mg, Cd, Fe, Mn		
<i>Centaurea cyanus</i>	Mono	Wurzel		K, Mg, Zn, Fe	Fe
		Sproß	Ca, Cd, Zn, Mg, Fe, Mn	Mg, Fe, Mn	Mg, Fe, Mn
	Misch	Wurzel	K, P ₂ O ₅ , Cd, Zn, Ca	K, Ca	Mg, P ₂ O ₅ , Ca
		Sproß	Ca, Fe, Mn	Zn, K, Ca, Mg, Fe, Mn, P ₂ O ₅	K, Ca, Mg, Fe, Mn, P ₂ O ₅
<i>Chenopodium album</i>	Mono	Wurzel	-	-	-
		Sproß	Ca		
<i>Papaver rhoeas</i>	Mono	Wurzel	P ₂ O ₅ , Mg, Fe	Fe	
		Sproß		Fe, Mn	Mg, Fe, Mn
	Misch	Wurzel	-	-	-
		Sproß	Cd, Ca, Mg, Fe	Zn, Ca, Mg	K, Ca
<i>Zea mays</i>	Misch	Wurzel	K, P ₂ O ₅ , Cd, Ca, Mg, Fe	K, Mg, Ca, Mg, Fe	
		Sproß		K, Ca, Mg, P ₂ O ₅	Ca, Mg
<i>Viola arvensis</i>	Mono	Wurzel	-	-	-
		Sproß		Fe	P ₂ O ₅

Tabelle 12: Korrelationen der Ionengehalte in den Wurzeln und Sprossen von *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album*, *P. rhoeas*, *V. arvensis* und *Z. mays* zum Erntezeitpunkt. Der Stichprobenumfang der Wurzelmeßwerte von *C. album* in Monokultur und von *P. rhoeas* in Mischkultur war für eine Berechnung nicht ausreichend. Negative Korrelationen sind grau unterlegt, p = 0,05.

4.3.4 Schwermetalle im Kultursubstrat

Die absoluten pflanzenverfügbaren Schwermetallgehalte des Kultursubstrats vor Aussaat und nach Ernte sowie deren relative Veränderung bezogen auf den pflanzenverfügbaren Ausgangsgehalt sind in Abbildung 35 dargestellt. Das Versuchssubstrat hatte pH-Werte zwischen 5,5 und 5,7 und war somit als mäßig sauer anzusprechen (SCHACHTSCHABEL et al. 1998).

Bei allen drei Schwermetallen zeigte jeder Versuchsansatz eine mehr oder weniger starke Abnahme des mittleren pflanzenverfügbaren Schwermetallgehaltes. Vor Aussaat betrug der mittlere pflanzenverfügbare Bleigehalt zwischen 106,4 und 674,8 ppm. Nach Ernte der Pflanzen war dieser auf 20,3 bis 70,0 ppm z.T. deutlich gesunken. Der durchschnittliche pflanzenverfügbare Cadmiumgehalt vor Aussaat der Pflanzen betrug zwischen 9,7 und 33,2 ppm. Nach Ernte der Pflanzen resultierten mittlere Cadmiumgehalte von 7,0 bis 10,0 ppm. Der pflanzenverfügbare Zinkgehalt reduzierte sich von durchschnittlich 40,6 bis 52,9 ppm auf Werte zwischen 37,6 und 44,6 ppm Zink.

Bezogen auf den Ausgangsgehalt zeigte die prozentuale Abnahme der Bleigehalte im Vergleich der drei Schwermetalle Spitzenwerte (28,4 bis 89,6 %). Etwas geringer war die maximale prozentuale Abnahme des pflanzenverfügbaren Cadmiumgehaltes (19,0 bis 78,6 %). Am wenigsten stark war im Mittel die Abnahme der Zinkgehalte (0,5 bis 28,9 %).

Die pflanzenverfügbaren Durchschnittsgehalte des Substrates vor Aussaat und nach Ernte unterschieden sich signifikant bei Kontrolle, *A. majus*, und *C. cyanus* für alle drei Schwermetalle. Der pflanzenverfügbare Schwermetallgehalt der Mischkultur zeigte bzgl. der Blei- und Cadmiumgehalte signifikante Differenzen vor Aussaat und nach Ernte der Pflanzen.

In den *P. rhoeas*-Monokulturen waren signifikante Unterschiede der Cadmium- und Zinkwerte festzustellen. In der Chenopodien-Monokultur konnte nur ein signifikanter Unterschied der Zinkgehalte festgestellt werden. Da die absoluten Schwermetallgehalte vor Aussaat der Pflanzen z.T. sehr verschieden waren, konnte zur Beurteilung des Einflusses der Pflanzen auf die Bodeninhaltsstoffe besser ein Vergleich der relativen Veränderungen derselben dienen. Die prozentuale Veränderung der Bleigehalte in den verschiedenen Versuchsansätzen war im Mittel nur zufällig verschieden.

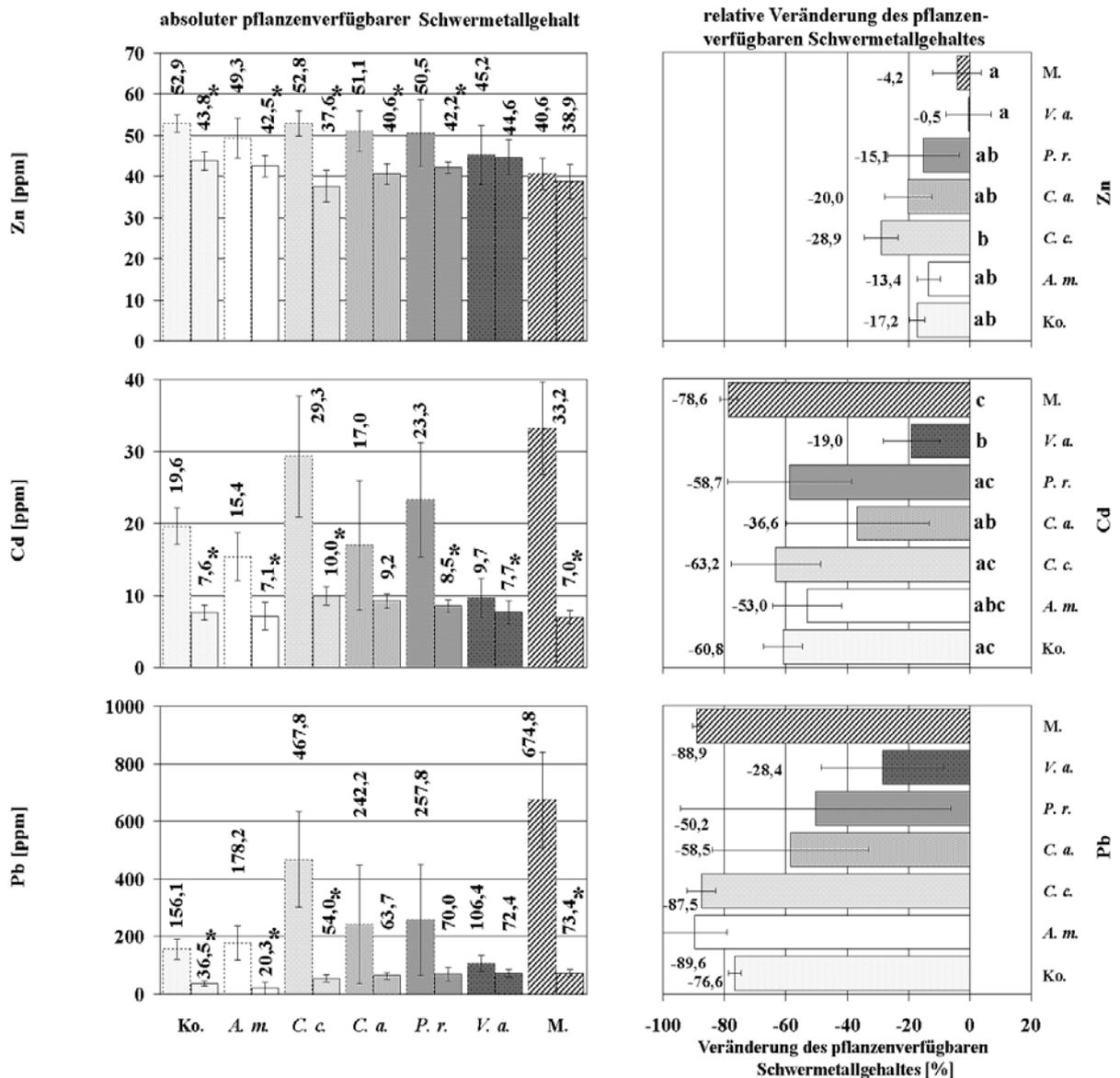


Abbildung 35: Absolute pflanzenverfügbare Schwermetallgehalte (links) vor Aussaat (unterbrochene Begrenzungslinie) und nach Ernte (durchgezogene Begrenzungslinie) sowie ihre relative Veränderung nach Ernte von *A. majus* (*A. m.*), *C. cyanus* (*C. c.*), *C. album* (*C. a.*), *P. rhoeas* (*P. r.*), *V. arvensis* (*V. a.*) und *Z. mays* (*Z. m.*) in Mono- und Mischkultur. Ko. = unbepflanzte Kontrollgefäße, M = Mischkultur. Es sind Mittelwert und Standardabweichung gezeigt. Gleiche oder fehlende Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Unterschiede. * zeigt einen signifikanten Unterschied zum Ausgangswert.

Bzgl. Cadmium waren statistisch erfaßbare Differenzen von Kontrolle, *C. cyanus*, *P. rhoeas* und Mischkultur zu *V. arvensis* vorhanden. Außerdem zeigte *C. album* eine signifikant geringere relative Abnahme des pflanzenverfügbaren Cadmiumgehaltes als die Mischkultur. Die durchschnittliche prozentuale Abnahme des pflanzenverfügbaren Zinkgehaltes der *C. cyanus*-Monokultur war signifikant stärker als die der *V. arvensis*-Monokultur (0,5 %) und der Mischkultur.

4.3.5 Schwermetallaufnahme

In Abbildung 36 sind die individuenbezogenen Aufnahmen der drei untersuchten Schwermetalle der verschiedenen Taxa in Mono- und Mischkultur dargestellt. Bei allen drei Elementen waren in beiden Versuchsansätzen die mittleren Schwermetallaufnahmen in die Sprosse größer als in die Wurzel. Die stärkste Aufnahme aller drei Schwermetalle pro Pflanze wurde von *P. rhoeas* in Mischkultur geleistet (340,1, 18,0 und 342,3 µg Pb/ Cd/ Zn pro Pflanze). *Z. mays* stand in Mischkultur an zweiter Stelle (34,4, 12,9, 101,0 µg Pb/ Cd/ Zn pro Pflanze) gefolgt von *C. cyanus* (27,7, 5,9, 68,1 µg Pb/ Cd/ Zn pro Pflanze). Die niedrigsten individuellen Schwermetallaufnahmen erreichte *A. majus* (0,3, 0,0, 0,2 µg Pb/ Cd/ Zn pro Pflanze).

C. cyanus zeigte in Monokultur die stärkste durchschnittliche Bleiaufnahme (187,9). Die größten Cadmium- und Zinkmengen pro Pflanze nahm *P. rhoeas* auf (9,0, 191,4 µg Cd/ Zn pro Pflanze), welcher auch die zweitstärkste Bleiaufnahme pro Pflanze leistete (158,9 µg Pb pro Pflanze). Die zweitgrößten Cadmium- und Zinkmengen wurden je Pflanze von *C. cyanus* aufgenommen (8,4, 85,8 µg Cd/ Zn pro Pflanze). Bei Blei und Zink standen an dritter bis fünfter Stelle der mittleren Aufnahmemenge pro Pflanze *A. majus*, *V. arvensis* und *C. album* (13,4, 4,8, 0,3 µg Pb, 18,2, 5,6, 2,0 µg Zn pro Pflanze).

Bzgl. der Cadmiumaufnahme stand an dritter Stelle *V. arvensis* gefolgt von *A. majus* und *C. album* (1,3, 0,9, 0,3 µg Cd pro Pflanze). Artvergleichend innerhalb der Kulturansätze und artbezogen zwischen diesen gab es bei keinem der drei Schwermetalle signifikante Unterschiede. Die aus der Summe der Schwermetallaufnahmen aller Individuen pro Versuchsgefäß resultierende durchschnittliche absolute Aufnahme pro Topf sowie die relative Aufnahme bezogen auf die pflanzenverfügbare Ausgangsmenge ist in Abbildung 37 dargestellt.

Es fiel auf, daß die durchschnittlich aufgenommenen Gesamtmengen der *C. cyanus*- und *P. rhoeas*-Pflanzen in Monokultur sowie der Mischkultur bei allen drei Schwermetallen deutlich oberhalb der mittleren Schwermetallaufnahme von *A. majus*, *C. album* und *V. arvensis* lagen.

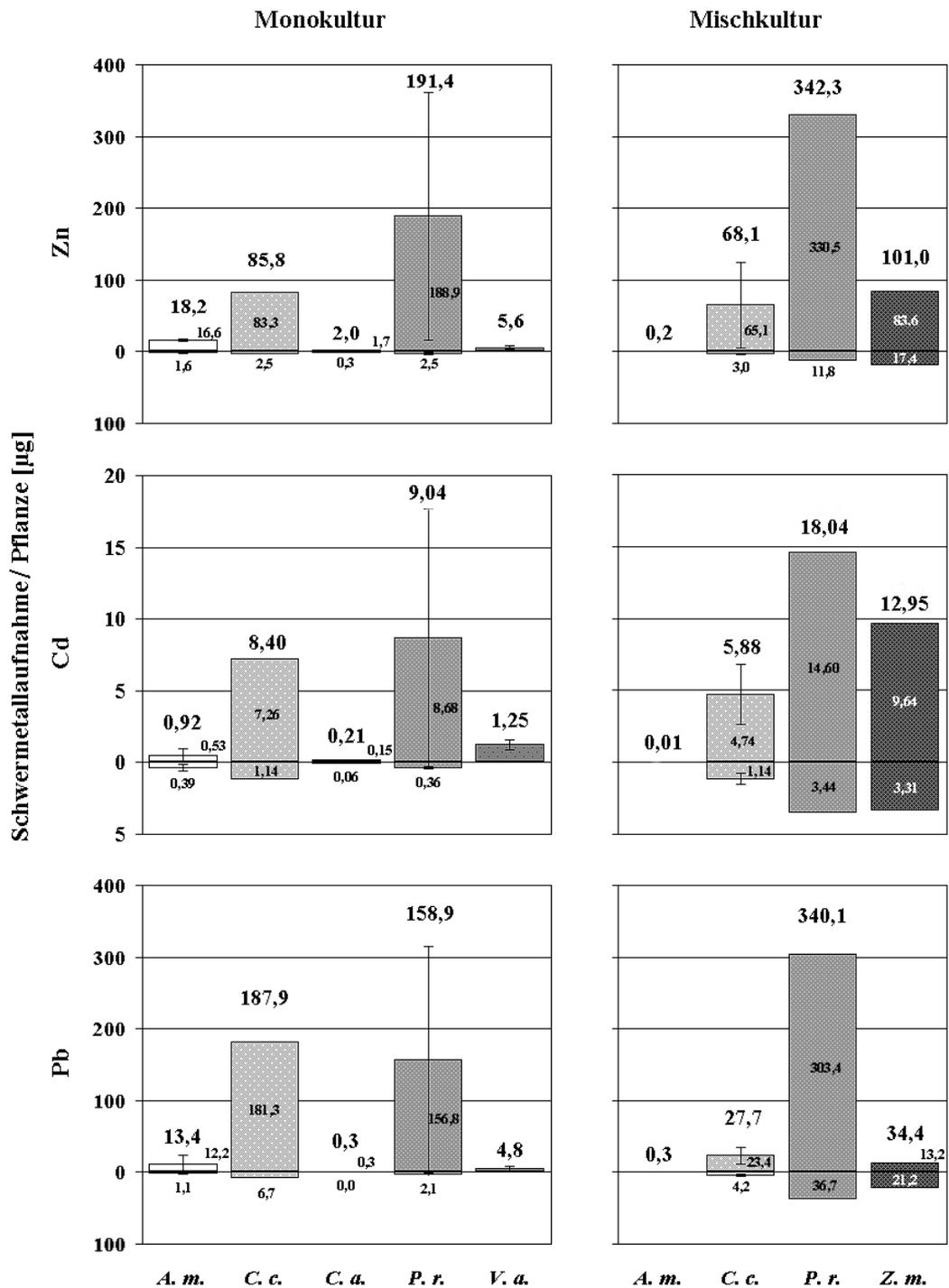


Abbildung 36: Schwermetallaufnahme nach Ernte von *A. majus* (*A. m.*), *C. cyanus* (*C. c.*), *C. album* (*C. a.*), *P. rhoeas* (*P. r.*), *V. arvensis* (*V. a.*) und *Z. mays* (*Z. m.*) in Mono- und Mischkultur. Die Schwermetallaufnahme der Wurzeln ist unterhalb, die der Wurzeln oberhalb der x-Achse dargestellt. Die Zahlen über den Säulen geben den Wert der Gesamtaufnahme von Wurzel und Sproß an. Die kleineren Zahlen beziehen sich auf die Aufnahme von Wurzel und Sproß. Es sind Mittelwert und Standardabweichung gezeigt.

Die Aufnahme in die oberirdischen Pflanzenteile überstieg deutlich die Aufnahme in die Wurzeln. *C. cyanus* nahm jeweils die größte Menge Blei (21,808 mg), Cadmium (0,937 mg) und Zink (9,412 mg) pro Topf auf; im Fall von Blei und Zink gefolgt von *P. rhoeas* (5,245/

6,396 mg Pb/ Zn pro Topf) und der Mischkultur (1,855/ 4,205 mg Pb/ Zn pro Topf). Die zweitgrößte durchschnittliche Cadmiummenge wurde von der Mischkultur (0,350 mg/ Topf) aufgenommen, gefolgt von *P. rhoeas* (0,298 mg). Signifikant verschieden waren die durchschnittlichen Cadmium- und Bleiaufnahmewerte von *A. majus* und *C. cyanus*, bei Cadmium außerdem von *C. cyanus* und *P. rhoeas*.

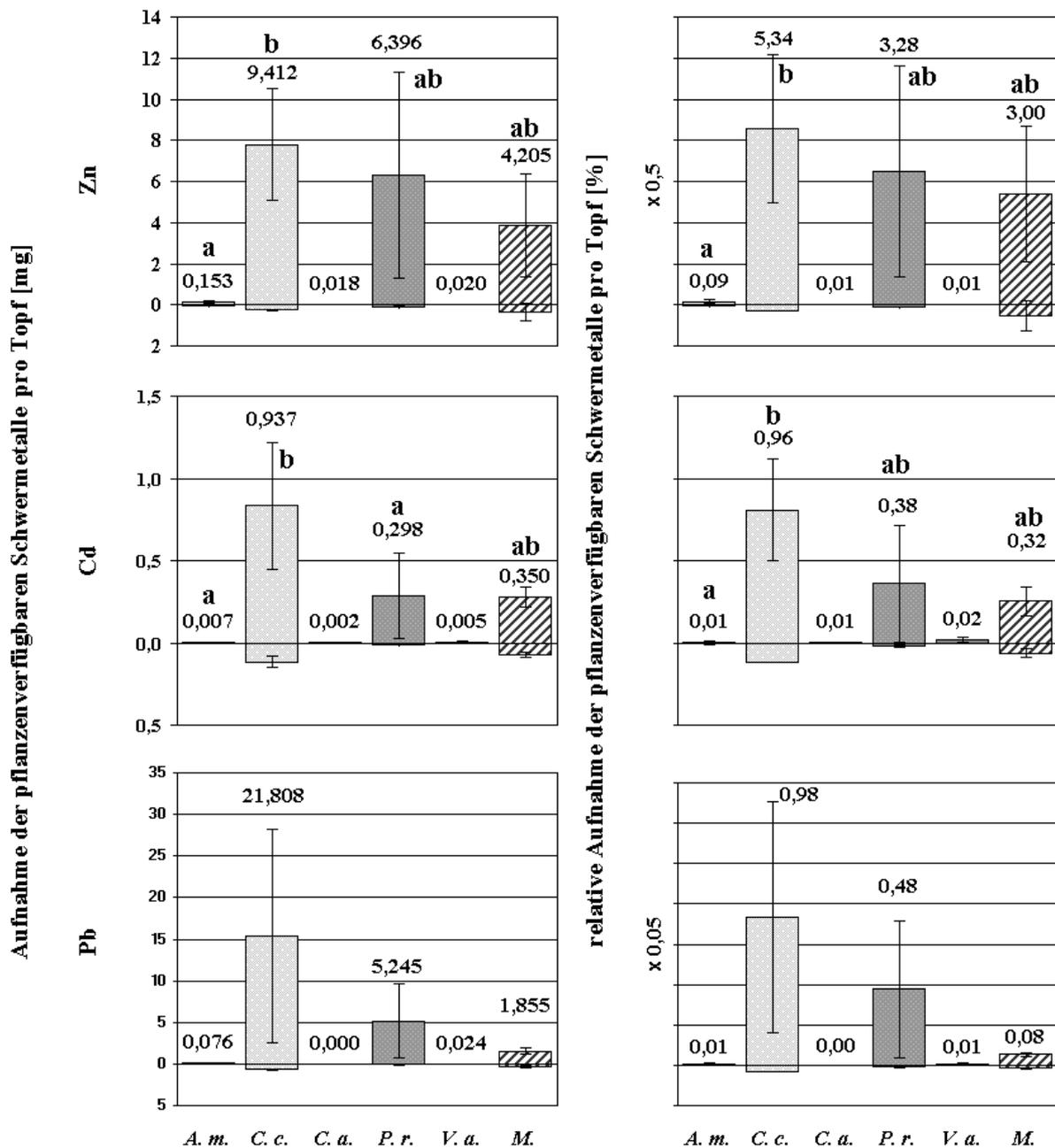


Abbildung 37: Absolute und relative Schwermetallaufnahme pro Kulturgefäß nach Ernte von *A. majus* (*A. m.*), *C. cyanus* (*C. c.*), *C. album* (*C. a.*), *P. rhoeas* (*P. r.*), *V. arvensis* (*V. a.*) und *Z. mays* (*Z. m.*) in Mono- und Mischkultur. Die Aufnahme der Wurzeln ist unterhalb, die der Sprosse oberhalb der x-Achse dargestellt. Die Zahlen geben den Wert der Gesamtaufnahme pro Topf sowie relativ bezogen auf den pflanzenverfügbaren Ausgangsgehalt an. Gleiche Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Differenzen. Es sind Mittelwert und Standardabweichung gezeigt.

Am stärksten war die mittlere prozentuale Zinkaufnahme (bis zu 5,34 %). Es wurden maximal 0,98 % Blei und höchstens 0,96 % Cadmium aus dem Substrat aufgenommen. Alle Höchstwerte wurden von *C. cyanus* erreicht. Die mittlere prozentuale Schwermetallaufnahme von *P. rhoeas* war bei allen drei Schwermetallen geringer (3,28 % Zn, 0,38 % Cd, 0,48 % Pb). Die Mischkultur stand bzgl. der mittleren Schwermetallaufnahme an dritter Stelle (2,97 % Zn, 0,32 % Cd, 0,08 % Pb). *A. majus*, *C. album* und *V. arvensis* nahmen im Mittel wesentlich geringere prozentuale Anteile der Ausgangskonzentration auf, die alle deutlich unter 1 % betragen (0,01 bis 0,09 % Zn, 0,01 bis 0,02 % Cd, 0,00 bis 0,01 % Pb). Signifikante Unterschiede bestanden zwischen der Zink- und Cadmiumaufnahme von *A. majus* und *C. cyanus*

4.3.6 Anteil der Pflanzen an der Schwermetallabnahme des Kultursubstrates

Aus der pflanzenverfügbaren Schwermetallgesamtmenge pro Kulturgefäß vor Aussaat und nach Ernte der Pflanzen konnte die durchschnittliche Gesamtdifferenz des Schwermetallgehaltes errechnet werden.

Aus Biomasse und Schwermetallgehalt der Pflanzen wurde außerdem die Gesamtschwermetallaufnahme der verschiedenen Spezies ermittelt. So war auch die Bestimmung des relativen Teils der Veränderung des Schwermetallgehaltes möglich, der im Mittel von den Pflanzen getragen wurde (Abbildung 38). Die absolute Abnahme des pflanzenverfügbaren Gehaltes zeigte bei Blei Spitzenwerte (87 bis 2105 mg pro Topf). Deutlich weniger stark war der durchschnittliche Cadmium- (zwischen 6,6 und 91,8 mg pro Kulturgefäß) und Zinkgesamtverlust (6,1 bis 51,1 mg pro Topf).

Es lagen nach Ende der Kultivierung statistisch gesicherte Differenzen der durchschnittlichen pflanzenverfügbaren Gesamtgehalte aller drei Schwermetalle der *A. majus*- und *C. album*-Monokulturen zur Mischkultur vor, die bei Zink signifikant geringere, bei den anderen Schwermetallen signifikant höhere Werte als die beiden Erstgenannten aufwiesen. Bei der durchschnittlichen Abnahme des Blei- und Zinkgehaltes bestand außerdem ein signifikanter Unterschied zwischen Mischkultur und Kontrollansatz. Die Abnahme des pflanzenverfügbaren Blei- und Cadmiumgehaltes war jeweils in der Mischkultur am stärksten und bei der Chenopodien-Einzelkultur am schwächsten. Beim durchschnittlichen Zinkentzug war der Wert der Mischkultur am geringsten, der der Centaureen am höchsten.

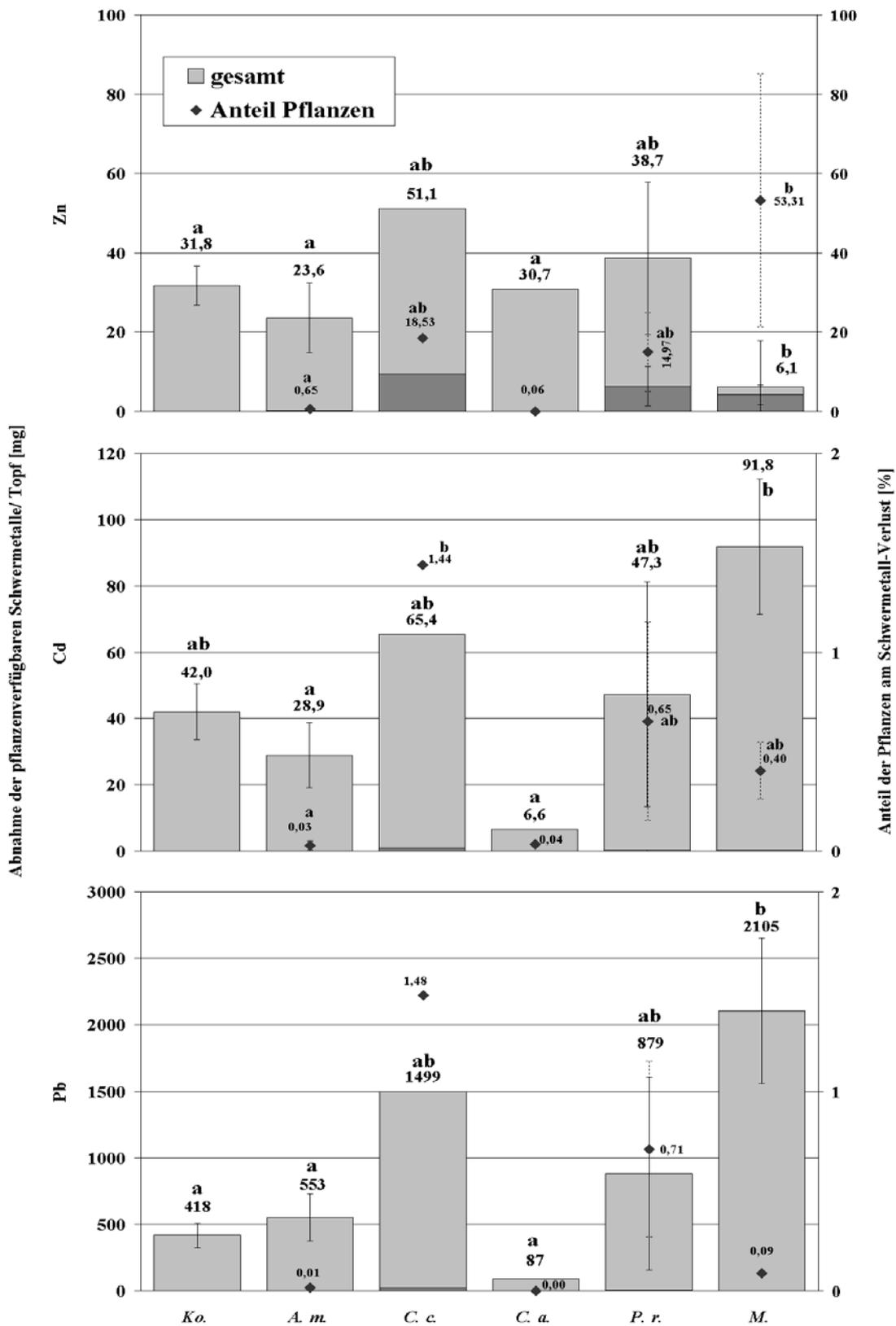


Abbildung 38: Absolute Abnahme der pflanzenverfügbaren Schwermetallmenge und relativer Anteil der Pflanzen (unbepflanzte Kontrollgefäße = Ko., *A. majus* = A. m., *C. cyanus* = C. c., *C. album* = C. a., *P. rhoeas* = P. r., Mischkultur = M.). Der dunkler gefärbte Basisteil der Säulen repräsentiert den absoluten durch die Pflanzen aufgenommenen Teil. Es sind für absolute und relative Werte Mittelwert und Standardabweichung angegeben. Die Standardabweichung der prozentualen pflanzlichen Anteile ist als unterbrochene Linie dargestellt.

Die Pflanzen hatten an der durchschnittlichen Abnahme des pflanzenverfügbaren Gesamtgehaltes einen meist unbedeutenden Anteil. Bei Blei und Cadmium betrug der relative Anteil der Pflanzen am Schwermetallentzug bei allen Kulturansätzen unter 1,5 %. Die Anteile von *A. majus*, *C. album*, *P. rhoeas* und der Pflanzen in Mischkultur zeigten bei Blei (0,00 bis 0,71 %) und Cadmium (0,03 bis 0,65 %) nur geringe Anteile, während *C. cyanus* bei beiden Schwermetallen zu 1,48 (Pb) bzw. 1,44 % (Cd) an der mittleren Schwermetallabnahme beteiligt war. Der Anteil der Centaureen an der Cadmiumverarmung des Substrats unterschied sich signifikant von *A. majus* und *C. album* in Monokultur. Der mittlere Anteil von *A. majus* und *C. album* an der Zinkabnahme (0,65 und 0,00 %) war ähnlich gering wie bei Blei und Cadmium. Der relative Anteil am Zinkentzug lag z.T. sehr viel höher (bis 53,31 %). *P. rhoeas* war für knapp 15 %, *C. cyanus* für fast 1/5 der Zink-Abnahme des Kultursubstrates verantwortlich. Die Pflanzen der Mischkultur nahmen zusammen sogar mehr als die Hälfte der pflanzenverfügbaren Zinkmenge, um die das Kultursubstrat verarmte, auf.

4.3.7 Diskussion

Um Erkenntnisse über Vitalität und Schwermetallakkumulationsfähigkeit der ausgewählten Pflanzen in natürlichem Substrat zu erhalten, wurden diese in Kulturgefäßen ausgesät, die mit Oberboden von der schwermetallbelasteten Ackerfläche in Hagen gefüllt waren. Ergänzend wurden die Versuchstaxa außer in Mono- auch in Mischkultur untersucht.

Die **Blei- und Cadmiumkonzentrationen des Substrats** (Abbildung 35) waren trotz eines räumlich sehr eng begrenzten Entnahmebereichs variabel, lagen aber mit pflanzenverfügbaren Bleigehalten zwischen 106,4 und 674,8 ppm sowie pflanzenzugänglichen Cadmiumkonzentrationen von 9,7 bis 33,2 ppm durchaus im Bereich der in den Sandkulturen verabreichten Schwermetallbelastung. Außer den beiden genannten Schwermetallen wurde in den Versuchsgefäßen eine pflanzenverfügbare Zinkkonzentration zwischen 40,6 und 52,9 ppm gemessen. Der aktuelle pH-Wert zu Versuchsbeginn lag bei allen Kulturgefäßen zwischen 5,5 und 5,7. Damit waren die Grenzwerte für die Mobilisierung von Cadmium und Zink in Böden (6,5 und 6 bis 5,5) unterschritten bzw. erreicht und beide Schwermetalle im Boden demnach als relativ verfügbar anzusehen. Blei hingegen, das erst unterhalb von pH 4 stark in Böden mobilisiert wird, war demnach kaum mobil (SCHACHTSCHABEL et al. 1998).

T. arvense, das in Sand-Lewatit-Kultur bereits nach wenigen Tagen abstarb, lief in dem schwermetallbelasteten natürlichen Substrat nicht auf. Somit waren die in Sandkultur aufgetretenen Vitalitätsprobleme bei dieser Art nicht nur durch die substratbedingten

Schwierigkeiten zu erklären. *T. arvense* kann somit zu den schwermetallsensitiven Pflanzen gerechnet werden. Es unterscheidet sich daher deutlich von denen zur gleichen Gattung gehörenden Pflanzen *T. rotundifolium*, *T. caerulescens* und *T. alpestre* (Brassicaceae), die zu den Blei-, Cadmium- und Zinkhyperakkumulatoren gezählt werden (BROWN 1995, CUNNINGHAM & OW 1996, ERNST 1976 a, PENCE et al. 2000). Da in der Gattung *Thlaspi* bereits mehrere Hyperakkumulatoren verschiedener Schwermetalle bekannt sind und die meisten Hyperakkumulatoren der temperaten Regionen zu den Brassicaceae gehören (RASKIN et al. 1994), wären ähnliche Eigenschaften bei *Thlaspi arvense* nicht unwahrscheinlich gewesen.

Der deutsche Botaniker Baumann entdeckte bereits 1885, daß *Viola calaminaria*, welche bevorzugt auf zinkreichen Böden vorkommt, außergewöhnlich hohe Zinkmengen von 1 % in ihren Blättern anreichern konnte (SALT et al. 1998). Die zur gleichen Gattungssektion zählende *Viola arvensis* hingegen, welche aufgrund mangelnder Keimfähigkeit nicht in Sandkultur untersucht werden konnte, lief in natürlichem Substrat zwar auf, muß aber aufgrund des schwachen Wuchses und der unwesentlichen Biomasseentwicklung in Mono- und Mischkultur sowie der mangelnden Konkurrenzkraft als ausgesprochen schwermetallsensitiv betrachtet werden. *V. arvensis* ist somit für Phytoremediationszwecke ungeeignet.

Die Beispiele von *Thlaspi arvense* und *Viola arvensis* zeigen, daß Schwermetalltoleranz keine Familien- oder Gattungseigenschaft ist, sondern auch in nahe verwandten Arten ganz unterschiedlich ausgeprägt sein kann.

C. album, welches in Sandkultur durch eine starke Überlebensrate, Biomasse-Entwicklung und kräftige Schwermetall-Akkumulationseigenschaften auffiel, zeigte im freilandnahen Einsatz deutliche Defizite. Neben einer auffallend geringeren Vitalität, die sich in einem sowohl in Einzel- als auch in Mischkultur schwach ausgeprägten Habitus und einer geringe Biomasse ausdrückte, hatte es außerdem eine sehr schwache Konkurrenzkraft in Mischkultur von nicht mal 2 % und trat wie *A. majus* in $\frac{3}{4}$ der Mischkulturen überhaupt nicht auf. In Kulturversuchen mit zinkbelastetem Sand (BUDDENDIEK 1994) zeigte *C. album* deutlich größere Biomassen pro Pflanze (170 bis 770 mg), als in beiden Kulturansätzen in Erde (4,2 und 6,0 mg).

A. majus zeigte in Sand- und Erdkultur schwermetallbedingte Schadsymptome wie Chlorosen, ein schwach ausgeprägtes Wurzelwerk und eine geringe Biomasseentwicklung und war in der Konkurrenz den anderen Taxa unterlegen und dementsprechend dem Schwermetallstreß unter freilandnahen Bedingungen nicht gewachsen.

P. rhoeas war in natürlichem Kultursubstrat dem Schwermetallstreß besser gewachsen als in Sandkultur und hatte wie *C. cyanus* überwiegend kräftigen Wuchs und eine starke Konkurrenzkraft. *Z. mays* war hingegen nicht besonders konkurrenzkräftig. *C. cyanus* (86,0 und 110,4 mg/ Pflanze) zeigte denen in einer Untersuchung von BUDDENDIEK (1994) ermittelten Biomassen ähnliche Werte (etwa 55 bis 220 mg/ Pflanze).

Die **Biomasse**, die bei allen Taxa noch stärker sproßlastig war als in Sandkultur (Abbildung 31), war bei *C. cyanus*, *P. rhoeas* und in der Mischkultur pro Kulturgefäß und in der Monokultur pro Pflanze am stärksten ausgeprägt. In Mischkultur hatte *Z. mays* trotz der eher geringen Konkurrenzkraft die stärkste Biomasseentwicklung. Unterschiede der individuellen Biomasseentwicklung waren zwischen den beiden Versuchsansätzen statistisch nicht erfaßbar. Im Mittel waren die Monokulturpflanzen kräftiger. Vor allem *P. rhoeas* fiel in Monokultur durch eine fast acht mal so große mittlere Biomasse je Pflanze im Vergleich zur Mischkultur auf (27,0 und 206,6 mg/ Pflanze).

BAKER et al. (1991) vermuteten, daß der Einsatz verschiedener Hyperakkumulatoren in Mischkultur eine attraktive Möglichkeit zur Dekontamination multipel schwermetallbelasteter Böden bieten könnte. Vergleichende Untersuchungen über unterschiedliche Eigenschaften von Pflanzen in Einzel- und Mischkultur auf schwermetallbelastetem Substrat liegen bisher jedoch nicht vor. Den vorliegenden Konkurrenz- und Biomassedaten nach ist eine tendenziell stärkere Vitalität den Monokulturen vor allem von *C. cyanus* und *P. rhoeas* zuzuschreiben. Da aber *Z. mays* in Einzelkultur vollständig und in Mischkultur teilweise durch Tierfraß dezimiert wurde, ist eine Bewertung hier noch nicht möglich, da vor allem der Mais durch seine potentiell große Biomasseproduktion einen Einsatz zu Phytoremediationszwecken nahelegen würde.

Die von hyperakkumulierenden Pflanzen angereicherten Sproßkonzentrationen von mindestens 1000 ppm Blei, 100 ppm Cadmium oder 10000 ppm Zink (CLEMENS 2001, RASKIN et al. 1994) wurden in schwermetallbelastetem natürlichem Substrat von keiner der hier beprobten Pflanzen erreicht (Abbildung 33). Lediglich *C. cyanus* konnte mit knapp 1000 ppm **Blei** im Sproß in Monokultur wie schon in den Sandkulturversuchen als schwacher Bleihyperakkumulator charakterisiert werden. Die Bleikonzentrationen der übrigen Pflanzen waren mit denen anderer nicht-hyperakkumulierender Pflanzen von schwermetallbelasteten Standorten vergleichbar, welche häufig bis zu 700 ppm in der Wurzel und bis etwa 200 ppm im Sproß enthalten (Tabelle 9a bis 9c). In beiden Versuchsansätzen wurden in Wurzeln und Sprossen aller Pflanzen wesentlich geringere Bleikonzentrationen gemessen, als in den korrespondierenden Sandkulturpflanzen.

Die meisten nicht hyperakkumulierenden Pflanzen enthalten selten mehr als 20 ppm **Cadmium** im Sproß und 30 ppm in der Wurzel (Tabelle 9a bis 9c). Die hier in Einzel- und Mischkultur untersuchten Pflanzen erreichten vor allen Dingen in der Wurzel meist wesentlich höhere Konzentrationen. Eine bemerkenswerte Überschreitung der in Sandkultur festgestellten Wurzelkonzentrationen, die bei *C. cyanus* bis 156,9 ppm betrug, wurde in beiden Erdkultur-Ansätzen festgestellt (343,0 in Mono- und 254,4 ppm Wurzel in Mischkultur). Der in Monokultur in der *C. cyanus*-Wurzel festgestellte Gehalt war somit die höchste im Rahmen dieser Arbeit überhaupt festgestellte Cadmiumgewebekonzentration. Herauszustellen ist außerdem, daß die äußerst vitalitätsgestörte und konkurrenzschwache *V. arvensis* in Monokultur die höchste Cadmiumsproßkonzentration erreichen konnte. Des weiteren fällt auf, daß *Z. mays*, welche in Mischkultur die stärkste ober- und unterirdische Individualbiomasse zeigte, hier auch den höchsten oberirdischen Cadmiumgehalt aufwies, der darüber hinaus im Mittel leicht den der Wurzel überschritt. Der gute Cadmiumtransfer in den Sproß ist besonders aufgrund der potentiell von *Z. mays* erreichten Biomasse für die Anwendung dieser Spezies bei Phytoremediations-Maßnahmen von Interesse.

Die **Zinkgehalte** der in Mono- und Mischansatz kultivierten Pflanzen sind denen von Pflanzen schwermetallreicher Standorte ähnlich, welche selten Konzentrationen von 400 ppm in den Blättern und 2000 ppm in den Wurzeln überschreiten (Tabelle 9a bis 9c).

Wie bereits von anderen Autoren beschrieben, zeigten die Wurzeln meist deutlich größere Schwermetallgehalte als die oberirdischen Pflanzenteile (ERNST 1974 b, ERNST 1983, HORAK 1979, SIEGHARDT 1987). Die Blei- und Cadmiumallokation war dabei viel stärker wurzellastig als die Zinkanreicherung. Die im Vergleich mit Cadmium und vor allem Blei größere Mobilität von Zink resultiert aus seiner Funktion als essentielles Spurenelement. Pflanzen benötigen einen Mindestgehalt von 20 ppm Zink für ein adäquates Wachstum (MARSCHNER 1997) und sind daher auf eine Zufuhr dieses Elements angewiesen. Ein Überschuß ist jedoch stets toxisch (ERNST 1974 b). KABATA-PENDIAS & KABATA (1984) schätzten, daß eine toxische Schadsymptome auslösende Gewebekonzentration bei 100 bis 400 ppm Zink erreicht wird. Diese wird im Gewebe aller hier untersuchten Pflanzen erreicht oder überschritten.

Die Schwermetallgehalte der Pflanzen waren in Monokultur meist höher als in Mischkultur. Hier erreichte *C. cyanus*, die bereits in den Sandkulturen durch hohe Blei- und Cadmiumkonzentrationen im Sproß sowie die höchsten Bleikonzentrationen in der Wurzel auffiel, vor allem höhere Blei- und Cadmiumkonzentrationen in Wurzel und Sproß als die übrigen Taxa. Auch *P. rhoeas* war hier sehr akkumulationskräftig. Aufgrund ihrer vergleichsweise starken Biomasseentwicklung und Vitalität weisen beide Spezies somit gute

Remediationseigenschaften in Monokultur auf. Die starke Konkurrenzkraft beider Arten auf schwermetallbelastetem Substrat würde jedoch auch einen Einsatz in Mischkultur erlauben. *A. majus*, das beachtliche Cadmium- und Zinkkonzentrationen erreichte, scheint aufgrund der geringen Biomasseentwicklung eher ungeeignet.

Die z.T. sehr unterschiedlichen pflanzenverfügbaren Schwermetallgehalte der Versuchssubstrate erschweren eine vergleichende Diskussion der Ergebnisse. Daher bietet sich ein Vergleich der Quotienten aus Schwermetallkonzentration im pflanzlichen Gewebe und pflanzenverfügbarer Bodenkonzentration an.

Versuchs- ansatz	Pflanze	Konzentration (Pflanze)/ Konzentration (Boden)					
		Pb		Cd		Zn	
		Wurzel	Sproß	Wurzel	Sproß	Wurzel	Sproß
Mono- kultur	<i>A. majus</i>	3,6	1,7	12,5	0,9	14,7	12,0
	<i>C. cyanus</i>	4,4	2,3	12,3	2,3	15,0	11,4
	<i>C. album</i>	0,3	0,4	7,7	3,0	7,3	6,7
	<i>P. rhoeas</i>	5,0	2,4	8,8	1,5	19,9	12,6
	<i>V. arvensis</i>	-	3,7	-	10,4	-	14,0
Misch- kultur	<i>A. majus</i>	-	0,5	-	0,7	-	3,1
	<i>C. cyanus</i>	1,5	0,4	7,9	1,5	17,0	9,6
	<i>P. rhoeas</i>	1,5	0,6	2,6	0,8	25,6	15,1
	<i>Z. mays</i>	0,6	0,2	2,0	2,2	15,6	9,4

Tabelle 13: Quotient aus Schwermetallkonzentration in Pflanze und Boden (pflanzenverfügbar). Es sind Mittelwerte dargestellt.

Anhand von Tabelle 13 lassen sich die unterschiedlichen **Transferleistungen** sowohl artvergleichend als auch im Vergleich der beiden Versuchsansätze besser beurteilen. Hier zeigt sich, daß die Konzentrierungsleistung der Pflanzen in Mischkultur, mit Ausnahme des Zinktransfers von *P. rhoeas*, der der Monokultur unterlegen ist. Blei, Cadmium und Zink werden im Vergleich zur Bodenkonzentration stärker in der Wurzel als im Sproß konzentriert. Cadmium und Zink werden verglichen mit dem Substratgehalt wesentlich stärker konzentriert, als Blei. Das hängt mit der im Vergleich mit Blei größeren Mobilität von Cadmium und Zink zusammen (CHEN et al. 2000 a, HORNBURG & BRÜMMER 1993, GREGER 1999, WEIGEL 1991). In beiden Kulturansätzen fielen vor allem *C. cyanus* und *P. rhoeas* durch eine stärkere Konzentrierung der Schwermetalle im Vergleich mit den anderen Pflanzen auf. *A. majus* und *V. arvensis* unterliegen aber aufgrund der bereits erwähnten Probleme mit Biomasseproduktion und Vitalität der Leistung von *C. cyanus* und *P. rhoeas*. Der von *Z. mays* geleistete Cadmiumtransfer in den Sproß war höher als der der anderen Mischkulturpflanzen und als einziger Sproßwert höher als der Transfer vom Substrat in die

Wurzel. Das unterstreicht das aufgrund der potentiell großen Biomasse der oberirdischen Pflanzenteile von dieser Art zu erwartende Potential zur Schwermetalldekontamination.

Ein artinterner Vergleich der übrigen **Ionengehalte** beider Kulturansätze (Abbildung 34) konnte bei *P. rhoeas* und *C. cyanus* sowie bei den Sproßgehalten von *A. majus* durchgeführt werden und ergab eine etwas größere Zahl signifikant höherer Gehalte aller Ionen in der Mischkultur. Verglichen mit den Sandkulturversuchen wurde bei den in schwermetallbelastetem Ackersubstrat kultivierten Pflanzen überwiegend deutlich höhere Nährstoffgehalte in Wurzel und Sproß gemessen.

Während *P. rhoeas*, aber auch *C. cyanus* oft die höchsten Mineralstoffgehalte erreichten, fiel *C. album* durch besonders geringe Konzentrationen aller Nährstoffe in Wurzel und Sproß auf (Monokultur). Bei *Z. mays* wurden im Artvergleich in der Mischkultur die geringsten Phosphat- und Eisengehalte, aber auch geringe Calciumgehalte der Wurzel gemessen.

Verglichen mit den von MARSCHNER (1997) für ein adäquates Pflanzenwachstum postulierten Sproßnährstoffgehalten und denen von BAUMEISTER & ERNST (1978) für die Wurzeln verschiedener Pflanzen beschriebenen Ionengehalte sind die meisten ober- und unterirdischen Pflanzenteile der untersuchten Taxa ausreichend nährstoffversorgt. In beiden Kulturansätzen ergaben sich auffällige Defizite der Phosphatversorgung im Sproß von *A. majus* und *C. cyanus*. Ebenso erreichten weder die Sprosse von *C. album* in Monokultur noch die von *Z. mays* in Mischkultur den von MARSCHNER (1997) für notwendig erachteten Phosphorgehalt von 0,2 % (entsprechend knapp 9200 ppm P_2O_5). Nach AMBERGER (1996) betragen die Phosphorgehalte in den verschiedenen Pflanzenteilen zwischen 0,15 und 0,8 %. Das entspricht einem Mindestgehalt von knapp 6900 ppm P_2O_5 . Dieser wird sowohl in den Wurzeln von *A. majus* und *C. album* im Monokulturansatz sowie auch bei *Z. mays* in Mischkultur unterschritten. *C. cyanus* zeigte in beiden Ansätzen mit gut 7000 ppm P_2O_5 grenzwertige Konzentrationen. Da das schwermetallbelastete Kultursubstrat normal phosphatversorgt war (Anhang), können diese Defizite direkt oder indirekt in der Schwermetallbelastung des Substrats begründet sein. Die auch in Sandkultur deutliche Phosphatunterversorgung aller Wurzeln und fast aller oberirdischen Pflanzenteile war somit möglicherweise auch nicht auf eine substratbedingte Versorgungsproblematik zurückzuführen, sondern ebenfalls ein schwermetallinduzierter Effekt. Eine Behinderung der Phosphataufnahme oder -weiterleitung ist hier also wahrscheinlich. DAS et al. (1997) beschrieben einen cadmiuminduzierten Phosphormangel bei Pflanzen und führten das auf eine Interferenz des Schwermetalls mit Aufnahme und Transport des Phosphors zurück. Auch ERNST (1976 a) und KINZEL (1982) stellten fest, daß Schwermetalle u.a. mit Phosphat an

der Wurzel um die Aufnahme in die Pflanze konkurrieren. Nach XIONG (1997) ist eine Reduktion der Phosphoraufnahme auch durch Blei möglich. Da Phosphor eine zentrale Rolle im Energiestoffwechsel (als ATP) hat sowie als Bestandteil wichtiger Strukturkomponenten wie der Nucleotide auftritt (STRASBURGER et al. 1991), sind durch einen Mangel empfindliche Störungen im pflanzlichen Stoffwechsel zu erwarten.

Die statistische Auswertung von **Zusammenhängen der Schwermetall- und Nährstoffionengehalte** (Tabelle 12) kann Hinweise auf die molekularen Transportmechanismen und die Art der Beeinträchtigung des pflanzlichen Stoffwechsels durch Interferenzen der Schwermetalle mit den Nährstoffionen geben. Zunächst weist die große Zahl der Zusammenhänge auf einen starken Einfluß der Schwermetalle auf den Metabolismus von *C. cyanus* und *Z. mays* hin.

Nur im Sproß von *P. rhoeas* (Mischkultur) spricht eine negative Korrelation von Blei und Cadmium für eine Ionenkonkurrenz beider Schwermetalle im Sproß. Über den Transport der Schwermetalle im Xylem ist bisher nur wenig bekannt. Anzunehmen ist, daß sie, wie dies auch bei den meisten essentiellen Schwermetallen der Fall ist, als Chelate transportiert werden (AMBERGER 1996, GREGER 1999). Möglicherweise werden Blei und Cadmium an den gleichen Chelatbildner gebunden im Xylem transportiert und es kommt durch eine Zunahme des Bleiangebotes zu einem Mangel des Bindungspartners für Cadmium und umgekehrt.

Auffällig häufig konnten negative Korrelationen von Blei und Zink mit Phosphat in den Wurzeln von *C. cyanus*, *P. rhoeas* und *Z. mays* festgestellt werden. Das deckt sich überwiegend mit den tatsächlich festgestellten Phosphatmangelversorgungen in den Wurzeln von *C. cyanus* und *Z. mays*. Die bei den noch ausreichend phosphatversorgten Wurzeln von *P. rhoeas* ebenfalls festgestellte negative Korrelation spricht dafür, das steigende Bleigehalte hier ebenso zu einer Reduktion des Phosphatgehaltes führten. Da keine negativen Zusammenhänge von Blei und Phosphat in den oberirdischen Pflanzenteilen festgestellt werden konnten, sind die dort gemessenen suboptimalen Phosphatgehalte wahrscheinlich eine Folge des im Unterschuß in der Wurzel vorliegenden Ions und der hierdurch geringeren weitergeleiteten Gesamtmenge. Das spricht für eine durch die beiden Schwermetalle behinderte Phosphataufnahme. Auch ERNST (1976 a) beobachtete eine Konkurrenz von Schwermetallen u.a. mit Phosphat um die Aufnahme in die Pflanze. Blei bildet mit Phosphaten stabile Komplexe (AMBERGER 1996). Es ist anzunehmen, daß hier das Bleiüberangebot bereits im Substrat zu einer Phosphat-Ausfällung mit Bildung schwer löslicher Bleiphosphate geführt hat. Phosphat spielt im pflanzlichen Energiestoffwechsel vor allem als Bestandteil von ATP eine zentrale Rolle und tritt hier fast ausschließlich als

Magnesium-Komplex auf (AMBERGER 1996, STRASBURGER et al. 1991). Ein Mangel des Ions kann daher auch zu Störungen des Energiestoffwechsels führen. Dieser Schluß liegt vor allem bei *C. cyanus* nahe, in deren Wurzeln mit der zinkinduzierten Senkung des Phosphatgehaltes auch eine Reduktion der Magnesiumkonzentration einherging.

Die Reduktion des Calciumgehaltes bei steigenden Cadmiumkonzentrationen in der Wurzel von *A. majus* könnte auf die Existenz eines speziellen Transporterproteins aus der ZIP-Familie zurückzuführen sein (CLEMENS 2001). Das sog. LCT 1 vermittelt möglicherweise außer dem Transport von Calcium in die Zelle auch die Aufnahme von Cadmium. Dementsprechend könnte ein Überangebot von Cadmium, wie im vorliegenden Experiment, zu einer verminderten Calciumaufnahme führen. Das Protein konnte bisher bei *Saccharomyces cerevisiae* nachgewiesen werden (CLEMENS et al. 1998). Seine Existenz in Pflanzen ist aber wahrscheinlich, da auch andere ähnliche Transportproteine wie das IRT 1 zunächst in Hefe, später aber auch bei verschiedenen Pflanzen nachgewiesen werden konnten (CLEMENS 2001).

Im Sproß von *V. arvensis* konnte eine negative Korrelation von Cadmium und Eisen festgestellt werden. Das weist auf einen Antagonismus beider Ionen hin. Auch andere Autoren beschreiben eine gestörte Eisenaufnahme bei Pflanzen in cadmiumreichem Medium (HAGHIRI 1973, FOROUGHJI et al. 1978). Möglicherweise weist auch dieser mathematische Zusammenhang auf die Existenz eines gemeinsamen Transporterproteins hin. CLEMENS (2001) nenne hierzu z.B. IRT 1 oder AtNramp 1/3/4, die bereits in einigen Pflanzen nachgewiesen werden konnten und sowohl Eisen als auch Cadmium transportieren können. Dementsprechend würde, wie im vorliegenden Fall, ein Cadmiumüberschuß zu einer verminderten Eisenallokation führen.

Ein Anstieg der Cadmium- und Bleikonzentration führte beinahe bei allen Pflanzen zu einer Senkung der Kalium-, Calcium-, oder Magnesiumgehalte in Wurzel oder Sproß. HUANG & CUNNINGHAM (1996) beschrieben solche Gehaltssenkungen von Kalium, Calcium und Magnesium im Sproß von Mais durch Blei. Negative Korrelationen im Wurzelgewebe weisen auf einen physikalischen Effekt an der pflanzlichen Wurzel hin. Die in der Bodenlösung befindlichen Ionen treffen zunächst auf die negativ geladene Wurzeloberfläche und diffundieren in den apoplastischen freien Lösungs-Raum (apparent free space), der von Zellwänden und Interzellularen der Rhizo- und Epidermis gebildet wird. Die Zellwände setzen sich aus Pektinen, Hemizellulose und Zellwandproteinen zusammen, in die Mikrofibrillen aus Zellulose eingelagert sind. Hemizellulose besteht aus der negativ geladenen Polygalakturonsäure, an der die Ionen sorbiert und desorbiert werden. Die Anordnung der Kationen aufgrund dieser elektrostatischen Wechselwirkung ist passiv und

folgt rein physikalischen Gesetzmäßigkeiten (AMBERGER 1991, STRASBURGER et al. 1991). Der Überschuß von Schwermetallkationen führt dann dazu, daß große Teile dieser negativen Bindungsstellen bereits gesättigt sind und somit eine Anlagerung von Nährstoffionen behindert wird.

Die meisten positiven Korrelationen der drei Schwermetalle untereinander und mit Kalium, Calcium und Magnesium im Sproß der Pflanzen weisen auf eine gleich starke Aufnahme in die das Xylem umgebenden Parenchymzellen hin. Hauptsächlich findet hier eine Austauschadsorption polyvalenter, im Xylem transportierter Kationen an den Zellwänden statt. Dabei werden auch Ionen aus dem Xylemparenchym ins Xylem abgegeben (MARSCHNER 1997). Da Magnesium Zentralatom des Chlorophylls ist, weist sein Konzentrationsanstieg außerdem noch auf eine schwermetallinduzierte Zunahme der Photosynthese hin (AMBERGER 1996, STRASBURGER et al. 1991). Die bei allen Pflanzen auftretenden negativen Korrelationen der Schwermetalle mit Kalium, Calcium, Magnesium und Phosphat sprechen dafür, daß diese Ionen an den Austauschprozessen mit dem Xylemparenchym beteiligt sein könnten und im Austausch gegen Blei, Cadmium und Zink ins Xylem abgegeben werden.

Mit Blei, Cadmium und Zink korrelierte Anstiege der Eisen- und Mangankonzentrationen, wie sie bei den meisten Pflanzen in Wurzel und Sproß festgestellt wurden, weisen auch auf mögliche Auswirkungen des Schwermetallstress hin, der sich in einem Anstieg energieproduzierender Stoffwechselprozesse ausdrückt. Das ist wahrscheinlich, da Eisen und Mangan als integrale Bestandteile oder Cofaktoren bei vielen enzymatischen Reaktionen eine zentrale Rolle im Stoffwechsel spielen (ERNST 1974 a, KATTERMAN 1990, RENGEL 1999, STRASBURGER et al. 1991).

Die durch alle Schwermetalle geförderten höheren Konzentrationen von Calcium und Magnesium in den Wurzeln beinahe aller Taxa ist für die Deutung noch unklar, da bisher ausschließlich Antagonismen beschrieben wurden (BURZYNSKI 1987, GODBOLD & KETTNER 1991, KINZEL 1982, LEHOCZKY et al. 1998, TONSING & SUZKVI 1991, WALKER et al. 1977). Möglicherweise spielt hier eine allgemeine Permeabilitätserhöhung der Wurzeln bei Phosphormangel (MARSCHNER 1997), der bei fast allen Pflanzen festgestellt wurde, eine Rolle.

Zur Beurteilung der **Schwermetallbelastung von Böden** existieren mehrere unterschiedliche Bewertungs-Maßstäbe. Die sogenannten Hintergrundwerte geben allgemein verbreitete Gesamtgehalte in Böden an, die sowohl geogen als auch anthropogen bedingt sein können. Für Oberböden von Ackerflächen nennt das Landesumweltamt NRW (1998) zwischen 0,40

und 0,53 ppm Cadmium, 27 bis 44 ppm Blei und 60 bis 108 ppm Zink. Da z.Zt. eine allgemein anerkannte Extraktionsmethode für pflanzenaufnehmbare Schwermetalle fehlt, gibt das Bundesbodenschutzgesetz (§ 8 Abs. 2 Nr. 1) in Königswasserauszügen ermittelte Schwermetallgesamtgehalte, sogenannte Vorsorgewerte, an, die die obere Grenze des bei jeder Art von Nutzung unbedenklichen Bereichs kennzeichnen (SCHILLING 2000). Diese Werte liegen für lehmige/ schluffige Böden, zu denen die im Experiment untersuchten gehören, bei 1,0 ppm Cadmium, 70 ppm Blei und 150 ppm Zink. KINZEL (1982) nennt austauschbare Schwermetallgehalte für normalversorgte und schwermetallbelastete Böden, die wie in der vorliegenden Arbeit in Ammoniumacetat-Auszügen ermittelt wurden. Einige unbelastete Standorte wiesen demnach pflanzenverfügbare Konzentrationen von 9,9 ppm Blei, 0,1 ppm Cadmium und 5 bis 10 ppm Zink auf. An schwermetallbelasteten Standorten, vor allem bergbaulicher Regionen, wurden zwischen 150 und 379 ppm Blei, 10,9 bis 25,4 ppm Cadmium und 500 bis 1800 ppm Zink ermittelt. Zu Beginn der hier durchgeführten Untersuchung wurden in den 28 Kulturtöpfen pflanzenverfügbare Schwermetallkonzentrationen zwischen 106,4 und 674,8 ppm Blei, 9,7 bis 33,2 ppm Cadmium und 40,6 bis 52,9 ppm Zink gemessen (Abbildung 35). Das Ackersubstrat war also ähnlich stark blei- und cadmiumbelastet wie von KINZEL (1982) für Bergbaustandorte angegeben. Im einschlägigen Gutachten des Hygieneinstituts (SCHRAMMECK & VIERECK 1997) wurden für den Entnahmebereich der Versuchserde Blei-, Cadmium- und Zinkgesamtgehalte von 547, 276 und 4515 ppm angegeben. Die sog. Vorsorgewerte für Blei, Cadmium und Zink wurden somit deutlich überschritten. Die pflanzenverfügbaren Nährstoffgehalte (Anhang) lagen nach Vergleichen mit Referenzwerten im Bereich gut bis sehr gut versorgter Böden (AMBERGER 1996, BARBER 1984, KINZEL 1982, MÜLLER 1965, SCHILLING 2000, STEUBING & FANGMEIER 1992).

Nach Ernte der Mono- und Mischkulturen waren die um bis zu 90 % gesenkten Konzentrationswerte der Schwermetalle wesentlich homogener als vorher, wobei die Reduktion der Bleikonzentrationen am stärksten, die der Zinkgehalte am schwächsten war. Jedoch zeigten auch die unbepflanzten Kontrollansätze, wie die überwiegende Mehrheit aller Kulturgefäße, bei Versuchsende signifikant geringere pflanzenzugängliche Schwermetallkonzentrationen als vor dem Experiment. Auch unterschied sich die relative Abnahme der Gehalte der Kontrollsubstrate nicht von denen der meisten bepflanzten Töpfe. Die Abnahme der Schwermetall-Konzentrationen während der Versuchsdauer war somit vorwiegend ein Resultat der Auswaschung von Schwermetallen. Nur ein geringer Teil der Schwermetallverluste kann auf die Aufnahme durch die Pflanzen zurückgeführt werden. Mit knapp 1,5 % dieser Blei- und Cadmiumverluste nahmen die Centaureen noch deutlich mehr

von dieser Differenz auf als die übrigen Pflanzen und die Mischkultur. Etwas über die Hälfte der Zinkverluste des Bodens wurde in den Mischkulturen durch die Pflanzen aufgenommen, knapp 1/5 noch von *C. cyanus* (Abbildung 35).

Metalle liegen im Boden in fünf Fraktionen vor. Am stärksten sind Bodenkomponenten in der Silikatstruktur der Bodenmineralien als sog. primärer Mineralpool (5) gebunden. Etwas weniger kräftig ist die Bindung an Carbonate, Hydroxide oder Oxide als sekundäre Minerale (4). Auch organisch gebundene Metalle (3) haben in der Regel noch eine hohe Affinität zu Sorptionsstellen und sind nicht pflanzenverfügbar. Die Fraktionen der austauschbaren (2) und der wasserlöslichen Metalle (1) hingegen sind für Pflanzen kurzfristig zugänglich und stehen mit Fraktion (2) und (3) im Austausch (SALT et al. 1995, VIETS 1962). Ein großer Teil der pflanzenverfügbaren Schwermetalle in den Versuchsgefäßen konnte also aufgrund der starken Auswaschung der wasserlöslichen Fraktion zugerechnet werden. Das steht im Widerspruch zu der im Rahmen eines umwelthygienischen Gutachtens über die belastete Fläche, von der das Versuchssubstrat stammte, ermittelten Schwermetallfestlegung (SCHRAMMECK & VIERECK 1997). Hier wurde ein wasserlöslicher Gesamtanteil von nur 0,03 bis 0,06 % für das Hauptbelastungselement Cadmium ermittelt. Die im Oberboden der Fläche, auf der auch die Entnahmestelle lag, gemessenen Gesamtgehalte im Oberboden betragen 276 ppm Cadmium (SCHRAMMECK & VIERECK 1997). Unter der Annahme, daß die etwa 15 bis 30 ppm pflanzenverfügbares Cadmium, welche in den untersuchten Bodenportionen festgestellt wurden, fast komplett wasserlöslich waren, ergab sich zumindest für die untersuchten Oberbodenportionen ein ungefährender wasserlöslicher Anteil von 5 bis 10 % der Gesamtbelastung, also deutlich mehr, als die von SCHRAMMECK & VIERECK (1997) angegebenen Werte. Anthropogene Schwermetalleinträge in die pflanzlichen Wuchssubstrate sind in der Regel stark mobilisierbar (SUKOPP & WITTIG 1993). Nach Eintritt einer Bodenbelastung dauert es auch oft Jahre oder Jahrzehnte bis sich durch langsame Diffusionsprozesse ein Gleichgewicht von gelösten und festgelegten Ionen einstellt (HORNBURG & BRÜMMER 1993). Die Gründe für die unterschiedlichen Befunde und Feststellungen zur Schwermetallmobilität auf der beprobten Fläche können so in einer noch nicht abgeschlossenen Festlegung der sehr mobilen anthropogenen Schwermetallbelastung im Boden liegen. Der niedrige Anteil der Pflanzen am relativ hohen Schwermetallentzug ist also offensichtlich eine Folge des problematisch belasteten Versuchssubstrats, welches sich durch den hohen Anteil wasserlöslicher Schwermetalle auszeichnete.

Da die oberirdischen Pflanzenteile eine deutlich stärkere Biomasseproduktion als die Wurzeln erreichten, wurde die absolute **Schwermetallaufnahme** aus dem Ackerboden anders als bei den Sandkulturversuchen bei allen Pflanzen hauptsächlich vom Sproß getragen (Abbildung

36). Wie in Tabelle 10 zusammengefaßt, konnte vor allem *C. cyanus* in Monokultur deutlich mehr Cadmium in der gesamten Pflanze und mehr Blei im Sproß anreichern als die korrespondierenden Sandkultur-Pflanzen. *P. rhoeas* nahm vor allem in Mischkultur im Mittel meist mehr auf als die anderen Spezies. Pro Kulturgefäß unterlag sowohl absolut als auch prozentual die Schwermetallanreicherung von *A. majus*, *C. album* und *V. arvensis* deutlich der von *P. rhoeas*, der Mischkultur und vor allem *C. cyanus*. *A. majus* erreichte mit einem unwesentlichen relativen Entzug von 0,01 % eine geringfügig höhere prozentuale Blei- und Cadmiumaufnahme als in Sandkultur (Abbildung 37). *C. album* zeigte bei weitem nicht den in Sandkultur gemessenen hohen relativen Entzug. *C. cyanus* hingegen nahm mit je knapp 1 % der Blei- und Cadmiumkonzentrationen 250 mal so viel Blei und Cadmium aus dem Substrat auf wie aus der Sandkultur. *C. album* und *P. rhoeas* nahmen in einer von BUDDENDIEK (1994) durchgeführten Untersuchung z.T. wesentlich mehr Zink auf als in der vorliegenden Arbeit. *C. cyanus* konnte hingegen sogar über 5 % der pflanzenverfügbaren Zinkfraktion aufnehmen und überstieg damit die von BUDDENDIEK (1994) in Sandkulturversuchen gemessene Entzugsrate der Pflanze (4,8 %). Die bei *C. cyanus* gemessene prozentuale Zinkaufnahme von knapp 3,3 % lag etwas unterhalb der von BUDDENDIEK (1994) in Sandkultur gemessenen Zinkaufnahmerate der Pflanze (3,5 bis 10,6 %). Sowohl die Zinkentzugsrate von *C. cyanus* als auch die von *P. rhoeas* liegen somit durchaus in einem für Phytoremediationsansätze interessanten Bereich. Obwohl die Übertragung von Ergebnissen aus Topfversuchen auf den Feldmaßstab problematisch ist (BAKER et al. 1991), macht die rechnerisch realistische Möglichkeit einer Zinkdekontamination innerhalb von 10 Jahren bei zweimaliger Aussaat Feldversuche mit *P. rhoeas* zu einer attraktiven Option.

Schlußfolgerung

Die Schwermetalle im Kultursubstrat bewirken eine verminderte Aufnahme und Weiterleitung von Kalium, Calcium, Magnesium und Phosphat in den Sproß der Pflanzen. Gleichzeitig äußert sich ein durch den Schwermetallstreß angestiegener Bedarf an Stoffwechselenergie in erhöhten Eisen-, Zink- und Mangankonzentrationen.

T. arvense scheidet aufgrund seiner schwermetallsensitiven Keimung für die Phytoextraktion blei-, cadmium- oder zinkbelasteter Substrate aus. *V. arvensis* kommt aufgrund der geringen Biomasseproduktion und mangelnder Konkurrenzfähigkeit ebenso nicht in Frage. Auch *A. majus* zeigt in Erdkultur keine auffallend hohen Schwermetallkonzentrationen, war nicht konkurrenzkräftig und sowohl im Bezug auf die Biomasseentwicklung als auch auf die Schwermetallaufnahme den anderen Arten unterlegen.

Die übrigen vier in schwermetallbelasteter Erde untersuchten Spezies zeigen teilweise mit dem Sandkulturexperiment übereinstimmende, aber teilweise auch stark abweichende Ergebnisse. *Z. mays* fällt, wie auch in Sandkultur, nicht durch besonders hohe Schwermetallkonzentrationen auf, zeigt aber eine gute Cadmiumtranslokation in den Sproß. *C. cyanus* erweist sich wie im Sandkulturexperiment als schwacher Bleihyperakkumulator und ist bei großer Biomasseproduktion auch in Mischkultur konkurrenzstark und schadsymptomfrei. *P. rhoeas*, welcher in Sandkultur nach wenigen Tagen abstarb, zeigt in Erdkultur ein starke Biomasseproduktion, schadsymptomfreien Wuchs und Konkurrenzstärke. Die Pflanze kann wie *C. cyanus* in Monokultur hohe Schwermetallkonzentrationen akkumulieren. *C. album* ist abweichend vom Verhalten in der Sandkultur in natürlichem Substrat deutlich weniger vital und in Mischkultur nicht konkurrenzkräftig.

C. cyanus und *P. rhoeas* erreichen bezogen auf die pflanzenverfügbare Ausgangsmenge wesentlich größere Entzugsmengen als in Sandkultur. Über die Effektivität des Schwermetallentzugs im Vergleich von Mono- und Mischkultur kann nach der statistischen Analyse nicht entschieden werden.

Die Phytoremediations-Qualitäten der untersuchten Taxa sind somit sehr unterschiedlich. Daher ist eine Aussaat in Mischkultur zur Ausnutzung dieser verschiedenen Eigenschaften sinnvoll. Dafür spricht auch, daß die Pflanzen im Mischansatz eine etwas bessere Mineralstoffversorgung aufwiesen als in Einzelkultur. Auch von anderen Autoren wurde bereits die Anwendung von Mischkulturen zur multiplen Metallentgiftung von Böden als sinnvoll erachtet (BAKER 1991). *Z. mays* ist trotz seiner nicht besonders großen Schwermetallaufnahme, aber aufgrund seiner guten Translokationseigenschaften in den Sproß und seiner potentiell großen Biomasse, auf jeden Fall in die Phytoremediationsansätze zu integrieren, da eine genügende Biomasse auf jeden Fall für den Remediationserfolg entscheidend ist (BLAYLOCK et al. 1997).

4.4 TOPFKULTUR-VERSUCHE ZUM EINFLUSS VERSCHIEDENER CHELATOREN AUF MISCHKULTURPFLANZEN IN SCHWERMETALLBELASTETER ERDE (1999)

Parallel zu den chelatgestützten Phytoremediationsexperimenten im Freiland wurden Topfkulturversuche zur Wirkung unterschiedlicher Chelate auf die Entwicklung von Konkurrenzverhalten, Biomasse, Ionengehalt und Schwermetallaufnahme von *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album*, *P. rhoeas* und *Z. mays* durchgeführt.

4.4.1 Morphologische Beobachtungen und Konkurrenzverhalten

Bei den untersuchten Pflanzen konnten weder vor noch nach der Chelatbehandlung besondere Schadsymptome festgestellt werden. In Abbildung 39 sind die relativen Anteile von *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album* und *Z. mays* an der Gesamtindividuenzahl dargestellt. Die ebenfalls ausgesäten *P. rhoeas*-Pflanzen zeigten nur kümmerlichen Wuchs und waren bereits zum Zeitpunkt der Chelatbehandlung nicht mehr vertreten. Artintern gab es keine signifikanten Unterschiede des Individuenanteils bei den verschiedenen Behandlungen.

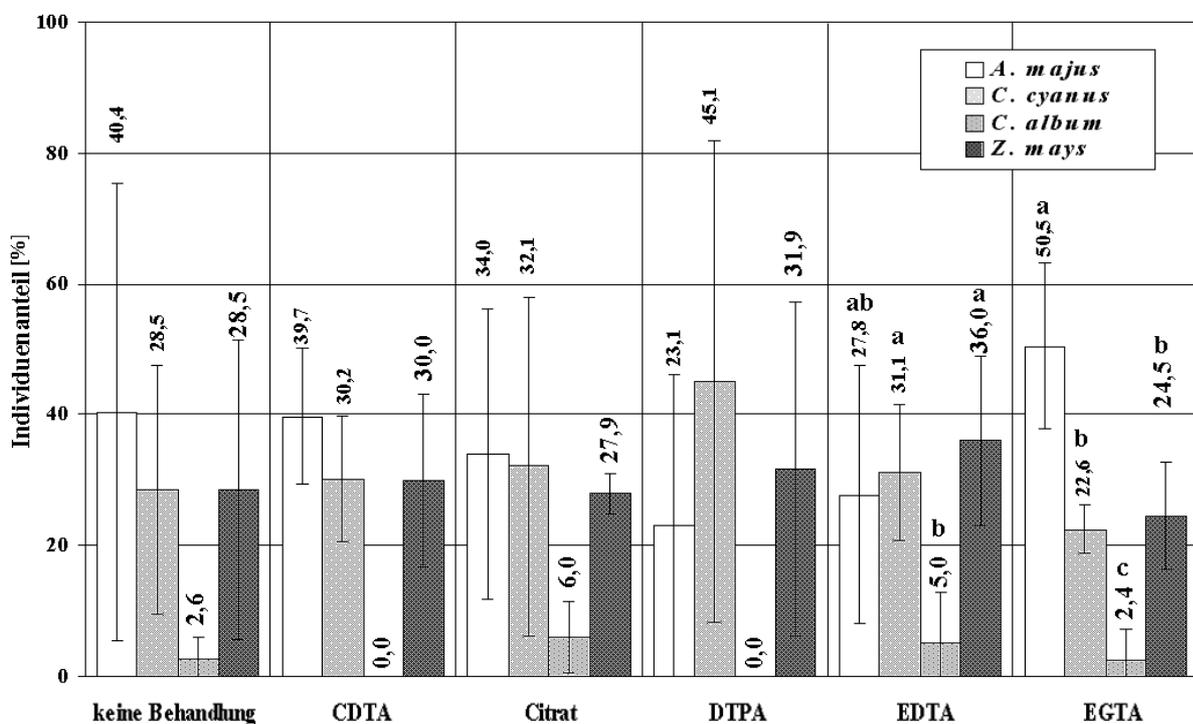


Abbildung 39: Relativer Anteil der Individuen von *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album* und *Z. mays* an der Gesamtpopulation zum Erntezeitpunkt. Es sind Mittelwert und Standardabweichung dargestellt. Gleiche Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Differenzen.

A. majus zeigte bei den verschiedenen Behandlungen mit Individuenanteilen zwischen 23,1 und 50,5 % die höchsten vorkommenden Artanteile. Jedoch war die Konkurrenzkraft der Pflanze nur nach EGTA-Applikation signifikant am höchsten. *C. cyanus* war mit durchschnittlichen Anteilen zwischen 22,6 und 45,1 % der Gesamtindividuenzahl etwas weniger konkurrenzkräftig. *Z. mays* hatte einen Populationsanteil von durchschnittlich 24,5 bis 36,0 % und war nach EDTA- und EGTA-Gabe signifikant stärker vertreten als jede der anderen Arten. *C. album* hatte von allen vier Arten in diesem Versuchsteil den geringsten mittleren Anteil an der Gesamtpopulation und erreichte durchschnittlich höchstens 6,0 % der Individuenzahl. Bei Behandlung mit CDTA und DTPA fehlt die Art völlig. Nach EDTA- und EGTA-Applikation war der Chenopodien-Anteil an der Gesamtpopulation signifikant geringer als der von mindestens zwei anderen Taxa.

4.4.2 Biomasse und Wassergehalt

Abbildung 40 zeigt die Einzelbiomassen der vier Arten pro Sproß und Kulturgefäß sowie die Gesamtbiomassen der unterschiedlich behandelten Versuchsansätze. Eine getrennte Beprobung von ober- und unterirdischen Pflanzenteilen in den kompakt durchwurzeltten Kulturtöpfen erwies sich aufgrund der dichten Lagerung im Substrat als undurchführbar.

Die durchschnittliche Biomasse pro Kulturgefäß (a) betrug zwischen 13,6 (CDTA) und 26,2 g (EDTA) und war nach EDTA-Behandlung signifikant größer als ohne Chelatverabreichung und bei CDTA-Applikation (durchschnittlich 16,5 und 13,6 g/ Topf).

Bei allen Versuchsvarianten war die mittlere Biomasse von *Z. mays* (11,8 g bei CDTA und 29,4 g bei DTPA) pro Versuchsgefäß deutlich größer als die der anderen Pflanzen (0,1 bis 1,5 g/ Topf, Abbildung 40 (b)). Bei fünf der sechs Kulturansätze lagen signifikante Unterschiede der mittleren Biomasse (*Z. mays*) der Sprosse pro Topf zu mindestens einer anderen Art vor; ohne Behandlung, nach Citrat- und EDTA-Verabreichung sogar zu allen anderen Pflanzen. Auch bezogen auf die Sproßbiomasse des Einzelindividuums (Abbildung 40 (c)) zeigte *Z. mays* in allen Versuchsansätzen die höchsten Werte (1241 bis 1906 mg pro Sproß). Die durchschnittlichen Biomassen aller anderen Taxa lagen hingegen unter 100 mg pro Sproß. Außer bei DTPA-Applikation war jedoch die durchschnittliche Biomasse pro *Z. mays*-Sproß von mindestens einer anderen Art jeweils signifikant verschieden, bei Behandlung mit EDTA und ohne Chelatapplikation sogar von allen anderen drei Spezies. Artintern konnten keine signifikanten Differenzen der Biomassen je Topf und Sproß infolge der verschiedenen Chelatapplikationen nachgewiesen werden.

In Abbildung 41 ist der durchschnittliche Wassergehalt der vier Pflanzenarten am Tag der Ernte dargestellt.

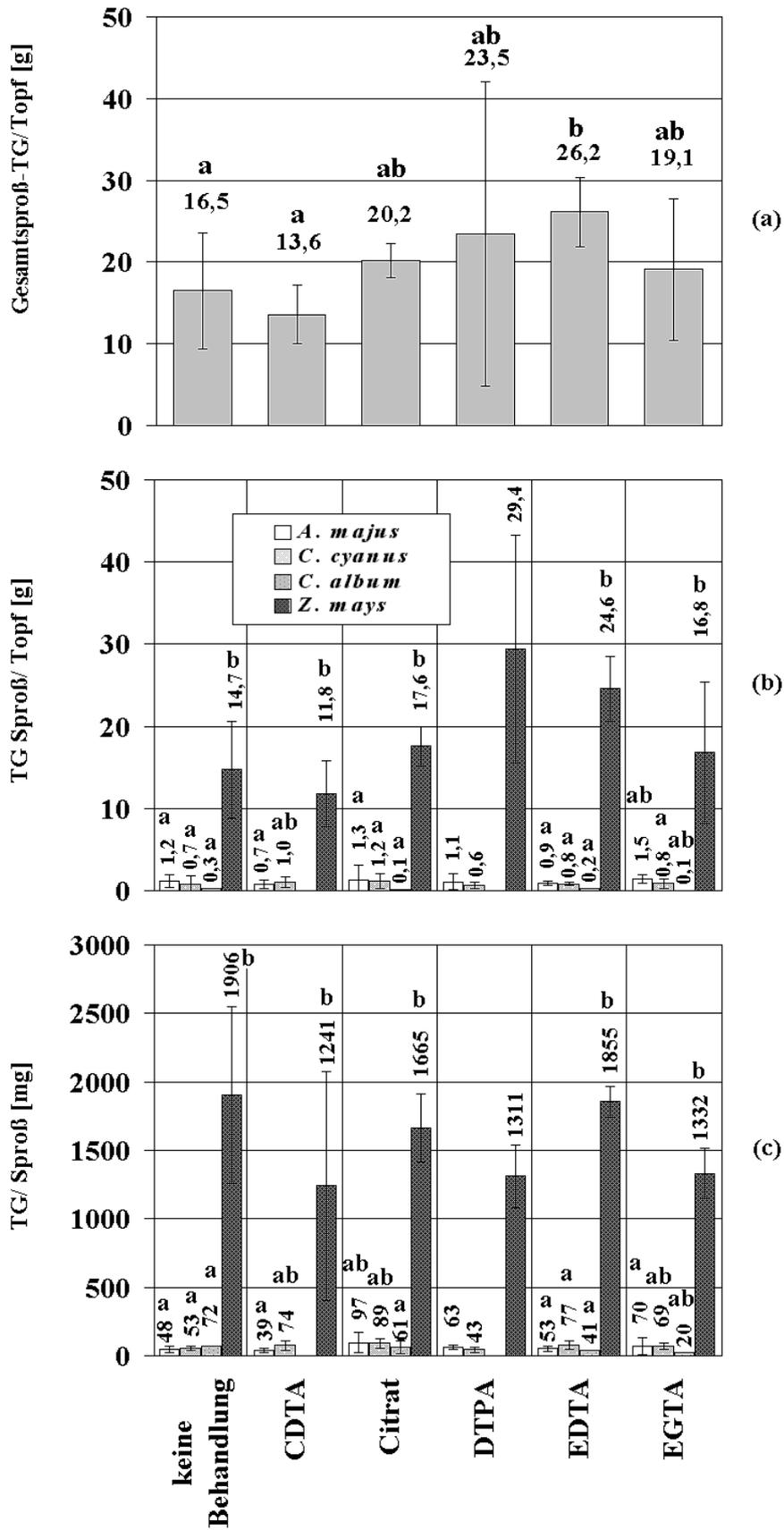


Abbildung 40: Sproßbiomasse (a) und nach Pflanzenart (*A. majus*, *C. cyanus*, *C. album*, *Z. mays*) differenzierte Sproßbiomasse pro Topf (b) sowie individuelle Biomasse je Sproß (c). Es sind Mittelwerte und Standardabweichung dargestellt. Gleiche Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Differenzen.

A. majus hatte einmalig nach DTPA-Applikation nicht den höchsten mittleren Wassergehalt im Vergleich der Taxa und enthielt nach Applikation der fünf verschiedenen Chelate zwischen 68,6 und 81,3 % Wasser im Sproß. Artintern war der Wassergehalt von *A. majus* bei DTPA-Gabe signifikant geringer als bei den anderen Versuchsansätzen.

Der durchschnittliche Wassergehalt in den oberirdischen Pflanzenteilen von *Z. mays* (59,3 bis 65,3 %) zeigte im Behandlungsvergleich von allen vier untersuchten Arten die geringste Variation.

Die geringste mittlere Sproßfeuchte wurde bei allen Versuchsansätzen von *C. cyanus* erreicht (11,6 bis 32,2 %) und lag bei fünf der sechs Behandlungsgruppen signifikant niedriger als die mindestens einer anderen.

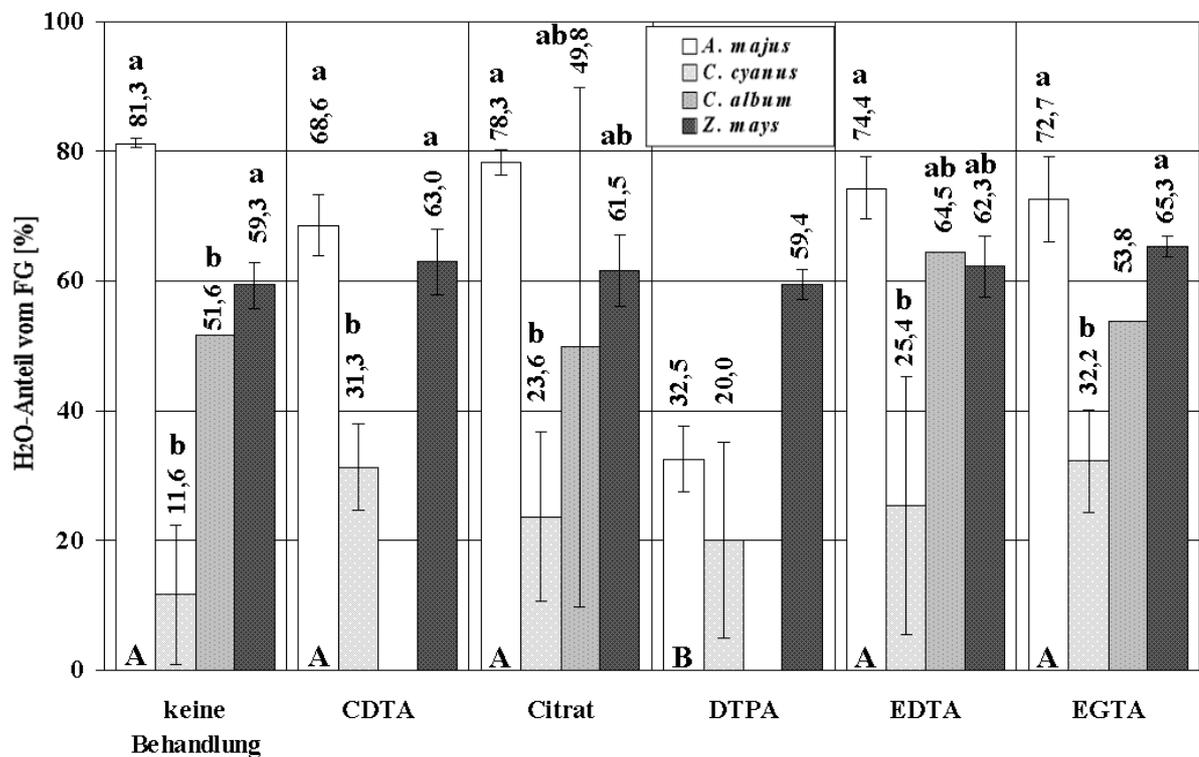


Abbildung 41: Prozentualer Wasseranteil vom Frischgewicht zum Erntezeitpunkt von *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album*, *Z. mays*. Es sind Mittelwert und Standardabweichung dargestellt. Gleiche oder fehlende Kleinbuchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Differenzen innerhalb der Behandlungsgruppe. Großbuchstaben weisen auf signifikante artinterne Unterschiede der Behandlungen hin.

4.4.3 Ionengehalte

4.4.3.1 Schwermetalle

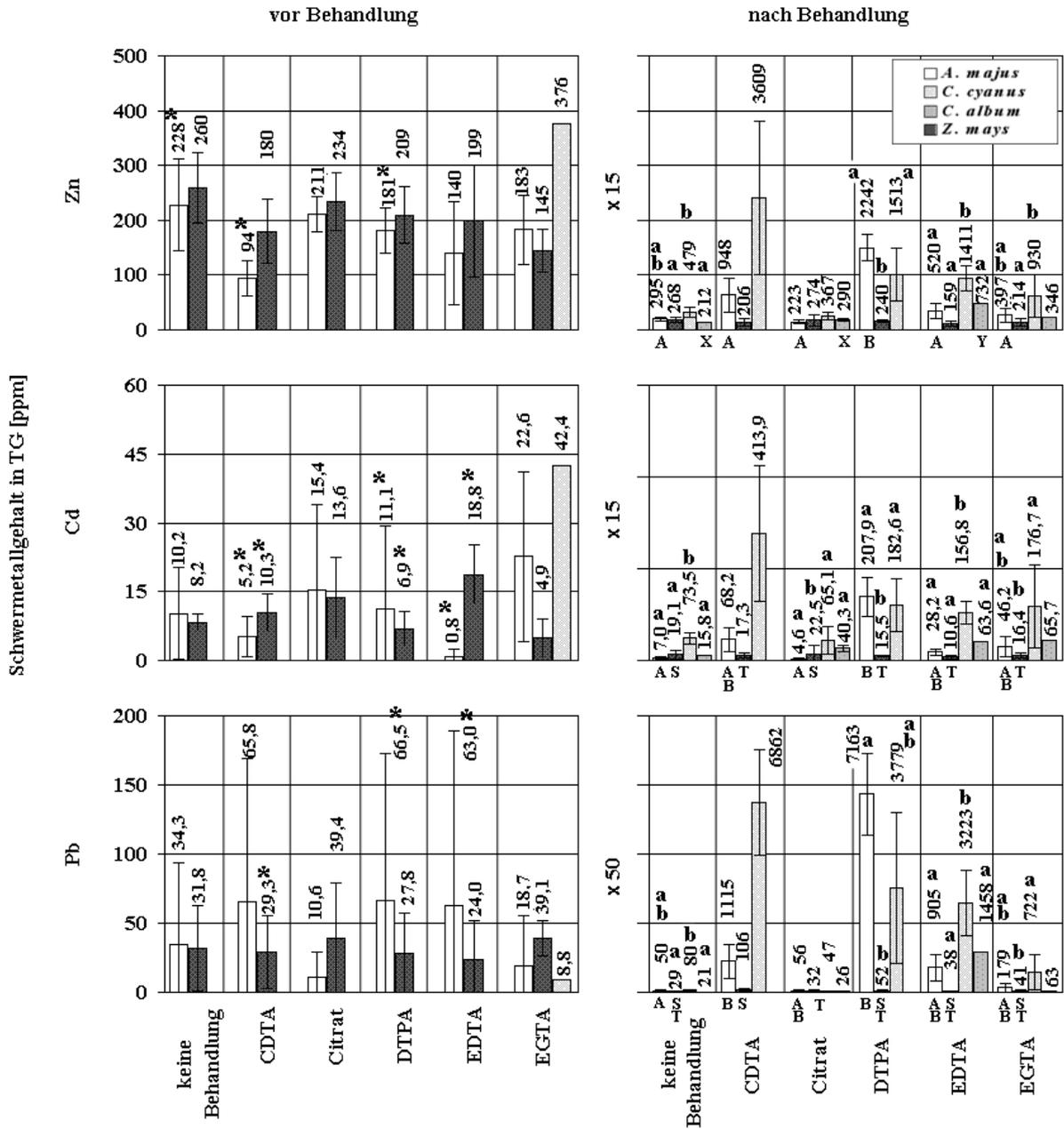


Abbildung 42: Schwermetallgehalte der Sprosse von *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album* und *Z. mays* vor und nach Behandlung mit verschiedenen Chelatoren (c = 10 mmol/ kg Erde). Es sind Mittelwert und Standardabweichung dargestellt. Gleiche oder fehlende Kleinbuchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Differenzen innerhalb der Behandlungsgruppe. Gleiche oder fehlende Großbuchstaben weisen auf fehlende artinterne Unterschiede der Behandlungen hin. Die mit * gekennzeichneten Werte hatten nach der Chelatgabe signifikant vom Ausgangswert verschiedene Schwermetallgehalte.

Die Blei-, Cadmium- und Zinkgehalte der oberirdischen Pflanzenteile von *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album* und *Z. mays* vor Applikation der Chelatoren und nach Ernte der Pflanzen sind in Abbildung

42 dargestellt. Ergänzend sind in Tabelle 14 vergleichend die Mittelwerte der absoluten Veränderung der Schwermetallkonzentrationen zusammengefaßt.

Durchschnittlich enthielten *A. majus*, *C. cyanus* und *Z. mays* zwischen 8,8 und 66,5 ppm Blei, zwischen 8,0 und 42,4 ppm Cadmium und 94 bis 376 ppm Zink. Die Zinkgehalte von *Z. mays* waren mehrheitlich etwas niedriger als die von *A. majus*. Der Cadmium- und Zinkgehalt von *C. cyanus*, deren Beprobung vor der Chelatapplikation nur in den später EGTA-behandelten Kulturgefäßen erfolgte, überstieg den der *A. majus*- und *Z. mays*-Sprosse.

absolute Konzentrationsveränderung [ppm]	Pflanze	Behandlung					
		keine	CDTA	Citrat	DTPA	EDTA	EGTA
Zn	<i>A. majus</i>	98	956	29	2061	334	214
	<i>Z. mays</i>	8	-5	-5	59	-39	90
	<i>C. cyanus</i>	-	-	-	-	-	689
Cd	<i>A. majus</i>	-6,2	68,7	-10,8	205,7	27,2	23,6
	<i>Z. mays</i>	13,4	6,5	-1,0	10,2	-8,1	9,9
	<i>C. cyanus</i>	-	-	-	-	-	92,8
Pb	<i>A. majus</i>	45	846	36	7075	821	161
	<i>Z. mays</i>	-4	65	-18	35	13	-6
	<i>C. cyanus</i>	-	-	-	-	-	1574

Tabelle 14: Absolute Veränderung der Schwermetallgehalte im Sproß von *A. majus*, *Z. mays* und *C. cyanus* bezogen auf den Ausgangsgehalt vor der Chelatbehandlung. Es sind Mittelwerte dargestellt. Senkungen der Schwermetallkonzentrationen sind grau unterlegt.

Zum Zeitpunkt der Ernte zeigten die Sprosse je nach Behandlung und Spezies eine z.T. dramatische Steigerung der durchschnittlichen Schwermetallgehalte. Die mittleren Bleispitzenwerte in der pflanzlichen Trockensubstanz nach Behandlung waren etwa 100 mal, die durchschnittlichen maximalen Cadmium- und Zinkgehalte etwa 10 mal so hoch wie vor der Behandlung. Sie betragen bei allen Pflanzen im Mittel zwischen 20,8 und 7163 ppm Blei, 4,6 und 413,9 ppm Cadmium und zwischen 159 und 3609 ppm Zink. Es fiel auf, daß die Applikation von Citrat häufig zu einer Senkung der Schwermetallkonzentrationen führte und bei allen drei Ionen die niedrigsten Elementgehalte zur Folge hatte (26,2 bis 55,8 ppm Pb, 4,6 bis 65,1 ppm Cd und 223 bis 367 ppm Zn). Sie waren somit niedriger als die jeweils ohne Behandlung resultierenden mittleren Schwermetallkonzentrationen (20,8 bis 80,5 ppm, 7,0 bis 73,5 ppm und 212 bis 479 ppm Pb/ Cd/ Zn). Die durchschnittlich höchsten Werte der Bleianreicherung ergeben sich bei *A. majus* nach DTPA-Applikation (7163 ppm), welches auch die kräftigste Steigerung eines absoluten Schwermetallgehaltes zur Folge hatte (Tabelle 14). Eine weitere nennenswerte Steigerung des Bleigehaltes zeigte auch *C. cyanus* nach EGTA-Gabe (+1574 ppm).

Die höchsten Cadmium- und Zinkgehalte zeigte nach CDTA-Gabe jeweils *C. cyanus* (413,9 ppm Cd und 3609 ppm Zn). Zur stärksten Förderung der Cadmiumkonzentration führte im Sproß von *A. majus* die Behandlung mit DTPA (+205,7 ppm). Die stärkste Senkung eines Gehaltes wurde bei der Zinkkonzentration in den oberirdischen Pflanzenteilen von *Z. mays* gemessen (-39 ppm). Eine starke Förderung konnte im Sproß von *A. majus* nach DTPA-Verabreichung ermittelt werden.

Die mittleren Schwermetallgehalte der Sprosse lagen nach EDTA- und EGTA-Gabe im Behandlungsvergleich im Mittelfeld der Ionengehalte (Abbildung 40). *C. cyanus* erreichte bei mindestens 2/3 aller Behandlungsgruppen die höchsten durchschnittlichen Schwermetallenkonzentrationen im Sproß, gefolgt von *A. majus* ohne Behandlung. Nach DTPA-, EDTA- und EGTA-Applikation wurde in den *C. cyanus*-Pflanzen signifikant mehr Blei und Zink nachgewiesen als bei *Z. mays*. Im Falle von Cadmium war dies auch noch bei Citratapplikation der Fall.

Z. mays hatte bei den meisten Behandlungen die geringsten Sproßschwermetallgehalte aller vier Taxa, *C. album* erreichte im Mittel häufig höhere Gehalte als *Z. mays*. *A. majus* zeigte im Vergleich der Behandlungen untereinander bei allen drei Schwermetallen signifikant höhere Sproßgehalte nach DTPA-Gabe als in der Kontrollgruppe. DTPA verursachte außerdem signifikant höhere Blei- und Cadmiumgehalte als nach CDTA- und Citratgabe und signifikant höhere Zinkkonzentrationen als alle anderen Behandlungsvarianten.

Im Vergleich der Behandlungen waren die Sproßcadmiumgehalte von *Z. mays* nach Citratgabe und ohne Behandlung signifikant höher als bei jedem der vier anderen Ansätze. Die Bleigehalte lagen nach der Citratanwendung signifikant niedriger als nach CDTA-Gabe. Bei den Chenopodien konnte bei EDTA-Einsatz ein signifikant höherer mittlerer Zinkgehalt als ohne Behandlung und nach Citratapplikation errechnet werden.

Die Konzentrationen aller Schwermetalle im Sproß von *A. majus* wurden durch DTPA signifikant über den Wert vor der Behandlung gesteigert. Die Cadmium- und Zinkgehalte waren bei dieser Pflanze außerdem nach CDTA-Anwendung signifikant erhöht. Es lag allerdings auch im Sproß der nicht behandelten Kontrollpflanzen der Zinkgehalt signifikant oberhalb des Ausgangswertes. Eine signifikante Steigerung der mittleren Blei- und Cadmiumgehalte wurde außerdem von EDTA verursacht. Statistisch erfaßbare Steigerungen der Cadmium- und Bleigehalte im Sproß von *Z. mays* wurden durch CDTA erreicht.

4.4.3.2 Nährstoffionen

Abbildung 43 und Abbildung 44 zeigen die Gehalte der anderen untersuchten Ionen in den Sprossen der Versuchspflanzen vor Chelatapplikation und nach Ernte. Die Mittelwerte der absoluten Veränderungen der Elementgehalte sind in Tabelle 15 zusammengefaßt.

Die Kaliumgehalte der Sprosse von *A. majus*, *C. cyanus* und *Z. mays* lagen im Mittel vor der Chelatbehandlung zwischen 11249 und 33692 ppm. Die Spitzenwerte je Kulturansatz waren gleichmäßig auf *A. majus* und *Z. mays* verteilt. Nur bei dem später unbehandelten Ansatz war der mittlere Kaliumgehalt im Sproß von *A. majus* größer als im Sproß von *Z. mays*. Den höchsten Kaliumgehalt zeigte die nur einmalig vor Behandlung beprobte *C. cyanus* (33692 ppm). Die Magnesiumgehalte vor Behandlung betragen im Mittel 1989 bis 3609 ppm, die Calciumgehalte zwischen 9045 und 23042 ppm. Die höchste Calciumkonzentration erreichte die einmalig beprobte *C. cyanus*.

absolute Konzentrationsveränderung [ppm]	Pflanze	Behandlung					
		keine	CDTA	Citrat	DTPA	EDTA	EGTA
K	<i>Antirrhinum majus</i>	-1113	18804	7098	38129	11563	12308
	<i>Zea mays</i>	2357	-3812	2694	8124	-2999	1102
	<i>Centaurea cyanus</i>	-	-	-	-	-	-17001
Ca	<i>Antirrhinum majus</i>	-1519	9112	536	383	-615	7160
	<i>Zea mays</i>	1711	6363	-1337	2265	-6386	-1100
	<i>Centaurea cyanus</i>	-	-	-	-	-	4090
Mg	<i>Antirrhinum majus</i>	988	1644	1508	630	1038	1587
	<i>Zea mays</i>	462	949	167	1906	-390	211
	<i>Centaurea cyanus</i>	-	-	-	-	-	1203
Fe	<i>Antirrhinum majus</i>	470	1577	210	3276	174	-1240
	<i>Zea mays</i>	167	306	2210	2767	8709	3873
	<i>Centaurea cyanus</i>	-	-	-	-	-	-109
Mn	<i>Antirrhinum majus</i>	-51,6	163,1	78,1	856,3	128,3	27,5
	<i>Zea mays</i>	16,1	71,9	4,2	23,6	61,4	48,7
	<i>Centaurea cyanus</i>	-	-	-	-	-	156,8
P ₂ O ₅	<i>Antirrhinum majus</i>	836	5282	2951	973	1518	3926
	<i>Zea mays</i>	-1459	-3127	1364	-86	1502	118
	<i>Centaurea cyanus</i>	-	-	-	-	-	3525

Tabelle 15: Absolute Veränderung der Ionengehalte im Sproß von *A. majus*, *Z. mays* und *C. cyanus* bezogen auf den Ausgangsgehalt vor der Chelatbehandlung. Es sind Mittelwerte dargestellt. Senkungen der Elementkonzentrationen sind grau unterlegt.

Die Kaliumgehalte der Pflanzen erhöhten sich nach Chelatoren-Behandlung auf beinahe doppelt so hohe Spitzenwerte (14273 bis 57490 ppm). Im Vergleich wurden hier auch die stärksten Veränderungen der Ionengehalte gemessen. Die höchsten durchschnittlichen Kaliummengen enthielt *A. majus* nach DTPA-Gabe (57490 ppm) sowie *C. album* nach EDTA-Einsatz (45968 ppm). Allerdings war in diesem Fall der Kalium-Gehalt auch extrem hoch (42679 ppm). Sofern *C. album* in den Kulturansätzen vorhanden war, erreichte es den

höchsten mittleren Kaliumgehalt je Behandlungsgruppe, in den anderen Ansätzen zeigte *A. majus* die Spitzenwerte. Nur die Hälfte dieser Unterschiede waren jedoch signifikant. Die Sproßkaliumgehalte von *Z. mays* erreichten bei allen Versuchsansätzen den meist signifikant niedrigsten Durchschnittswert. Die mit CDTA und Citrat behandelten *A. majus*-Pflanzen und die mit DTPA behandelten *A. majus*- und *Z. mays*-Pflanzen erreichten nach der Chelatapplikation Werte, die signifikant über den Gehalten vor der Behandlung lagen.

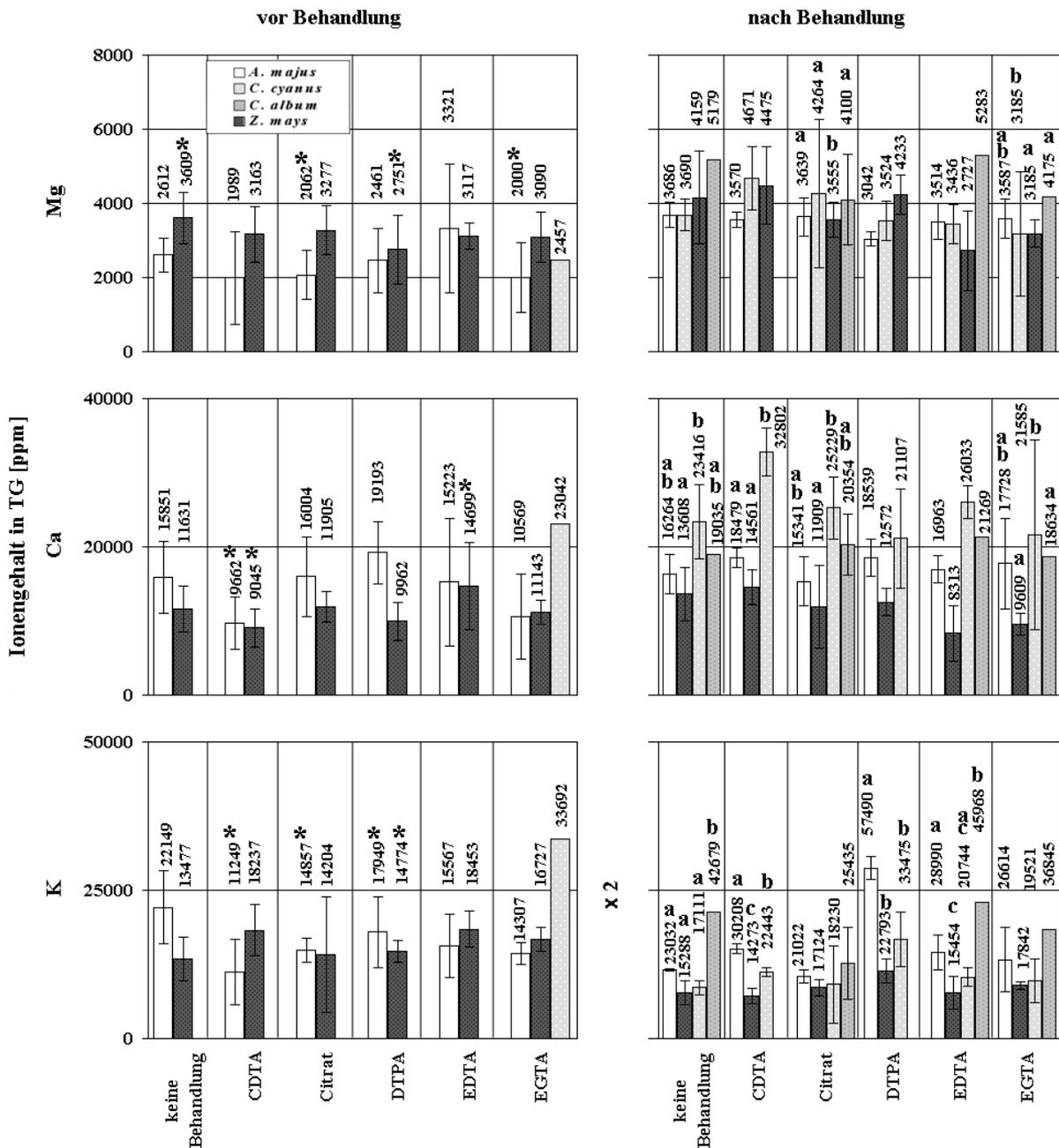


Abbildung 43: Kalium-, Calcium- und Magnesiumgehalte der Sprosse von *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album* und *Z. mays* vor und nach Behandlung mit verschiedenen Chelatoren (c = 10 mmol/ kg Erde). Es sind Mittelwert und Standardabweichung dargestellt. Gleiche oder fehlende Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Differenzen innerhalb der Behandlungsgruppe. Die mit * gekennzeichneten Werte hatten nach der Chelatgabe signifikant vom Ausgangswert verschiedene Ionengehalte.

Die Calciumgehalte stiegen nach Behandlung im Mittel auf Werte zwischen 8319 und 32802 ppm. Die Spitzenwerte in allen Behandlungsgruppen wurden von *C. cyanus*, die geringsten Calciummengen jeweils von *Z. mays* erreicht. Eine signifikante Steigerung im Vergleich zum Ausgangsgehalt zeigten *A. majus* und *Z. mays* unter CDTA-Einfluß sowie *Z. mays* nach EDTA-Gabe.

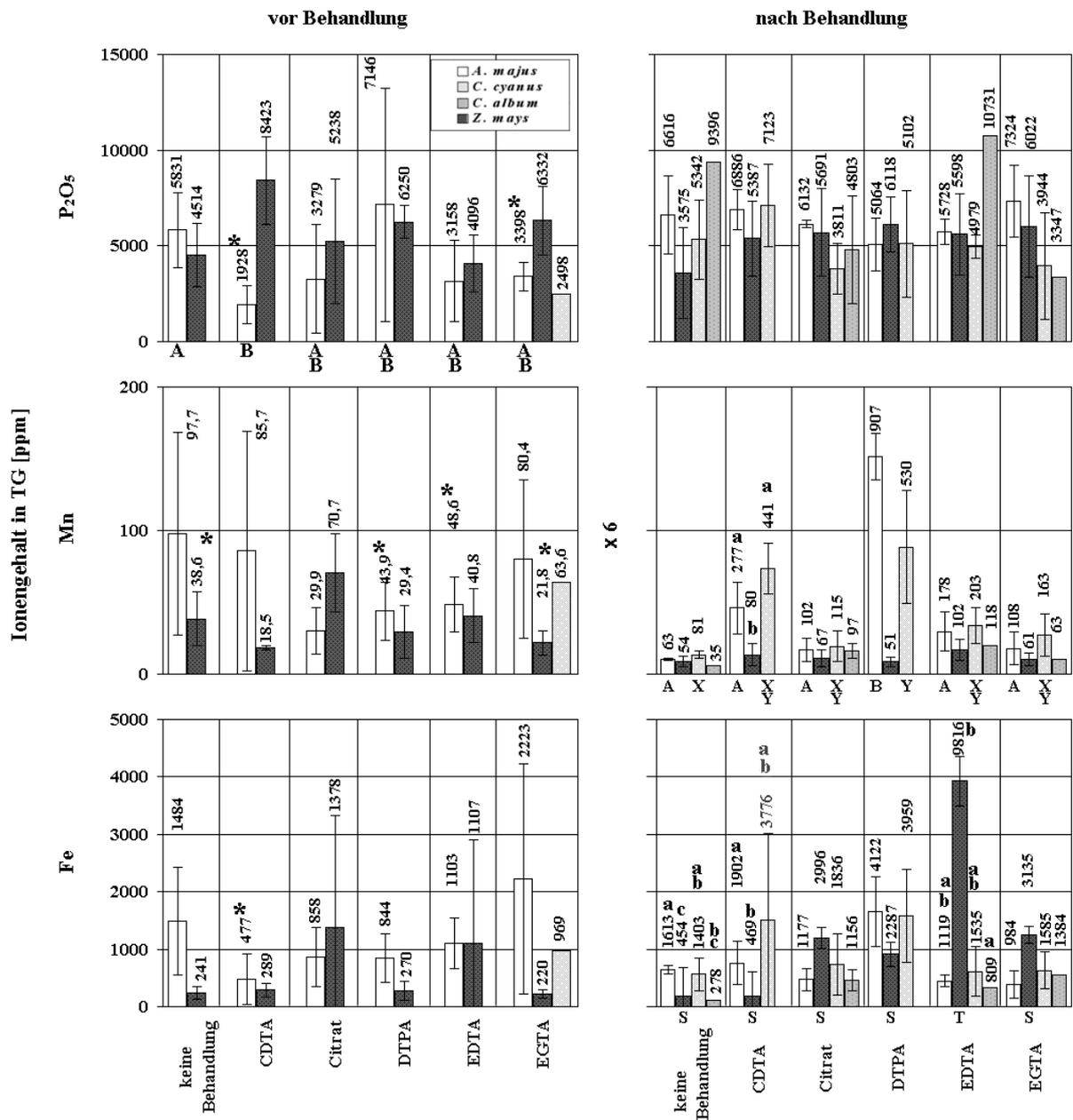


Abbildung 44: Eisen-, Mangan- und Phosphatgehalte der Sprosse von *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album* und *Z. mays* vor und nach Behandlung mit verschiedenen Chelatoren (c = 10 mmol/ kg Erde). Es sind Mittelwert und Standardabweichung dargestellt. Gleiche oder fehlende Kleinbuchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Differenzen innerhalb der Behandlungsgruppe. Gleiche oder fehlende Großbuchstaben weisen auf fehlende artinterne Unterschiede der Behandlungen hin. Die mit * gekennzeichneten Werte hatten nach der Chelatgabe signifikant vom Ausgangswert verschiedene Ionengehalte.

Die Magnesiumgehalte wurden auf Werte zwischen 2727 und 5283 ppm gesteigert. *C. album* zeigte häufig den höchsten mittleren Magnesiumgehalt pro Behandlungsgruppe. Die geringsten Werte wurden bei *Z. mays* und *A. majus* gemessen. *Z. mays* enthielt ohne Behandlung und nach DTPA-Einsatz durchschnittlich mehr Magnesium als vorher. Bei *A. majus* war dies nach EGTA-Gabe der Fall. Der Eisengehalt der beprobten Taxa vor Behandlung lag im Mittel zwischen 241 und 2223 ppm, wobei *A. majus* meist höhere Werte zeigte als *Z. mays*, was im Fall des später mit DTPA behandelten und des nachfolgend ohne Behandlung bleibenden Versuchsansatzes auch als signifikanter Unterschied festzustellen war. Die Mangangehalte im Sproß von *A. majus*, *C. cyanus* und *Z. mays* betragen vor Behandlung durchschnittlich zwischen 18,5 und 97,7 ppm, die Sproßphosphatgehalte 1928 bis 8423 ppm. Die später unbehandelten *Z. mays*-Pflanzen enthielten signifikant mehr Phosphat als die nachfolgend mit CDTA behandelten.

Die Eisengehalte wurden durch die Behandlung maximal auf etwa das Vierfache der Ausgangsspitzenwerte gesteigert und betragen im Mittel 278 bis 9816 ppm. Der Höchstwert wurde bei *Z. mays* unter EDTA-Einfluß gemessen (9816 ppm). Im Behandlungsvergleich waren bei *Z. mays* signifikante Unterschiede der Citrat-Behandlung zu allen anderen Chelatbehandlungen vorhanden. *C. album* und *A. majus* zeigten häufig die niedrigsten Eisengehalte pro Behandlungsgruppe.

Die Spitzenwerte der Sproßmangangehalte wurden durch die verschiedenen Behandlungen auf höchstens das Neunfache der mittleren Ausgangsmaxima angehoben. Sie erreichten durchschnittlich Werte zwischen 35,5 und 907,0 ppm. Auffällig war, daß die Mangangehalte von *A. majus* und *C. cyanus* vor allem nach DTPA-Behandlung (bis 907,0 ppm) und nach CDTA-Applikation (bis 440,6 ppm) deutlich oberhalb der mittleren Mangangehalte aller anderen Versuchsgruppen lagen (zwischen 35,5 und 202,7 ppm). *A. majus* zeigte artintern im Behandlungsvergleich nach DTPA-Applikation einen signifikant über den anderen Versuchsansätzen liegenden mittleren Manganwert, *C. cyanus* einen signifikant über dem Kontrollwert liegenden Meßwert. Bei den meisten Behandlungsvarianten zeigten *C. cyanus* und *Z. mays* den niedrigsten Meßwert.

Die durchschnittlichen Phosphatgehalte nach Chelatapplikation stiegen auf 3347 bis 10731 ppm. Die höchsten durchschnittlichen Phosphatkonzentrationen wurden von *C. album* bei EGTA-Einsatz (10731 ppm) und ohne Behandlung gemessen (9396 ppm). Signifikant oberhalb des Ausgangswertes vor Behandlung lagen die mittleren Phosphatgehalte im Sproß von *A. majus* nach CDTA- und EDTA-Applikation.

4.4.3.2 Korrelationen der Ionengehalte

Tabelle 16 zeigt die Korrelationen der Ionengehalte im Sproß der vier untersuchten Arten. Die Gesamthäufigkeit einer Korrelation, unabhängig von Pflanzenart und Behandlung, war bei den Paarungen von Zink mit Blei und Cadmium am größten. Weniger häufig waren Blei- und Cadmiumgehalte miteinander korreliert (drei mal). Häufiger als andere Ionen war Calcium mit den Schwermetallen gepaart. Außerdem konnte drei mal ein rechnerischer Zusammenhang von Zink und Magnesium festgestellt werden.

Häufig wiederkehrende Korrelationen waren auch behandlungs- und pflanzenspezifisch vorhanden. Bei *A. majus* traten unabhängig vom Versuchsansatz oft rechnerische Zusammenhänge von Zink mit Cadmium oder Blei auf. Auch für *Z. mays* war Blei - Zink eine häufig auftretende Kombination.

Bei Betrachtung der verschiedenen Kulturansätze fiel auf, daß nach Applikation von Citrat, DTPA und EDTA die Summe der Korrelationen höher lag als ohne Behandlung und nach CDTA-Gabe. Nach DTPA-Anwendung paarte sich artübergreifend Zink mit Blei und Cadmium.

Pflanze	Korrelationen mit	vor Behandlung	keine Behandlung	CDTA	Citrat	DTPA	EDTA	EGTA
<i>Antirrhinum majus</i>	Pb				Fe	Cd Zn Ca	Zn K Mg	
	Cd			Zn		Zn	Zn	
	Zn		Mg				Mg	Ca
<i>Centaurea cyanus</i>	Pb	-		Cd		Zn		
	Cd	-	Ca			Zn		K
	Zn	-						
<i>Chenopodium album</i>	Pb	-	-	-		-	-	-
	Cd	-	-	-		-	-	-
	Zn	-	-	-		-	-	-
<i>Zea mays</i>	Pb	Ca P ₂ O ₅			Cd Zn Ca	Zn Mn		Zn
	Cd	Ca Fe	P ₂ O ₅		Zn Ca		Zn K Mg	
	Zn	Fe			Ca		K Mg	

Tabelle 16: Korrelationen der Ionengehalte in den Wurzeln und Sprossen von *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album* und *Z. mays* in Mischkultur in schwermetallbelasteter Erde zum Erntezeitpunkt. Die durchgestrichenen Felder weisen auf das Fehlen ausreichender Stichprobenumfänge hin. Negative Korrelationen sind grau unterlegt. p = 0,05.

Der Cadmiumgehalt war nach EDTA-Gabe bei *A. majus* und *Z. mays* mit Zink korreliert. Außerdem traten bei beiden Taxa insgesamt in sieben Fällen rechnerische Zusammenhänge zwischen den Gehalten der Schwermetalle und den Kalium- und Magnesiumgehalten auf. Im

Sproß von *Z. mays* waren vor Behandlung Korrelationen zwischen den Schwermetallen und Calcium sowie Eisen typisch. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, daß nur zwei der vor der Chelatbehandlung auftretenden mathematischen Zusammenhänge nach Behandlung je einmalig erneut vorkommen (Calcium mit Blei/ Cadmium nach Citratgabe bei *Z. mays*) und alle anderen auftretenden Paarungen von denen vor Behandlung verschieden waren. Negative Beziehungen waren sehr selten.

4.4.4 Schwermetalle im Kultursubstrat

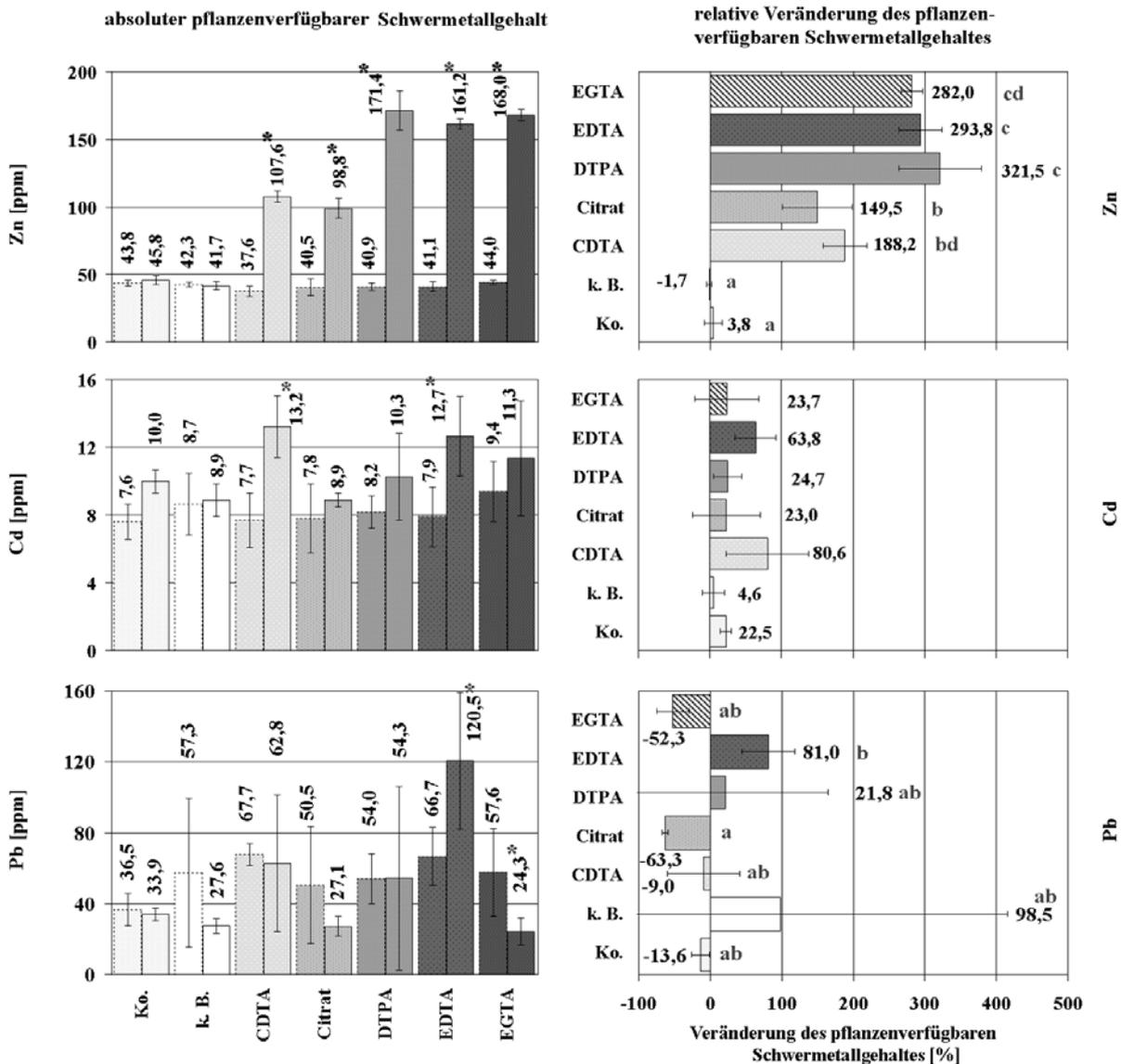


Abbildung 45: Absolute pflanzenverfügbare Schwermetallgehalte vor Aussaat (unterbrochene Begrenzungslinie) und nach Ernte (durchgezogene Begrenzungslinie) einer Mischkultur aus *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album* und *Z. mays* sowie ihre relative Veränderung nach Ernte. Ko. = unbepflanzte Kontrollgefäße, k.B. = keine Behandlung. Es sind Mittelwert und Standardabweichung dargestellt. Gleiche Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Unterschiede. * bezeichnet einen signifikanten Unterschied zum Ausgangswert.

Die absolute pflanzenverfügbare Schwermetallfraktion in den Versuchsansätzen vor Aussaat der Pflanzen und nach Ernte der oberirdischen Pflanzenorgane sowie die mittlere prozentuale Veränderung des Gehaltes der einzelnen Töpfe sind in Abbildung 45 dargestellt.

Der pH- Wert der Substratportionen lag zwischen 5,7 und 5,9 (Anhang) und konnte somit als mäßig sauer eingestuft werden (SCHACHTSCHABEL et al. 1998).

Vor der Aussaat der Pflanzen wurden im Mittel zwischen 36,5 und 67,7 ppm Blei im Substrat gemessen. Nach Ernte der Pflanzen konnte durchschnittlich 24,3 bis 120,5 ppm pflanzenverfügbares Blei festgestellt werden. Die absoluten mittleren Bleigehalte waren nach Ernte nur in einem Fall signifikant höher als vor der Aussaat (EDTA). In den meisten Kulturgefäßen kam es zu einer Senkung der absoluten pflanzenverfügbaren Bleigehalte, die jedoch lediglich nach EGTA-Applikation signifikant war. Relativ, bezogen auf den Ausgangsgehalt kam es ohne Behandlung nach Ernte der Pflanzen im Mittel beinahe zu einer Verdoppelung des weiterhin verfügbaren Bleigehaltes (+98,5 %). Die Abnahme der Absolutgehalte im Gegensatz zu der mittleren relativen Zunahme resultiert daraus, daß der absolute pflanzenverfügbare Gehalt den Mittelwert aller Versuchsgefäße einer Gruppe darstellt, während die relative Veränderung die Veränderung der Einzeltöpfe mittelt.

Auch nach EDTA- und DTPA-Applikation waren durchschnittliche Steigerungen der pflanzenverfügbaren Bleigehalte von 81,0 und 21,8 % nachweisbar. Relativ zum mittleren Anfangswert wurde der verbleibende mittlere pflanzenverfügbare Bleigehalt nach Citratgabe (-63,3 %) sowie nach EGTA- (-52,3 %), CDTA- (-9,0 %) und beim Kontrollansatz kräftig gesenkt. Signifikant verschieden waren die Gehaltsveränderungen nach Citrat- und EDTA-Anwendung.

Alle absoluten pflanzenverfügbaren Cadmiumgehalte lagen nach der Ernte der oberirdischen Biomasse im Mittel höher als vor Aussaat der Pflanzen. Signifikant war die Steigerung nach CDTA- und EDTA-Gabe. Das entsprach einer durchschnittlichen Erhöhung des pflanzenverfügbaren Cadmiumgehaltes relativ zum Ausgangsgehalt um 4,6 % bis 80,6 %.

Vor Aussaat der Pflanzen zeigten alle Versuchsgefäße relativ homogene pflanzenverfügbare Zinkgehalte (im Mittel 37,6 bis 44,0 ppm). Alle Chelatoren führten zu einer signifikanten Steigerung des absoluten verfügbaren Zinkgehaltes auf 98,8 bis 171,4 ppm. Das entsprach dem 2,5- bis 4-fachen des Ausgangsgehaltes. Zu einer geringfügigen Senkung des mittleren pflanzenverfügbaren Gehaltes, entsprechend 1,7 %, führte die Kontrollbehandlung. Der nach Citratapplikation erreichte pflanzenverfügbare Zinkgehalt entsprach knapp 150 % des Ausgangsgehaltes und war wie nach CDTA-Applikation (188,2 %) im Mittel signifikant größer als bei den vegetationsfreien und unbehandelten Versuchskulturen sowie signifikant geringer als nach DTPA-, EDTA- und EGTA-Gabe (282,0 bis 321,5 %). Die drei

letzten genannten Chelatoren führten außerdem zu einer signifikant stärkeren Veränderung des mittleren pflanzenverfügbaren Zinkgehaltes als bei den vegetations- und behandlungslosen Kulturen.

4.4.5 Schwermetallaufnahme

Abbildung 46 zeigt die Schwermetallgehalte in den Sprossen der vier Versuchspflanzen nach Ernte. Durchschnittlich wurden zwischen 6,9 und 1454,3 µg Zink, zwischen 0,8 und 445,0 µg Blei und 0,4 bis 119,2 µg Cadmium pro Sproß aufgenommen. Die höchste mittlere Sproßbleiaufnahme wurde von *A. majus* geleistet, das nur bei DTPA-Anwendung innerhalb der Versuchsgruppe den signifikant höchsten Wert aufwies. Die zweitstärkste Bleiaufnahme wurde von *C. cyanus* nach CDTA-Applikation erreicht (durchschnittlich 435,2 µg pro Sproß). Alle anderen Werte lagen deutlich darunter. Bei drei von sechs Versuchsansätzen (keine Behandlung, Citrat, EGTA) zeigte *Z. mays* die meist signifikant stärkste Bleiaufnahme je Behandlung.

A. majus erreichte ohne Behandlung signifikant geringere mittlere Bleiaufnahmewerte als nach CDTA- und DTPA-Gabe, *C. cyanus* nach Citratgabe signifikant größere als nach EDTA-Einsatz. Die Bleiaufnahme von *Z. mays* war nach Citratgabe größer als unter allen anderen Behandlungen, nach CDTA-Gabe außerdem signifikant geringer als ohne Behandlung, aber statistisch erfaßbar größer als nach DTPA-Einsatz.

Die Cadmium- und Zinkaufnahmen verhielten sich art- und behandlungsvergleichend sehr ähnlich. Bei *A. majus* waren diese nach DTPA-Gabe signifikant größer als ohne Behandlung. Bei beiden Schwermetallen erreichte *Z. mays* ohne Behandlung und nach Citrateinsatz die höchsten Aufnahmen pro Sproß. Beide waren signifikant größer als bei den vier anders behandelten *Z. mays*-Proben. Alle anderen Werte waren jeweils im Mittel deutlich geringer.

Die Cadmium- und Zinkaufnahme von *Z. mays* war bei fünf der sechs Versuchsansätze durchschnittlich am höchsten relativ zu den anderen Taxa. Überwiegend waren Differenzen zu mindestens einem anderen Wert signifikant.

In Abbildung 47 sind die durchschnittlichen absoluten Summen der Schwermetallaufnahme pro Pflanzenart additiv für jede Versuchsvariante und die mittlere Gesamtaufnahme je Topf als relativer Anteil der pflanzenverfügbaren Gesamtmenge zu Versuchsbeginn dargestellt. Die Gesamtaufnahmewerte bewegten sich zwischen 0,53 und 11,29 mg Blei pro Kulturgefäß. Die Pflanzen entzogen dem Substrat außerdem zwischen 0,34 und 0,84 mg Cadmium und 4,45 bis 11,06 mg Zink pro Versuchsgefäß.

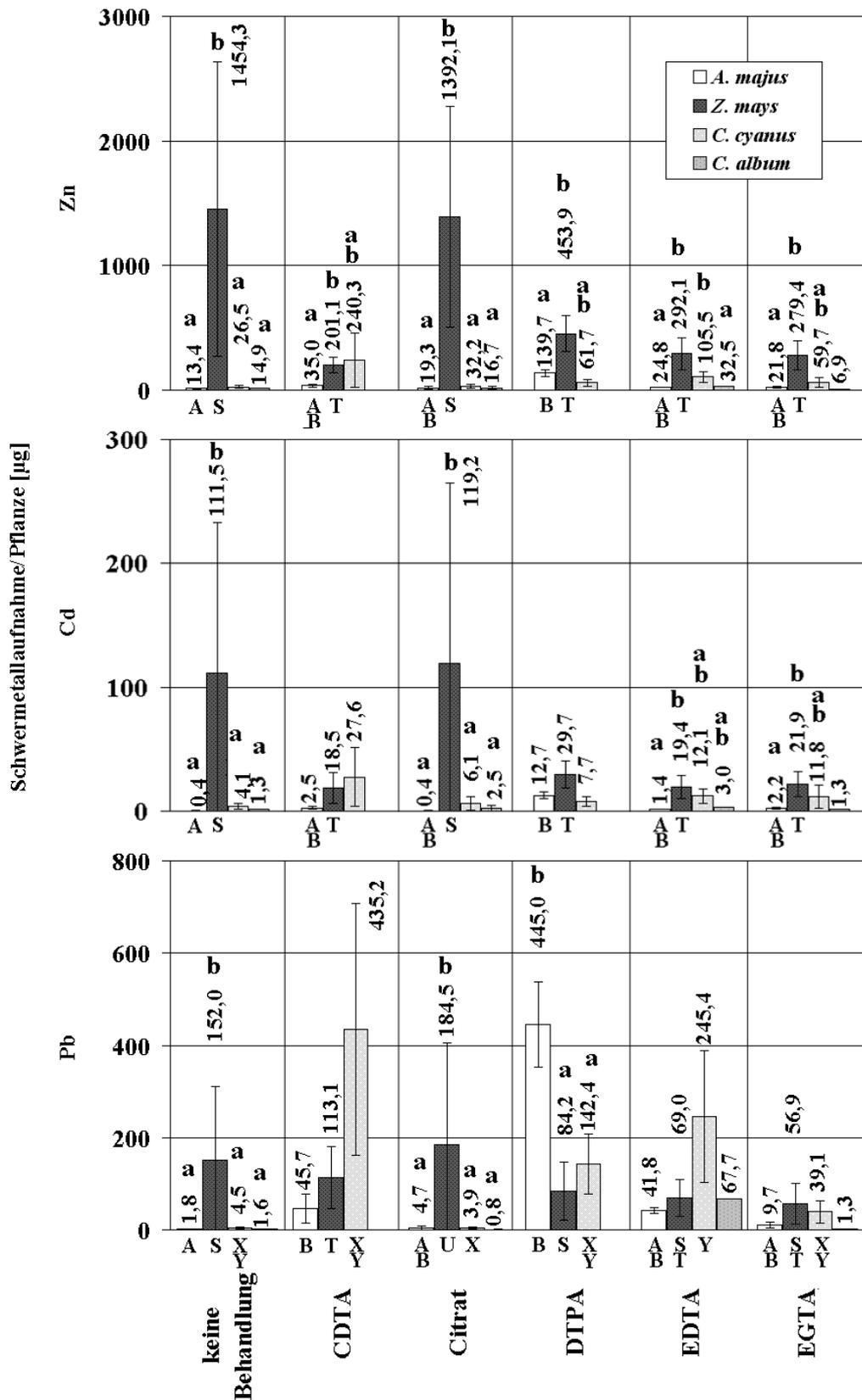


Abbildung 46: Schwermetallaufnahme pro Sproß nach Ernte von *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album* und *Z. mays* in Mischkultur. Es sind Mittelwert und Standardabweichung gezeigt. Gleiche oder fehlende Kleinbuchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Differenzen innerhalb der Behandlungsgruppe. Gleiche oder fehlende Großbuchstaben weisen auf fehlende artinterne Unterschiede der Behandlungen hin.

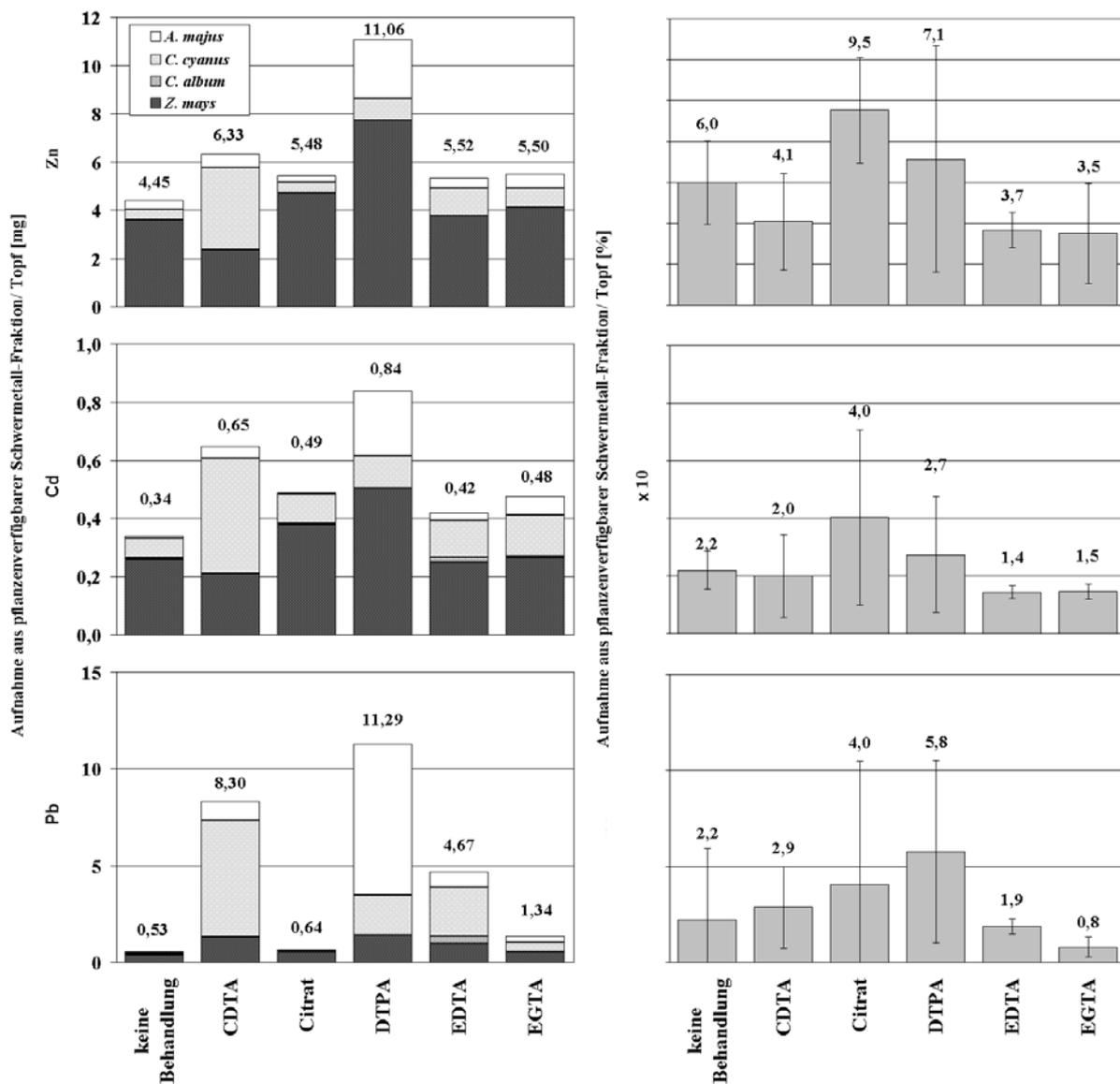


Abbildung 47: Oberirdische Schwermetallaufnahme von *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album* und *Z. mays* pro Mischkulturgefäß differenziert nach den Pflanzen und relativ bezogen auf den pflanzenverfügbaren Ausgangsgehalt. Es sind Mittelwert und Standardabweichung dargestellt. Die Zahlen geben den Wert der Gesamtaufnahme der Sprosse an.

Bei allen drei Schwermetallen war die aufgenommene Gesamtmenge nach DTPA-Gabe am größten, gefolgt von den CDTA-behandelten Versuchsansätzen. Am geringsten war jeweils die aus den unbehandelten Kulturgefäßen aufgenommene Schwermetallmenge. Der Anteil der Chenopodien an der aufgenommenen Gesamtmenge war unwesentlich. Die geringeren Bleiaufnahmemengen (keine Behandlung, Citrat, EGTA) wurden hauptsächlich von *Z. mays* getragen. Bei den anderen Ansätzen wurden die größten Mengen von *C. cyanus* und *A. majus* aufgenommen. Der größte Teil der pro Topf aufgenommenen Cadmium- und Zinkmenge wurde nach CDTA-Gabe von *C. cyanus* akkumuliert. In den anderen fünf Versuchskulturen wurde der größte Teil der Cadmium- und Zinkaufnahme von den *Z. mays*-Pflanzen geleistet.

Höchstens 9,5 und mindestens 3,5 % der ursprünglichen pflanzenverfügbaren Zinkmenge wurde insgesamt durchschnittlich aus den Kulturgefäßen in die oberirdischen Pflanzenteile aufgenommen. Die relativen, dem Substrat entzogenen Blei- und Cadmiummengen betragen 0,8 bis 5,8 und 1,4 bis 4,0 %. Im Mittel wurde durch die Pflanzen aus den Kontrollansätzen nie der niedrigste relative Schwermetallanteil entzogen. Die höchsten relativen Pflanzenaufnahmeanteile resultierten jeweils nach Citrat- oder DTPA-Gabe, die niedrigsten nach EDTA- oder EGTA-Applikation.

4.4.6 Anteil der Pflanzen an der Schwermetallabnahme des Kultursubstrats

Behandlung	relativer Anteil der Pflanzen am Schwermetallverlust [%]					
	Pb	SD	Cd	SD	Zn	SD
k. B.	0,8	0,8	44,9		176,9	
CDTA	9,0					
Citrat	1,3	0,7	824,3			
DTPA	8,1	7,4				
EDTA						
EGTA	2,2	2,5	9,0			

Tabelle 17: Prozentualer Anteil der oberirdischen Pflanzenteile am Verlust der pflanzenverfügbaren Schwermetalle des Kultursubstrats. Sofern vorhanden sind Mittelwert und Standardabweichung (SD) dargestellt. k. B. = keine Behandlung.

Sofern eine Abnahme der pflanzenverfügbaren Schwermetalle in den Versuchsgefäßen erfolgte, wurde der relative pflanzliche Anteil an dieser ermittelt (Tabelle 17).

Der relative Anteil der oberirdischen Phytobiomasse am Bleiverlust des Substrates war nach CDTA- und DTPA-Gabe am höchstens (9,0 und 8,1 %). Bei EGTA- und Citrat-Applikation sowie ohne Behandlung war dieser Anteil deutlich geringer (2,2, 1,3 und 0,8 %). Ohne Behandlung betrug der pflanzliche Anteil an der Cadmiumverarmung des Substrats 44,9 %. Ein den Cadmiumverlust des Substrats deutlich übersteigender Anteil, wurde von den Pflanzen nach Citratbehandlung aufgenommen (824,3 %). Gleichzeitig konnten oberirdischen Pflanzenteile ohne Chelatbehandlung im Mittel deutlich mehr als die pflanzenverfügbare Zinkmenge aufnehmen (176,9 %). Diese wenigen besonders hohen Einzelwerte sind wahrscheinlich das Resultat der Analyse von Bodenproben, die für die Substratverhältnisse nicht typisch waren und können daher nicht als repräsentativ angesehen werden.

4.4.7 Diskussion

Ein wesentliches Problem für Phytoremediationsstrategien ist die geringe Pflanzen-Verfügbarkeit von Schwermetallen im Boden. Besonders die Löslichkeit von Blei ist minimal, da es meist durch organisches Material komplexiert oder sorbiert an Oxiden und Ton vorliegt. Häufig kommt es auch zu einer Ausfällung als Carbonat, Hydroxid oder Phosphat (MC BRIDE 1994). Eine weitere Schwierigkeit erwächst aus der starken Retention von Schwermetallen an der Wurzeloberfläche. Bereits hier kommt es in der Regel zur Bildung unlöslicher Bleikomplexe (BRENNAN & SHELLEY 1999). Können die Schwermetallkationen in die Wurzel gelangen, so werden sie in den Poren der Zellwand von den negativ geladenen Polygalakturonsäuren angezogen oder als Bleicarbonat ausgefällt (AMBERGER 1996, BEGONIA et al. 2002, GREGER 1999). Quecksilber, Chrom und Blei gelangen daher zu 90 % nur in die Zellwände der Wurzelrinde, Cadmium ist etwas mobiler (CHEN et al. 2000 a, ERNST 1974 b). Selbst wenn ein Transport der Schwermetalle ins Xylem erfolgt, kommt es häufig zu einer Adsorption an den Kationenaustauschplätzen der Wände der tubulären Xylemstrukturen (BRENNAN & SHELLEY 1999). Eine bessere biologische Verfügbarkeit der Schwermetalle in der Bodenlösung sowie eine erleichterte Aufnahme in die Wurzel und ein gesteigerter Transport in den Sproß würde die Effektivität von Phytoremediationsstrategien deutlich erhöhen (BLAYLOCK et al. 1997).

Die Mobilitätsproblematik kann durch die Zugabe synthetischer Chelatoren gelöst werden. Sie komplexieren die Schwermetalle und entbinden sie so von den Bodenkomponenten. Dadurch erhöht sich die Konzentration der Bodenlösung dramatisch, und die Aufnahme der nicht kationischen Schwermetallkomplexe in die Wurzel wird erleichtert. Der Transport im Xylem findet wahrscheinlich ebenfalls als Chelatkomplex statt und ist deutlich effizienter als bei nicht chelatierten Schwermetallen (CUNNINGHAM & OW 1996, BLAYLOCK et al. 1997, HUANG et al. 1997, HUANG & CUNNINGHAM 1996, SALT et al. 1998).

Die chelatinduzierte Erhöhung von Schwermetallgehalten in der Pflanze wurde bereits in einigen Studien beschrieben (BLAYLOCK et al. 1997, CUNNINGHAM & OW 1996, HUANG et al. 1997). Jedoch wurden die meisten Experimente in Hydrokulturen durchgeführt, und vergleichende Untersuchungen verschiedener Chelatoren unter freilandnahen Bedingungen sind bislang kaum vorhanden.

Im vorliegenden Versuch wurden die Taxa, deren effiziente Schwermetallaufnahme sich bereits in Experimenten des Vorjahres herausgestellt hatte, in Mischkultur ausgesät und drei Wochen vor der Ernte mit verschiedenen Chelatoren behandelt, deren Einsatz zu Phytoremediationszwecken bereits in anderen Untersuchungen zur Diskussion stand (ATHALYE et al. 1995, BEGONIA et al. 1995, BLAYLOCK et al. 1997, SALT et al. 1998).

P. rhoeas, der in den Experimenten des Vorjahres unter Schwermetallstreß konkurrenzstark war und durch große **Biomasseproduktion** und eine effiziente Schwermetallaufnahme auffiel, wuchs kümmerlich und war zum Zeitpunkt der Chelatapplikation bereits vollständig abgestorben. Die Gründe hierfür sind unklar, da Saatgut und Substrat identisch mit dem Vorjahresmaterial waren. *C. album* war in seiner Konkurrenzkraft unter den Versuchsbedingungen den übrigen drei Arten deutlich unterlegen. *Z. mays* erreichte unter den Versuchsbedingungen eine Sproßbiomasse, die etwa 15 bis 100 mal so groß war wie von *A. majus*, *C. cyanus* und *C. album*, was durch die potentiell größere Biomasse der Pflanze zu erklären ist. Die EDTA-behandelte Mischkultur erreichte zum Erntezeitpunkt als einziger Versuchsansatz eine signifikant größere oberirdische Biomasse als die Kontrolle (Abbildung 40). Auch BEGONIA et al. (2002) konnten in einem Topfversuch zum EDTA-Einfluß auf die Bleiaufnahme von Weizen eine biomassefördernde Wirkung des Chelatbildners im Vergleich zu den Kontrollpflanzen feststellen. Da Chelatoren aufgrund ihrer chemischen Natur mit allen Kationen Komplexe bilden, kann hier eine unspezifische Förderung des pflanzlichen Stoffwechsels durch die chelatgeförderte Aufnahme vieler Kationen angenommen werden.

Im Wachstum befindliche Pflanzen bestehen in der Regel zu mindestens 80 % aus Wasser (AMBERGER 1996). Selbst in den nicht chelatbehandelten Kontrollgefäßen erreichte nur *A. majus* einen solchen Wert (Abbildung 41). Der **Wasseranteil** des Frischgewichts von *Z. mays* und *C. album* betrug unter Kontrollbedingungen 50 bis 60 %, der von *C. cyanus*-Pflanzen hingegen nur 10 %. Der Schwermetallstreß führte also bei *C. album* und *Z. mays* zu mäßigem, bei *C. cyanus* zu starkem Wasserstreß. ENGENHART (1984) stellte bei *Phaseolus vulgaris* L. eine durch Bleiionen verursachte Störung der Wasserdurchflußkapazität fest. BARCELÓ et al. (1988) beobachteten, daß eine cadmiuminduzierte Hemmung der Kambiumdifferenzierung bei *Phaseolus vulgaris* zu einer signifikanten Reduktion der Anzahl und Größe der Tracheenelemente führte. Solche Prozesse können hier ebenso als Ursache für den verminderten Wassergehalt der Pflanzen angenommen werden. Möglicherweise ist aber außerdem eine durch die Schwermetalle ausgelöste gestörte Transpiration, wie von BERGMANN & NEUBERT (1976) beschrieben, mitverantwortlich.

Die Wassergehalte der meisten Pflanzen reagierten auf die Gabe der verschiedenen Chelatbildner unauffällig. Nur DTPA führte bei *A. majus* zu einer signifikanten Reduktion des Wassergehaltes. Bei Betrachtung der zum Erntezeitpunkt gemessenen Ionengehalte wird klar, daß der gestörte Wasserhaushalt eine Folge DTPA-vermittelt überhöhter Ionengehalte war. Neben dem höchsten Bleigehalt zeigte *A. majus* nach DTPA-Gabe auch auffällig hohe Kalium- und Mangangehalte im Sproß (57490 und 907 ppm). Nach KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1984) sind z.B. Mangankonzentrationen oberhalb von 300 bis 500 ppm als

toxisch einzustufen. Außer einer bleiinduzierten Wasserdurchflußstörung kommen somit noch weitere Schadmechanismen in Frage. Die für oberirdische Pflanzenteile typischen Kalium- und Mangangehalte, deren Obergrenze etwa bei 50000 und 200 ppm liegt (AMBERGER 1996), wurden überschritten. Da Kalium eine zentrale Rolle bei der Regulation des stomatären Öffnungszustandes spielt (STRASBURGER et al. 1991) und Mangan eine wichtige Funktion als Cofaktor verschiedener enzymatischer Prozesse im Citratzyklus (AMBERGER 1996, STRASBURGER et al. 1991) hat, sind durch den Überschuß der betreffenden Ionen Störungen wichtiger Stoffwechselprozesse nicht auszuschließen.

Pflanze	Schwermetall	Schwermetallgehalt [ppm]	
		1998	1999
<i>A. majus</i>	Pb	290	10,6 - 66,5
<i>C. cyanus</i>		249	8,8
<i>Z. mays</i>		92	24,0 - 39,1
<i>A. majus</i>	Cd	24,3	0,8 - 22,6
<i>C. cyanus</i>		50,1	42,8
<i>Z. mays</i>		60,7	4,9 - 18,8
<i>A. majus</i>	Zn	134	94 - 228
<i>C. cyanus</i>		393	376
<i>Z. mays</i>		350	145 - 260

Tabelle 18: Schwermetallgehalte im Sproß der Mischkulturpflanzen von *A. majus*, *C. cyanus* und *Z. mays* in den Topfversuchen im Jahr 1998 und vor Chelatbehandlung 1999. Überschneidungen der Wertebereiche sind grau unterlegt.

Versuch	Ansatz	Pb	Cd	Zn
1998	Ko.	156	19,6	52,9
	<i>A. majus</i>	178	15,4	49,3
	<i>C. cyanus</i>	468	29,3	52,8
	<i>C. album</i>	242	17,0	51,1
	<i>P. rhoeas</i>	258	23,3	50,5
	<i>V. arvensis</i>	106	9,7	45,2
	M.	675	33,2	40,6
1999	Ko.	37	7,6	43,8
	k. B.	57	8,7	42,3
	CDTA	68	7,7	37,6
	Citrat	51	7,8	40,5
	DTPA	54	8,2	40,9
	EDTA	67	7,9	41,1
	EGTA	58	9,4	44,0

Tabelle 19: Pflanzenverfügbare Schwermetallgehalte im Boden zu Beginn der Topfexperimente 1998 und 1999.

Verglichen mit den in Mischkultur gewachsenen Pflanzen des Vorjahres waren die vor der Behandlung mit den Chelaten im Sproß gemessenen **Schwermetallgehalte** z.T. wesentlich geringer (Abbildung 42). Maximal wurde gut 40 % der Zinkkonzentration erreicht. Weniger groß waren die Unterschiede im Blei- und Cadmiumgehalt (Tabelle 18). Die Differenzen zu den Vorjahreswerten lassen sich durch die spezielle Situation der Festlegung bzw. Mobilität der Schwermetalle des verwendeten Versuchssubstrats erklären. Zu Beginn der Vorjahresexperimente waren die pflanzenverfügbaren Schwermetallfraktionen zum größten Teil wasserlöslich, was sich in einem starken Verlust der pflanzenverfügbaren Schwermetalle durch Auswaschung auch aus den Kontrollgefäßen und in einem sehr geringen Anteil der Pflanzen am Schwermetallverlust äußerte.

Dementsprechend waren die verbliebenen pflanzenzugänglichen Schwermetalle hauptsächlich der austauschbaren Fraktion zuzurechnen (SALT et al. 1995, VIETS 1962). Vor allem die biologische Verfügbarkeit von Blei war weniger gut (Tabelle 19) als im Vorjahr. Die erreichten Sproßkonzentrationen lagen so im Bereich anderer Pflanzen unbelasteter Standorte (Tabelle 9a bis 9c).

Die Anwendung der Chelatoren führte z.T. zu einer dramatischen Steigerung der Blei-, Cadmium- und Zinkgehalte im Sproß, wobei die Förderung der Schwermetallgehalte art- und behandlungsspezifische Unterschiede zeigte (Abbildung 42). Nach der Chelatapplikation zeigten sich statistisch gesicherte Unterschiede der Schwermetallgehalte (Pb, Cd, Zn, Mn) behandelter Pflanzen und der Kontrollpflanzen bei *A. majus* nach DTPA-Gabe. Auch die CDTA-Verabreichung führte bei *A. majus* und *C. cyanus* zu signifikant höheren Bleikonzentrationen, bei *A. majus* außerdem noch in signifikant höheren Mangangehalten als bei den Kontrollpflanzen. Des weiteren hatten EDTA-behandelte *C. album*-Pflanzen im Vergleich zur Kontrolle erhöhte Zinkkonzentrationen und EDTA-behandelte *Z. mays*-Pflanzen erhöhte Eisengehalte. Die Aufnahme und Weiterleitung von Chelat-Komplexen im Sproß kann in allen genannten Fällen angenommen werden. Bei den meisten Chelatbehandlungen, vor allem bei Citrat- und EGTA-Gabe findet die Translokation aber nicht in nennenswertem Umfang statt. LAURIE et al. (1995) stellten bei einem Versuch zum Einfluß von EDTA auf die Schwermetallaufnahme von Gerste fest, daß dieses die Aufnahme von Zink reduzierte. Sie schlossen daraus, daß freie Ionen deutlich besser von der Pflanze aufgenommen werden. Es ist aber bekannt, daß z.B. Citrat in der Pflanze als natürlicher Chelatbildner den Transport von Schwermetallen vermittelt (KINZEL 1982). Neben essentiellen Schwermetallen wie Eisen und Zink, werden auch nicht-essentielle Schwermetalle wie Cadmium als nichtionischer Komplex mit Citrat viel effektiver mit dem Transpirationsstrom befördert als die reine Ionenform (SALT et al. 1998). Die vorliegenden

Ergebnisse sprechen dafür, daß z.B. die Aufnahme oder Weiterleitung von Citrat- und EGTA-Chelaten nicht unbedingt von den Pflanzen unterstützt wird. Eine Abspaltung des Kations vom Chelatkomplex, wie sie von TIFFIN et al. (1960) und CHANEY et al. (1972) für Eisencitrat vermittelt durch die Eisen-Chelat-Reduktase beschrieben wurde, findet bei anderen Schwermetallkomplexen nicht unbedingt statt. Zink gehört zu den essentiellen Schwermetallen im pflanzlichen Stoffwechsel und seine Aufnahme als Zinkchelate ist möglich (AMBERGER 1996, STRASBURGER et al. 1991). Da bei keiner der citratbehandelten Pflanzen im Vergleich zur Kontrolle signifikant gesteigerte Zinkgehalte gemessen wurden, ist eine Aufnahme als Zinkcitrat im vorliegenden Fall nicht wahrscheinlich. Als Erklärung für die geringe Aufnahme als Citratchelate kann eine metabolische Kontrolle der Zinkaufnahme zur Verhinderung einer überschüssigen Konzentration vermutet werden wie sie z.B. BOWEN (1969) für Zuckerrohrpflanzen bei der Aufnahme von Zink, Mangan und Kupfer beschrieb.

Nur bei DTPA-Gabe erreichte *A. majus* im Artvergleich die höchsten Schwermetallgehalte. In den übrigen Behandlungsgruppen war dagegen die Schwermetallallokation im Sproß von *C. cyanus* am stärksten. *Z. mays* hatte bei CDTA-, DTPA-, EDTA- und EGTA-Verabreichung im Artvergleich die jeweils niedrigsten Gehalte. Unabhängig von Art und Chelatgabe wurden von den meisten Pflanzen Sproßgehalte von 1000 ppm Blei, 70 ppm Cadmium oder 500 ppm Zink selten überschritten, während *C. cyanus* in der Reihenfolge abnehmender Wirkung durch CDTA, DTPA und EDTA einen deutlich oberhalb aller anderen Taxa liegenden Schwermetallgehalt im Sproß aufwies. Bei *A. majus* führte DTPA zu auffallend hohen Schwermetallkonzentrationen.

In einigen Topfexperimenten wurden bisher besonders hohe Schwermetallgehalte nach Chelatbehandlung gemessen. HUANG et al. (1997) konnten bei *Z. mays* in Topfexperimenten mit Erde, die zu Versuchszwecken mit insgesamt 600 ppm Blei oder 100 ppm Cadmium belastet worden war, nach EDTA-Gabe einen Bleigehalt von 11000 ppm messen. BLAYLOCK et al. (1997) ermittelten ebenfalls in Kulturgefäßversuchen nach EDTA-Gabe bis zu 15000 ppm Blei, nach CDTA-Behandlung bis zu 1000 und nach EGTA-Applikation sogar 2800 ppm Cadmium im Sproß von *Brassica juncea* L.. DTPA erhöhte in dieser Untersuchung jedoch die Cadmiumaufnahme nicht. Die von *A. majus* und *C. cyanus* erreichten Bleikonzentrationen (CDTA und DTPA) sowie die bei *C. cyanus* gemessene Cadmiumkonzentration (CDTA) sind hier durchaus den Resultaten anderer Topfversuche ähnlich, da bis zu 70 % von den in der Literatur genannten Höchstwerten der Schwermetallkonzentrationen erreicht wurden.

Die Beispiele zeigen, daß generelle Aussagen über das Phytoremediationspotential einer Pflanze oder gar über das mittels eines Chelators zu erreichende Dekontaminationsergebnis

nicht möglich sind. Die in der Literatur für *Z. mays* genannten EDTA-induzierten Bleikonzentrationen von bis zu 15000 ppm (BLAYLOCK et al. 1997) wurden im Rahmen des eigenen durchgeführten Versuchs (höchstens 106 ppm) nicht annähernd erreicht. EGTA hatte auch nicht den von BLAYLOCK et al. (1997) beobachteten auffallend positiven Effekt für die Cadmiumaufnahme, während DTPA diese z.B. bei *A. majus* durchaus stark förderte. ATHALYE et al. (1995) untersuchten die Bleiaufnahme von *Phaseolus vulgaris* und stellten fest, daß z.B. Blei-DTPA und Blei-EDTA nicht stark von der Pflanze aufgenommen wurden. Im vorliegenden Versuch konnte im Gegensatz dazu Blei-DTPA z.B. von *A. majus* und *C. cyanus* sehr gut und auch noch verhältnismäßig effizient von *C. cyanus* aufgenommen. ATHALYE et al. (1995) stellten aber auch fest, daß die Aufnahme der Chelatkomplexe vom Bodentyp beeinflusst wurde. BLAYLOCK et al. (1997) benutzten für ihre Versuche Erde, die künstlich mit Blei und Cadmium als Carbonat belastet worden war. *Z. mays* zeigte in diesen Versuchen z.B. ein völlig anderes Aufnahmeverhalten für Bleichelatkomplexe als in dem vorliegenden Experiment, bei welchem eine ganz andere Form der Kontamination vorlag, nämlich durch Klärschlamm. Dementsprechend muß angenommen werden, daß chelatgestützte Phytoremediationsstrategien sehr stark von den standörtlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften eines Bodens abhängig sind. Die Tatsache, daß die selbe Pflanzenart in verschiedenen Versuchen ein ganz unterschiedliches Verhalten unter ähnlichen Versuchsbedingungen zeigte, spricht außerdem dafür, daß die genetische Variabilität innerhalb einer Art hier einen nicht zu unterschätzenden Einfluß hat.

Wie bereits im Vorjahresversuch wurde bei allen Pflanzen ein Phosphormangel im Sproß festgestellt. Fast alle beprobten Pflanzen zeigten im Mittel vor und, trotz einer größtenteils festgestellten Gehaltssteigerung, auch nach der Behandlung geringere Phosphorkonzentrationen als die von MARSCHNER (1997) für ausreichend erachtete Sproßkonzentration von 0,2 % (= 9200 ppm). Die Schwermetalle verursachten hier also in Übereinstimmung mit den übrigen bereits gemachten Beobachtungen eine Behinderung der Phosphataufnahme oder -weiterleitung mit den bereits diskutierten Konsequenzen wie Störungen des Energiestoffwechsels und einem Mangel wichtiger Strukturkomponenten (STRASBURGER et al. 1991).

Die Mehrheit der übrigen **Ionengehalte** (Abbildung 43 & 44) lag sowohl vor wie auch nach der Chelatbehandlung im Bereich normaler Sproßkonzentrationen (AMBERGER 1996). CDTA und DTPA verursachten bei *A. majus* und *C. cyanus* oberhalb üblicher Mangengehalte liegende, z.T. toxische Gehalte. Außer CDTA und DTPA hatten auch Citrat und EDTA deutlich oberhalb normaler pflanzlicher Eisengehalte liegende Werte (50 bis 2000 ppm,

AMBERGER 1996) zur Folge. Auffallend war die besonders starke EDTA-induzierte Eisenaufnahme bei *Z. mays* (9816 ppm).

CDTA und DTPA und EGTA förderten die Zunahme der Ionengehalte am stärksten (Tabelle 20). Stärker als die übrigen Ionenkonzentrationen wurden die von Eisen und Mangan gefördert.

Da Chelatkomplexe in der Regel von der Pflanze bereitwilliger aufgenommen werden als Kationen (SALT et al. 1998), spricht alles dafür, daß dort, wo eine sehr starke relative Zunahme der Ionen zu beobachten war, diese als Komplex in die Pflanze aufgenommen wurden. Der Eisen-EDTA-Komplex z.B. hat eine deutlich höhere Gleichgewichtskonstante ($K_c = 25,1$) als die Komplexe mit Kalium ($K_c = 0,8$), Magnesium ($K_c = 8,85$) und Calcium ($K_c = 10,65$) und wird daher bevorzugt gebildet und aufgenommen (POHLMEIER 1999).

Schwer zu erklären ist unter diesem Gesichtspunkt die um 355 % gestiegene Phosphatkonzentration im Sproß von *A. majus* nach CDTA-Gabe, da Phosphor in anionischer Form als Orthophosphat aufgenommen wird (AMBERGER 1996, STRASBURGER et al. 1991) und eine Komplexbildung mit Chelatbildnern nicht stattfindet. Hier muß ein anderer Mechanismus zu der Erhöhung der Konzentration geführt haben.

Konzentrations-Veränderung [%]	Pflanze	Behandlung					
		keine	CDTA	Citrat	DTPA	EDTA	EGTA
K	<i>A. majus</i>	-1	240	50	221	75	90
	<i>Z. mays</i>	20	-21	54	57	-13	8
	<i>C. cyanus</i>						-50
Ca	<i>A. majus</i>	-5	123	11	9	17	138
	<i>Z. mays</i>	24	85	-12	31	-41	-8
	<i>C. cyanus</i>						18
Mg	<i>A. majus</i>	40	214	79	56	48	115
	<i>Z. mays</i>	13	41	9	90	-13	12
	<i>C. cyanus</i>						49
Fe	<i>A. majus</i>	79	760	35	637	24	53
	<i>Z. mays</i>	58	131	192	1951	1750	1953
	<i>C. cyanus</i>						-11
Mn	<i>A. majus</i>	-27	351	298	1843	264	153
	<i>Z. mays</i>	59	377	8	135	270	225
	<i>C. cyanus</i>						246
P ₂ O ₅	<i>A. majus</i>	29	355	28	26	36	116
	<i>Z. mays</i>	-25	-37	76	0	39	-2
	<i>C. cyanus</i>						141

Tabelle 20: Prozentuale Veränderung der Ionengehalte bezogen auf die Konzentration vor der Chelatbehandlung. Es sind Mittelwerte dargestellt. Negative Werte sind grau unterlegt.

Da Schwermetalle häufig als Phosphat ausgefällt werden (MORTIMER 1987), wäre es denkbar, daß die Reaktion eines Schwermetalls mit CDTA eine höhere Gleichgewichtskonstante aufweist, als die, welche zur Bildung des Schwermetallphosphats führt und so wieder mehr lösliche Phosphate in die Pflanze aufgenommen werden können. Einen interessanten Einblick in die chelatinduzierten Veränderungen des Ionentransports sowie mögliche artspezifische Unterschiede des Chelatkomplextransports liefert die Auswertung von **Korrelationen der Elementgehalte** (Tabelle 16). Vor der Chelatbehandlung und bei den unbehandelten Pflanzen konnten nur wenige rechnerische Zusammenhänge, die meisten davon bei *Z. mays*, festgestellt werden. Die positiven Zusammenhänge von Cadmium mit Calcium, Eisen mit Cadmium und Zink sowie Blei und Phosphat sprechen dafür, daß diese in gleichem Maße von der Wurzel in den Sproß transferiert werden. Eine negative Korrelation von Blei und Calcium im Sproß kann durch die Absättigung der negativ geladenen Bindungsstellen in den Zellwänden der Wurzelzellen (MARSCHNER 1997) und die hierdurch verursachte Behinderung der Aufnahme und Weiterleitung von Calcium erklärt werden. Gleichermaßen können auch die negativen Korrelationen von Zink und Magnesium (*A. majus*, keine Behandlung) gedeutet werden.

Eine auffallend große Zahl von positiven Korrelationen der Sproßelementgehalte ergab sich bei *A. majus* nach DTPA- und EDTA-Gabe sowie bei *Z. mays* infolge der Citrat- und EDTA-Behandlung. Dies spricht für einen dramatischen Eingriff der Chelatoren in die Regulation der Transportmechanismen. Weniger stark war offenbar der Eingriff von Citrat und EGTA in den pflanzlichen Ionentransport.

Da Komplexsalze verschieden hohe Komplexbildungskonstanten haben, wird ihre Entstehung im Boden unterschiedlich stark energetisch begünstigt sein (MORTIMER 1987). Die Häufigkeit bestimmter Paarungen spricht aber dafür, daß nicht nur die stöchiometrische Wahrscheinlichkeit der Komplexbildung, sondern auch eine artspezifisch verschiedene Aufnahme und Verteilung in der Pflanze hier eine Rolle spielt. So hat z.B. die zum Eisen-EDTA-Komplex führende Reaktion mit 25,1 eine relativ hohe Gleichgewichtskonstante im Vergleich zu der von Kalium-EDTA, die mit 0,8 angegeben wird (POHLMEIER 1999). Demnach müßten als Resultat positive Korrelationen der Schwermetalle Blei, Cadmium und Zink mit Eisen deutlich häufiger sein als mit Kalium. Jedoch kommen Korrelationen mit Eisen bei den EDTA-behandelten Pflanzen überhaupt nicht vor, während Kalium in den festgestellten Korrelationen häufig vertreten war. Es kann also z.B. eine Präferenz der Pflanzen für die Aufnahme bestimmter Metall-Chelatkomplexe angenommen werden. Möglich wäre aber auch, daß enzymatische Prozesse eine wichtige Rolle bei der Verteilung der freien und gebundenen Ionen in der Pflanze spielen. Beispielsweise beschreiben SALT et

al. (1998), daß die Eisen-Chelat-Reduktase in der Pflanzenwurzel eine Spaltung des Chelatkomplexes bewirkt, wobei das reduzierte Eisen (II) allein in die Wurzel aufgenommen wird. Möglicherweise führt also eine Integration von Eisenkationen in den Stoffwechsel der Pflanzenwurzel zu einer Reduktion der Beteiligung an metabolischen Prozessen der oberirdischen Pflanzenteile.

Die Aufnahme bestimmter Komplexe scheint artspezifisch verschieden zu sein. Z.B. sprechen die alleinigen positiven Korrelationen von Cadmium und Zink bzw. Blei und Cadmium im Sproß von *A. majus* und *C. cyanus* nach CDTA-Gabe dafür, daß hier überwiegend Komplexe von CDTA mit den genannten Ionen im Xylem transportiert werden. Bei *A. majus* wäre des weiteren die Aufnahme und der Transport von Blei- und Eisencitrat favorisiert, während *Z. mays* viel unspezifischer Blei-, Cadmium-, Zink- und Calciumcitrat aufnimmt und im Xylem transportiert. Auch DTPA wird offenbar als Blei-, Cadmium-, Zink- oder Calcium-Komplex im Xylem verfrachtet. EDTA wird hingegen wahrscheinlich auch bereitwillig als Kalium- und Magnesiumkomplex transloziert. Mangankomplexe sind eher instabil. Daher wird Mangan vorwiegend als divalentes Kation im Xylem transportiert (AMBERGER 1996). Das erklärt das seltene Auftreten von positiven Korrelationen der Verlagerung der anderen Metalle mit Mangan. Eine solche Kopplung von Mangan- mit Blei-Aufnahme trat nur einmalig nach DTPA-Gabe bei *Z. mays* auf. Von EGTA wurden vermutlich nur wenige Komplexe sehr spezifisch in die Pflanze aufgenommen. *A. majus* könnte demnach eine Präferenz für Zink- und Calcium-EGTA haben, während *C. cyanus* überwiegend Cadmium und Kalium-EDTA im Xylem translozierte. Die negative Korrelation von Blei und Zink in den EGTA-behandelten Maispflanzen legt nahe, daß Blei- und Zink-EGTA um die Aufnahme in die Pflanze konkurrieren.

Cadmium und Zink konnten zu Versuchsbeginn beim aktuellen pH-Wert der Substratportionen (5,7 bis 5,9) als relativ mobil betrachtet werden, während davon auszugehen war, daß Blei bei diesem pH-Wert überwiegend nicht verfügbar war (SCHACHTSCHABEL et. al. 1998). Die **pflanzenverfügbaren Schwermetallgehalte im Kultursubstrat** waren am Ende der Vegetationsperiode mehrheitlich deutlich höher als vor Aussaat der Pflanzen (Abbildung 45). Besonders deutlich war die Zunahme bei den Zinkgehalten vor allem nach Anwendung von DTPA, EDTA und EGTA, wo sich die pflanzenzugänglichen Gehalte etwa vervierfachten. Auch die Blei- und Cadmiumgehalte stiegen um bis zu 100 % an. Bei den unbepflanzten und den unbehandelten Kulturgefäßen kam es meist nur zu einer moderaten Zunahme oder zu einer Abnahme der Schwermetallkonzentrationen. Lediglich nach Citrat- und EGTA-Applikation nahmen die pflanzenverfügbaren Bleigehalte um bis zu 63 % ab. Die Anwendung der Chelatoren führte

also größtenteils zu einer starken Mobilisierung der pflanzenverfügbaren Schwermetallmengen. Da es zu keiner besonderen Abnahme der pflanzenverfügbaren Schwermetalle aus den unbepflanzten Kontrollgefäßen kam und für die verwendeten Versuchssubstrate aus dem Vorjahr bekannt war, daß die überwiegend wasserlöslichen pflanzenverfügbaren Schwermetalle weitgehend ausgewaschen worden waren, kann eine Nachlieferung nur aus dem bis dahin im Boden festgelegten Mineralstoffbestand erfolgt sein. Wahrscheinlich wurden Schwermetalle vorwiegend aus den komplexiert oder adsorbiert an Bodenkomponenten gebundenen Reserven (VIETS 1962) mobilisiert. Die mehrheitliche Zunahme der Konzentrationen zeigt, daß das in der Bodenlösung befindliche Schwermetallangebot von den Pflanzen nur zu einem kleinen Teil aufgenommen werden konnte da die Verabreichung der Chelatoren zu einer Mobilisierung von Teilen der inerten Schwermetallfraktion führte. Selbst in den Kulturgefäßen, wo es im Mittel zu einer Abnahme der pflanzenverfügbaren Substratkonzentrationen kam, wurde der Schwermetallverlust höchstens zu 9 % durch die Sprosse der Pflanzen getragen. Da die Wurzelbiomasse nicht untersucht wurde, konnte der Gesamtanteil der Pflanzen am Schwermetallentzug aus dem Boden nicht umfassend berechnet werden.

Eine erfolgreiche Phytoextraktion ist neben einer guten Verfügbarkeit der Schwermetalle aber auch von einer großen Biomasseproduktion abhängig (BEGONIA et al. 2002). Daher hätte eine größere Sproßbiomasse vermutlich zu einer stärkeren Aufnahme der Schwermetallchelate geführt und so die Auswaschung der Komplexe, wie sie nach Citrat- und EGTA-Gabe für Blei resultierte, gedämpft. Die Ergebnisse zeigen auch, daß zumindest unter den Versuchsbedingungen die gewählte Chelatkonzentration von 10 mmol/ kg Substrat zu hoch war, da die Pflanzen das Angebot der Schwermetallchelate nicht annähernd aufnehmen konnten. Auch HUANG & CUNNINGHAM (1996) gaben zu bedenken, daß die angewendete Chelatkonzentration bei Phytoextraktionsstrategien kritisch überdacht werden muß, da eine Überdosierung zur Auswaschung der Schwermetalle ins Grundwasser führen könnte. Dementsprechend ist es wichtig, bei weiterführenden Versuchen mit chelatgestützten Remediationsstrategien die Mobilisierung von Schwermetallen aus den festgelegten Bodenfraktionen kritisch zu untersuchen. Bisher konzentrieren sich solche Experimente ausschließlich auf die Untersuchung der durch Chelatoren gesteigerten Schwermetallkonzentrationen im pflanzlichen Gewebe. Veränderungen der Schwermetallfestlegung in den verschiedenen Bodenfraktionen wurde in diesem Zusammenhang bisher überhaupt keine Beachtung geschenkt, obwohl Erkenntnisse darüber für den Freiland Einsatz solcher Strategien von entscheidender Bedeutung sind.

Im Vergleich mit den Ergebnissen des Vorjahres zeigt sich aber auch, daß die Anwendung von Chelatoren zu Phytoremediationszwecken für Blei und Cadmium deutlich sinnvoller erscheint als für Zink. Während bei der Mischkultur des Vorjahres die Pflanzen mit bis zu 53 % einen vergleichsweise großen Anteil an der Abnahme der Zinkkonzentration hatten, trat infolge der Chelatbehandlung hauptsächlich eine Mobilisierung von Zink ein. Der pflanzliche Anteil an der Blei- und Cadmiumverarmung betrug im Vorjahr höchstens etwa 1,5 %. Nach Chelatapplikation wurden jedoch bis zu 9 % des Verlustes allein von oberirdischen Pflanzenteilen getragen. Die Aufnahme von Blei- und Cadmiumchelaten in die Pflanzen ist demnach effizienter als die der Kationen allein. Zink hingegen wird als Kation bereitwilliger von der Pflanze akzeptiert. Cadmium und Zink gehören zur Gruppe II b des Periodensystems und verhalten sich daher in vieler Hinsicht ähnlich. Beide sind z.B. im Gegensatz zu Blei in der Bodenlösung sehr mobil (SCHACHTSCHABEL et al. 1998). Die Aufnahme von Blei durch die Pflanze wird durch die Komplexbildung daher deutlich positiver beeinflusst als die von Zink. Da aber auch der pflanzliche Anteil am Cadmiumaustrag aus dem Boden den des Vorjahres überstieg, hat trotz der ohnehin guten Löslichkeit von Cadmium im Boden die Aufnahme in Chelatform Vorteile.

Die Mobilisierung der Schwermetalle in Chelatform infolge des nicht optimalen Verhältnisses von Chelatkonzentration und pflanzlicher Biomasse läßt Schlüsse über das Verhalten der Komplexe im Boden zu. So kann aufgrund des signifikanten Unterschiedes der Veränderung des Bleigehaltes nach Citrat- und nach EDTA-Gabe angenommen werden, daß Blei-EDTA-Komplexe im Versuchssubstrat deutlich weniger wasserlöslich sind als Blei-Citrat-Komplexe, da nach EDTA-Gabe eine starke Mobilisierung erfolgte, während die Citratchelate vorwiegend ausgewaschen wurden. Da eine Auswaschung von Schwermetallkomplexen nicht wünschenswert ist, kann somit angenommen werden, daß EDTA für die Phytoextraktion von Blei besser geeignet ist als Citrat. Auch BLAYLOCK et al. (1997) schlugen EDTA als geeigneten Chelator für die Phytoremediation von Blei vor. Es kann weiterhin angenommen werden, daß DTPA und EDTA Zink stärker als Citrat und CDTA in die Bodenlösung mobilisieren können. Die von YU et al. (1996) gemachten Beobachtungen, nach denen DTPA einen wesentlich größeren Remobilisationseffekt auf Zink als EDTA hat und EGTA und eine deutlich geringere zinkmobilisierende Wirkung als EDTA und DTPA hat, kann für das verwendete Versuchssubstrat nicht bestätigt werden. Jedoch konnten YU et al. (1996) auch feststellen, daß sowohl DTPA als auch EDTA im Gegensatz zu CDTA carbonatgebundenes Zink mobilisieren konnten. Diese Schwermetallfraktion des Bodens wird auch als sekundärer Mineralstoffpool bezeichnet und ist inerte als der sog. primäre Mineralstoffpool (VIETS 1962). Das erklärt die deutlich geringere Mobilisationswirkung von CDTA im Vergleich mit

DTPA und EDTA. Es ist auch aufgrund der niedrigeren Gleichgewichtskonstanten von Citratkomplexen im Vergleich zu EDTA-Komplexen (POHLMEIER 1999) anzunehmen, daß Citrat, das etwas weniger zinkmobilisierend wirkte als CDTA, Zink nicht aus der Carbonatbindung des sekundären Mineralpools entfernen kann. Jedoch ist eine EGTA-vermittelte Entbindung von Zink aus den sekundären Mineralen wahrscheinlich.

Besondere Unterschiede der durch die Chelate möglichen Cadmiummobilisation wie sie von BLAYLOCK et al. (1997) für EGTA und EDTA beobachtet wurden, waren hingegen nicht zu erfassen. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang trotz fehlender signifikanter Unterschiede, daß die Konzentration des besonders toxischen Cadmium in den unbepflanzten Kulturgefäßen zu Versuchsende mehr als 20 % größer war als vor Aussaat. Dies weist auf extrem problematische Charakteristika und ein Gefährdungspotential des Freilandstandortes hin und wird bei der Bewertung seiner Phytoremediationsmöglichkeiten später noch bedeutsam sein.

Als Resultat der etwa doppelt so langen Kultivierungsdauer war die **Schwermetallaufnahme** pro Sproß überwiegend größer als im Vorjahresversuch (Abbildung 46). Infolge der meisten Behandlungsvarianten nahm *Z. mays* mehr Cadmium und Zink auf, als die übrigen Pflanzen. Die Cadmium- und Zinkaufnahme der Maispflanzen war ohne Behandlung und nach Citratgabe bedeutend größer als die aller übrigen Pflanzen bei anderen Versuchsbedingungen. Hingegen wurde die größten Bleimenge je Sproß von *A. majus* nach DTPA-Applikation und von *C. cyanus* nach CDTA-Gabe aufgenommen. Diese großen Bleimengen waren ein Resultat der vergleichsweise hohen Sproßkonzentrationen in diesen Pflanzen während die herausragenden Cadmium- und Zinkaufnahmemengen von *Z. mays* ein Resultat der großen Biomasseproduktion der Pflanzen bei relativ niedrigen Sproßgehalten war.

Die absolute Gesamtschwermetallaufnahme in den Sproß war bei den DTPA-behandelten Kulturgefäßen am größten. Den größten Teil der Gesamtcadmium- und -zinkaufnahme trugen überwiegend die Maispflanzen, während die größten absoluten Bleimengen je Versuchsgefäß häufig von *A. majus* oder *C. cyanus* akkumuliert wurden. Relativ bezogen auf den pflanzenverfügbaren Ausgangsgehalt erreichten die citratbehandelten Pflanzen durchschnittlich den stärksten Cadmium- und Zinkentzug. Im Mittel war die relative Bleiaufnahme in den Sproß nach DTPA-Applikation am intensivsten. Jedoch waren signifikante Unterschiede zu den anderen Behandlungsvarianten nicht erfaßbar. Maximal wurden 5,8 % Blei, 4,0 % Cadmium und 9,5 % Zink bezogen auf die pflanzenverfügbaren Ausgangsgehalte, bei verschiedenen Chelatbehandlungen aus dem Substrat entfernt. Das war wesentlich mehr als die Zink- (5,3 %), Blei- und Cadmiumaufnahme (1 %) der Gesamtpflanzen im Vorjahr. Ohne Behandlung konnten 2,2 % Blei und Cadmium sowie 6,0

% Zink aufgenommen werden. Die höheren Entzugswerte lassen sich durch die starke Wasserlöslichkeit der Schwermetallionen im vorausgegangenen Versuchsjahr erklären. Wahrscheinlich war der Prozeß der Auswaschung hier so stark, daß die in Bodenlösung befindlichen Schwermetalle der Rhizosphäre rascher entzogen wurden als die Wurzeln diese aufnehmen konnten. Die Schwermetallaufnahme in die oberirdischen Pflanzenteile war im vorliegenden Versuch im Mittel bei Citrat- und DTPA-Gabe größer als bei den Kontrollpflanzen, so daß zumindest unter den Versuchsbedingungen bei Anwendung dieser Chelatoren eine Förderung des prozentualen Schwermetallentzugs erwartet werden kann. Die von HUANG & CUNNINGHAM (1996) postulierte Reinigungszeit von drei bis 20 Jahren für Phytoextraktionsansätze könnte bei ein- bis zweimal jährlicher Aussaat beim untersuchten Substrat durch die Mischkultur tatsächlich erreicht werden. Jedoch müßte hier eine Reduktion der eingesetzten Chelatmengen erfolgen, um die mobilisierten Schwermetallmengen nach Ernte der Pflanzen zu reduzieren.

Trotz oder gerade aufgrund des Mißverhältnisses der oberirdischen Biomasse zu den chelatmobilisierten Schwermetallmengen, welche die Pflanzen aufnehmen können, ist eine Kalkulation zur Berechnung der Chelatmengen, die nur soviel Schwermetalle freisetzen, wie auf einmal von den Pflanzen aufgenommen werden können, möglich. Hierdurch ist prinzipiell eine wesentlich sinnvollere Berechnung der effizienten Chelatmengen möglich, da weder die Gesamtmenge der im Boden vorhandenen Schwermetalle noch die pflanzenverfügbare Fraktion realistische Aussagen über ihre tatsächliche Mobilisierbarkeit zulassen. Im vorliegenden Experiment konnten wichtige Parameter für die Bestimmung einer sinnvoll anwendbaren Chelatmenge bestimmt werden. So zeigen die pflanzenverfügbaren Konzentrationen in den unbepflanzten Kulturgefäßen vor und nach der Vegetationsperiode wieviel Schwermetalle allein durch die Bewässerung des Substrats dem Boden entzogen werden sowie, in welchem Ausmaß es zu einer Mobilisierung kommt. Die durch die oberirdischen Pflanzenteile entzogene Schwermetallmenge mit und ohne Chelateinsatz kann ebenfalls errechnet werden. Die Differenz der absoluten Mengen der pflanzenverfügbaren Schwermetalle vor Aussaat und nach Ernte der Pflanzen in den chelatbehandelten Töpfen gibt Auskunft über die, abzüglich des Entzugs durch die Pflanze, zusätzlich durch die Chelatoren zur Verfügung gestellte Schwermetallmenge. Ist die nach Chelatbehandlung entzogene Schwermetallmenge größer als unter Kontrollbedingungen, kann nach der folgenden Formel die Abschätzung eines Faktors erfolgen, dessen Multiplikation mit der zuvor eingesetzten Chelatkonzentration die Konzentration ergibt, die hypothetisch keine überschüssige Mobilisierung von Schwermetallionen zur Folge hat. Im vorliegenden Fall kann nur eine annähernde Berechnung erfolgen, da bei dem zugrundeliegenden Versuch keine

Quantifizierung der durch Auswaschung dem Substrat entzogenen Schwermetalle und in den Wurzeln angereicherten Schwermetallmenge erfolgte.

$$Faktor = \frac{\Delta Pflanze[mg]}{\Delta Boden[mg] - \Delta Pflanze[mg]}$$

Δ Pflanze [mg] = Differenz (Schwermetallaufnahme chelatbehandelte – Schwermetallaufnahme Kontrollpflanzen) pro Topf

Δ Boden [mg] = Differenz (pflanzenverfügbare Schwermetallmenge chelatbehandelt – pflanzenverfügbare Schwermetallmenge Kontrolle) pro Topf

Am Beispiel des vorliegenden Versuchs kann abgeschätzt werden, wie groß die eigentlich benötigte Chelatmenge maximal ist (Tabelle 21). Es wird deutlich, daß multiple Schwermetallbelastungen die Kalkulation komplizieren. Da aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit (SCHACHTSCHABEL et al. 1998) verschiedene Chelatmengen benötigt würden (z.B. DTPA), müßte hier nach den individuellen Dekontaminationserfordernissen entschieden werden. Als Richtwert bietet sich der für Cadmium an, da dessen überschüssige Mobilisierung aufgrund seiner Toxizität grundsätzlich nicht wünschenswert ist. Hingegen wäre es tolerierbar, daß die Dekontaminierung des weniger toxischen Bleis in geringerem Umfang abliefe, dafür aber mehr Zink mobilisiert würde.

Behandlung	Δ Boden ges. [mg]	Σ Aufn. durch Pflanzen [mg]	Faktor	neue Konzentr. [mmol/ kg Erde]	Schwermetall
keine Pflanzen	-20,8	-	-	-	Pb
keine Behandlung	-	1,0	-	-	
DTPA	1,2	9,3	0,275	2,75	
EDTA	188,5	4,3	0,015	0,15	
keine Pflanzen	6,4	-	-	-	Cd
keine Behandlung	-	0,7	-	-	
DTPA	7,3	0,8	0,118	1,18	
keine Pflanzen	5,2	-	-	-	Zn
keine Behandlung	-	8,8	-	-	
Citrat	204,4	13,7	0,024	0,24	
DTPA	456,6	10,5	0,004	0,04	

Tabelle 21: Berechnung der maximal einzusetzenden Chelatmenge. Die im Versuch eingesetzte Konzentration betrug $c = 10$ mmol/ kg Erde. Die Veränderungen der pflanzenverfügbaren Bodenkonzentration und die Aufnahme der Pflanzen sind Mittelwerte und beziehen sich auf das ganze Kulturgefäß (etwa 3,5 kg Substrat).

Vorversuche mit verschiedenen (zu hohen) Chelatkonzentrationen und der beabsichtigten Saatmischung in großen Bodenportionen sind für Phytoremediationsstrategien eine ratsame Planungsmaßnahme, da sie entscheidende Vorteile haben: Der Einfluß der chelatinduzierten Mobilisierung anderer Kationen wie Kalium, Calcium und Magnesium, die ebenso einen Einfluß auf die Effizienz der Methode haben, kann nur so bei den spezifischen Bodenbedingungen erfaßt werden. Eine Berechnung der Komplexbildung aller möglichen in verschiedenen Mengen vorliegenden Ionen ist sonst ohne aufwendige Analysen der Bodenfraktionen und Bindungsverhältnisse nicht möglich.

Ein weiteres wichtiges Entscheidungskriterium für chelatgestützte Phytoextraktionsverfahren sind die Kosten der Dekontamination (BRENNAN & SHELLEY 1999). Würde beispielsweise lediglich eine Bleiverschmutzung des Bodens vorliegen, so müßte entschieden werden, welche der in Frage kommenden Chemikalien kostengünstiger ist. Würde man die vorliegende Kalkulation zugrunde legen, so lägen die Kosten für die einmalige Mobilisierung der durch die Sprosse der Mischkultur entziehbaren Bleimenge bei Anwendung von DTPA (MW = 393,35 g/ mol, 61,07 €/ kg Substanz, Firma Sigma) bei 66,08 € je Tonne Erdreich, während bei Einsatz von EDTA (MW = 292,25 g/ mol, 18,40 €/ kg Substanz, Firma Sigma) lediglich 0,81 €/ t einzusetzen wäre. Hier müßte unter ökonomischen Gesichtspunkten klar zugunsten von EDTA entschieden werden. Läge ausschließlich eine Zinkkontamination vor, so würden für die einmalige Mobilisierung der durch die Sprosse der Mischkultur entziehbaren Zinkmenge bei Anwendung von Citrat (MW = 420,28 g/ mol, 15,60 €/ kg Substanz, Firma Roth) Kosten von 1,70 €/ t anfallen, während bei DTPA-Applikation lediglich 0,98 €/ t eingesetzt werden müßte. Für CDTA und EGTA müßten in Vorversuchen besonders effiziente pflanzliche Schwermetallentzüge nachgewiesen werden, da beide mit Preisen von etwa 2360 €/ kg (CDTA, Firma Sigma) und etwa 1930 €/ kg (EGTA, Firma Roth) etwa 30 bis 130 mal so teuer sind wie die anderen drei untersuchten Chelatoren.

Jedoch muß nicht zuletzt im Sinne einer umweltverträglichen Anwendung auch die ökotoxikologische Wirkung eines Chelatbildners in die Entscheidung einbezogen werden. Die natürliche Carbonsäure Citrat ist z.B. untoxisch, während EDTA und DTPA als mindertoxisch eingestuft werden. Jedoch ist weder über ihre Langzeit-Ökotoxikologie noch die chronische Toxizität im Organismus bisher etwas bekannt. Die Persistenz in der Umwelt ist sehr umstritten (BOLTON et al. 1993, KHAN et al. 2000, SILLANPÄÄ 1997, TIEDJE 1975).

Schlußfolgerung

P. rhoeas und *C. cyanus*, welche sich im Vorjahresversuch durch Konkurrenzstärke und Vitalität auszeichneten, verhalten sich anders als im Vorjahresversuch. *C. cyanus* zeigt nach allen Behandlungen und auch bei den Kontrollpflanzen einen ausgeprägten Wasserstreß. Nur *A. majus* zeigt infolge der DTPA-Behandlung signifikant gesunkene Wassergehalte infolge eines chelatinduzierten Ionenüberschusses. Wie im Vorjahr zeigen alle Pflanzen auf schwermetallbelastetem Substrat einen Phosphatmangel.

Die Chelatoren führen zu einer teilweise dramatischen Steigerung der Blei-, Cadmium- und Zinkgehalte, aber auch der Kalium- und Mangankonzentrationen, wobei eine Aufnahme als Chelatkomplex wahrscheinlich nicht in großem Umfang stattfindet. Die untersuchten Arten haben vermutlich eine Präferenz für die Aufnahme bestimmter Chelatkomplexe. Daher ist die Anhebung der Blei-, Cadmium- und Zinkkonzentrationen art- und behandlungsspezifisch verschieden. Signifikante Steigerungen der Schwermetallkonzentrationen haben vor allem die DTPA- und CDTA-Behandlung zur Folge. Sehr empfänglich für beide Chelatanwendungen ist *A. majus*. Generelle Aussagen über die Steigerung des Schwermetallentzugs durch Chelatoren sind schwierig. Das bei einer Chelatbehandlung resultierende Phytoextraktionspotential ist sehr stark von der Kombination von Bodentyp, der Schwermetallbelastung, der Spezies und ihrer genetischen Variabilität abhängig.

Die eingesetzte Konzentration von 10 mmol Chelator/ kg Erde führt zu einer Zunahme der pflanzenverfügbaren Schwermetallkonzentration im Boden, da die Pflanzen die mobilisierten Schwermetallmengen nicht vollständig aufnehmen können. Es ist daher sinnvoll, in Vorversuchen eine geeignete Konzentration zu ermitteln, um die Auswaschung mobilisierter Schwermetallkomplexe zu verhindern.

Nach den vorliegenden Ergebnissen scheiden CDTA, DTPA und EGTA für die Anwendung zur Reinigung des Versuchssubstrats aus, da die Effizienz der durch sie verursachten Schwermetallaufnahme bei sehr viel höherem Materialpreis sich nicht signifikant von einer der anderen Behandlungen unterscheidet. Von den beiden verbliebenen Chelatoren Citrat und EDTA ist bei gleichem Materialpreis EDTA der Vorzug zu geben. Es erhöhte als einziger Chelatbildner die oberirdische Biomasse der Mischkultur signifikant über den Wert der Kontrolle. Außerdem ist davon auszugehen, daß die Effizienz von Citrat im Freiland wesentlich geringer ist als im Topfexperiment, da Citrat in Böden schnell von Mikroorganismen abgebaut wird (SCHACHTSCHABEL et al. 1998). Im Kulturgefäß ist dieser Effekt vermutlich zu vernachlässigen, da die Metall-Citrat-Komplexe deutlich schneller und intensiver mit den Wurzeln der Pflanzen in Kontakt treten werden, als unter Freilandbedingungen.

Abweichend von den Ergebnissen des Vorjahres soll nach dem vorliegenden Versuchsergebnis *A. majus* in Mischkultur für eine chelatgestützte Phytoremediation ebenfalls ausgesät werden, da es sich durch eine besondere Empfänglichkeit für die Chelatanwendung auszeichnete.

4.5 FREILANDEXPERIMENT ZUM EDTA-EINFLUSS AUF DIE SCHWERMETALLAUFNAHME VON *SYMPHYTUM OFFICINALE* (1999)

Das Substrat der Untersuchungsstelle hatte einen pH-Wert von 6,5 und war demnach als schwach sauer zu bewerten (SCHACHTSCHABEL et al. 1998). Die Schwermetallkonzentrationen sind der folgenden Tabelle 22 zu entnehmen:

Schwermetall	Fraktion	Profiltiefe [cm]	
		0 - 10	40 - 50
Zn	gesamt	2761	1803
Cd		139	41
Pb		575	502
Zn	pflanzenverfügbar	262	150
Cd		16,8	5,2
Pb		3,0	7,0

Tabelle 22: Schwermetallkonzentrationen am Versuchsstandort.

4.5.1 Morphologische Beobachtungen

Die mit EDTA behandelten *S. officinale*-Pflanzen zeigten bereits zwei Tage nach der Behandlung deutliche Schadsymptome in Form von Nekrosen der Blätter und Stengel, die im Verlauf des Beobachtungszeitraums immer stärker wurden. Nach Ernte der Pflanzen wuchs auf den EDTA-behandelten Flächen jedoch schnell wieder Beinwell nach.



Abbildung 48: Schwermetallbelastete Ackerfläche im Frühjahr 1999 (links). Die Fläche „5a“ (Abbildung 8) war fast ausschließlich mit *S. officinale* bedeckt. Exemplar von *S. officinale* (rechts).

4.5.2 Biomasse

Die auf dem EDTA-behandelten Areal geerntete Gesamtbiomasse (501 g/ m²) lag insgesamt etwa 1/3 unter der auf der Kontrollfläche (759 g/ m², Abbildung 49). Die Wurzelbiomasse war auf beiden Flächen mehr als doppelt so groß wie die der Sprosse. Die Kontrollbiomasse von Wurzel und Sproß war signifikant größer als die der EDTA-behandelten Pflanzen.

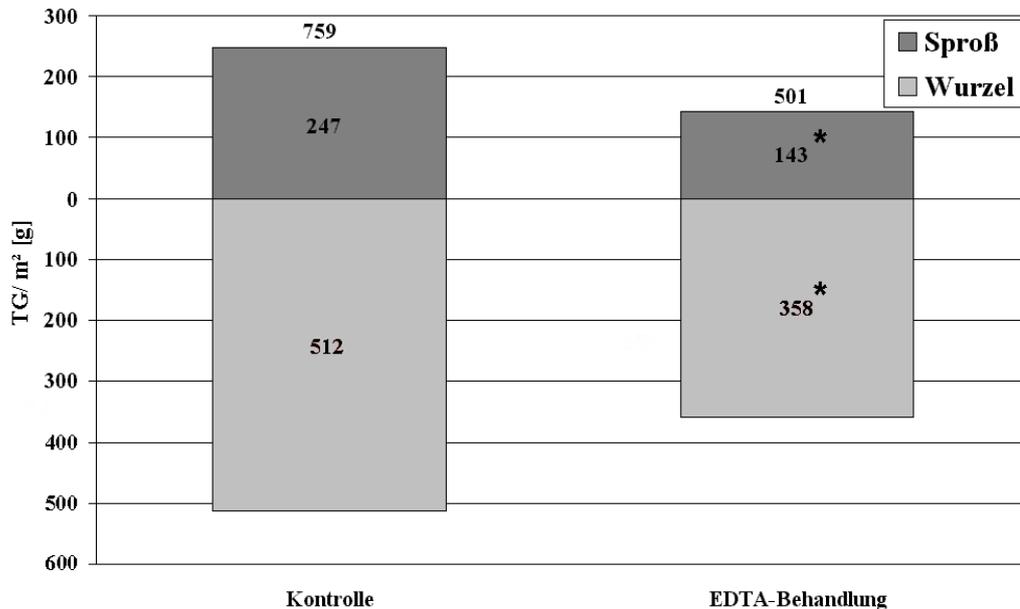


Abbildung 49: Biomasse der ober- und unterirdischen Pflanzenorgane von *S. officinale*; Kontrolle und EDTA-Behandlung (c = 10 mmol/ kg Erde). Die mit * gekennzeichneten Werte unterscheiden sich signifikant vom Kontrollwert.

4.5.3 Schwermetallgehalte

Die Schwermetallgehalte der während des EDTA-Experiments regelmäßig beprobten oberirdischen Pflanzenteile sind in Abbildung 50 dargestellt.

Bereits die Anfangsgehalte der Sprosse lagen bei den später mit EDTA behandelten Pflanzen etwas höher als bei der Kontrolle. Die Gehalte aller drei Schwermetalle erreichten während des Beobachtungszeitraums in den chelatbehandelten Pflanzen sehr viel höhere Maxima als die Kontrollpflanzen. Die EDTA-behandelten Pflanzen erreichten ihre höchsten Schwermetallgehalte im Sproß nach etwa vier Wochen. Die höchsten Cadmium- und Zinkgehalte wurden nach drei bzw. vier Wochen erreicht.

Die Sprosse der Kontrollpflanzen enthielten zu Beginn 0 und etwas über 20 ppm Blei. Der Bleigehalt nahm beständig ab und lag etwa nach dem 20. Tag des Experiments unterhalb der Nachweisgrenze, während in den Sprossen der EDTA-behandelten Pflanzen zu diesem Zeitpunkt etwa bis zu 35 ppm Blei nachgewiesen werden konnte.

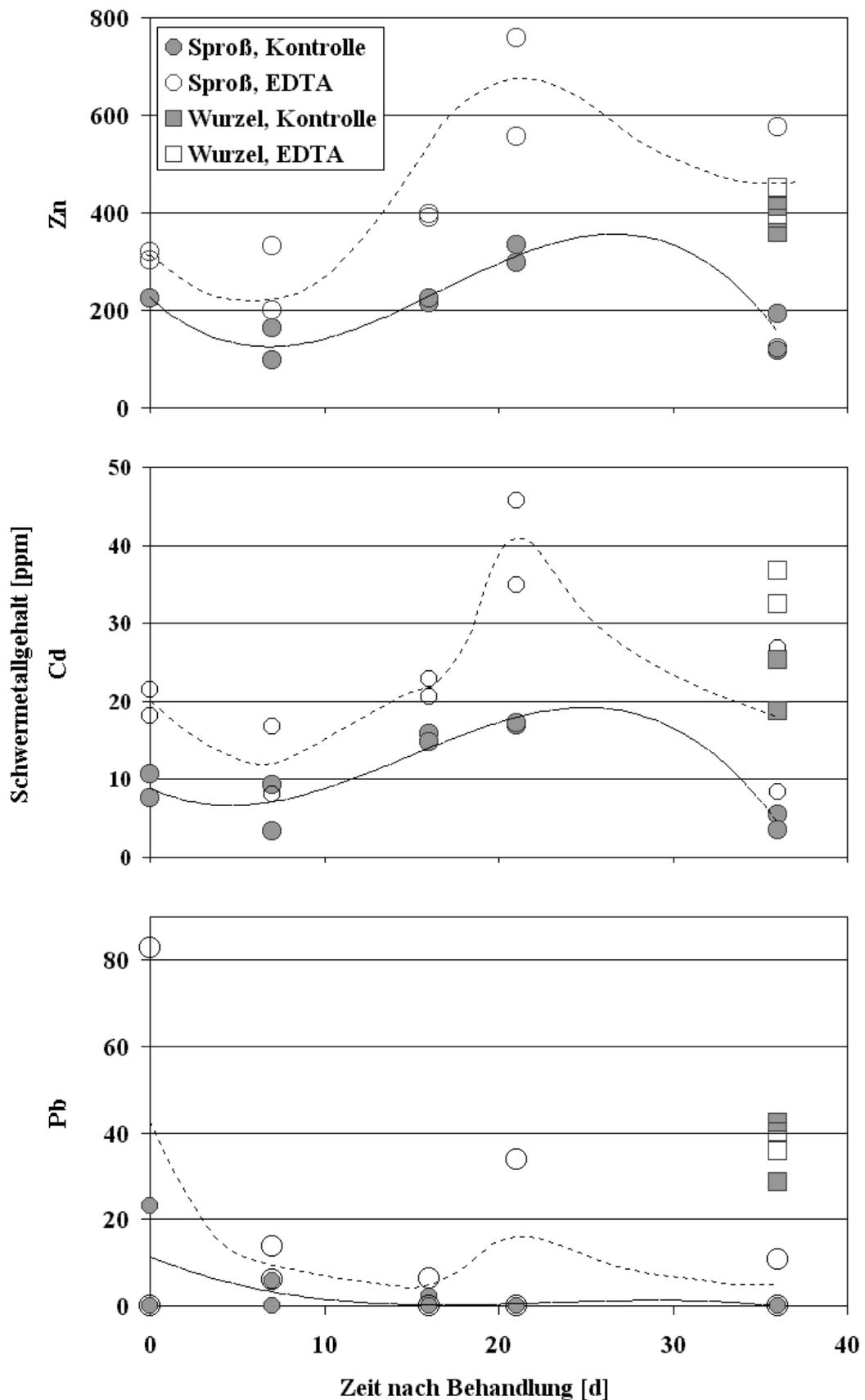


Abbildung 50: Veränderung des Schwermetallgehaltes im Sproß EDTA-behandelter im Vergleich mit unbehandelten *S. officinale*-Pflanzen über einen Beobachtungszeitraum von 36 Tagen (n = 2). Die durchgezogene (Kontrolle) und die gestrichelte Linie (EDTA-Behandlung) stellen einen möglichen Verlauf der Schwermetallkonzentrationen dar. Die Wurzeln wurden am Versuchsende einmalig beprobt.

Bis zum Erntetag nahm aber auch der Bleigehalt der EDTA-behandelten Sprosse auf 0 bis etwa 10 ppm ab. Die Kontrollwurzeln unterschieden sich in ihrem Bleigehalt zu diesem Zeitpunkt kaum von den chelatbehandelten (etwa 30 bis 40 ppm). Die Ausgangscadmiumgehalte der später EDTA-behandelten Pflanzen lagen bei etwa 20, die der Kontrollpflanzen knapp unter 10 ppm. Die Kontrollpflanzen erreichten Cadmiumgehalte von etwa 18 ppm, während bei den chelatbehandelten maximal etwa 45 ppm gemessen wurde. Am Ende des Beobachtungszeitraums waren die Cadmiumgehalte der EDTA-behandelten Pflanzen auf Werte von knapp 10 und etwa 25 ppm gesunken, während bei den Kontrollpflanzen noch etwa 5 ppm nachgewiesen wurden. Die Kontrollwurzeln enthielten am Erntetag weniger Cadmium (knapp 20 bis etwa 25 ppm) als die EDTA-behandelten (30 bis 40 ppm).

Die Sproßzinkgehalte der Kontrollpflanzen steigerten sich während des Beobachtungszeitraums von etwa 200 auf 300 bis 350 ppm. Die EDTA-Behandlung steigerte den Zinkgehalt der oberirdischen Pflanzenteile von etwa 300 ppm auf bis zu 750 ppm. Am Erntetag betrug der Zinkgehalt der Kontrollpflanzen zwischen 100 und 200 ppm, die der chelatbehandelten 100 und knapp 600. Die Wurzeln enthielten bei beiden Versuchsvarianten um 400 ppm Zink.

4.5.3.1 Korrelationen der Ionengehalte

Element	Wurzel	SD	Stengel	SD	Blätter	SD	Blüten	SD
Pb	39,4	38,3	29,5	20,6	13,0	9,8	24,9	38,9
Cd	27,7	15,0	5,3	3,5	8,9	3,9	3,7	1,4
Zn	354	82	160	40	190	45	107	32
K	26674	5659	56704	5537	53069	5673	41607	5128
Ca	4311	1870	8681	7668	17289	5769	8565	2446
Mg	674	186	1055	543	2050	704	2579	420
Fe	2291	1735	964	631	1750	781	853	583
Mn	62,4	34,0	62,8	44,4	114,9	36,7	52,5	14,2
P₂O₅	6497	2369	10123	5189	12291	2426	20503	3095

Tabelle 23: Elementgehalte in den verschiedenen Pflanzenteilen von auf der Versuchsfläche B (Abbildung 8) beprobten *S. officinale*-Pflanzen. Es sind Mittelwert und Standardabweichung (SD) dargestellt. n = 10.

Um einen Einblick in den Mineralstoffwechsel des offensichtlich sehr cadmiumtoleranten *S. officinale* zu gewinnen, wurden die Ionengehalte zehn repräsentativer Pflanzen, die auf der Teilfläche B (Abbildung 8) vor Beginn der Bearbeitung im Frühjahr 1999 wuchsen, bestimmt. Tabelle 23 zeigt die Ergebnisse dieser Analyse. In Tabelle 24 sind die Ergebnisse der statistischen Auswertung der Ionengehalte dieser zehn *S. officinale*-Pflanzen und des EDTA-

Experiments wiedergegeben. Im Organvergleich stellte sich heraus, daß in Stengeln und Blättern kaum Korrelationen der verschiedenen Ionen mit den Schwermetallen auftraten, während in Wurzeln und Blüten einige statistisch relevante Beziehungen nachgewiesen werden konnten. Am häufigsten waren Relationen der drei Schwermetalle mit Magnesium, Eisen und Mangan. In den Wurzeln war Zink mit verschiedenen Ionen korreliert, während in den Blüten ein Schwergewicht auf Beziehungen mit Blei lag. Der Vergleich der Ionengehalte der unbehandelten mit den EDTA-behandelten wies auf eine Förderung der Korrelation verschiedener Ionen mit Cadmium durch die Chelatbehandlung hin.

Korrelationen mit	Versuchsfläche B				EDTA-Versuch	
	Wurzel	Stengel	Blätter	Blüten	Sproß, Kontrolle	Sproß, EDTA
Pb	K			K Fe, Mn	Mg, Fe	
Cd	Ca		Fe	Mg	Zn	Zn, K, Mn, P ₂ O ₅
Zn	Mg, Fe, Mn			Mg		K

Tabelle 24: Korrelationen der Schwermetalle untereinander und mit den Nährstoffionen bei *S. officinale*. Die nach den Organen differenzierten Werte wurden bei zufällig ausgewählten Individuen auf der Versuchsfläche B (Abbildung 8) im Frühjahr 1999 gemessen. Die übrigen stammen aus dem EDTA-Experiment auf Versuchsfläche C (Abbildung 8). Negative Korrelationen sind grau unterlegt. $p = 0,05$.

4.5.4 Schwermetallaufnahme

In Abbildung 51 ist die Schwermetallaufnahme der *S. officinale*-Pflanzen je m² dargestellt. Die Pflanzen nahmen bis zu 18,2 g Blei, bis zu 14,9 g Cadmium und 235,0 g Zink pro m² auf. Von den Kontrollpflanzen wurde pro Flächeneinheit etwa ¼ mehr Blei und 1/5 mehr Zink, aber fast 1/5 weniger Cadmium als von den chelatbehandelten Pflanzen aufgenommen. Der größte Teil der Schwermetallaufnahme wurde von den Wurzeln geleistet.

Die Wurzeln der EDTA-behandelten Pflanzen nahmen etwa drei, fünf und 17 mal so viel Zink, Cadmium und Blei pro m² auf wie die Sprosse. Die Kontrollwurzeln zeigten im Vergleich mit den oberirdischen Pflanzenteilen eine etwa fünf mal so hohe Zink- und zehn mal so hohe Cadmiumaufnahme. Zur Bleiaufnahme trugen die Sprosse der Kontrollpflanzen gar nicht bei.

In Abbildung 52 ist der prozentuale Anteil der pflanzlichen Schwermetallaufnahme vom Gesamtgehalt und der pflanzenverfügbaren Fraktion durch die EDTA-behandelten und die Kontrollpflanzen dargestellt. Es wurden zwischen 0,004 und 0,030 % der Schwermetallgesamtmenge und zwischen 0,15 und 0,67 % der pflanzenverfügbaren Schwermetallmenge durch die Pflanzen aufgenommen.

Die relative Aufnahme war bezogen auf die Gesamtgehalte bei Cadmium und bezogen auf die pflanzenverfügbare Fraktion bei Blei am stärksten. Von den EDTA-behandelten Pflanzen wurde mehr Cadmium als von den Kontrollpflanzen angereichert, jedoch weniger Blei und Zink. Meist waren die von beiden Versuchsvarianten dem Boden entzogene Schwermetallmengen sehr ähnlich.

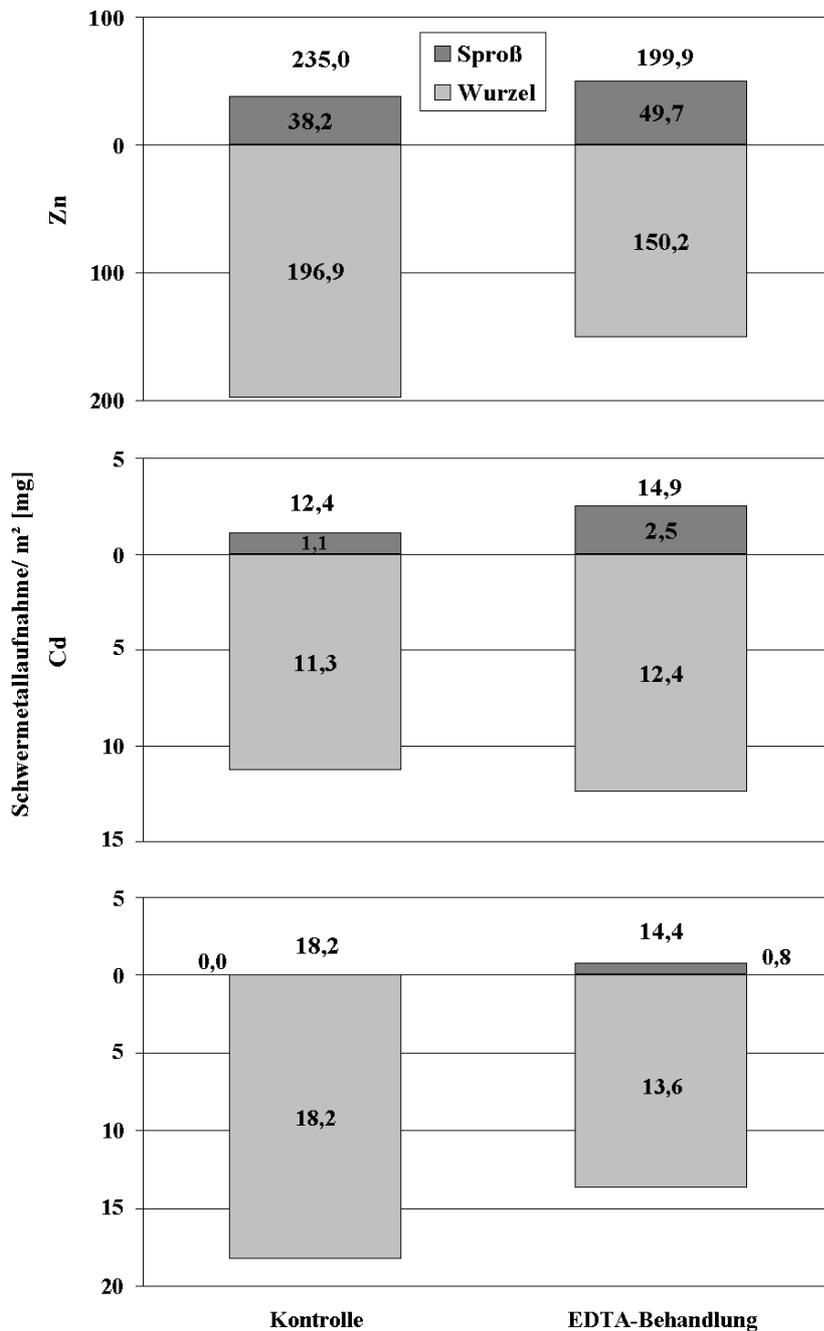


Abbildung 51: Flächenbezogene Schwermetallaufnahme der EDTA-behandelten und der *S. officinale*-Kontrollpflanzen am Erntetag. Die Schwermetallaufnahme der Wurzeln ist unterhalb, die der Sprosse oberhalb der x-Achse dargestellt.

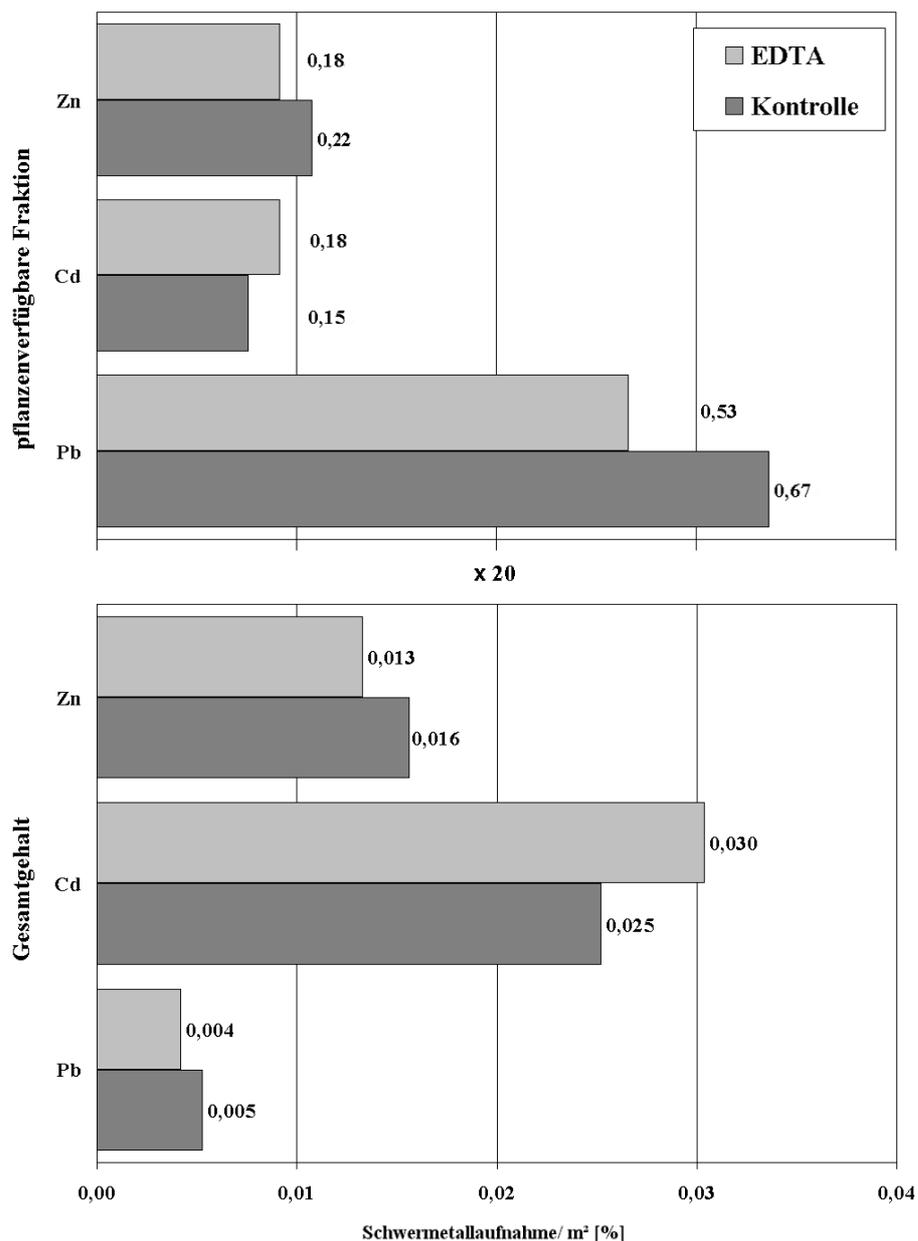


Abbildung 52: Prozentuale Schwermetallaufnahme der Gesamtpflanzen der EDTA-behandelten und der *S. officinale*-Kontrollpflanzen am Erntetag bezogen auf den Bodenausgangshehalt pro m².

4.5.5 Diskussion

1997 wurden im Rahmen eines umwelthygienischen Gutachtens (SCHRAMMECK & VIERECK) auf der mit „5a“ bezeichneten Fläche des schwermetallbelasteten Ackers in Hagen-Vorhalle Gesamtgehalte des Oberbodens von bis zu 276 ppm Cadmium festgestellt, während im Oberboden der Fläche „5b“ deutlich geringere Werte von höchstens 14 ppm gemessen wurden (Abbildung 8). Im Jahr 1999 fand auf der Versuchsfläche eine natürliche Florenentwicklung statt. Auf der weniger belasteten Teilfläche „5b“ war *Matricaria discoidea* Dc. die vorherrschende Spezies. Auf der als erheblich cadmiumbelastet eingestuften Teilfläche „5a“ (SCHRAMMECK & VIERECK 1997) dominierte während der

Vegetationsperiode *Symphytum officinale* L. (Beinwell, Abbildung 48), der zur Familie der Boraginaceae gehört und auf feuchten Wiesen und an Bachufern verbreitet ist (SCHMEIL & FITSCHEN 1988). Im Spätsommer waren auch einige große Pflanzen von *Impatiens glandulifera* Royle vertreten. Andere Arten kamen nicht in erwähnenswertem Umfang vor. KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1984) nahmen an, daß Toxizitätssymptome bei Pflanzen zu beobachten sind, die auf Böden mit Cadmiumgesamtgehalten ab 8 ppm wachsen. Daher schien die Untersuchung des Mineralstoffhaushalts von *S. officinale*, das auf der erheblich belasteten Fläche „5a“ keinerlei Schadsymptome zeigte, besonders interessant.

Andere Pflanzen schwermetallreicher Standorte akkumulieren häufig bis zu 30 ppm **Cadmium** in der Wurzel und 20 ppm im Sproß (Tabelle 9a bis 9c). Mit durchschnittlich 27,7 ppm Cadmium in der Wurzel und bis zu 8,9 ppm im Sproß lagen die Schwermetallgehalte von *S. officinale* im Bereich anderer Pflanzen schwermetallbelasteter Standorte. Die Cadmiumkonzentrationen von Hyperakkumulatoren wurden nicht annähernd erreicht. Da bei extrem hohen Außenkonzentrationen relativ geringe Schwermetallkonzentrationen erreicht wurden (Tabelle 23), kann *S. officinale* zu den Schwermetall-Excludern gerechnet werden (GREGER 1999). Der Beinwell schließt Cadmium größtenteils von der Aufnahme in den Sproß aus, verhindert so Störungen seines Stoffwechsels und hat auf dem stark belasteten Substrat einen Standortvorteil gegenüber anderen Arten (ERNST 1974 b). Wie bei den meisten Pflanzen schwermetallreicher Standorte blieb der größte Teil der Schwermetalle in der Wurzel zurück (ERNST 1974 a). Cadmium wurde viel stärker zurückgehalten als Blei und Zink. Während die Bleikonzentration im Sproß bis zu 74 % und die Zinkkonzentration bis zu 54 % des Wurzelgehaltes betrug, erreichten die oberirdischen Pflanzenteile höchstens 32 % der Cadmiumkonzentration in der Wurzel. Die starke Konkurrenzkraft von *S. officinale* auf dem erheblich belasteten Substrat ist demnach das Resultat einer kompartmentierenden Resistenzstrategie für Cadmium auf Organebene, welche durch eine gut funktionierende Wurzel-Sproß-Barriere bzw. die Kontrollfunktion der Endodermis vermittelt wird (BRIAT & LEBRUN 1999, ERNST 1983). Schwermetalltolerante Pflanzen, die auf belastetem Substrat einen Standortvorteil genießen, können auf normalem Boden der Konkurrenz nicht standhalten (ERNST 1974 b). Taxa, welche die Aufnahme größerer Schwermetallmengen aus kontaminiertem Substrat vermeiden, werden zumindest einen relativen standörtlichen Konkurrenzvorteil erfahren. Zwar war die Fläche „5b“ (Abbildung 8) nicht unbelastet, jedoch zeigte das vollständige Fehlen von *S. officinale* auf der wesentlich geringer belasteten Teilfläche des Versuchsfeldes und seine Dominanz auf der extrem schwermetallbelasteten Fläche, daß *S. officinale* gerade auf Boden mit sehr hohen Cadmiumkonzentrationen einen Standortvorteil hat.

Normalerweise werden **Calcium**- und **Eisen**gehalte von 2000 ppm in Wurzeln nicht überschritten, während die meisten Pflanzenteile mehr als 6900 ppm **P₂O₅** enthalten (AMBERGER 1996, BAUMEISTER & ERNST 1978). Verglichen mit diesen typischen Elementgehalten, zeigte eine Auswahl von zehn Beinwell-Pflanzen durchschnittliche sehr niedrige Phosphatkonzentrationen (6497 ppm) und erhöhte Eisen- (2291 ppm) und Calciumkonzentrationen (4311 ppm) in der Wurzel. Die Elementgehalte der oberirdischen Pflanzenteile lagen hingegen weitgehend im Bereich normaler Konzentrationen (Tabelle 23). Lediglich die **Kalium**konzentrationen in Stengeln und Blättern (56704 und 53069 ppm) lagen oberhalb normaler Konzentrationen (bis 50000 ppm, AMBERGER 1996). Die bereits in den anderen Teilversuchen auffällige Störung des Phosphatstoffwechsels der Wurzel unter Schwermetallstreß konnte bei *S. officinale* somit auch festgestellt werden. Auch ERNST (1976 a) und KINZEL (1982) stellten fest, daß Schwermetalle u.a. mit Phosphat an der Wurzel um die Aufnahme in die Pflanze konkurrieren. Nach XIONG (1997) ist eine Reduktion der Phosphoraufnahme auch durch Blei möglich. Da Phosphor eine zentrale Rolle im Energiestoffwechsel (als ATP) sowie als Bestandteil wichtiger Strukturkomponenten wie der Nucleotide auftritt (STRASBURGER et al. 1991), sind durch einen Mangel Störungen im Wurzelstoffwechsel zu erwarten. Diese Erklärung ist sehr wahrscheinlich, da der in den *S. officinale*-Wurzeln gemessene Cadmiumgehalt (27,7 ppm) im Bereich der Gewebekonzentration liegt, für die KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1984) bereits toxische Effekte erwarten (5 bis 30 ppm). Jedoch war die Stoffallokation in den Sproß nicht behindert, da dieser keine Phosphatunterversorgung aufwies.

Die von KINZEL (1982) beschriebene Transportbarriere der Blüten für Schwermetalle kann im Falle von *S. officinale* für Cadmium, nicht jedoch für Blei angenommen werden, da die Bleikonzentrationen der Blüten annähernd so hoch waren wie im Stengel. Die positiven Zusammenhänge von Blei mit Eisen und Mangan weisen hier auf eine bleiinduzierte Zunahme von Stoffwechselprozessen hin. Die negativen Korrelationen der Schwermetalle mit Kalium und Magnesium in den Blüten sprechen außerdem dafür, daß die Schwermetalle sogar im Austausch gegen essentielle Mineralstoffe in die Blüten aufgenommen werden.

Da *S. officinale* unter den ungünstigen Substratbedingungen eine starke Konkurrenzkraft und Biomasseproduktion zeigte, schien eine Behandlung mit Chelatbildnern trotz der relativ geringen Schwermetallallokation im Sproß eine attraktive Option zu sein. Die EDTA-behandelten Pflanzen zeigten jedoch ab Tag zwei nach der Behandlung starke Schadsymptome in Form von Nekrosen, obwohl vor allem die Blei- und Cadmiumkonzentrationen, die in den Topfversuchen nach EDTA-Applikation bei *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album* und *Z. mays* resultierten, nicht annähernd erreicht wurden. Die

statistische Auswertung der Ionengehalte im Sproß zeigte u.a. eine Korrelation von Cadmium mit Zink, Kalium und Mangan (Tabelle 24). Es ist daher wahrscheinlich, daß die genannten Kationen genau wie die Cadmium bei den EDTA-behandelten Pflanzen als Chelatkomplex transportiert werden.

Während der gut fünfwöchigen Beobachtungszeit zeigten die Kontrollpflanzen etwa nach der dritten Woche überhaupt keine nachweisbaren **Bleikonzentrationen** mehr im Sproß (Abbildung 50). Selbst die nach etwa drei Wochen gemessenen Bleigehalte der EDTA-behandelten Pflanzen betragen höchstens 33,8 ppm und waren somit nicht höher als bei Pflanzen nicht schwermetallbelasteter Standorte (Tabelle 9a bis 9c). Die **Cadmium-** und **Zinkgehalte** wurden nach etwa drei und vier Wochen auf gut das 2 ½-fache der Konzentrationen in den Kontrollpflanzen gesteigert. Während die höchste Zinkkonzentration im Sproß mit 759 ppm fast doppelt so hoch war wie maximal in den Topfversuchen, wurde mit maximal 45,8 ppm Cadmium nur knapp 1/3 der maximalen Sproßcadmiumgehalte dieser Versuche erreicht. Da *S. officinale* ohne Chelatbehandlung vor allem eine starke Cadmiumretention in der Wurzel zeigte, kann die Überschreitung eines Schwellenwertes in den oberirdischen Pflanzenteilen nach der EDTA-Behandlung als Grund für die starken Schäden angenommen werden. Die Chelatverabreichung hatte außerdem eine signifikante Senkung der Wurzel- und Sproßbiomasse um etwa 1/3 zur Folge. Hingegen zeigten die Pflanzen in den EDTA-behandelten Topfkulturen eine gesteigerte oberirdische Biomasse im Vergleich zur Kontrolle.

Schwer- metall	Reinigungszeit [a]			
	Gesamtgehalt		pflanzenverfügbare Fraktion	
	Kontrolle	EDTA	Kontrolle	EDTA
Pb	9488	11995	74	94
Cd	1984	1647	329	273
Zn	3204	3767	232	273

Tabelle 25: Hypothetische Reinigungszeit bei jährlich zweimaliger Ernte von *S. officinale*.

Die Kontrollpflanzen von *S. officinale* konnten absolut etwas mehr Blei und Zink, aber etwas weniger Cadmium pro m² aufnehmen als die EDTA-behandelten (Abbildung 51). Jedoch waren die relativ aus den obersten 50 cm des Bodens aufgenommenen Schwermetallmengen sehr gering und mit und ohne Behandlung kaum verschieden (Abbildung 52). Die Aufnahme bezogen auf die Schwermetallgesamtgehalte betrug höchstens 0,03 % (Cadmium). Von der pflanzenverfügbaren Schwermetallfraktion wurden maximal 0,67 % aufgenommen. Tabelle

25 stellt bei zweimaliger Ernte pro Jahr die absolute Reinigungszeit der *S. officinale*-Pflanzen unter der Annahme dar, daß wiederholte EDTA-Behandlungen die gleiche Schwermetallmenge mobilisieren würden und keine Auswaschung stattfindet.

Die Werte machen deutlich, daß die Anwendung von EDTA einen negativen Effekt hätte und die resultierende Reinigungsdauer vor allem für die Gesamtdekontamination nicht annähernd einen befriedigenden Zeitrahmen von drei bis 20 Jahren (HUANG et al. 1997) für Reinigungsvorhaben anbieten könnte.

Schlußfolgerung

Die auf der Ackerfläche wachsende Population von *S. officinale* hat auf stark schwermetallbelasteter Fläche einen Standortvorteil, da mittels kompartmentierender Resistenzstrategie ein Ausschluß der Schwermetalle aus dem Sproß stattfindet. Die Pflanze scheidet für Phytoremediationsansätze aus, da selbst nach Behandlung mit EDTA keine Bodenreinigung in einem akzeptablen Zeitrahmen von bis zu 20 Jahren stattfinden könnte und insbesondere die komplette Entfernung der Schwermetalle völlig aussichtslos wäre. Ein Einsatz von Beinwellpflanzen wäre daher z.B. zur Begrünung vor allem extrem cadmiumbelasteter Flächen denkbar, die nicht gereinigt werden sollen, wenn z.B. eine spätere landwirtschaftliche Nutzung ohnehin nicht geplant ist. Durch den dichten und kräftigen Wuchs der stachelig behaarten Boraginacee könnte auch verhindert werden, daß Flächen, von denen aufgrund ihrer starken Belastung ein Gefährdungspotential für die Öffentlichkeit ausgeht, in großem Umfang durch den Menschen betreten werden.

4.6 FREILANDEXPERIMENT ZUM EDTA-EINFLUSS AUF PFLANZEN IN MISCHKULTUR (1999)

Im vorliegenden Teilexperiment wurde eine Mischkultur aus *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album*, *P. rhoeas* und *Z. mays* zwischen dem 29. Mai und dem 14. Juni 1999 ausgesät. Am 2. Oktober 1999 wurden die Kulturansätze mit 0, 1, 2, 5 oder 10 mmol EDTA/ kg Boden behandelt und am 13. Oktober 1999 geerntet.

4.6.1 Morphologische Beobachtungen und Konkurrenzverhalten

Trotz der starken Belastung der Versuchsfläche mit mehreren Schwermetallen wuchsen alle ausgesäten Pflanzen. Aber nur der Mais entwickelte sich ohne Schadsymptome und trug zum Zeitpunkt der EDTA-Behandlung Früchte, während die anderen Pflanzen z.T. starke Chlorosen und deutliche Rotfärbungen der Blätter zeigten. Das immer wieder auftretende *Symphytum o.* wurde bei diesen Untersuchungen regelmäßig von den abgesteckten Versuchsflächen entfernt.



Abbildung 53: Maispflanzen auf der Versuchsfläche B (Abbildung 8) unmittelbar vor der Behandlung mit EDTA.

Die Applikation unterschiedlich konzentrierter EDTA-Lösungen überlebte nur *Z. mays*. Während bei dieser Pflanze auf den mit 0 und 1 mmol EDTA/ kg Boden behandelten Flächen

gar keine Schäden auftraten, zeigten sich bei den höheren Konzentrationen (2 und 5 mmol EDTA/ kg Boden) deutliche Turgeszenzverluste der Pflanzen. Bei 10 mmol EDTA/ kg Boden traten starke Schadsymptome hinzu (starke Chlorosen und Nekrosen der Blätter, rote Blattfarbe). Die mit 1 mmol EDTA/ kg Substrat behandelten Maispflanzen zeigten bei Ernte einen kräftigeren Habitus und höheren Wuchs als die Kontrollpflanzen. Das Wurzelwerk zeigte zum Zeitpunkt der Ernte keine morphologischen Unterschiede auf den verschiedenen behandelten Arealen. Die Wurzelsysteme benachbarter Pflanzen hatten ein bei jeder Behandlung gleichartig ausgebildetes Mosaik von flach- und tiefwurzelnden Individuen.

4.6.2 Biomasse und Wassergehalt

Abbildung 54 zeigt additiv die durchschnittliche Trockenmasse der Pflanzenorgane vor und nach Applikation der verschiedenen konzentrierten EDTA-Lösungen und die pro m² erreichten Biomassen nach Ernte der verschieden behandelten Teilflächen. Die Gesamttrockenmasse pro Pflanze lag vor der Behandlung zwischen 418 und 490 g. Der Anteil der Wurzeln an der Biomasse betrug im Mittel zwischen 80 g (1 mmol EDTA/ kg Erde) und 101 g (5 mmol EDTA/ kg Erde) pro Pflanze. Pro Stengel, Blatt und Kolben wurden durchschnittlich zwischen 142 und 173 g, bis 157 und 191 g sowie 29 bis 42 g je Individuum gemessen.

Die Summe der nach Ernte ermittelten durchschnittlichen Trockengewichte pro Pflanze betrug 223 bis 455 g und war somit z.T. niedriger als vor der EDTA-Applikation. Einzig die 1 mmolare EDTA-Behandlung führte nicht zu einer signifikanten Senkung der durchschnittlichen individuellen Gesamtbiomasse im Vergleich zum Ausgangswert.

Die 5 mmolare EDTA-Gabe hatte eine signifikant niedrigere mittleren Gesamtbiomasse als die 1- und 2 mmolare EDTA-Behandlung zur Folge. Die durchschnittliche Wurzelbiomasse wurde auf Werte zwischen 53 und 81 g pro Individuum gesenkt und war außer nach Anwendung von EDTA in 10 mmolarer Endkonzentration signifikant geringer als die korrespondierenden Werte vor EDTA-Gabe. Die Trockenmasse der Stengel pro Maispflanze war nach der EDTA-Applikation außer bei den Kontrollpflanzen signifikant niedriger. Die mittlere Stengelbiomasse der Maispflanzen auf den mit 5 mmol EDTA/ kg Erde behandelten Arealen war signifikant geringer als bei 0,1 und 2 mmol EDTA/ kg Substrat. Auch die Biomasse der Blätter pro Individuum (74 bis 149 g/ Pflanze) wurde im Mittel durch die Behandlung reduziert. Bei den Kontrollpflanzen und den mit 2 und 5 mmol/ kg Erde behandelten Maispflanzen war die Senkung im Vergleich zum Ausgangswert der mittleren Blattbiomasse und zwischen den beiden Letztgenannten nach Behandlung signifikant verschieden. Als einzige Pflanzenteile waren die Kolben nach der EDTA-Behandlung gewachsen.

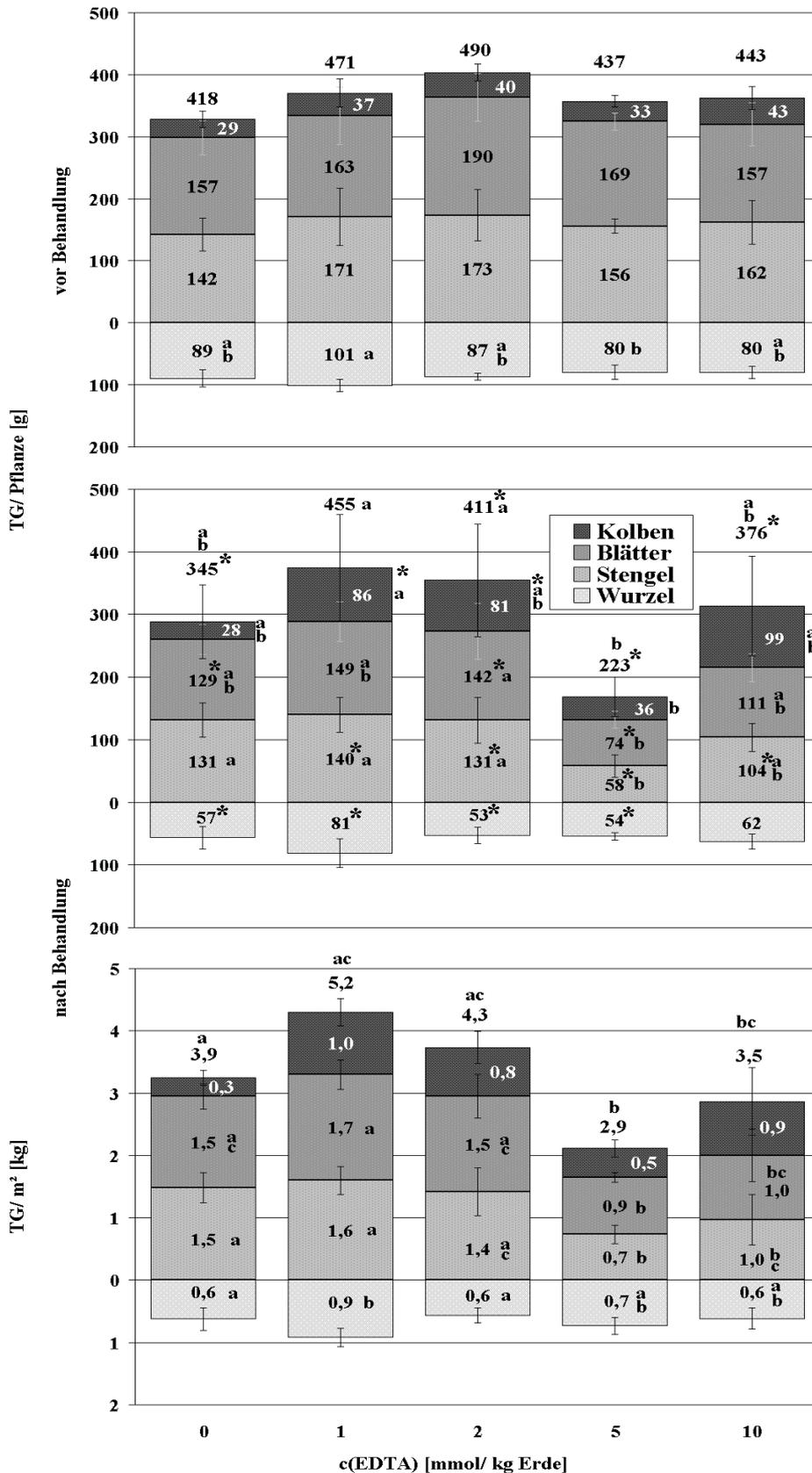


Abbildung 54: Biomasse der Pflanzenorgane von Mais pro Individuum vor und nach den EDTA-Behandlungen sowie flächenbezogen bei Ernte. Es sind Mittelwert und Standardabweichung dargestellt. Gleiche oder fehlende Buchstaben zeigen ein Fehlen signifikanter Unterschiede. Die mit * bezeichneten Zahlen unterschieden sich signifikant vom vor der Behandlung ermittelten Wert.

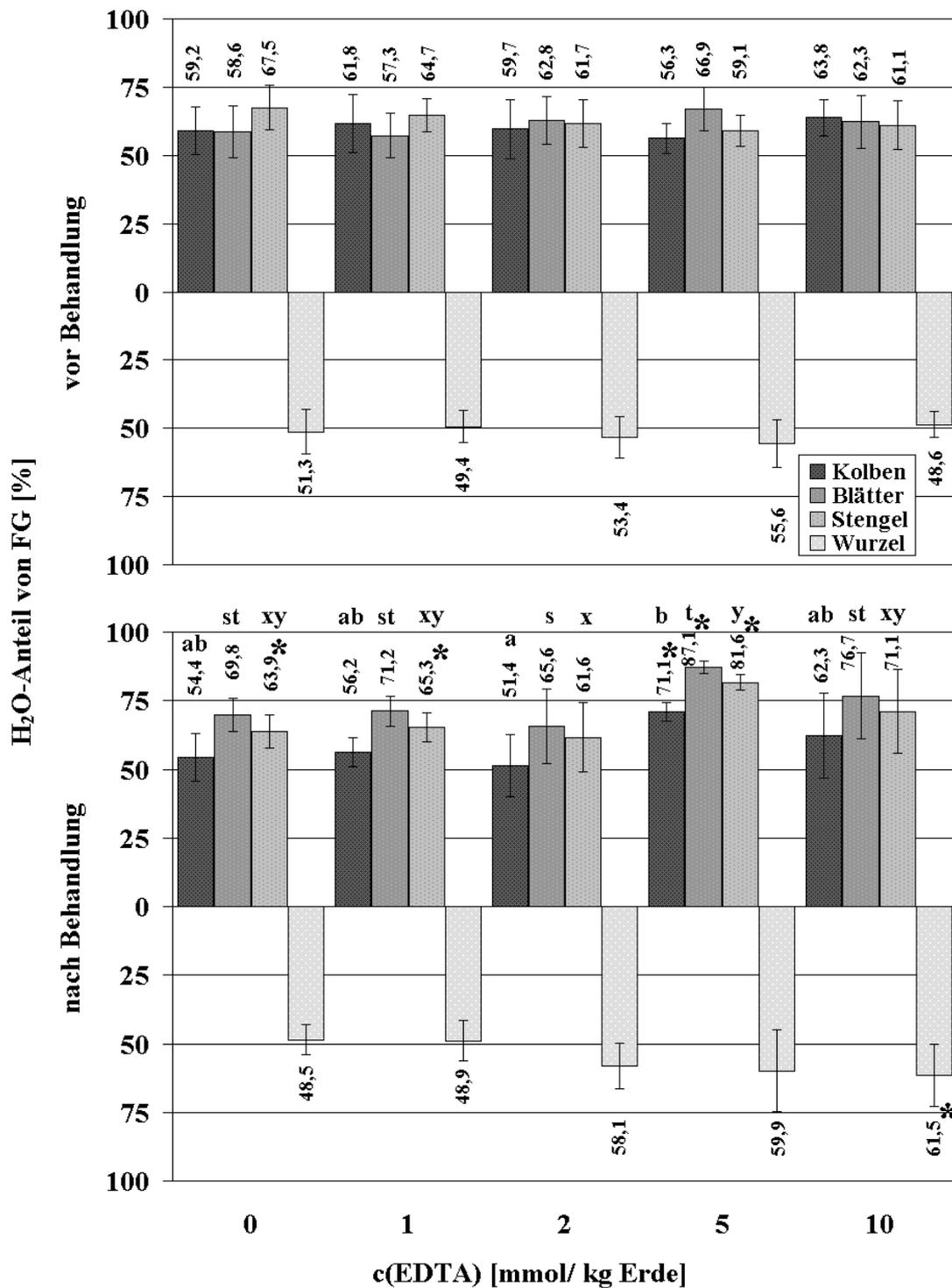


Abbildung 55: Wassergehalt der Pflanzenorgane vor Behandlung der Maispflanzen und zum Erntezeitpunkt. Es sind Mittelwert und Standardabweichung dargestellt. Gleiche oder fehlende Buchstaben zeigen ein Fehlen signifikanter Unterschiede. Die mit * markierten Werte unterscheiden sich signifikant vom Ausgangswert.

Die resultierenden Biomassen pro Individuum betragen durchschnittlich 28 bis 99 g und waren außer bei den Kontrollpflanzen im Mittel gestiegen. Nach der 1- und 2 mmolaren EDTA-Gabe war diese Steigerung signifikant. Die Fruchtentwicklung nach 1 mmolaren EDTA-Applikation war signifikant stärker als nach 5 mmolaren EDTA-Behandlung. Mit

durchschnittlich 5,2 kg/ m² resultiert nach Applikation von 1 mmol EDTA/ kg Erde die höchste flächenbezogene Trockenmasseentwicklung, gefolgt von durchschnittlich 4,3 (2 mmol/ kg Erde) und 3,9 kg/ m² (0 mmol/ kg Erde). Die drei genannten Behandlungen erreichten signifikant größere Gesamtbiosmassen pro Flächeneinheit als nach 5 mmolärer EDTA-Gabe, die zur vergleichsweise geringsten mittleren Biomasseentwicklung führte (2,9 kg/ m²).

Die Maispflanzen zeigten infolge der am niedrigsten konzentrierten Chelatapplikation die höchsten mittleren Biosmassen aller pflanzlichen Organe. Wurzel, Stengel und Blätter hatten nach dieser Behandlung eine signifikant höhere Biomasse als bei jeweils zwei anderen Behandlungen. Auch die Gesamtbiosmasse pro beprobter Fläche war nach 1 mmolärer EDTA-Gabe signifikant größer als nach Applikation von 5 und 10 mmol/ kg Erdreich.

Der Wassergehalt der Wurzeln lag vor der Behandlung im Mittel bei 49,4 bis 55,6 % des Frischgewichtes (Abbildung 55) und war niedriger als der durchschnittliche Wassergehalt der oberirdischen Pflanzenteile (56,3 bis 67,5 %). Zum Erntezeitpunkt lag der Wassergehalt der unterirdischen Pflanzenteile mit 48,5 bis 61,5 % meist niedriger als im Sproß. Die 10 mmolare EDTA-Gabe führte zu einer signifikanten Anhebung der Wurzelfeuchte im Vergleich zum Ausgangswert. Die 5 mmolare Behandlung hatte eine signifikante Steigerung der Wassergehalte aller oberirdischen Pflanzenteile zur Folge.

4.6.3 Ionengehalte

4.6.3.1 Schwermetalle

Die durchschnittlichen Blei-, Cadmium- und Zinkgehalte in den verschiedenen Pflanzenorganen sind in Abbildung 56 dargestellt. Die Mittelwerte der absoluten Veränderungen der Schwermetallkonzentrationen sind in Tabelle 26 zusammengefaßt.

Die Maispflanzen enthielten vor EDTA-Gabe die höchsten Bleigehalte in den Wurzeln (81,4 bis 118,4 ppm), meist gefolgt von den Blättern (11,5 bis 23,6 ppm) und Stengeln (2,5 bis 20,4 ppm). Die Kolben enthielten von allen Pflanzenteilen am wenigsten Blei (1,7 bis 11,8 ppm). Durch die Chelatverabreichung veränderten sich von allen Pflanzenteilen die Schwermetallgehalte in den Wurzeln am stärksten (-61,2 bis +74,4 ppm) und enthielten durchschnittlich weiterhin höhere Bleimengen (29,0 bis 175,6 ppm) als die anderen Pflanzenorgane (5,7 bis 17,5 ppm), die nun bzgl. der Höhe ihrer Bleibelastung keine deutliche Abfolge mehr zeigten. 1- und 2 mmolare EDTA-Applikationen führten im Vergleich zum Ausgangsgehalt zu einer signifikanten Steigerung, die anderen drei Versuchsvarianten zu einer signifikanten Senkung des mittleren Bleigehaltes der oberirdischen Pflanzenteile. Die

Bleigehalte der Blätter wurden durch die Behandlungen im Mittel ausschließlich gesenkt, die der Kolben ausnahmslos gefördert.

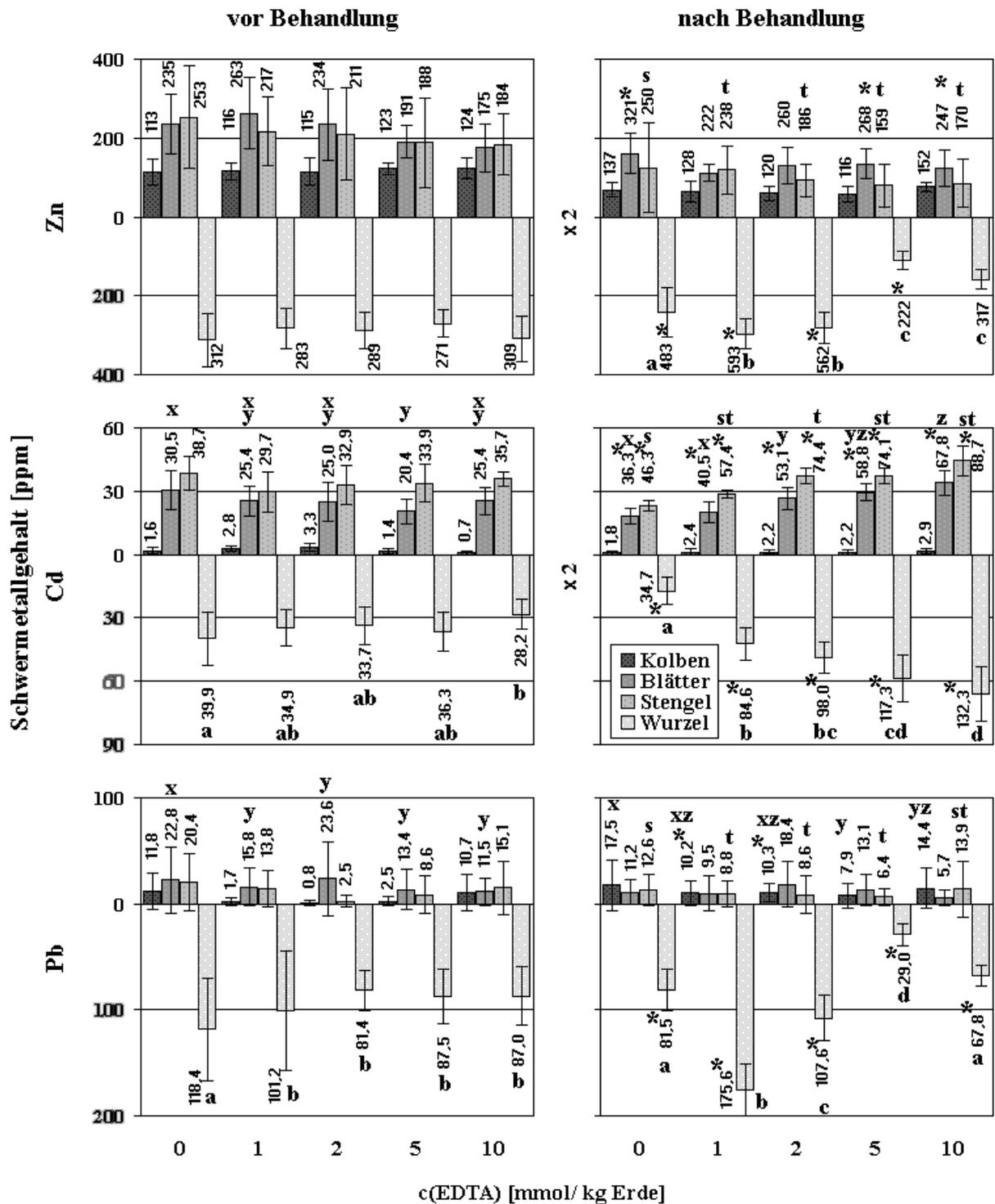


Abbildung 56: Schwermetallgehalte in den Pflanzenorganen von *Z. mays*. Es sind Mittelwerte und Standardabweichungen dargestellt. Gleiche oder fehlende Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Unterschiede. Die mit * gekennzeichneten Werte unterscheiden sich signifikant von den Ausgangswerten.

absolute Konzentrationsveränderung [ppm]	EDTA-Behandlung [mmol/ kg Erde]	Wurzel	Stengel	Blätter	Kolben
Zn	0	163,7	-2,3	86,4	21,3
	1	309,6	21,2	-41,2	11,8
	2	266,9	-33,9	15,7	14,3
	5	-53,9	-23,3	90,3	-24,2
	10	11,8	-21,0	48,2	24,3
Cd	0	-7,5	7,2	6,0	0,6
	1	49,7	27,7	15,1	-0,4
	2	63,9	33,0	30,0	-1,2
	5	80,7	42,3	38,5	0,0
	10	103,2	54,0	42,8	1,6
Pb	0	-37,7	-9,9	-11,8	10,0
	1	74,4	-5,0	-7,2	8,4
	2	25,8	6,6	-4,8	8,9
	5	-61,2	1,3	-3,0	2,3
	10	-19,4	1,6	-9,2	6,8

Tabelle 26: Mittelwerte der absoluten Veränderungen der Schwermetallgehalte der einzelnen Organe von *Z. mays* und am Ende der zweiwöchigen EDTA-Applikation. Negative Veränderungen sind grau unterlegt.

Außer bei den Kontrollen und den mit 10 mmol EDTA/ kg Erde behandelten Pflanzen erreichten alle Versuchsgruppen in einem Behandlungsvergleich signifikant voneinander verschiedene Wurzelbleigehalte. Der durchschnittliche Bleigehalt der Kontrollstengel war signifikant höher als bei den meisten anderen Versuchsansätzen, der mittlere Bleigehalt des Kolbens nach 0, 1 und 2 mmolärer EDTA-Behandlung war signifikant höher als nach der 5 mmolaren Chelatverabreichung.

Die Wurzeln enthielten im Mittel vor Chelatgabe Cadmiumgehalte zwischen 28,2 und 39,3 ppm und zeigten, wie auch nach EDTA-Applikation, im Organvergleich die höchsten Cadmiumgehalte, gefolgt von Stengeln, Blättern und Kolben (46,3 bis 88,7 ppm, 36,3 bis 67,8 ppm und 0,7 bis 3,3 ppm). Die mittlere Veränderung der Cadmiumgehalte in den Wurzeln war im Organvergleich am auffälligsten (Tabelle 26). Die EDTA-Applikation resultierte in jedem Fall in einer signifikanten Steigerung des Wurzelcadmiumgehaltes (auf 84,6 bis 132,2 ppm) im Vergleich zur Kontrolle und zu den Ausgangswerten. Nach 10 mmolärer EDTA-Gabe konnte ein signifikant höherer Wert gemessen werden als nach 1- und 2 mmolärer Chelatapplikation. Nach Behandlung mit 5 mmol EDTA/ kg Substrat resultierte ein signifikant höherer Cadmiumgehalt als nach Gabe von 1 mmol EDTA/ kg Substrat. Lediglich die Wurzeln der Kontrollpflanzen enthielten im Mittel signifikant weniger Cadmium als vorher.

Zum Erntezeitpunkt waren die mittleren Cadmiumgehalte aller Maisstengel und -blätter (46,3 bis 88,7 ppm und 36,3 bis 67,8 ppm) signifikant höher als vor der Behandlung. Eine

statistisch erfaßbare Differenz bestand zwischen den Cadmiumgehalten in den Stengeln der Kontrollpflanzen (36,3 ppm) und nach 2 mmolärer EDTA-Gabe. Die Blätter enthielten nach der Kontrollbehandlung und nach 1 mmolärer Chelatgabe signifikant geringere Cadmiummengen als jede der anderen Versuchsgruppen, die Cadmiumgehalte in den Blättern der mit 2 mmol EDTA/ kg Erde behandelten signifikant weniger Cadmium als die mit 10 mmol EDTA/ kg Erde behandelten Pflanzen. Die Cadmiumgehalte im Kolben veränderten sich im Vergleich mit den Ausgangswerten nicht wesentlich.

Vor EDTA-Verabreichung zeigten die Wurzeln höhere Zinkgehalte (im Mittel 271,1 bis 312,2 ppm) als Blätter (174,6 bis 243,2 ppm) und Stengel (183,7 bis 252,8 ppm). Die Kolben reicherten durchschnittlich die geringsten Zinkmengen an (114,9 bis 123,8 ppm). Nach Behandlung erreichten die Wurzelgehalte organvergleichend die stärksten Veränderungen und mehrheitlich deutlich höhere mittlere Zinkgehalte (222,2 bis 592,7 ppm). Die mit 5 und 10 mmol/ kg Substrat behandelten Pflanzen erreichten aber signifikant geringere Zinkkonzentrationen als die übrigen drei Versuchsgruppen. Die Blätter zeigten mit 222,0 bis 321,1 ppm überwiegend höhere Zinkgehalte als die Stengel (159,2 bis 250,1 ppm) und Kolben (116,1 bis 152,3 ppm). Ohne Behandlung und nach Applikation der beiden höchstkonzentrierten Chelatgaben enthielten die Blätter signifikant mehr Zink als vor der Behandlung. Die Kontrollpflanzen erreichten in den Stengeln signifikant höhere Zinkkonzentrationen als alle EDTA-behandelten Individuen.

Die Schwermetallgehalte der oberirdischen Pflanzenteile der **übrigen in Mischkultur ausgesäten Pflanzen** und des als Beikraut auftretenden *S. officinale* wurden für alle auf den verschiedenen Teilflächen genommenen Proben nach den Taxa getrennt gemittelt (Tabelle 27).

Pflanze	Schwermetallgehalt in TG [ppm]					
	Pb		Cd		Zn	
	MW	SD	MW	SD	MW	SD
<i>A. majus</i>	35	49	2,6	2,0	159	78
<i>C. cyanus</i>	13	30	25,5	6,8	508	140
<i>C. album</i>	24	22	9,7	5,0	332	140
<i>P. rhoeas</i>	25		1,5		171	
<i>S. officinale</i>	42	44	7,9	4,9	282	281

Tabelle 27: Schwermetallgehalte der übrigen auf der nicht unkrautfrei gehaltenen Maiskulturfläche gewachsenen Pflanzen. Es sind Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen (SD) dargestellt.

Durchschnittlich wurden Bleigehalte zwischen 12,5 (*C. cyanus*) und 42,5 ppm (*S. officinale*) erreicht. Die Centaureen konnten mit 25,5 ppm Cadmium in den oberirdischen Pflanzenteilen

mehr als *C. album*, *S. officinale* und *A. majus* anreichern (9,7, 7,9 und 2,6 ppm Cadmium). Bei *A. majus* wurden geringere Cadmiumgehalte gemessen als bei *C. album* und *S. officinale*. Die höchsten Zinkgehalte wurden von *C. cyanus* (508,5 ppm) gefolgt von *C. album* (332,3 ppm), *S. officinale* (282,5 ppm) und *A. majus* (159,2 ppm) erreicht.

4.6.3.2 Nährstoffionen

Die Gehalte der übrigen untersuchten Ionen in den pflanzlichen Organen sind in Abbildung 57 und Abbildung 58 dargestellt. Die Mittelwerte der absoluten Veränderungen der Gehalte sind in Tabelle 28 zusammengefaßt.

Vor und nach der Behandlung enthielten die Wurzeln der Maispflanzen im Organvergleich meist niedrigere Kalium- (1865 bis 6618 ppm), Calcium- (4 bis 267 ppm), Magnesium- (468 bis 1300 ppm) und Phosphatgehalte (2820 bis 7543 ppm) als Stengel, Blätter und Kolben. Die Eisen- und Mangan-gehalte der Wurzeln waren hingegen deutlich höher als die der oberirdischen Pflanzenteile.

Etwa 1/3 der **Kalium**gehalte aller Pflanzenteile waren nach der EDTA-Behandlung angehoben (Tabelle 28). Die Kaliumgehalte der Wurzeln lagen nach allen Behandlungsvarianten signifikant oberhalb der Ausgangswerte (2560 bis 6618 ppm).

Die mit 10 mmol EDTA/ kg Substrat behandelten Flächen zeigten signifikant oberhalb aller anderen Behandlungen liegende Kaliumgehalte in den Wurzeln. Des Weiteren ergab sich eine signifikante Differenz der mit 1 und 5 mmol EDTA/ kg Boden behandelten Pflanzen zu Kontrollwert und 2 mmol EDTA-Applikation. Die Kaliumgehalte in den Stengeln, Blättern und Kolben betrugen nach den Behandlungen zwischen 8121 und 31543 ppm und verhielten sich im Vergleich zu den Ausgangswerten uneinheitlich. Die Kaliumkonzentrationen wurden durch die Behandlungen am stärksten in den Kolben verändert.

Vor und nach Behandlung mit EDTA war **Calcium** in den Blättern der Maispflanzen am stärksten vertreten, gefolgt von den deutlich geringeren Gehalten in Stengel, Kolben und Wurzel. Vor der Behandlung betrugen die Calciumgehalte der Wurzeln zwischen 363 und 517 ppm und wurden mit und ohne Chelatapplikation z.T. dramatisch auf Werte zwischen 4 und 267 ppm signifikant gesenkt. Die Blätter enthielten vor Behandlung zwischen 7461 und 12362 ppm Calcium und erfuhren ohne Behandlung und durch die 10 mmolare EDTA-Gabe eine statistisch relevante Steigerung über den Ausgangsgehalt. Der Calciumgehalt der Stengel wurde durch die Applikation von 5 mmol EDTA im Vergleich zum Anfangswert signifikant gesenkt. Die Höhe des Calciumgehaltes der Kolben wurde durch das EDTA in 10 mmolärer

Konzentration signifikant gesteigert. Die stärkste absolute Steigerung der Calciumgehalte wurde bei den Blättern beobachtet.

Die **Magnesium**konzentration von Stengeln (911 bis 1191 ppm), Blättern (1228 bis 1537 ppm) und Kolben (1539 bis 2012 ppm) war vor den Experimenten deutlich höher als die der Wurzeln. Mit und ohne EDTA-Behandlung stiegen die Magnesiumgehalte aller Versuchsansätze in den Wurzeln signifikant auf 826 bis 1300 ppm. Nach der 1 mmolaren Behandlung wurde signifikant mehr Magnesium gemessen als nach Gabe von 5 mmol EDTA/kg Erde. Die Magnesiumgehalte der Stengel waren etwas höher (1122 bis 1197 ppm) und stiegen nach 1 und 2 mmolarer EDTA-Verabreichung signifikant an.

absolute Konzentrationsveränderung [ppm]	EDTA-Behandlung [mmol/ kg Erde]	Wurzel	Stengel	Blätter	Kolben
P₂O₅	0	2056	-1098	-720	-190
	1	4722	-3453	81	-3590
	2	3806	-424	-591	-2064
	5	633	-362	-634	-7301
	10	1187	688	-827	-300
Mn	0	54,1	2,4	10,1	4,7
	1	230,0	3,8	-1,1	1,5
	2	193,8	0,4	-6,3	-0,6
	5	-25,3	5,7	7,2	3,8
	10	52,4	15,8	9,3	2,2
Fe	0	4802	387	216	30
	1	16460	1147	63	201
	2	9553	195	-37	-49
	5	212	436	189	30
	10	4635	2580	419	93
Mg	0	265	-41	97	26
	1	777	211	-152	-218
	2	552	106	121	-116
	5	348	-38	-73	-933
	10	516	213	332	767
Ca	0	-246	187	517	631
	1	-269	349	-2267	222
	2	-394	-305	853	-19
	5	-348	-1611	2489	332
	10	-360	-760	-109	1213
K	0	747	3370	-286	8113
	1	3342	109	764	-1868
	2	847	-3948	2876	-1331
	5	2898	-2376	1404	-10275
	10	4274	4024	-4212	9693

Tabelle 28: Mittelwerte der absoluten Veränderungen der Ionengehalte. Negative Veränderungen sind grau unterlegt.

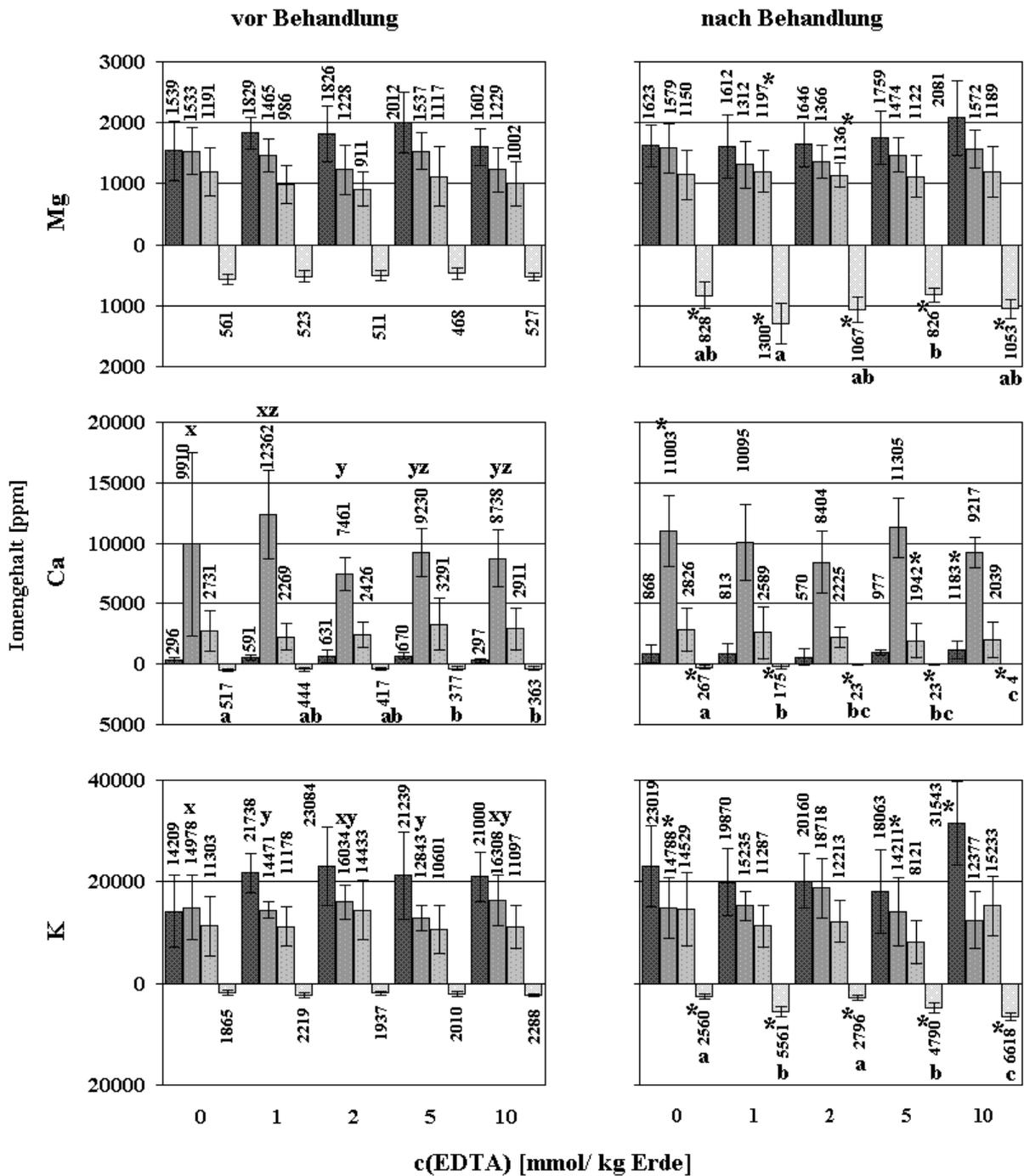


Abbildung 57: Kalium-, Calcium- und Magnesiumgehalte in den Pflanzenorganen von *Z. mays*. Es sind Mittelwerte und Standardabweichungen dargestellt. Gleiche Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Unterschiede. Die mit * gekennzeichneten Werte unterscheiden sich signifikant von den Ausgangswerten.

Die Magnesiumkonzentration der Kolben wurde von allen Pflanzenteilen am stärksten gesenkt und lag zum Erntezeitpunkt zwischen 1612 bis 1618 ppm. In den Blättern unterlagen die Magnesiumgehalte durch die Behandlung keiner starken Veränderung (1312 bis 1579 ppm).

Die **Eisengehalte** erfuhren meist in allen Pflanzenorganen eine Förderung. Sie betragen in den Wurzeln, deren Gehalte am stärksten gesteigert wurden, vor der Behandlung zwischen 5643

und 6195 ppm und unterlagen mit und ohne Chelatgabe einer meist statistisch relevanten Steigerung auf 6478 bis 22413 ppm. Die beiden höchstkonzentrierten EDTA-Anwendungen hatten eine signifikant geringere Eisenkonzentration als die übrigen zur Folge.

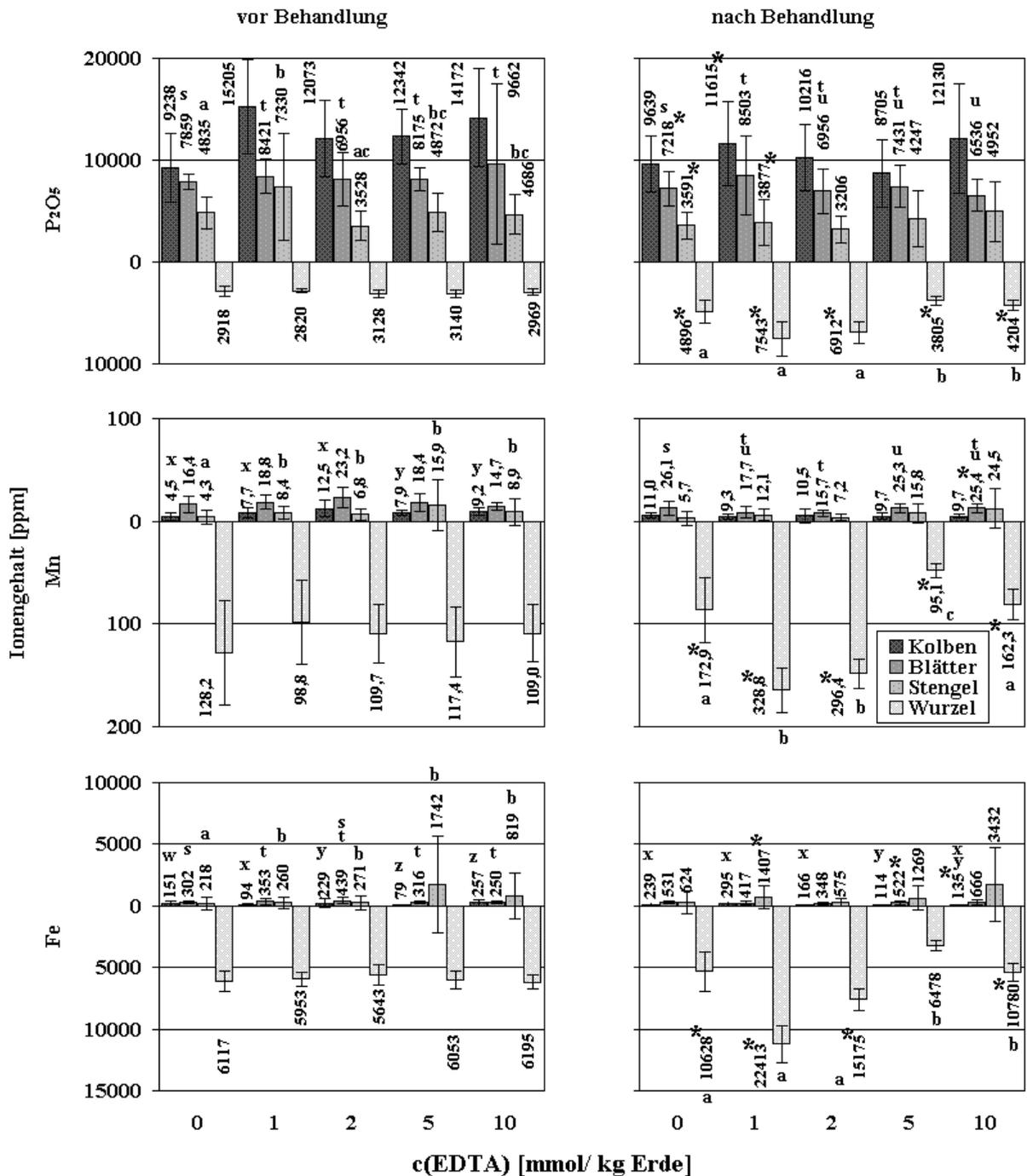


Abbildung 58: Eisen-, Mangan- und Phosphatgehalte in den Pflanzenorganen von *Z. mays*. Es sind Mittelwerte und Standardabweichungen dargestellt. Gleiche oder fehlende Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Unterschiede. Die mit * gekennzeichneten Werte unterscheiden sich signifikant von den Ausgangswerten.

Die Eisengehalte der Blätter (250 bis 439 ppm) und Stengel (218 bis 1742 ppm) wurden nach der Behandlung etwas höher (348 bis 666 und 624 bis 3432 ppm). Die Eisengehalte der

Stengel wurden durch die niedrigste EDTA-Konzentration sowie die der Blätter durch die 5 mmolare EDTA-Gabe signifikant erhöht. Der Eisengehalt der Kolben erfuhr durch die 10 mmolare EDTA-Applikation eine signifikante Senkung.

Die mittleren **Manganausgangs**gehalte der Wurzeln (98,8 bis 128,2 ppm) wurden, mit Ausnahme der 5 mmolaren EDTA-Applikation, nach der signifikant geringere Wurzelmanganmengen resultierten als vorher (95,1 ppm) und nach allen anderen Behandlungen (162,3 bis 328,8 ppm Mangan), durch die EDTA-Gabe signifikant gesteigert. Kontrolle und 10 mmolare EDTA-Applikation hatten signifikant unter 1 und 2 mmolärer EDTA-Behandlung liegende durchschnittliche Wurzelmangangehalte zur Folge.

Die Ausgangskonzentrationen in Kolben (4,5 bis 12,5 ppm) und Stengeln (14,7 bis 23,3 ppm) wurden durch die Chelatanwendung im Mittel überwiegend angehoben (5,7 bis 24,5 und 9,3 bis 11,0 ppm). Der zum Erntezeitpunkt resultierende Mangangehalt der Blätter (17,7 bis 26,1 ppm) lag bei den Kontrollpflanzen signifikant höher als nach allen Chelatanwendungen.

Im Kolben wurden vor EDTA-Anwendung (9238 bis 14172 ppm) höhere **Phosphat**gehalte ermittelt als in Blättern (7859 bis 9662 ppm), Stengeln (3528 ppm) und Wurzeln (2810 bis 3140 ppm). Mit und ohne Chelatanwendung resultierte im Gegensatz zu den oberirdischen Pflanzenteilen in den Wurzeln eine statistisch relevante Steigerung des Phosphatgehaltes. Kontrolle, sowie 1 und 2 mmolare EDTA-Behandlung erreichten höhere Wurzel- als Sproßgehalte sowie signifikant mehr als nach 5 und 10 mmolärer EDTA-Gabe. Im Mittel sanken hingegen mit wenigen Ausnahmen die Phosphatgehalte von Stengel (3206 bis 4952 ppm), Blättern (6536 bis 8503 ppm) und Kolben (8705 bis 12130 ppm).

4.6.3.3 Korrelationen der Ionengehalte

Organ	Korrelation mit	vor Behandlung	c(EDTA) [mmol/ kg Erde]				
			0	1	2	5	10
Kolben	Pb				K, P ₂ O ₅		K, P ₂ O ₅
	Cd		K, P ₂ O ₅	K, Zn			
	Zn	K, Mg, Fe, Mn, P ₂ O ₅	K, Ca, Mg, P ₂ O ₅	K, Mg, P ₂ O ₅	Mn		
Blätter	Pb		P ₂ O ₅	K, Zn, P ₂ O ₅	Mg		
	Cd				Ca, Mn		K, Mg
	Zn	K, Ca, Mn	Ca, Mg, P ₂ O ₅				Ca, Mn
Stengel	Pb			Zn, Ca	K	Ca, Mn	
	Cd	Zn		P ₂ O ₅			
	Zn	K, Ca, Mg	Ca	Mg	P ₂ O ₅	P ₂ O ₅	Ca, Mg
Wurzel	Pb	Cd	K, Fe	Fe			Ca
	Cd	Ca		Zn, Mg, Fe			P ₂ O ₅
	Zn						

Tabelle 29: Korrelationen der Ionengehalte in den Pflanzenorganen von *Z. mays* in Mischkultur. Negative Korrelationen sind grau unterlegt. p = 0,05.

Tabelle 29 zeigt die Ergebnisse der Korrelationsanalysen der Ionengehalte in den verschiedenen Organen der unterschiedlich behandelten Maispflanzen. Eine positive Relation der untersuchten Schwermetalle untereinander machte nur knapp 10 % aller Korrelationen aus. Unabhängig von den Behandlungen war die Summe der Korrelationen in den Kolben mehr als doppelt so groß wie in den Wurzeln. Die Werte vor der Behandlung und nach Applikation von 1 mmol EDTA/ kg Substrat, sowie bei der Kontrolle, ergeben unabhängig von den Pflanzenorganen, mehr als 2/3 der statistisch relevanten Zusammenhänge. Vor und ohne Behandlung zeigte sich ein deutliches Schwergewicht der Paarungen von Zink mit Kalium, Calcium und Magnesium in den oberirdischen Pflanzenorganen. Nach Verabreichung der verschieden konzentrierten EDTA-Lösungen dominierten Korrelationen von Blei und Zink. Oft traten Paarungen beider Schwermetalle mit Kalium, Calcium und Phosphat auf. Häufiger als andere mathematische Beziehungen waren außerdem die Paarungen Blei-Kalium, Zink-Magnesium und Zink-Mangan. Vor und ohne Behandlung waren in den oberirdischen Pflanzenteilen Korrelationen von Kalium, Calcium, Magnesium und Phosphat mit Zink am häufigsten. In den Wurzeln traten gleichzeitig ausschließlich Korrelationen verschiedener Ionen mit Blei auf, die auch nach Chelatverabreichung dominierten. Die Dominanz rechnerischer Zusammenhänge mit dem Schwermetall Zink nahm mit Zunahme der EDTA-Konzentration in den oberirdischen Pflanzenteilen zugunsten der anderen Schwermetalle ab. Typische Paarungen traten in den Pflanzen nach Applikation von EDTA nicht auf.

4.6.4 Schwermetalle im Kultursubstrat

Der pH-Wert in den unterschiedlichen Bodentiefen zeigte sich durch die EDTA-Behandlung weitgehend unbeeinflusst und betrug im Oberboden (0 bis 10 cm) zwischen 6,1 und 6,4. In einer Tiefe von 40 bis 50 cm wurden Werte von 6,7 bis 6,9 ermittelt (Anhang). Der Boden war also im gesamten untersuchten Profil sehr schwach sauer. Bei dieser Bodenacidität kann Cadmium als relativ mobil, Blei und Zink hingegen als immobil bewertet werden (SCHACHTSCHABEL et al. 1998).

4.6.4.1 Absolute Schwermetallgehalte

In Abbildung 59 sind die Gesamtbleigehalte und die pflanzenverfügbare Fraktion des Schwermetalls im Bodensegment zwischen 0 und 10, sowie zwischen 40 und 50 cm Tiefe vor Aussaat und nach Behandlung und Ernte der Pflanzen dargestellt. Die Bleigesamtgehalte erreichten, unabhängig von Bodentiefe und Behandlung, Werte zwischen 422 und 585 ppm. Die pflanzenverfügbare Bleifraktion betrug zwischen 1,2 und 11,0 ppm, also jeweils deutlich

unter 1 % der Gesamtgehalte. Der Oberboden (0 bis 10 cm) enthielt vor Aussaat der Pflanzen durchschnittlich zwischen 531 und 585 ppm Blei. Zum Erntezeitpunkt hatte dieses Bodensegment Gesamtbleigehalte zwischen 451 und 552 ppm. Auf den mit 10 mmol EDTA/kg Erde behandelten Flächen sank der Gesamtbleigehalt signifikant im Vergleich zum Ausgangsgehalt, zu den unbepflanzten und den mit 0 und 2 mmol EDTA/kg Substrat behandelten Flächenstücken. Hier kam es zu einer deutlich stärkeren Abnahme des Bleigesamtgehaltes als nach 5 mmolärer Behandlung, da der anfangs bestehende signifikante Unterschied nach Ernte der Pflanzen nicht mehr bestand. Ebenso zeigte sich nach der 5 mmolaren EDTA-Gabe ein stärkerer Bleiverlust aus dem Oberbodensegment als auf den Kontrollflächen. Im Bodensegment zwischen 40 und 50 cm Tiefe waren die Bleigesamtgehalte meist etwas geringer (422 bis 578 ppm) als im Oberbodensegment. Mehrheitlich lagen in 40 bis 50 cm Tiefe die durchschnittlichen Bleigesamtgehalte nach Ernte (506 bis 553 ppm) etwas höher als vor dem Bepflanzen. Die durch die 2 mmolare erreichte Förderung des durchschnittlichen Gesamtbleigehaltes führte zu einem Wegfall der vorher bestehenden signifikanten Unterschiede.

Im Oberboden veränderten sich die pflanzenverfügbaren Bleigehalte (zwischen 2,0 und 2,7 ppm) auf durchschnittlich 1,2 bis 7,8 ppm. Die 2 mmolare EDTA-Behandlung hatte hier eine signifikante Steigerung des pflanzenverfügbaren Bleigehaltes zur Folge. In einer Tiefe von 40 bis 50 cm lagen diese vor den Experimenten etwa zwei bis dreimal so hoch wie im Oberboden (5,3 bis 6,8 ppm). Zum Erntezeitpunkt betrugen sie 2,6 bis 11,0 ppm. Auf unbepflanzter Fläche lag der pflanzenverfügbare Bleigehalt signifikant über, auf den mit 0 und 1 mmol EDTA/kg Substrat behandelten Flächen signifikant unter dem Ausgangswert.

In Abbildung 60 sind die Gesamtgehalte und die pflanzenverfügbare Fraktion des Schwermetalls **Cadmium** im Bodensegment zwischen 0 und 10, sowie zwischen 40 und 50 cm Bodentiefe vor Aussaat und nach Ernte der Pflanzen dargestellt. Alle Gesamtgehalte bewegten sich, unabhängig von Behandlung und Bodentiefe, zwischen 20,8 und 121,9 ppm; die pflanzenverfügbare Cadmiumfraktion erreichte Werte zwischen 1,5 und 32,0 ppm. Die oberen 10 cm des Bodenprofils enthielten insgesamt durchschnittlich 110,5 bis 121,9 ppm Cadmium. Zum Erntezeitpunkt waren alle Cadmiumgehalte gesunken (75,7 bis 120,3 ppm). 1- und 5- mmolare EDTA-Gabe hatten eine signifikante Senkung unter den Ausgangswert zur Folge. 5 und 10 mmol EDTA/kg Erde resultierten in einem signifikant niedrigeren Wert als auf den unbepflanzten, den unbehandelten und den mit 2 mmol EDTA behandelten Arealen. In 40 bis 50 cm Tiefe wurden vor Aussaat der Pflanzen Cadmiumgesamtgehalte zwischen 20,8 und 39,8 ppm gemessen, also etwa 1/3 bis 1/4 der jeweiligen Oberbodengesamtgehalte.

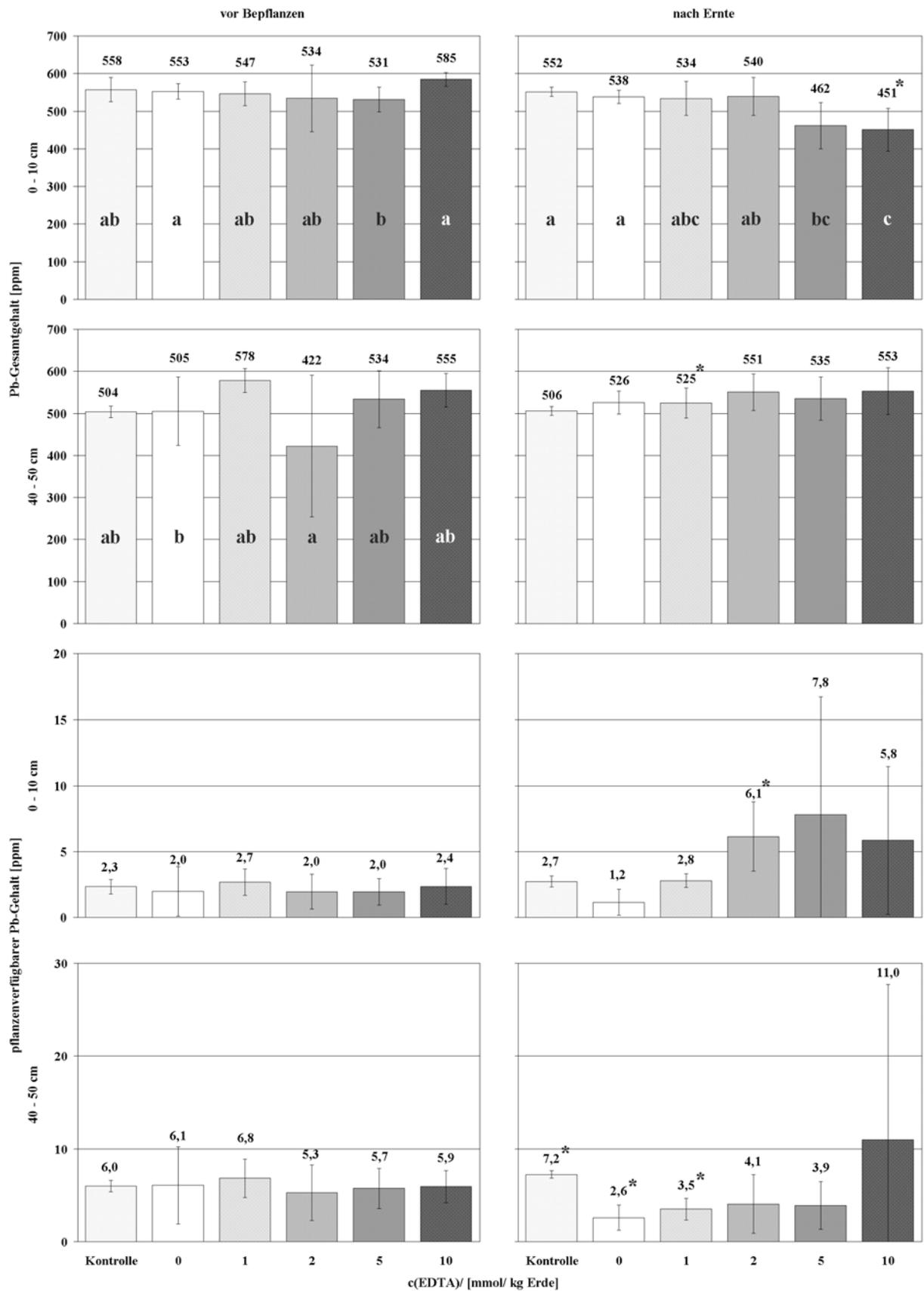


Abbildung 59: Gesamtblei-gehalte und pflanzenverfügbare Fraktion im Profilssegment zwischen 0 bis 10 und 40 bis 50 cm des Bodens vor Bepflanzen und nach Ernte (1999). Es sind Mittelwerte und Standardabweichungen dargestellt. Gleiche oder fehlende Buchstaben zeigen ein Fehlen signifikanter Unterschiede. Die mit * gekennzeichneten Werte unterschieden sich signifikant vom Ausgangsgehalt.

Alle Flächen zeigten nach Ernte einen signifikanten, z.T. dramatischen Anstieg des Gesamtgehaltes auf Werte zwischen 25,7 und 104,3 ppm Cadmium. Die mit den beiden höchstkonzentrierten Chelatlösungen behandelten Areale wiesen im unteren beprobten Bodensegment somit nach Ernte höhere Cadmiumgesamtgehalte auf als in der Bodenschicht in 0 bis 10 cm Tiefe.

Die unbehandelten und die mit 5 und 10 mmol EDTA/ kg Substrat behandelten Flächen hatten im Bodensegment zwischen 40 und 50 cm Tiefe signifikant höhere Cadmiumgehalte als die unbepflanzte und die mit 1 mmol EDTA/ kg Erde behandelte Fläche. In 0 bis 10 cm Tiefe enthielt der Boden zwischen 14,0 und 19,6 ppm den Pflanzen zugängliches Cadmium. Das unbepflanzte Areal wies zum Erntezeitpunkt einen signifikant im Vergleich zum Beginn des Experiments gestiegenen Wert auf. Die mit 0, 1 und 2 mmol EDTA/ kg Erdreich behandelten Areale hatten nach Ernte signifikant geringere pflanzenverfügbare Cadmiumgehalte. Da einige gesicherte Unterschiede zwischen den unterschiedlich behandelten Teilflächen bereits vor der Behandlung bestanden, kann davon ausgegangen werden, daß nach der Behandlung das unbepflanzte Areal im Bodensegment zwischen 0 und 10 cm einen signifikant höheren pflanzenverfügbaren Cadmiumgehalt aufwies als die mit 1 mmol EDTA/ kg Erde behandelte Fläche. Im Bodensegment zwischen 40 und 50 cm war den Pflanzen vor Aussaat der Pflanzen eine Cadmiummenge von durchschnittlich 1,5 bis 10,3 ppm zugänglich. Bis auf die mit 2 und 5 mmol behandelten Flächen waren die Gehalte aller anderen zum Erntezeitpunkt signifikant angestiegen (4,4 bis 32,0 ppm), so daß vielfach der pflanzenverfügbare Cadmiumgehalt in dieser Tiefe nach Ernte den Oberbodengehalt überstieg. Unter Einbeziehung der bereits anfangs bestehenden Differenzen konnte festgestellt werden, daß die unbepflanzte Kontrollfläche einen signifikant unter dem der unbehandelten und der mit 10 mmol EDTA/ kg Erde behandelten Flächen liegenden pflanzenverfügbaren Cadmiumgehalt aufwies. Des weiteren lag der pflanzenverfügbare Cadmiumgehalt im Profilsegment zwischen 40 und 50 cm nach Ernte bei den mit 2 mmol höher als bei den mit 0 und 1 mmol EDTA/ kg Substrat behandelten Flächen.

Abbildung 62 zeigt die pflanzenverfügbaren und Gesamtgehalte des Schwermetalls **Zink** in 0 bis 10 und in 40 bis 50 cm Tiefe vor Bepflanzen und nach Ernte. Unabhängig von Behandlung und Bodentiefe wurden Gesamtgehalte zwischen 1630 und 3479 ppm Zink gemessen. In pflanzenverfügbarer Form lagen zwischen 114 und 334 ppm Zink vor. Im Profilsegment zwischen 0 und 10 cm betrug der Gesamtzinkgehalt vor Behandlung 2429 bis 2739 ppm. Signifikant stieg der Gesamtzinkgehalt im Vergleich zum Ausgangswert auf der unbehandelten Fläche. Die 2 mmolaren Behandlung führte zu einem signifikant höheren Zinkgesamtgehalt als die mit 0-, 5- und 10 mmolaren EDTA-Gabe.

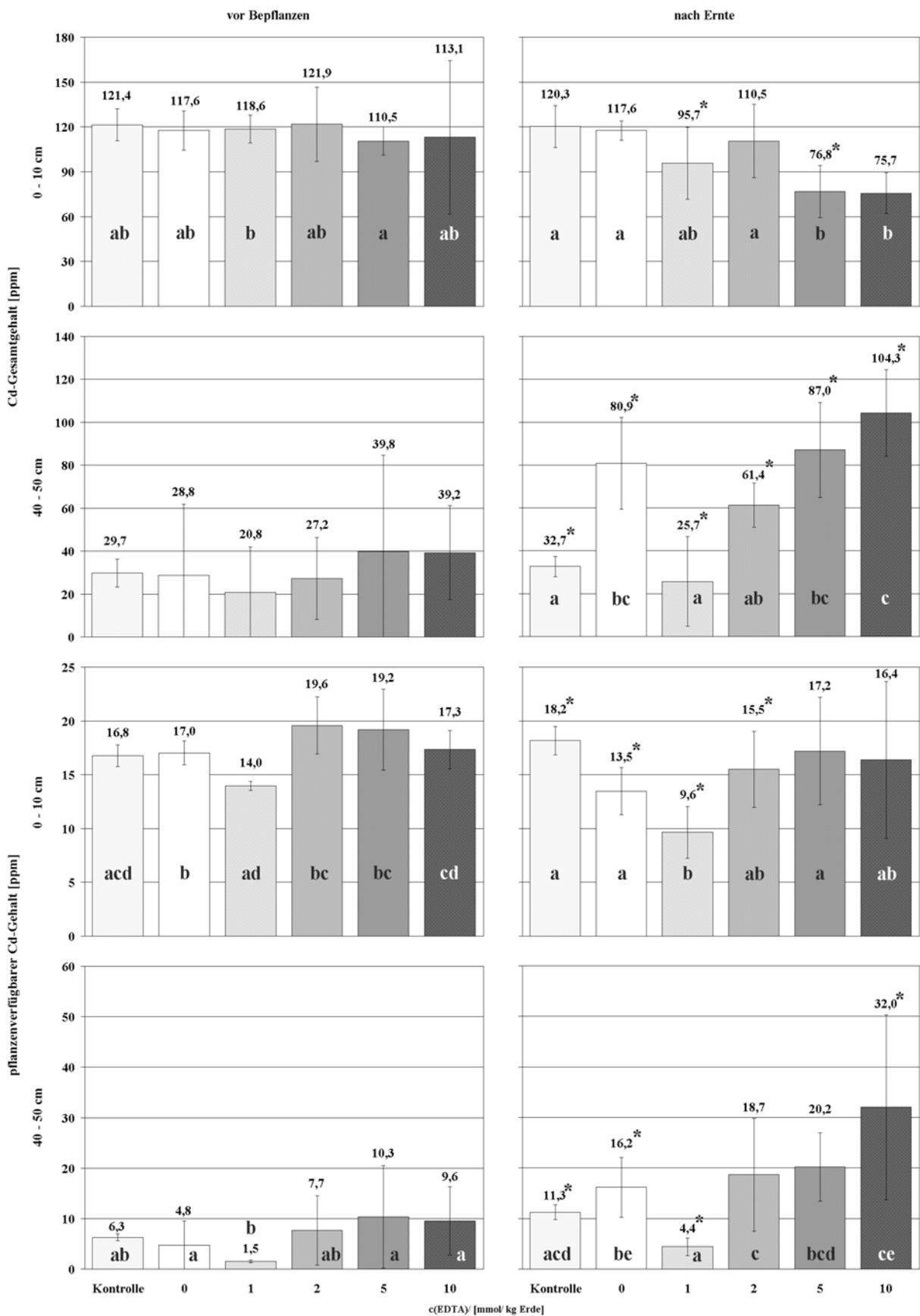


Abbildung 60: Gesamtcadmiumgehalte und pflanzenverfügbare Fraktion im Profilssegment zwischen 0 und 10 und 40 bis 50 cm des Bodens vor Bepflanzen und nach Ernte (1999). Es sind Mittelwert und Standardabweichung dargestellt. Gleiche oder fehlende Buchstaben zeigen ein Fehlen signifikanter Unterschiede. Die mit * gekennzeichneten Werte unterschieden sich signifikant vom Ausgangsgehalt.

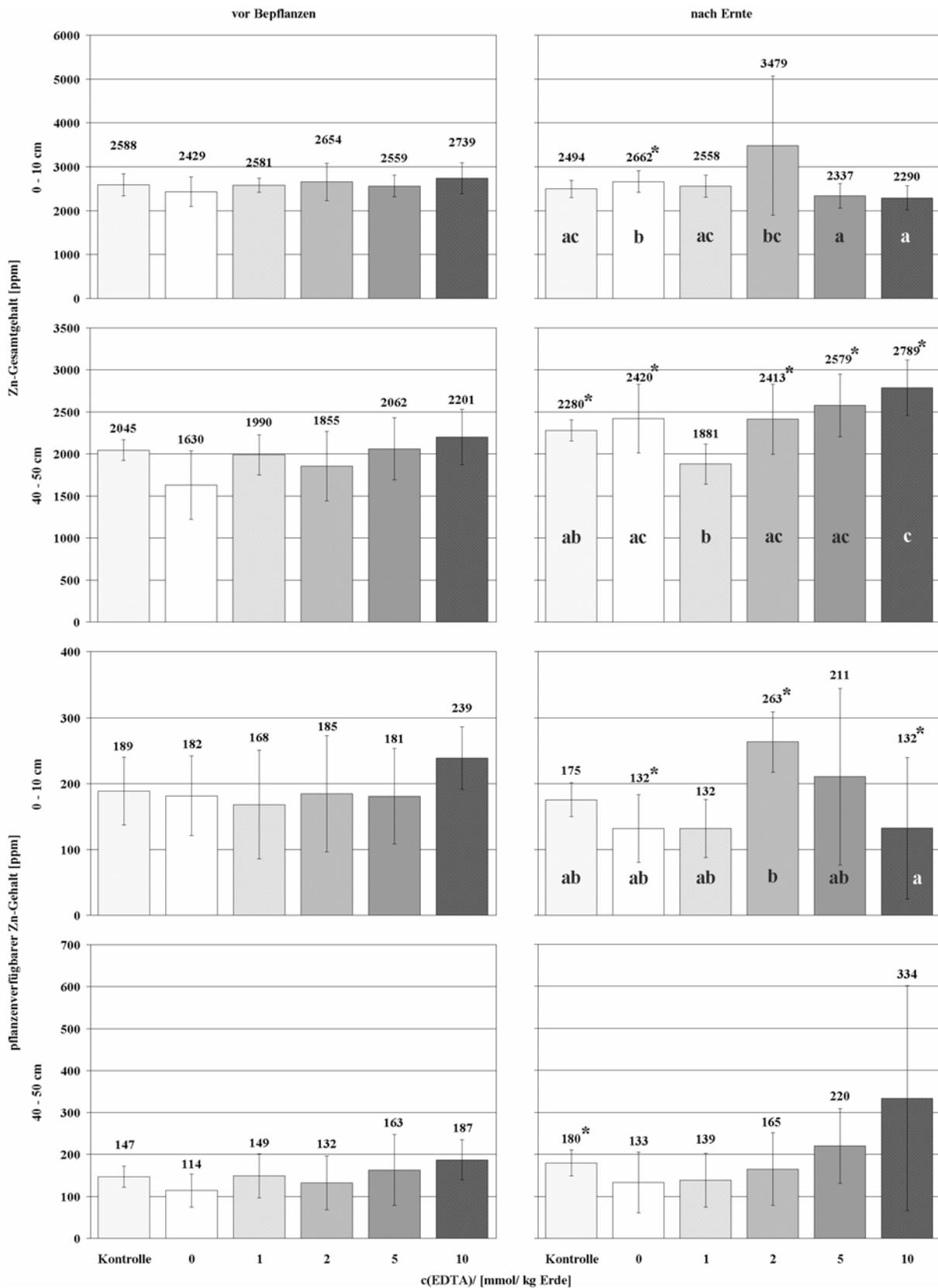


Abbildung 61: Gesamtzinkgehalte und pflanzenverfügbare Fraktion im Profilsegment zwischen 0 bis 10 und 40 bis 50 cm des Bodens vor Bepflanzen und nach Ernte (1999). Es sind Mittelwert und Standardabweichung dargestellt. Gleiche oder fehlende Buchstaben zeigen ein Fehlen signifikanter Unterschiede. Die mit * gekennzeichneten Werte unterschieden sich signifikant vom Ausgangsgehalt.

Unter allen anderen Bedingungen wurden im Vergleich zum Anfangswert signifikant gestiegene Werte gemessen (2280 bis 2789 ppm), die auf den mit 5 und 10 mmol behandelten Flächen den Oberbodengehalt sogar überstiegen.

Der nach der niedrigstdosierten EDTA-Behandlung resultierende Zinkgesamtgehalt war signifikant geringer als unter allen anderen pflanzenbestandenen Flächen in dieser Tiefe. Der pflanzenverfügbare Zinkgehalt im oberen beprobten Bodensegment (0 bis 10 cm) lag vor Behandlung zwischen 168,2 und 238,8 ppm. Der Wert nach 2 mmolärer EDTA-Gabe lag signifikant oberhalb des Ausgangswertes und der 10 mmolaren Behandlung.

Der pflanzenverfügbare Zinkgehalt im Unterboden lag mit Werten von 113,9 bis 187,2 ppm an allen beprobten Stellen unterhalb der Oberbodenwerte. Der Zinkgehalt war zum Zeitpunkt der Ernte nur auf dem unbepflanzten Teilareal signifikant gestiegen. Mehrheitlich überstiegen die pflanzenverfügbaren Zinkgehalte im unteren beprobten Profilssegment nach der Vegetationsperiode (132,6 bis 333,7 ppm) den Gehalt des Oberbodens.

4.6.4.2 Schwermetallgehalt pro m²

Die in den Profilssegmenten zwischen 0 und 10 cm sowie zwischen 40 und 50 cm ermittelten Schwermetallgehalte wurden als Berechnungsgrundlage für die Interpolation der Schwermetallgehalte der dazwischen liegenden Bodenschichten herangezogen. Da in etwa 50 cm Tiefe eine stauende Bodenschicht das den Pflanzenwurzeln unmittelbar zugängliche Erdreich nach unten begrenzte, wurde die gesamte Schwermetallquantität pro m² bis zu dieser Tiefe berechnet (Abbildung 62). Volumenbezogen ergeben sich so jeweils doppelt so große Zahlenwerte pro m³.

Vor Behandlung wurden durchschnittlich zwischen 311 und 370 g Blei pro m² ermittelt, davon waren zwischen 2,4 und 3,1 g pflanzenverfügbar. Zum Erntezeitpunkt betragen die Gesamtbleigehalte pro m² 324 bis 354 g. Nach der 2 mmolaren EDTA-Behandlung erreichte der Gesamtbleigehalt einen im Vergleich zum Ausgangsgehalt signifikant gesteigerten Wert, nach der 10 mmolaren Behandlung einen signifikant gesenkten Wert. Kontrollbehandlung und 1 mmolare EDTA-Behandlung führten zu einer signifikanten Senkung der pflanzenverfügbaren Bleimenge je m². Die unbepflanzten und die mit 2 mmol EDTA/ kg Substrat behandelten Flächen zeigten eine signifikante Steigerung über den Ausgangswert.

Pro m² wurde vor den Experimenten eine Cadmiummenge von durchschnittlich 44,9 bis 49,5 g/ m², davon 5,0 bis 9,6 g in pflanzenverfügbarer Form nachgewiesen. Nach den Experimenten betrug der Cadmiumgesamtgehalt im Mittel 39,5 bis 64,5 g/ m², davon zwischen 4,6 und 15,7 g in pflanzenverfügbarer Form. Sowohl der Gesamtgehalt als auch die pflanzenverfügbare Cadmiummenge wurden ausschließlich auf den mit 1 mmol EDTA/ kg

Erdreich behandelten Flächen signifikant gesenkt. Beide Cadmiumfraktionen stiegen signifikant auf den vegetationsfreien und den unbehandelten Flächen an, der Gesamtgehalt auch nach 2 mmolarer EDTA-Gabe.

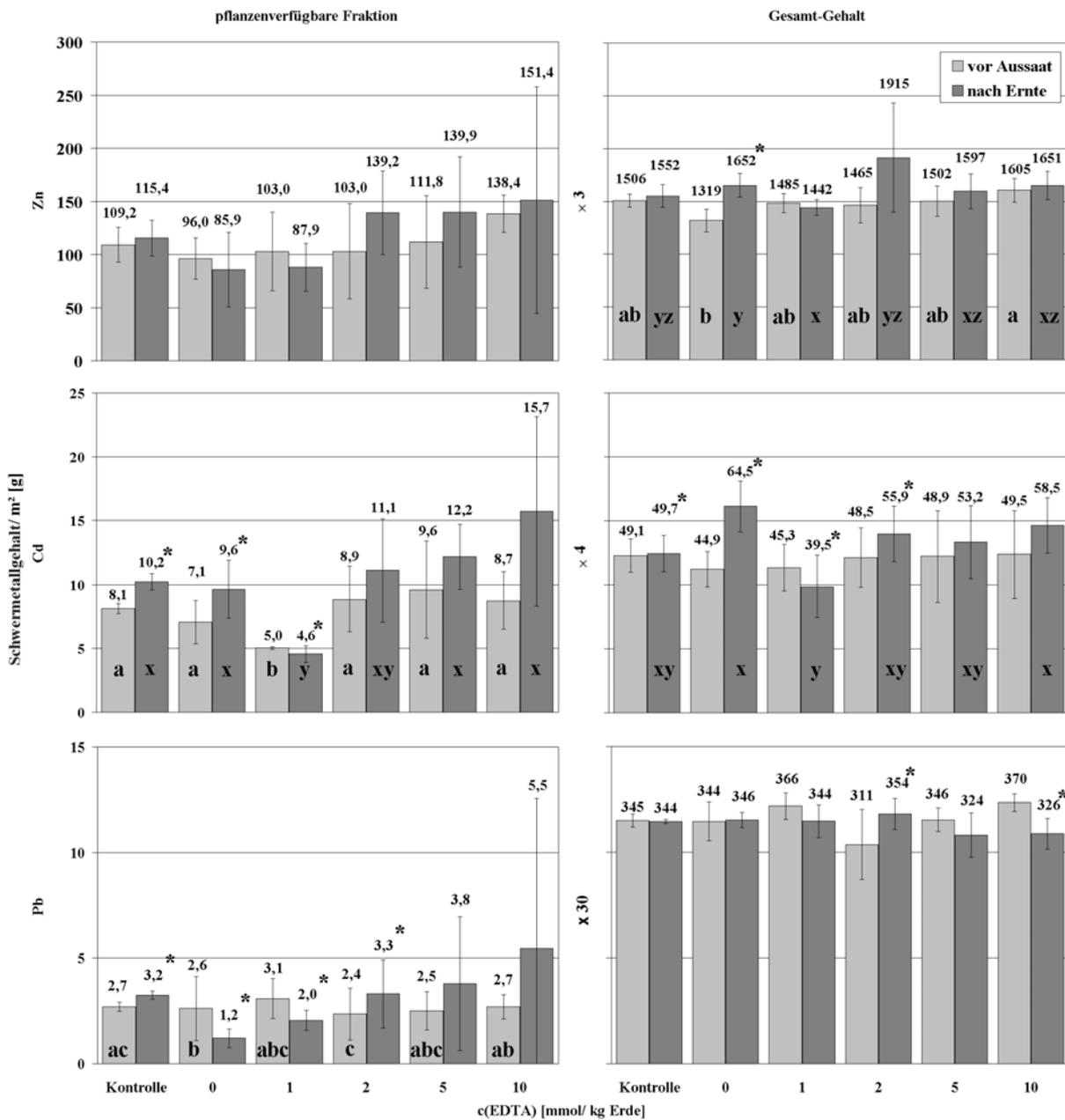


Abbildung 62: Extrapolierte pflanzenverfügbare und Gesamtgehalte von Blei, Cadmium und Zink pro m² bis zu einer Bodentiefe von 50 cm vor Aussaat und nach Ernte (1999). Es sind Mittelwert und Standardabweichung dargestellt. Gleiche oder fehlende Buchstaben zeigen ein Fehlen signifikanter Unterschiede. Die mit * gekennzeichneten Werte unterschieden sich signifikant von der Ausgangsmenge.

Aufgrund der bereits vorher bestehenden signifikanten Unterschiede konnte nur ein signifikant geringerer Cadmiumgesamtgehalt nach 1 mmolarer EDTA-Behandlung im

Vergleich zur Kontrollbehandlung und dem nach 10 mmol EDTA-Gabe gemessenen Cadmium-Gesamtgehalt festgestellt werden.

Die Zinkgesamtmenge pro m² betrug 1319 bis 1605 g/ m², davon waren 96,0 bis 138,4 g pflanzenverfügbar. Nach der Vegetationsperiode enthielten die obersten 50 cm des Bodenprofils im Mittel insgesamt 1442 bis 1915 g Zink, davon waren 85,9 bis 151,4 g den Pflanzen zugänglich. Der Gesamtgehalt stieg auf der unbehandelten Fläche signifikant an, die nachfolgend im Mittel signifikant mehr Zink enthielt als das unbehandelte und das mit 1, 5 und 10 mmol EDTA/ kg Substrat behandelte Areal.

4.6.4.3 Relative Veränderung der Schwermetallgehalte

In Abbildung 63 ist die prozentuale Veränderung der pflanzenverfügbaren und Gesamt-Schwermetallgehalte in beiden untersuchten Profilstufen dargestellt. Maximal wurde nach der Vegetationsperiode ein knapp 4½ mal so hoher Schwermetallwert wie vor Bepflanzen der Versuchsflächen festgestellt (10 mmol, pflanzenverfügbares Cadmium, Unterboden). Die stärkste gemessene durchschnittliche Abnahme wurde nach Applikation von 10 mmol EDTA/ kg Erde bei der pflanzenverfügbaren Zinkfraktion im Oberboden gemessen (40,8 %).

Die Schwermetallgehalte im Oberboden nahmen relativ bezogen auf den Ausgangsgehalt mit wenigen Ausnahmen um bis zu 29,4 % ab. Signifikant höhere Werte des Cadmium- und Zinkgehaltes fanden sich jeweils bei der Kontrollbehandlung (+0,9, +12,5 %). Aber auch nach 2 mmol EDTA-Applikation lagen die Blei- und Zink-Gesamtgehalte im Mittel höher (+60,0, +43,6 %). Im unteren beprobten Bodensegment kam es meist zu einer durchschnittlichen relativen Zunahme des Gesamtschwermetallgehaltes. Diese war bei den Cadmium- und Zinkwerten in den meisten Fällen stärker (bis 416,3 und 57,3 %), als beim Bleigesamtgehalt (meist + 0,3 bis 6,1 %). Die Zunahme des Schwermetallgesamtgehaltes im Bodensegment zwischen 40 und 50 cm war nach 1 mmol EDTA-Gabe im Vergleich zu den anderen Versuchsvarianten gering oder nahm als einziger Wert im Mittel ab und zeigte eine signifikant weniger starke Zunahme als mindestens eine andere Versuchsfläche.

Die pflanzenverfügbaren Zinkgehalte im Oberbodensegment (0 bis 10 cm) nahmen im Mittel um höchstens 67,6 % zu und um maximal 40,8 % ab. Beinahe alle pflanzenverfügbaren Cadmiumgehalte im Oberboden nahmen im Mittel ab (-31,2 bis +8,6 %), wobei die 1 mmol EDTA-Applikation die relativ stärkste mittlere Abnahme verursachte und signifikant vom Wert der unbepflanzten Kontrollflächen verschieden war (+8,6 %). Alle pflanzenverfügbaren Bleigehalte im Oberboden waren zum Zeitpunkt der Ernte durchschnittlich größer als vor Aussaat der Pflanzen (+18,8 bis +225,3 %).

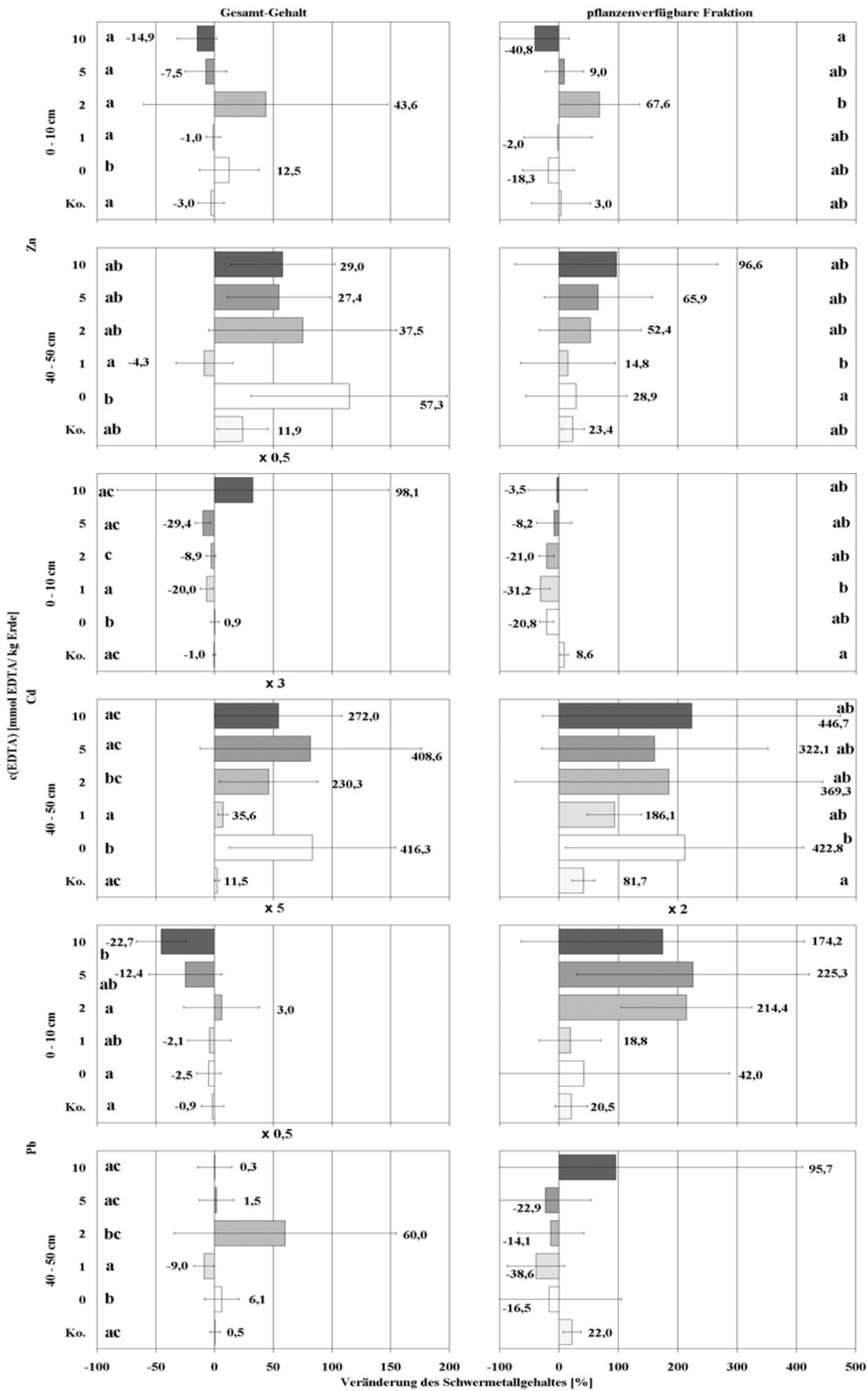


Abbildung 63: Relative Veränderung der pflanzenverfügbaren und Gesamtgehalte in 0 bis 10 cm und 40 bis 50 cm Tiefe bezogen auf die Konzentration vor Aussaat nach den unterschiedlichen EDTA-Behandlungen (1999). Gleiche oder fehlende Buchstaben zeigen ein Fehlen signifikanter Unterschiede.

Im unteren beprobten Bodensegment kam es jedoch mehrheitlich zu einer relativen Senkung des pflanzenverfügbaren Bleigehaltes um bis zu 38,6 % (1 mmolare Behandlung). Lediglich nach Anwendung der 10 mmolaren Behandlung zeigte sich nach der Vegetationsperiode ein beinahe verdoppelter pflanzenverfügbarer Bleigehalt.

Alle pflanzenverfügbaren Bleigehalte nahmen im Oberboden im Mittel im Bezug zum Ausgangsgehalt zu (+18,8 bis +225,3 %). Im Bodensegment zwischen 40 und 50 cm nahmen alle pflanzenverfügbaren Cadmium- und Bleigehalte im Vergleich zum Ausgangswert zu (zwischen +14,8 und +446,7 %). Die Zunahme des pflanzenverfügbaren Cadmiumgehaltes war ohne EDTA stärker als bei der unbepflanzten Kontrollfläche. Der pflanzenverfügbare Zinkgehalt der unbehandelten Versuchsfächen stieg im Unterboden stärker als nach Gabe von 1 mmol EDTA/ kg Erde.

Nach der Vegetationsperiode wiesen alle unbepflanzten Kontrollflächen im Oberboden relativ zum Ausgangswert gesunkene mittlere Gesamtgehalte auf. Im unteren beprobten Bodensegment kam es gleichzeitig zu einer Steigerung des mittleren Gesamtschwermetallgehaltes. Die pflanzenverfügbaren Gehalte der untersuchten Schwermetalle nahmen im Mittel bei allen untersuchten Schwermetallen im Ober- und Unterboden zu. Mit wenigen Ausnahmen nahm auch auf den unbehandelten Flächen im Ober- und Unterboden der Gesamtschwermetallgehalt relativ zu. Nach Behandlung mit 1 mmol EDTA/ kg Erde kam es jedoch mehrheitlich zu einer Senkung des Gesamtschwermetallgehaltes in beiden beprobten Bodensegmenten. Eine Abnahme der Gesamtschwermetallgesamtgehalte im Oberboden hatte die 5 mmolare EDTA-Behandlung zur Folge.

4.6.4.4 Anteil der pflanzenverfügbaren Fraktion am Gesamtgehalt

Der relative Anteil der den Pflanzenwurzeln zugänglichen Schwermetalle am Gesamtgehalt in den Profilstufen zwischen 0 und 10 sowie zwischen 40 und 50 cm ist in [Abbildung 64](#) dargestellt. Blei ist von den drei untersuchten Schwermetallen am wenigsten mobil. Unabhängig von Behandlung und Profiltiefe war zwischen 0,21 und 1,88 % der Gesamtmenge den Pflanzen zugänglich. Im oberen untersuchten Bodensegment waren zwischen 0,35 und 0,49 % des gesamten Bleis vor der Aussaat pflanzenverfügbar. Zwar stieg auf fast allen Versuchsfächen der mobile Bleigehalt im Mittel an (0,21 bis 1,63 %), aber nur im Falle der 2 mmolaren EDTA-Gabe war die Steigerung im Vergleich zum Ausgangsgehalt signifikant. Im Bodensegment zwischen 40 und 50 cm war der relative pflanzenverfügbare Bleianteil im Mittel meist höher als im Oberboden. Vor den Experimenten wurden dort Werte zwischen 1,06 und 1,63 % des Gesamtgehaltes gemessen.

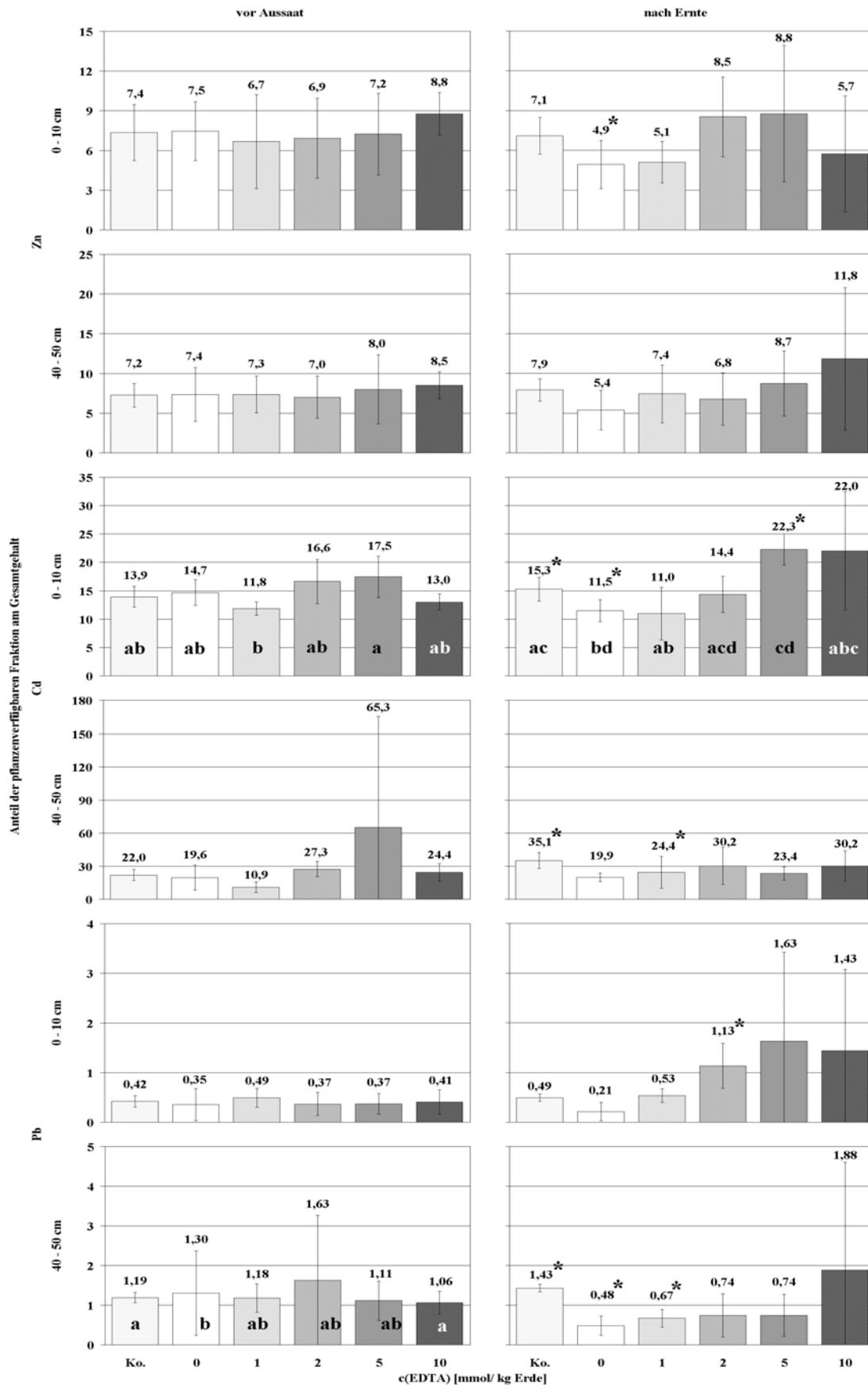


Abbildung 64: Relativer Anteil der pflanzenverfügbaren Fraktion am Gesamtgehalt der Schwermetalle vor Aussaat und nach Ernte der Pflanzen (1999). Gleiche oder fehlende Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Unterschiede. Die mit * gekennzeichneten Werte unterschieden sich signifikant vom Ausgangsanteil.

Die unbepflanzte Kontrollfläche zeigte zum Erntezeitpunkt einen signifikant oberhalb der Anfangswerte liegenden relativen mobilen Bleianteil. Kontrollbehandlung und 1 mmolare Chelatapplikation wurden im Vergleich zum Ausgangswert signifikant gesenkt.

Einen höheren relativen Anteil der mobilen Fraktion als Blei zeigte Zink. Unabhängig von Bodentiefe und Behandlung waren zwischen 4,9 und 11,8 % des Schwermetalls den Pflanzenwurzeln in den oberen 50 cm des Bodenprofils zugänglich. 6,7 bis 8,8 % der Zinkgesamtmenge lagen vor Behandlung in pflanzenverfügbarer Form vor. Nach der Vegetationsperiode betrug der mobile Zinkanteil 4,9 bis 8,8 %. Auf den unbehandelten Flächen wurde im Oberboden eine signifikante Senkung im Vergleich zum Ausgangswert gemessen.

Im Unterboden erreichten die relativen mobilen Anteile des Gesamtzinkgehaltes mit wenigen Ausnahmen etwa die Werte im Oberbodensegment. Vor Versuchsbeginn wurden 7,0 bis 8,5 %, zum Erntezeitpunkt 5,4 bis 11,8 % mobiles Zink gemessen.

Cadmium zeigte von den untersuchten Schwermetallen die höchsten pflanzenverfügbaren Anteile. Unabhängig von Behandlung und Bodentiefe betrug diese mit Werten zwischen 11,0 und 65,1 % immer mehr als 1/10 des Gesamtgehaltes. Auf beinahe allen Versuchsflächen war der mobile Cadmiumanteil im Oberboden geringer als im Unterboden. Vor den Experimenten war der Cadmiumgehalt des Oberbodens zu 11,8 bis 17,5 % pflanzenverfügbar. Zum Erntezeitpunkt konnten 11,0 bis 22,3 % des gesamten Cadmiumgehaltes als pflanzenverfügbar identifiziert werden. Aufgrund der bereits vor Behandlung festgestellten signifikanten Differenzen konnte lediglich festgestellt werden, daß die unbehandelten Versuchsflächen im Vergleich zum Ausgangswert und zur unbehandelten Kontrollfläche einen signifikant niedrigeren Wert aufwiesen. Die 5 mmolare EDTA-Applikation hatte einen im Vergleich zum Ausgangswert signifikant gesteigerten Wert zur Folge. Im Unterboden wurden vor Aussaat der Pflanzen 10,9 bis 65,3 % pflanzenverfügbarer Cadmiumgehalt ermittelt. Meist zeigte sich nach der Ernte ein höherer mobiler Cadmiumanteil als vor den Versuchen (19,9 bis 35,1 %). Die vegetationsfreien und die mit 1 mmol EDTA/ kg Substrat behandelten Areale zeigten signifikant im Vergleich zum Ausgangsgehalt angestiegene Werte.

4.6.5 Schwermetallaufnahme

Die Maispflanzen nahmen aus dem Substrat je nach Behandlung durchschnittlich zwischen 3,1 und 17,6 mg Blei pro Individuum auf (Abbildung 65). Der nach 1 mmolarer EDTA-Applikation resultierende mittlere Höchstwert lag signifikant oberhalb aller anderen Behandlungen.

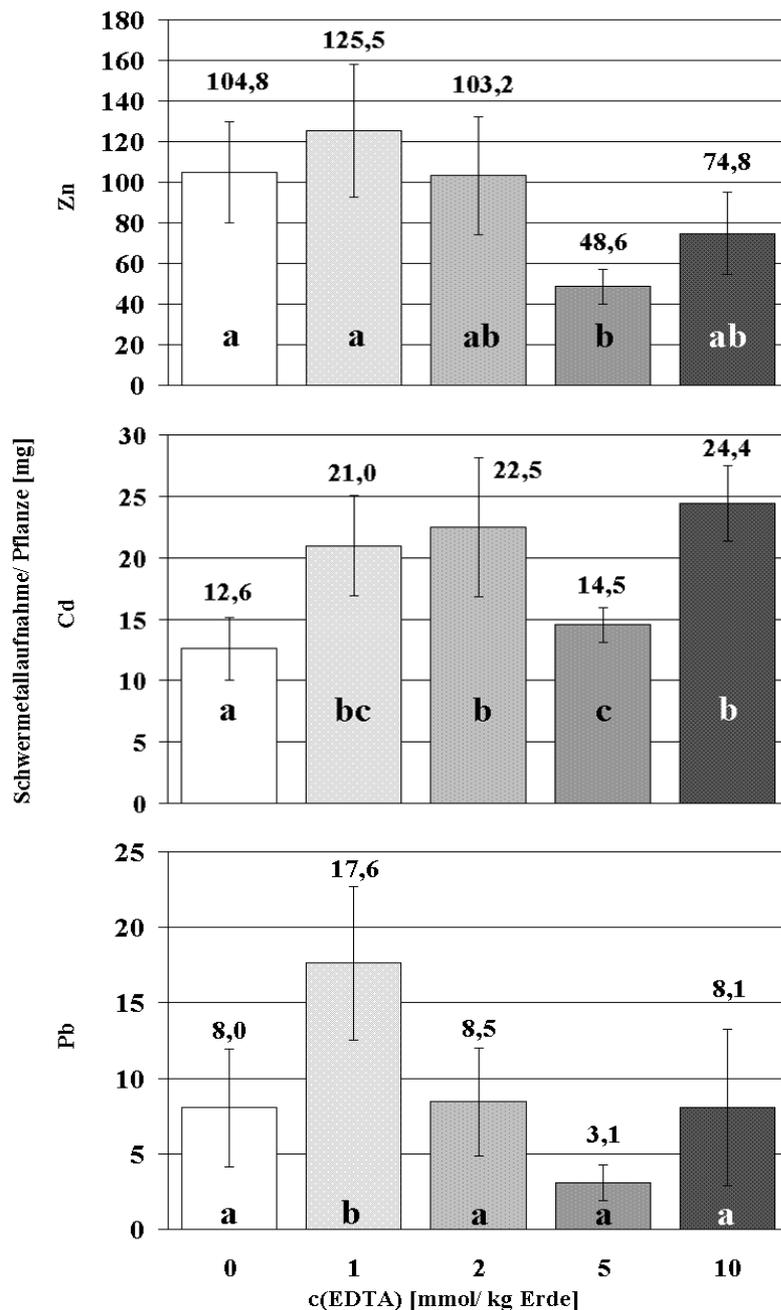


Abbildung 65: Schwermetallaufnahme pro Maispflanze zum Erntezeitpunkt. Es sind Mittelwert und Standardabweichung dargestellt. Gleiche oder fehlende Buchstaben zeigen eine Fehlen signifikanter Unterschiede.

Die durchschnittliche Cadmiumaufnahme je Pflanze lag bei der Kontrolle (12,6 mg) signifikant niedriger als bei den übrigen Behandlungen (14,5 bis 24,4 mg). Die Applikation von 2 und 10 mmol EDTA/ kg Erdschicht resultierte in einer signifikant stärkeren mittleren Cadmiumaufnahme pro Pflanze als die 5 mmolare EDTA-Gabe.

Die Zinkaufnahme je Maispflanze war nach Zugabe von 5 mmol EDTA/ kg Substrat durchschnittlich am geringsten (48,6 mg) und lag signifikant niedriger, als ohne Behandlung (104,8 mg) und nach Applikation von 1 mmol EDTA/ kg Erde (125,5 mg).

Abbildung 66 zeigt die Schwermetallaufnahme der Pflanzen pro m² Bodenfläche. Die durchschnittliche **Bleiaufnahme** durch die Pflanzen nach Zugabe von 1 mmol EDTA/ kg Substrat (200,0 mg/ m²) war signifikant größer als nach allen anderen Behandlungen. Am geringsten war die Bleiaufnahme auf den mit 5 mmol EDTA/ kg Erde behandelten Flächen. Sie betrug genau 1/5 der Maximalaufnahme (40,0 mg/ m²). Der größte Teil des Schwermetalls wurde von den Wurzeln aufgenommen (ca. 50 bis 80 %). Signifikant geringer als bei 0, 1 und 2 mmol EDTA/ kg Erde ist die Bleiaufnahme der Wurzeln nach Applikation von 5 mmol EDTA/ kg Substrat.

Kontrolle und 1 mmolare Chelatgabe hatten eine signifikant größere Bleiaufnahme als nach Anwendung von 2 und 10 mmol EDTA/ kg Erde zur Folge. Die Stengel (8,6 bis 22,7 mg Blei/ m²) nahmen oft mehr Blei auf als die Blätter (4,8 bis 15,2 mg/ m²). Die Kolben akkumulierten meist die geringsten Bleimengen pro Fläche (3,9 bis 15,3 mg/ m²). Kontrolle, 1 und 2 mmol EDTA nahmen signifikant mehr in die Früchte auf als nach Gabe von 5 mmol EDTA/ kg Erde.

Die durchschnittlich höchste flächenbezogen **Cadmiumaufnahme** hatte die 10 mmolare EDTA-Gabe (272,2 mg/ m²) zur Folge. Sie lag signifikant höher als die Werte nach Gaben von 0 und 5 mmol/ kg Erde (183,7 und 139,4 mg Cadmium/ m²), unterschied sich jedoch nicht von den nach 1 und 2 mmolare EDTA-Gaben resultierenden Cadmiumgesamtaufnahmen (240,0 und 244 mg/ m²). Der größte Teil der Aufnahme wurde meist von den Stengeln getragen (54 bis 106 mg/ m²). Nach Gabe von 5 mmol EDTA/ kg Erde war ihre absolute Cadmiumaufnahme signifikant geringer als bei den übrigen EDTA-Behandlungen. Die Cadmiumakkumulation der Kontrolle war signifikant geringer als bei der höchsten EDTA-Konzentration. Von den Blättern wurde meist durchschnittlich etwas weniger Cadmium aufgenommen (51 bis 81 mg/ m²). 2 und 10 mmolare EDTA-Konzentration bewirkten eine signifikant größere flächenbezogene Cadmiumaufnahme in den Stengel als 0 und 5 mmolare EDTA-Gabe. Die Wurzeln reicherten pro m² zwischen 21 und 91 mg Cd an. Die Kontrollpflanzen nahmen durchschnittlich signifikant weniger Cadmium in ihre Wurzeln auf als alle anderen Versuchsgruppen. Die Kolben trugen in allen Fällen zu weniger als 1 % zur Gesamtaufnahme pro m² bei (0,5 bis 2,3 mg/ m²).

Pro m² nahmen die Maispflanzen insgesamt zwischen durchschnittlich 611 (5 mmol EDTA/ kg Erde) und 1422 mg **Zink** auf. Die nach der 1 mmolaren Chelatgabe resultierende Zinkaufnahme war signifikant höher als nach Zugabe der anderen EDTA-Konzentrationen.

Verglichen mit Kontrolle und 1 mmolaren EDTA-Gabe wurde nach Verabreichung der 5 mmolaren Konzentration eine signifikant geringere flächenbezogene Zinkgesamtanreicherung gemessen.

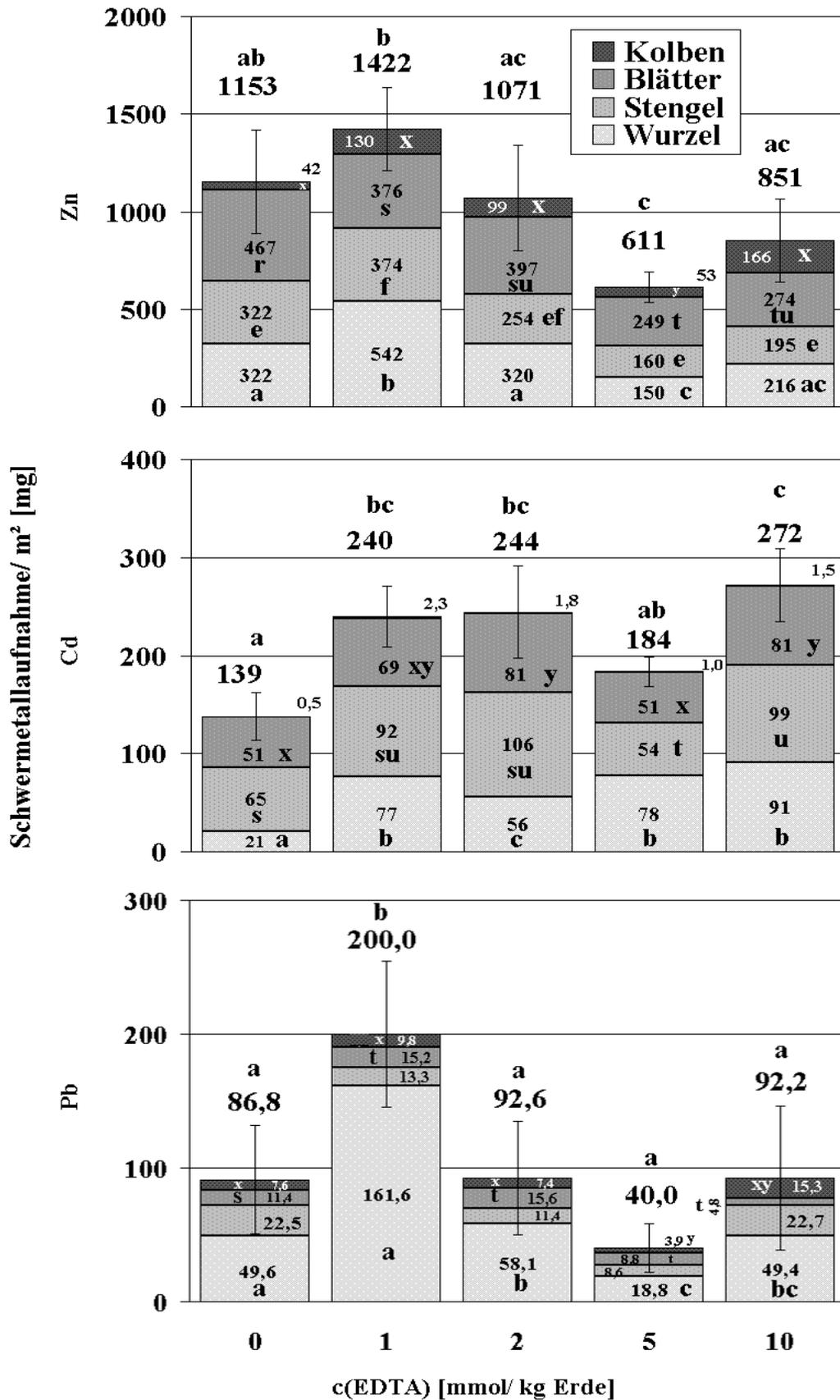


Abbildung 66: Schwermetallaufnahme der Maispflanzen pro m² differenziert nach den Pflanzenorganen. Es sind Mittelwerte der organspezifischen Schwermetallaufnahme und der Gesamtaufnahme dargestellt. Die gezeigte Standardabweichung bezieht sich auf die Gesamtaufnahme. Gleiche oder fehlende Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Differenzen.

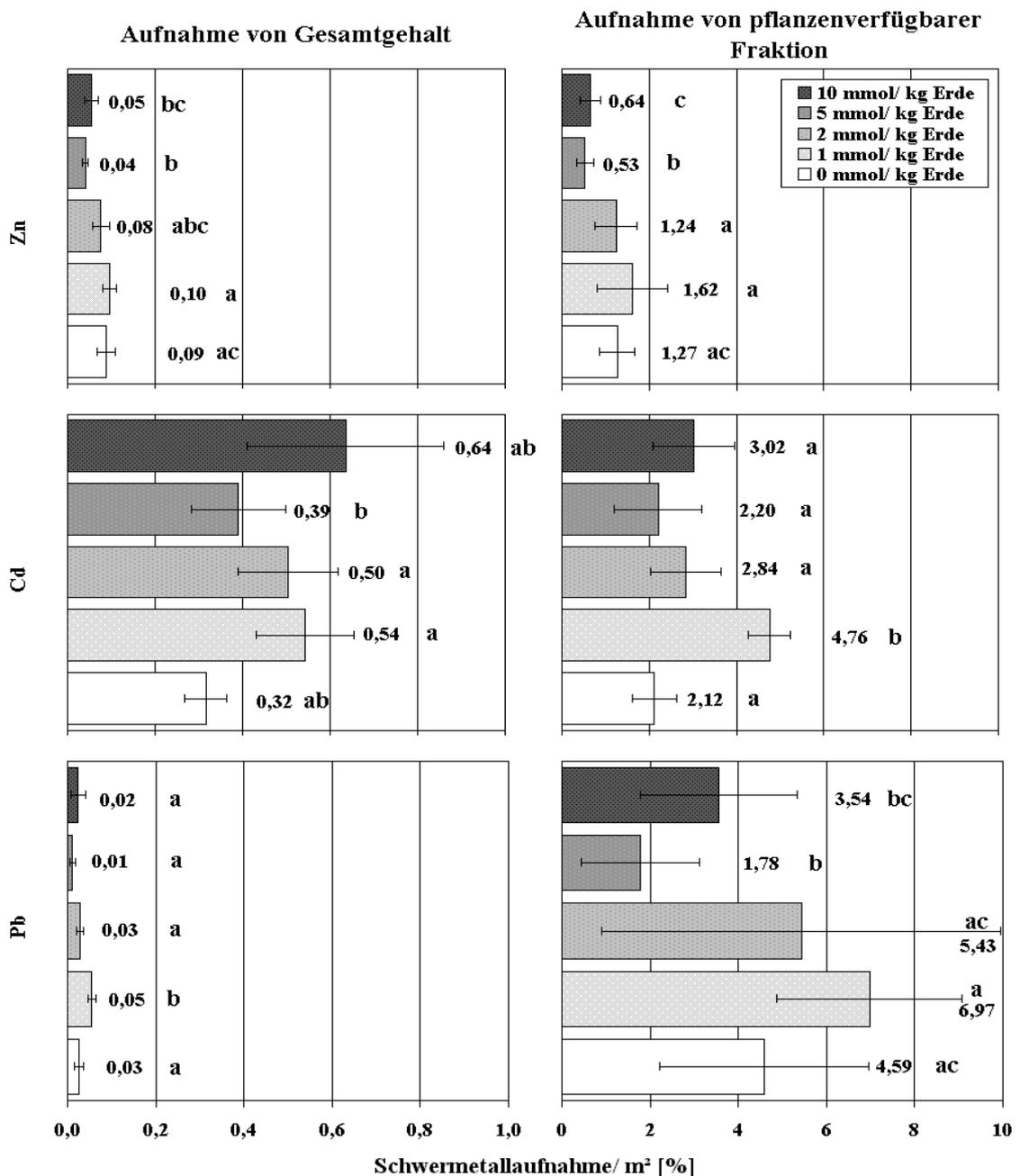


Abbildung 67: Relativer Anteil der aufgenommenen Schwermetalle vom Gesamtgehalt und der pflanzenverfügbaren Fraktion. Es sind Mittelwerte und Standardabweichungen dargestellt. Gleiche Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Unterschiede.

Die Blätter trugen meist durchschnittlich am stärksten zur Zinkaufnahme bei (249 bis 467 mg/m²), bei der Kontrolle signifikant stärker als bei den Chelatgaben. 1 und 2 mmolare EDTA-Gaben resultierten im Vergleich zur 5 mmolaren in einer stärkeren Zinkaufnahme in die Blätter. Ein signifikanter Unterschied konnte des weiteren auch zwischen 1 und 5 mmolaren EDTA-Applikation ermittelt werden. Nach 1 mmolaren EDTA-Gabe nahmen die Stengel im Mittel mehr Zink auf als nach Gabe der beiden höchstkonzentrierten EDTA-Anwendungen und ohne EDTA. Die Kolben trugen auch zur Zinkaufnahme nur in geringem Maße bei (zwischen 42 und 166 mg/m²) bei.

Die relativen durch die Maispflanzen entzogenen Schwermetallmengen sind, bezogen auf die durchschnittlichen Ausgangswerte der Gesamtgehalte und der pflanzenverfügbaren Fraktion, in [Abbildung 67](#) dargestellt. Alle entzogenen Mengen betragen weniger als 1 % des Gesamtgehaltes. Am stärksten wurden die Cadmiumgesamtgehalte gesenkt (0,32 bis 0,64 %). Durch die 1 und 2 mmolare EDTA-Gabe resultierte eine stärkere relative Abnahme als nach Applikation von 5 mmol EDTA/ kg Erde. Der Zinkgesamtgehalt wurde um durchschnittlich 0,04 bis 0,10 % reduziert. Kontrolle und 1 mmolare Chelatgabe zeigten signifikant stärkere prozentuale Zinkentzugsmengen als die 5 mmolare EDTA-Gabe.

Der Einsatz der niedrigsten EDTA-Konzentration führte zur stärksten relativen Verarmung aller pflanzenverfügbaren Schwermetallgehalte. Es wurden dann maximal knapp 7 % Bleiverlust infolge der Behandlung mit 1 mmol EDTA/ kg Substrat gemessen. Das war signifikant mehr als nach 5 und 10 mmolärer Chelatbehandlung. Relativ zum Ausgangsgehalt der pflanzenverfügbaren Cadmiummenge wurde nach 1 mmolärer EDTA-Gabe mit 4,76 % der signifikant höchste relative Cadmiumanteil entzogen. Auch der relativ entzogene Zinkanteil war nach Applikation von 1 mmol EDTA/ kg Erde durchschnittlich am höchsten, unterschied sich jedoch nicht von der unbehandelten und der mit 2 mmol EDTA/ kg Substrat behandelten Fläche. Nach Gabe von 5 mmol EDTA resultierte ein signifikant geringerer Anteil als bei den übrigen Versuchsvarianten.

4.6.6 Anteil der Pflanzen an der Schwermetallabnahme des Kultursubstrats

Soweit es zu einer Abnahme des Schwermetallgehaltes pro m² kam, wurde der prozentuale Anteil der Maispflanzen an der Reduktion der Belastung berechnet ([Abbildung 68](#)). Der pflanzliche Anteil am Austrag der pflanzenverfügbaren Schwermetalle (1,2 bis 177,8 %) war deutlich größer als an der Reduktion des Gesamtgehaltes (0,1 bis 12,0 %). Nach 2 mmolärer EDTA-Behandlung nahmen die Maispflanzen mit 52,3 % einen weitaus größeren Teil der pflanzenverfügbaren Schwermetalle auf, um die die Belastung während einer Vegetationsperiode abgenommen hatte, als bei allen anderen Behandlungen. Den größten Teil des dem Substrat entzogenen Zinkgehaltes nahmen die Maispflanzen nach Applikation von 10 mmol/ kg aus dem Substrat auf (3,2 %). Alle anderen Verluste der pflanzenverfügbaren und Schwermetallgesamtgehalte des Erdreichs wurden im Vergleich durchschnittlich nach 1 mmolärer EDTA-Gabe am stärksten von den Maispflanzen getragen. Jedoch konnten nur im Falle der Bleiverluste signifikante Unterschiede zu mindestens einer anderen Behandlung nachgewiesen werden. Der höchste durch die Pflanzen aufgenommene prozentuale Anteil vom Gesamtgehalt wurde nach 1 mmolärer EDTA-Gabe bei Cadmium gemessen (12,0 %).

Bis zu $\frac{3}{4}$ des Verlustes des pflanzenverfügbaren Cadmiumgehaltes aus dem Substrat kann auf die Aufnahme in die Maispflanzen zurückgeführt werden (14,7 bis 76,9 %). Bei Betrachtung des pflanzlichen Anteils am Austrag der den Pflanzen zugänglichen Zinkfraktion fällt auf, daß die Maispflanzen nach 1 mmolärer EDTA-Gabe deutlich mehr als nach allen anderen Behandlungen (1,5 bis 5,4 %) aufnahmen und mehr als den vor Beginn der Experimente im Substrat überhaupt pflanzenverfügbaren Zinkgehalt (177,8 %). Das weist auf eine Mobilisierung und damit Verringerung auch des ursprünglich nicht pflanzenverfügbaren Zinks hin.

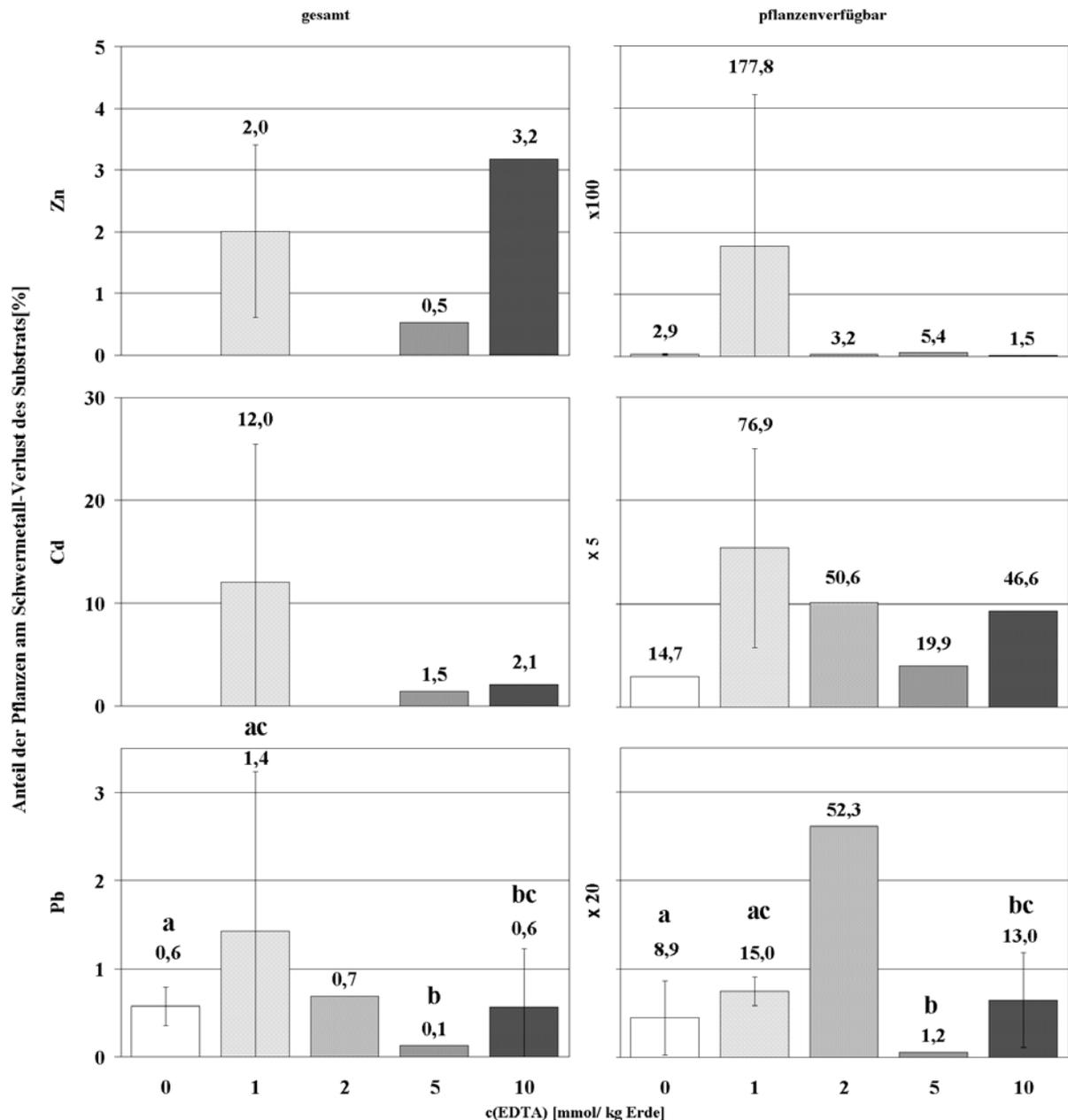


Abbildung 68: Anteil der Pflanzen am Verlust der pflanzenverfügbaren und Gesamtschwermetallmenge pro m². Werte fehlen dort, wo die Zunahme der Gesamtgehalte keine Berechnung des pflanzlichen Anteils an der Abnahme ermöglichten. Es sind Mittelwerte und Standardabweichungen dargestellt. Gleiche oder fehlende Buchstaben zeigen ein Fehlen signifikanter Unterschiede.

4.7 FREILANDEXPERIMENT ZUM EDTA-EINFLUSS AUF MAIS IN MONOKULTUR (2000)

4.7.1 Morphologische Beobachtungen

Die auf den Flächen ausgesäten Maispflanzen (24. Mai 2000) wurden zunächst trotz Sicherung mit einem Zaun durch Tierfraß vollständig dezimiert, so daß nach sechs Wochen (7. Juli 2000) erneut gesät und als Schutz ein höherer Zaun und ein die komplette Versuchsfläche überspannendes Netz installiert werden mußte. Die unterschiedlich behandelten Pflanzen zeigten zum Zeitpunkt der Ernte keinerlei Schadsymptome. Bei keiner Pflanze kam es bis zum Versuchsende zu einer Fruchtentwicklung.

4.7.2 Biomasse und Wassergehalt

Abbildung 69 zeigt die individuellen und flächenbezogenen, nach den Pflanzenorganen differenzierten Biomassen der Maispflanzen. Mit durchschnittlich 485 g pro Pflanze erreichten die zwei Wochen vor Ernte mit 0,1 mmol EDTA/ kg Erde behandelten Maispflanzen eine signifikant größere Biomasse pro Individuum als nach den übrigen Behandlungen (329 bis 356 g/ Pflanze). Die pro m² von den Pflanzen erreichte Gesamtbiomasse (3,2 bis 4,2 kg/ m²) war auf dem mit 0,1 mmol EDTA/ kg Erde behandelten Areal signifikant größer als auf dem mit 0,5 mmol behandelten. Der größte Anteil der Biomasse pro Maispflanze wurde sowohl individuell als auch flächenbezogen meist von den Stengeln (128 bis 198 g/ Pflanze, 1,2 bis 1,9 kg/ m²) erreicht gefolgt von Blättern (99 bis 169 g/ Pflanze, 1,0 bis 1,6 kg/ m²) und Wurzeln (55 bis 118 g/ Pflanze, 0,6 bis 1,2 kg/ m²).

Die Wurzeln der mit 0,1 mmol EDTA/ kg Erdreich behandelten Maispflanzen erreichten individuen- und flächenbezogen signifikant größere Biomassen als die der Kontrolle. Die Blätter erreichten pro m² am Erntetag auf der mit 0,5 mmol/ kg Erde behandelten Fläche eine signifikant geringere Biomasse (1,0 kg/ m²), als auf den übrigen Flächen (1,5 bis 1,6 kg/ m²).

Abbildung 70 zeigt die durchschnittlichen Wassergehalte von Wurzel, Stengel und Blättern unter den verschiedenen Versuchsbedingungen. Die höchsten Wassergehalte wiesen die Blätter auf (56,4 bis 80,2 %). Die Stengel enthielten zum Erntezeitpunkt zwischen 50,2 und 62,4 % Wasser. In den Wurzeln wurde ein Wassergehalt von 39,5 bis 54,2 % gemessen. Signifikante Unterschiede konnten behandlungsvergleichend in keinem Fall festgestellt werden.

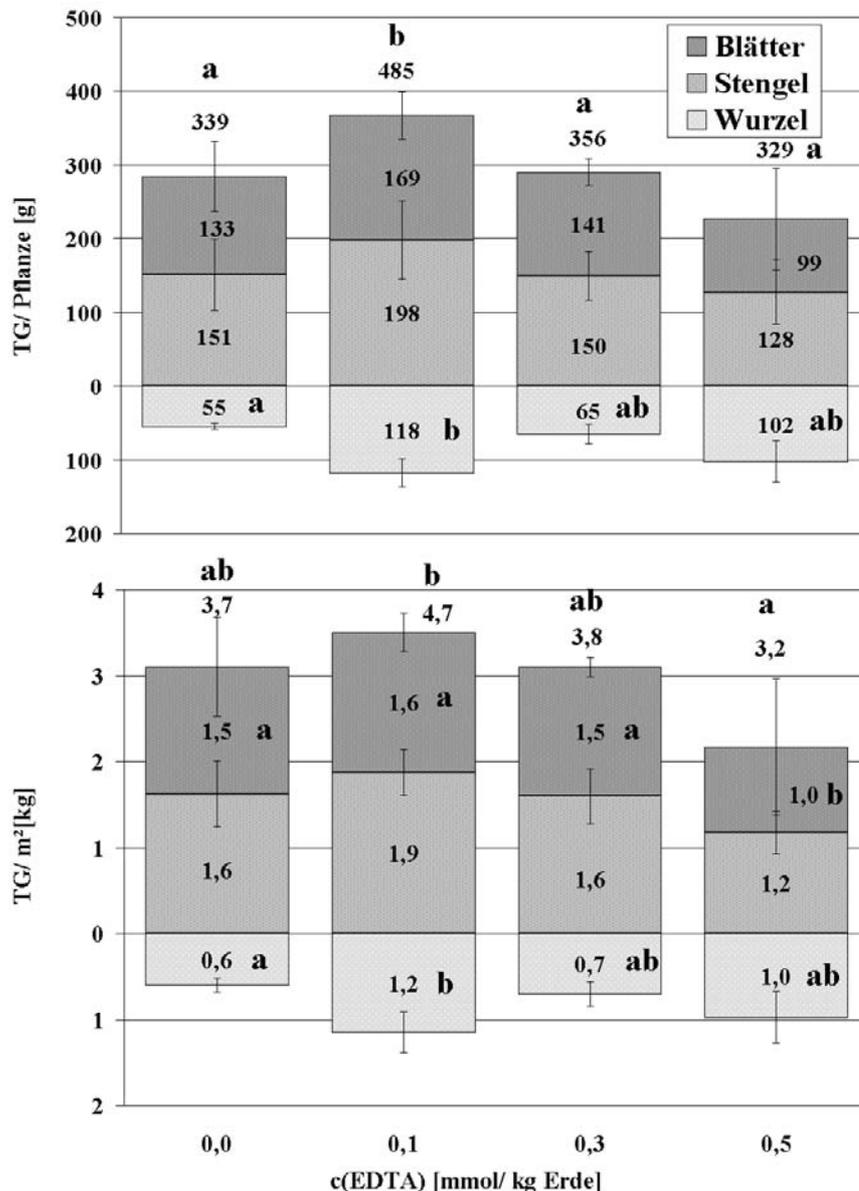


Abbildung 69: Individuen- und flächenbezogene Biomasseentwicklung der Maispflanzen zum Erntezeitpunkt im Jahr 2000 differenziert nach den Pflanzenorganen. Es sind Mittelwerte und Standardabweichungen dargestellt. Gleiche Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Unterschiede.

4.7.3 Ionengehalte

4.7.3.1 Schwermetalle

Die Schwermetallgehalte der Maispflanzen vor Chelatapplikation und nach Ernte der Maispflanzen zeigt Abbildung 71. Die absoluten Veränderungen der Schwermetallgehalte sind Tabelle 30 zu entnehmen. Die Schwermetallgehalte aller Pflanzenorgane nahmen infolge der 0,1 mmolaren EDTA-Behandlung im Vergleich mit den anderen Behandlungen stark zu. Mit wenigen Ausnahmen wurde in den Wurzeln die meist stärkste

Schwermetallgehaltszunahme festgestellt. Infolge dessen enthielten sie deutlich mehr Blei, Cadmium und Zink als Stengel und Blätter.

Die Maiswurzeln hatten vor der Behandlung **Bleigehalte** zwischen 63,8 und 69,8 ppm. In den Stengeln und Blättern wurden zwischen 0,0 und 9,3, sowie 2,0 bis 10,0 ppm Blei nachgewiesen. Alle Teile der Pflanzen enthielten mit und ohne EDTA zum Zeitpunkt der Ernte im Mittel mehr Blei als vorher.

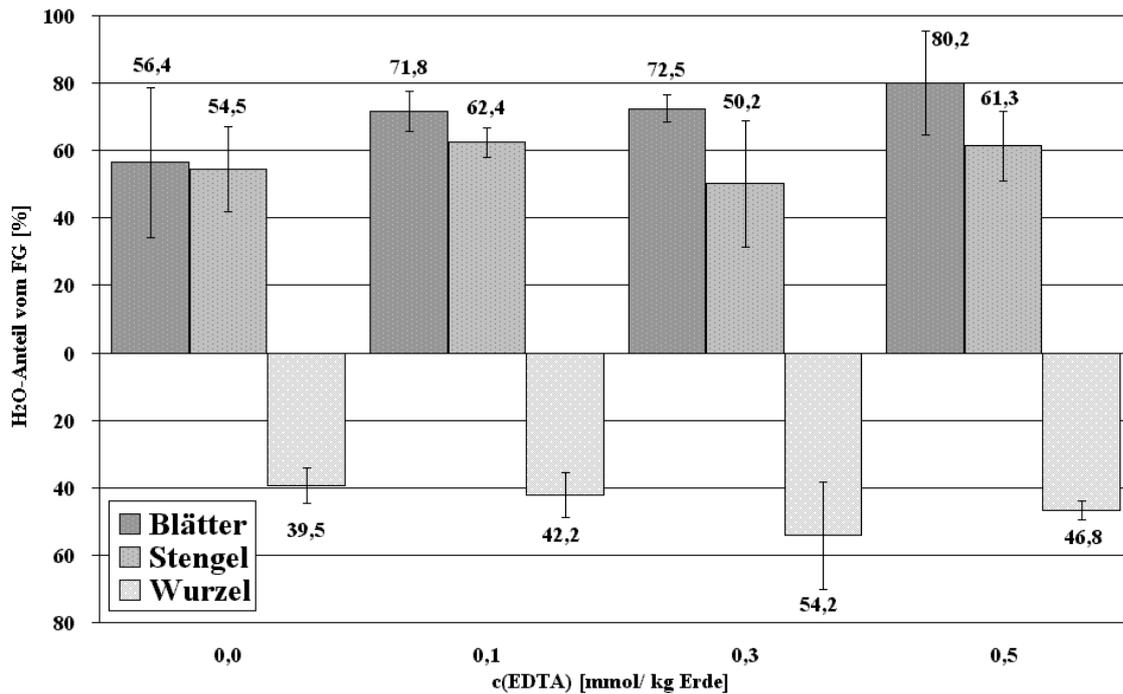


Abbildung 70: Wassergehalt der Pflanzenorgane der unterschiedlich behandelten *Z. mays*-Pflanzen zum Erntezeitpunkt im Jahr 2000. Es sind Mittelwerte und Standardabweichungen dargestellt.

absolute Konzentrationsveränderung [ppm]	EDTA-Behandlung [mmol/ kg Erde]	Wurzel	Stengel	Blätter
Pb	0,0	5,0	17,4	1,0
	0,1	253,6	48,7	61,0
	0,3	101,3	39,8	14,8
	0,5	43,2	19,8	3,9
	Cd	0,0	8,7	10,4
Zn	0,1	106,4	72,6	18,2
	0,3	23,1	14,9	3,7
	0,5	15,0	5,8	5,3
	0,0	-40	296	100
Zn	0,1	863	450	229
	0,3	358	164	12
	0,5	259	310	-202

Tabelle 30: Mittelwerte der absoluten Veränderungen der Schwermetallgehalte (2000). Negative Veränderungen sind grau unterlegt.

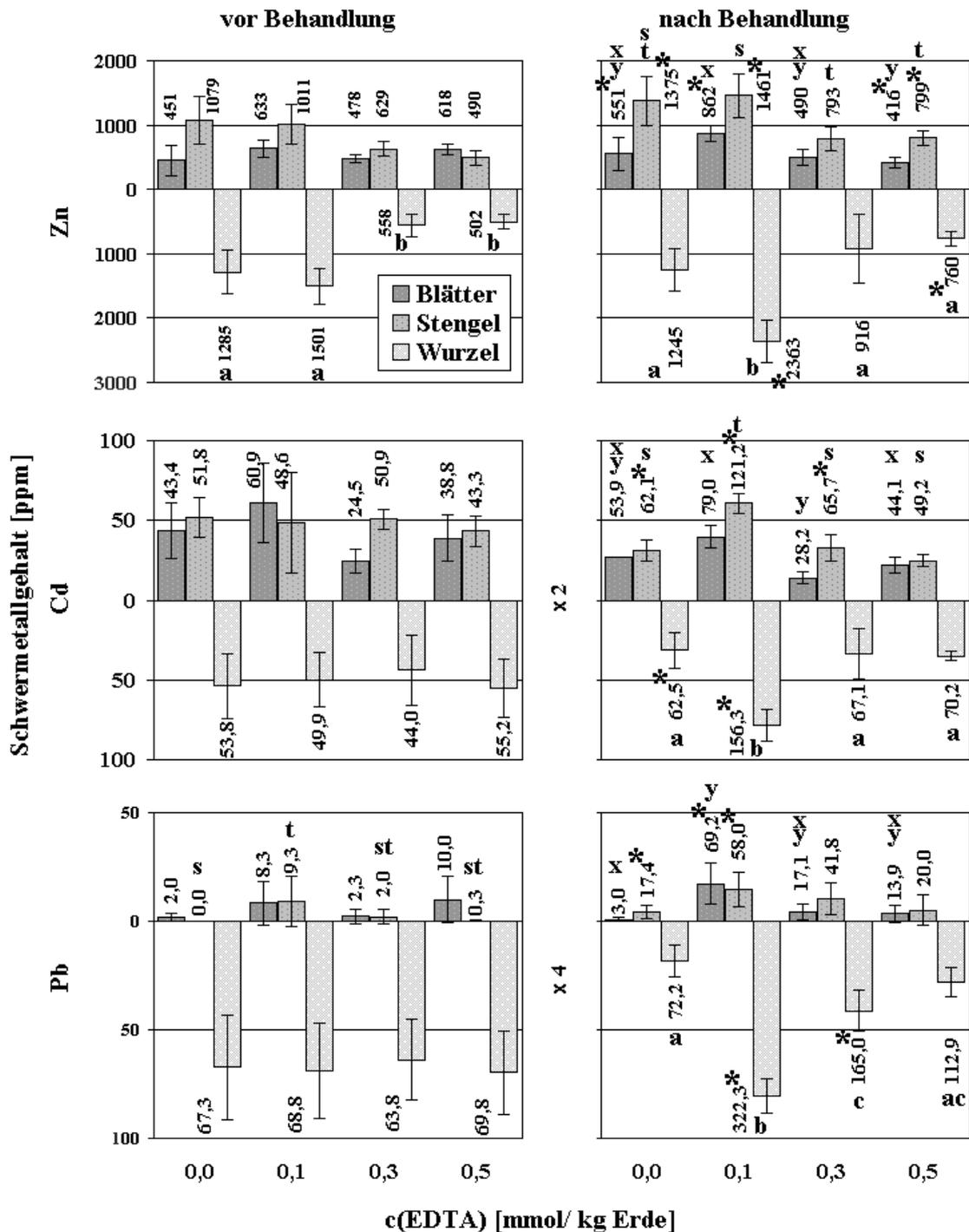


Abbildung 71: Schwermetallgehalte in den Pflanzenorganen von *Z. mays* (2000). Es sind Mittelwerte und Standardabweichungen dargestellt. Gleiche Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Unterschiede. Die mit * gekennzeichneten Werte unterscheiden sich signifikant von den Ausgangswerten.

Nach Behandlung mit 0,1 mmol EDTA/ kg Erde waren die Bleigehalte in allen Pflanzenorganen signifikant höher als vor der Behandlung.

Die Wurzeln erreichten nach der Chelatbehandlung Bleigehalte von 72,2 bis 322,3 ppm. Nach Applikation der 0,1 mmolaren EDTA-Lösung enthielten die Wurzeln fast 4½ mal so viel Blei wie vor dem Experiment und signifikant mehr Blei als alle anders behandelten Proben. Die

Stengel erreichten zum Erntezeitpunkt Bleigehalte von 17,4 bis 58,0 ppm, die Blätter 3,0 bis 69,2 ppm. Die nach Gabe von 0,1 mmol EDTA erreichten Spitzenwerte in den oberirdischen Pflanzenteilen überstiegen die Ausgangsgehalte signifikant; der Bleigehalt der Blätter lag nach dieser Behandlung außerdem signifikant oberhalb des Kontrollgehaltes.

Vor der Chelatbehandlung hatten die Maiswurzeln **Cadmium**gehalte zwischen 44,0 und 55,2 ppm. Stengel und Blätter enthielten zwischen 43,3 und 51,8, sowie 24,5 bis 60,9 ppm. Wurzel und Stengel von unbehandelten und mit 0,1 mmol EDTA behandelten Maispflanzen sowie die Stengel der mit 0,3 mmol EDTA/ kg Substrat behandelten Individuen zeigten signifikant über den Ausgangswerten liegende Cadmiumgehalte. Der Cadmiumgehalt der Blätter nach 0,3 mmolarer EDTA-Applikation (28,2 ppm) war signifikant geringer als nach Behandlung mit den übrigen Chelatkonzentrationen.

Die **Zink**konzentration in den Wurzeln, Stengeln und Blättern vor Behandlung betrug zwischen 502 und 1501 ppm sowie 490 bis 1079 ppm und 415 bis 633 ppm. Mehrheitlich stiegen alle Zinkgehalte mit und ohne EDTA-Gabe auf 760 bis 2363 ppm in den Wurzeln, 793 bis 1461 ppm in den Stengeln und 416 bis 862 ppm in den Blättern an. Nach 0,1 und 0,5 mmolarer EDTA-Gabe waren die Steigerungen in allen Pflanzenteilen, bei den Kontrollpflanzen nur in den oberirdischen Pflanzenteilen signifikant. Die bereits vorher bestehenden signifikanten Differenzen eingerechnet, konnte nach Applikation von 0,1 mmol EDTA/ kg Substrat ein signifikant höherer Zinkgehalt in den Wurzeln (2362 ppm) als auf der Kontrollfläche (1245 ppm) festgestellt werden. Die oberirdischen Pflanzenteile enthielten nach 0,1 mmolarer EDTA-Gabe signifikant mehr Zink als nach 0,5 mmolarer Anwendung.

4.7.3.2 Nährstoffionen

In Abbildung 72 und Abbildung 73 sind die Gehalte der übrigen Ionen dargestellt. Die mittleren Veränderungen der Elementgehalte sind in Tabelle 31 zusammengefaßt. Mehrheitlich zeigten die Stengel die höchsten Kalium-, Calcium- und Magnesiumgehalte, gefolgt von Blättern und Wurzeln. Die Eisen-, Mangan und P₂O₅-Gehalte verhielten sich umgekehrt.

In den Wurzeln wurden vor der EDTA-Behandlung **Kalium**gehalte zwischen durchschnittlich 10202 und 14369 ppm gemessen. Stengel und Blätter enthielten 26184 bis 36062 ppm bzw. 10247 bis 12382 ppm Kalium. Die deutlichste Zunahme der Kaliumgehaltes erfolgte in den Blättern nach Applikation von 0,1 mmol EDTA/ kg Erde (+11150 ppm). In Wurzeln und Blättern war die Kaliumkonzentration nach 0,1 mmolarer Chelatgabe signifikant höher als vor dem Experiment.

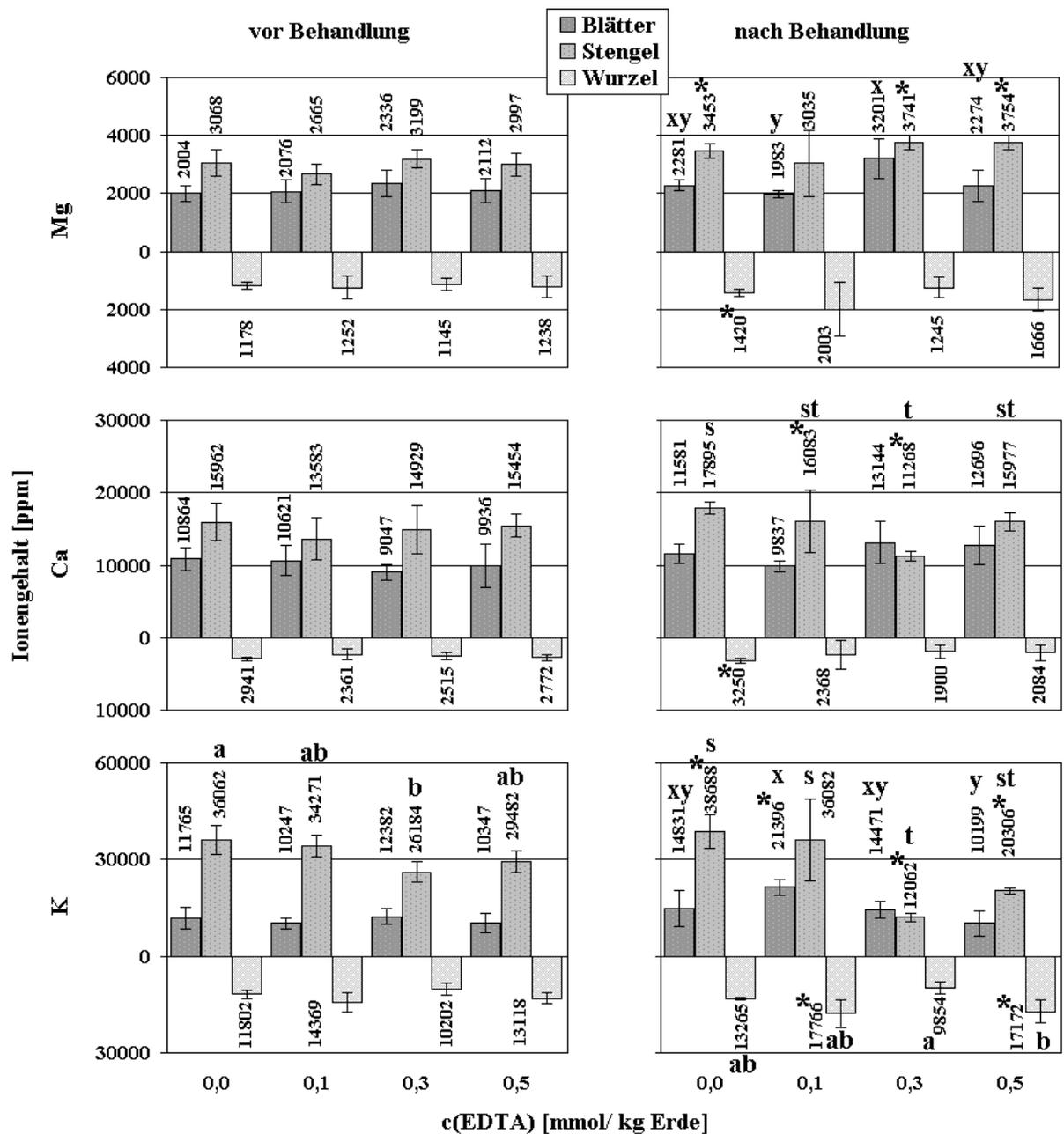


Abbildung 72: Kalium-, Calcium- und Magnesiumgehalte in den Pflanzenorganen von *Z. mays* (2000). Es sind Mittelwerte und Standardabweichungen dargestellt. Gleiche Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Unterschiede. Die mit * gekennzeichneten Werte unterscheiden sich signifikant von den Ausgangswerten.

Der Einsatz der beiden höchsten EDTA-Konzentrationen hatte infolge einer starken Konzentrationsabnahme (-9176 bis -14122 ppm) signifikant unter den Ausgangsgehalten liegende Stengelkaliumgehalte zur Folge. Die Applikation von 0,5 mmol EDTA/ kg Erde führte zu einer signifikanten Steigerung des durchschnittlichen Wurzel-Kaliumgehaltes über den Ausgangsgehalt und den Wurzelgehalt nach 0,3 mmol EDTA-Verabreichung.

Die Wurzeln enthielten vor der Behandlung durchschnittlich 2361 bis 2941 ppm **Calcium**. In Stengeln und Blättern betrug der Calciumgehalt 13583 bis 15962 bzw. 9936 bis 14929 ppm. In den oberirdischen Pflanzenteilen kam es mehrheitlich zu einer stärkeren Veränderung der

Calciumgehalte (-3661 bis +4097 ppm) als in den Wurzeln (-688 bis +308 ppm). Die Stengel enthielten nach der niedrigstdosierten EDTA-Gabe signifikant mehr als vor Behandlung. Nach 0,3 mmolarer Behandlung hingegen lag der Stengelcalciumgehalt signifikant unter seinem Anfangswert und unter dem der Kontrollstengel.

absolute Konzentrationsveränderung [ppm]	EDTA-Behandlung [mmol/ kg Erde]	Wurzel	Stengel	Blätter
K	0,0	1463	2627	3067
	0,1	3397	1811	11150
	0,3	-348	-14122	2089
	0,5	4054	-9176	-149
Ca	0,0	308	1933	718
	0,1	7	2500	-784
	0,3	-614	-3661	4097
	0,5	-688	523	2760
Mg	0,0	242	385	277
	0,1	752	370	-93
	0,3	100	542	865
	0,5	429	757	162
Fe	0,0	1879	188	78
	0,1	15814	31	226
	0,3	4907	-84	55
	0,5	11100	-11	59
Mn	0,0	36,3	1,8	4,5
	0,1	142,2	-4,2	0,7
	0,3	72,1	-5,9	1,0
	0,5	72,8	-12,0	4,2
P₂O₅	0,0	1356	1562	652
	0,1	8293	1363	4203
	0,3	5641	-224	1267
	0,5	6736	331	1892

Tabelle 31: Mittelwerte der absoluten Veränderungen der Ionengehalte (2000). Negative Veränderungen sind grau unterlegt.

Der **Magnesium**gehalt von Wurzeln (1145 bis 1252 ppm), Stengeln (2665 bis 3199 ppm) und Blättern (2004 bis 2336 ppm) wurde durch die Behandlung fast ausschließlich angehoben. Außer nach 0,1 mmolarer EDTA-Gabe lag der Magnesiumgehalt der Stengel (3035 ppm bis 3754 ppm) signifikant über dem Anfangsgehalt. In den Blättern wurde nach 0,3 mmolarer Chelatbehandlung signifikant mehr Magnesium als nach 0,1- und 0,5 mmolarer Verabreichung festgestellt.

Im Vergleich mit den Veränderungen der Mangan- und Eisengehalte in Stengeln und Blättern (-12,0 bis +4,5 ppm bzw. -84 bis +226 ppm) waren die Veränderungen der Wurzelgehalte durchschnittlich viel stärker positiv (+36,3 bis +142,2 und +1879 bis +15814 ppm).

Der **Eisen**gehalt der Wurzeln vor dem Experiment (10064 bis 12052 ppm) stieg bei jedem der Versuchsansätze im Mittel an (13931 bis 26677 ppm). Die deutlich niedrigeren Gehalte der

oberirdischen Pflanzenteile (50 bis 659 ppm) sanken lediglich in den Stengeln nach der Verabreichung der beiden höchstkonzentrierten EDTA-Konzentrationen.

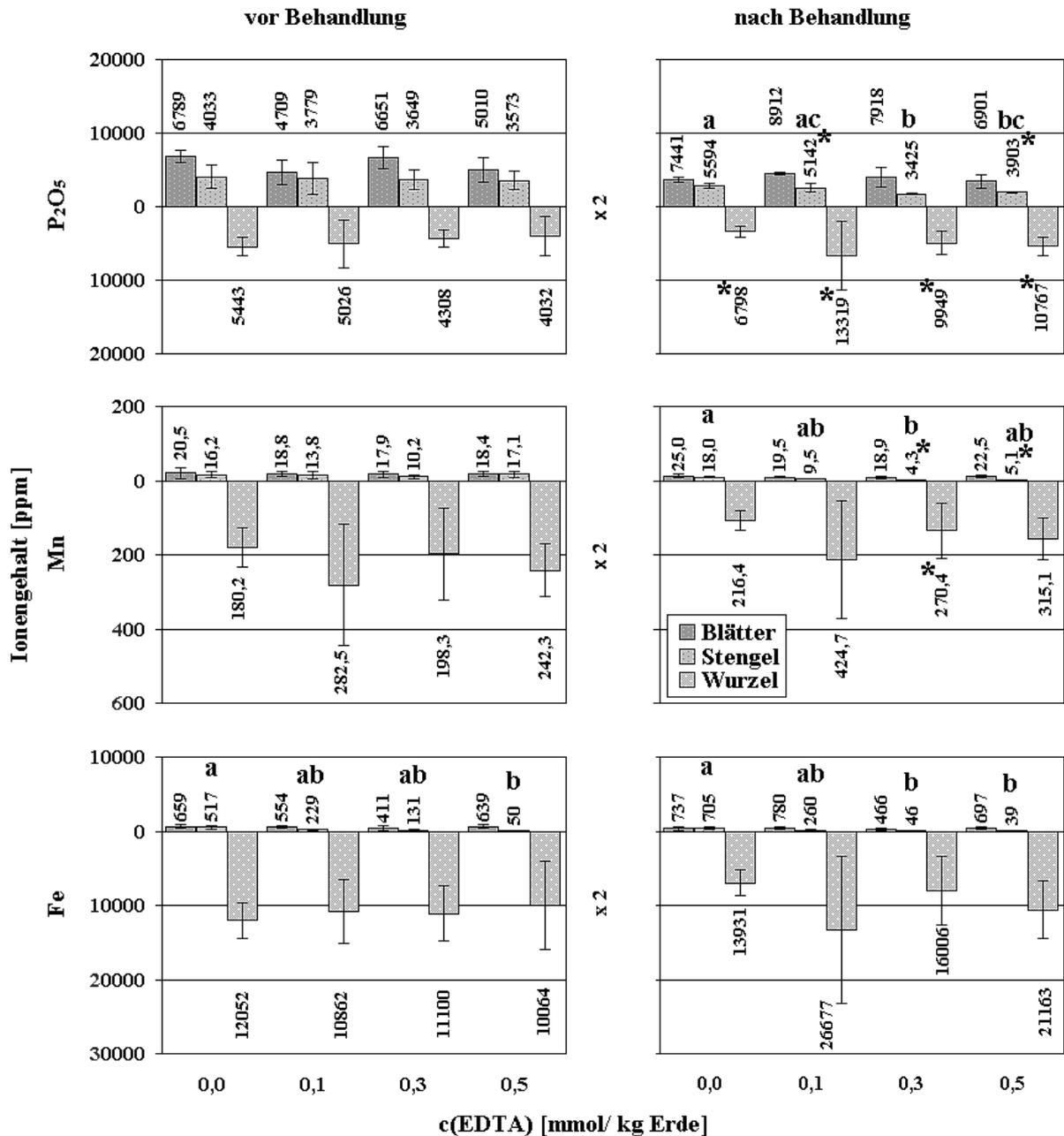


Abbildung 73: Eisen-, Mangan- und Phosphatgehalte in den Pflanzenorganen von *Z. mays* (2000). Es sind Mittelwerte und Standardabweichungen dargestellt. Gleiche Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Unterschiede. Die mit * gekennzeichneten Werte unterscheiden sich signifikant von den Ausgangswerten.

Der **Mangengehalt** war am Erntetag in allen Wurzeln höher (216,4 bis 424,7 ppm) als vor der Chelatbehandlung (180,2 bis 282,5 ppm). Die deutlich geringeren Mangengehalte von Stengeln und Blättern sanken nach 0,3 und 0,5 mmolärer EDTA-Behandlung signifikant unter den Ausgangsgehalt, so daß die Stengel der Kontrollpflanzen (18,0 ppm) einen signifikant

höheren Mangengehalt als die mit 0,3 mmol EDTA/ kg Erde behandelten aufwiesen (4,3 ppm).

Zum Zeitpunkt der Ernte waren die **Phosphat**konzentrationen in den Wurzeln (6798 bis 13319 ppm) signifikant höher als vor der EDTA-Behandlung. Ebenso kam es mehrheitlich in den oberirdischen Pflanzenteilen zu einer Steigerung der Phosphatgehalte über den Ausgangswert (3573 bis 6789 ppm). Nach 0,5 mmolärer EDTA-Gabe resultierte ein signifikant geringerer Phosphatgehalt im Stengel als ohne Chelatbehandlung.

4.7.3.3 Korrelationen der Ionengehalte

In Tabelle 32 sind die Ergebnisse der Korrelationsanalysen der Schwermetalle untereinander und mit den anderen Ionen in den Organen der Maispflanzen dargestellt.

Organ	Korrelation mit	vor Behandlung	c(EDTA) [mmol/ kg Erde]			
			0,0	0,1	0,3	0,5
Kolben	Pb	-	-	-	-	-
	Cd	-	-	-	-	-
	Zn	-	-	-	-	-
Blätter	Pb			Cd		
	Cd	Ca			Zn, Mg	
	Zn	Mn			Mg	
Stengel	Pb	Ca, Mg	Fe			
	Cd	P ₂ O ₅	Mg			
	Zn	K, Fe	Ca			P ₂ O ₅
Wurzel	Pb	Mg	Ca			
	Cd		Zn		Zn	
	Zn				K	Mg

Tabelle 32: Korrelationen der Ionengehalte in den Pflanzenorganen von *Z. mays* in Monokultur (2000). Durchgestrichene Zellen weisen auf das Fehlen von Probenmaterial hin, negative Zusammenhänge sind grau unterlegt. $p = 0,05$.

Zunächst fällt auf, daß die Summe der ermittelten mathematischen Relationen vor Behandlung und bei den Kontrollpflanzen am größten war, gefolgt von der 0,3 mmolären Behandlung (fünf Beziehungen). Am geringsten war die Summe der festgestellten Zusammenhänge nach 0,1 und 0,5 mmolärer EDTA-Gabe. Besonders häufig waren Korrelationen der Veränderungen in der Konzentration der drei Schwermetalle mit entsprechenden Veränderungen bei Kalium, Calcium und Magnesium.

4.7.4 Schwermetalle im Kultursubstrat

In den beiden Bodensegmenten wurde der pH-Wert infolge der EDTA-Behandlung überwiegend nicht verändert. Im Oberboden (0 bis 10 cm) lag er zwischen 6,3 und 6,6. In 40 bis 50 cm Tiefe wurden Werte von 6,6 bis 6,8 ermittelt (Anhang). Der Boden war also im

gesamten untersuchten Profil sehr schwach sauer. Bei dieser Bodenacidität kann Cadmium als relativ mobil, Blei und Zink hingegen als immobil bewertet werden (SCHACHTSCHABEL et al. 1998).

4.7.4.1 Absolute Schwermetallgehalte

Die Gesamtbleigehalte und die pflanzenverfügbare Fraktion des Schwermetalls im Substrats vor Aussaat der Pflanzen und nach Ernte in den Profilstufen zwischen 0 und 10 bzw. 40 bis 50 cm sind in Abbildung 74 dargestellt. Die Gesamtgehalte betragen unabhängig von Bodentiefe und Behandlung zwischen 300 und 768 ppm Blei. Davon waren 0,5 bis 3,2 ppm pflanzenverfügbar. Der im oberen Bodensegment vor der Aussaat gemessene Gesamtbleigehalt (709 bis 768 ppm) war meist etwa doppelt so hoch wie die korrespondierenden Konzentrationen im Bodensegment zwischen 40 und 50 cm (300 bis 393 ppm). Zum Erntezeitpunkt war unter den leicht gesunkenen Oberbodengesamtgehalten (695 bis 711 ppm) die Abnahme der Gesamtbleikonzentration nach 0,1 mmol EDTA-Behandlung signifikant. Die Gesamtbleigehalte im Unterboden zeigten unter Berücksichtigung der bereits vorher bestehenden signifikanten Differenz eine Nivellierung der mit 0,5 mmol EDTA/ kg Erde behandelten und der unbehandelten Fläche. Die deutlich geringeren pflanzenverfügbaren Bleigehalte waren im oberen untersuchten Bodensegment (2,0 bis 3,2 ppm) höher als im unteren (1,6 bis 1,6 ppm).

In der Mehrheit kam es zu einer Senkung der pflanzenverfügbaren Bleigehalte, die zum Erntezeitpunkt im Unterboden alle signifikant unter den Anfangswert sanken (0,5 bis 0,7 ppm). Im Bodensegment zwischen 0 und 10 cm sank der pflanzenverfügbare Bleigehalt nach Behandlung mit 0,1 mmol EDTA/ kg Erde signifikant unter den Ausgangsgehalt. Der im Mittel geringste Gehalt im Oberboden resultierte auf der unbehandelten Fläche und war deutlich geringer als nach Verabreichung von 0,1 und 0,5 mmol EDTA/ kg Substrat.

Die **Cadmium**gesamtgehalte (Abbildung 75) betragen unabhängig von Bodentiefe und Behandlung zwischen 50,7 und 350 ppm. Davon waren zwischen 1,6 und 35,1 ppm den Pflanzen zugänglich. Im Profilstufe zwischen 0 und 10 cm Tiefe waren die Gesamtcadmiumgehalte zu Versuchsbeginn (287 bis 361 ppm) etwa sechs mal so groß wie in 40 bis 50 cm Tiefe (50,7 bis 59,3 ppm). Die pflanzenverfügbare Cadmiummenge im Oberboden (29,2 bis 35,1 ppm) war vor Versuchsbeginn etwa zehn mal so groß wie im Unterboden (1,6 bis 4,5 ppm).

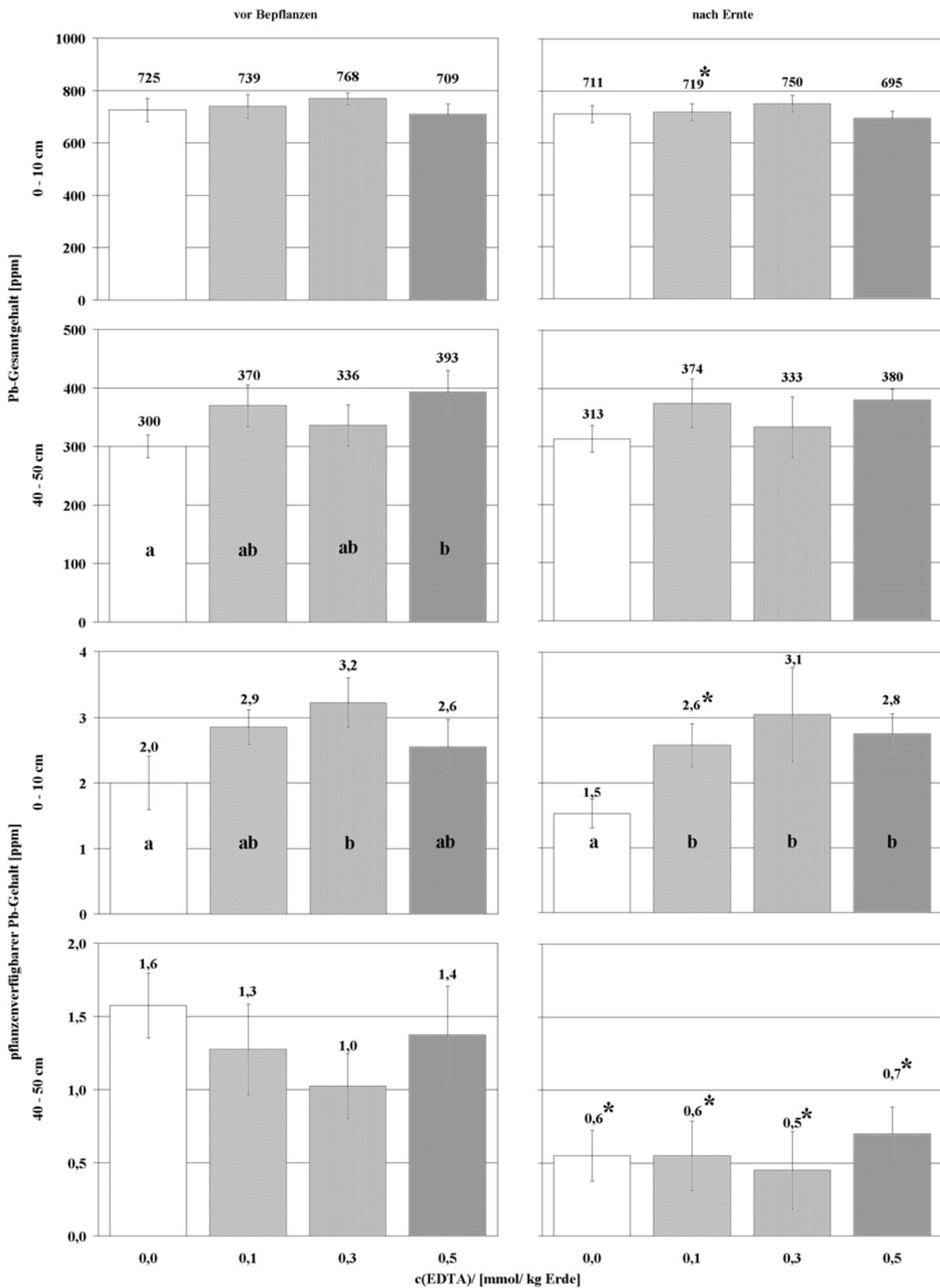


Abbildung 74: Gesamtbleigehalte und pflanzenverfügbare Fraktion im Profilssegment zwischen 0 bis 10 und 40 bis 50 cm des Bodens vor Bepflanzen und nach Ernte (2000). Es sind Mittelwerte und Standardabweichungen dargestellt. Gleiche oder fehlende Buchstaben zeigen ein Fehlen signifikanter Unterschiede. Die mit * gekennzeichneten Werte unterschieden sich signifikant vom Ausgangsgehalt.

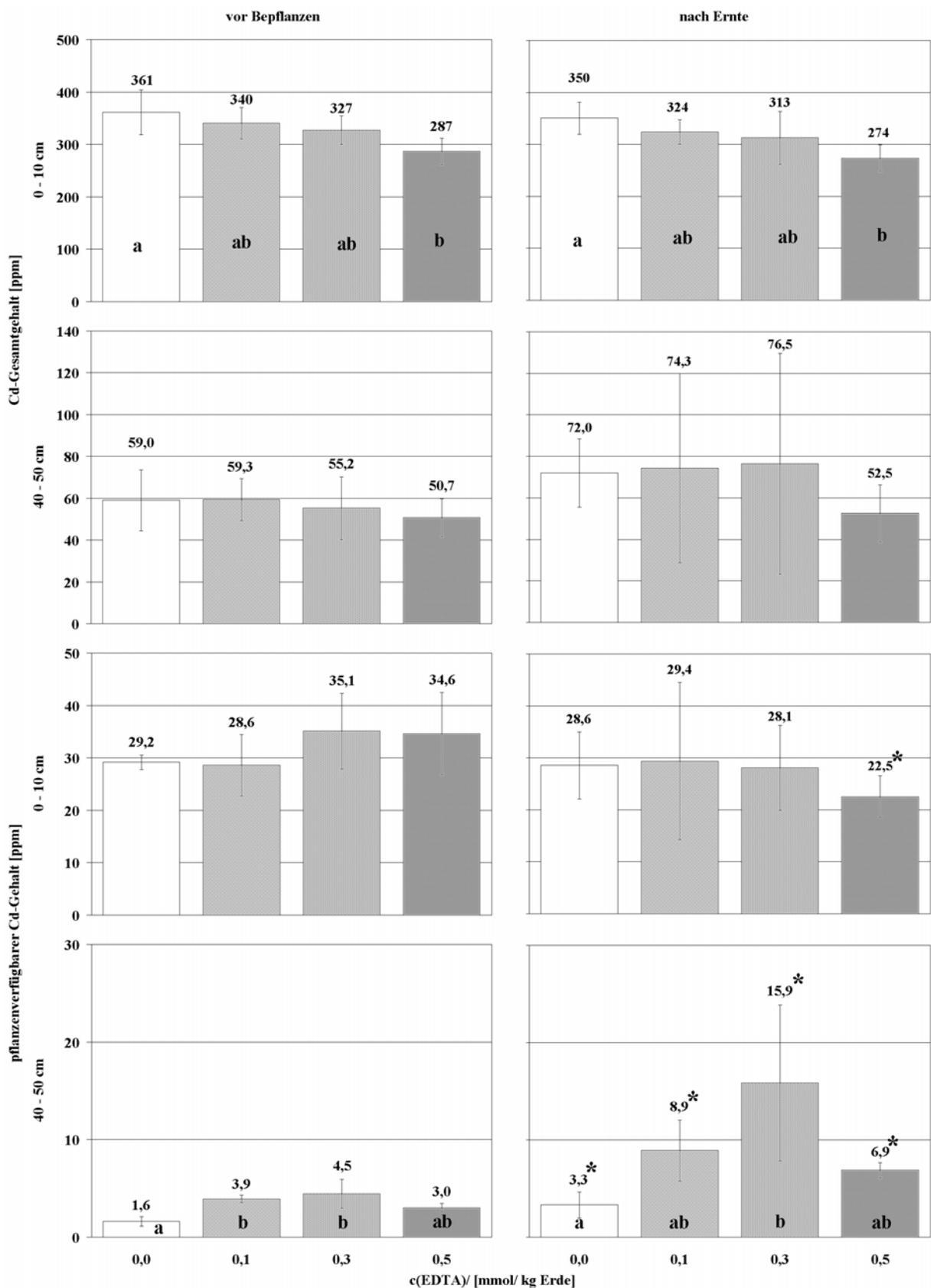


Abbildung 75: Gesamtcadmiumgehalte und pflanzenverfügbare Fraktion im Profilssegment zwischen 0 bis 10 und 40 bis 50 cm des Bodens vor Bepflanzen und nach Ernte (2000). Es sind Mittelwert und Standardabweichung dargestellt. Gleiche Buchstaben zeigen ein Fehlen signifikanter Unterschiede. Die mit * gekennzeichneten Werte unterschieden sich signifikant vom Ausgangsgehalt.

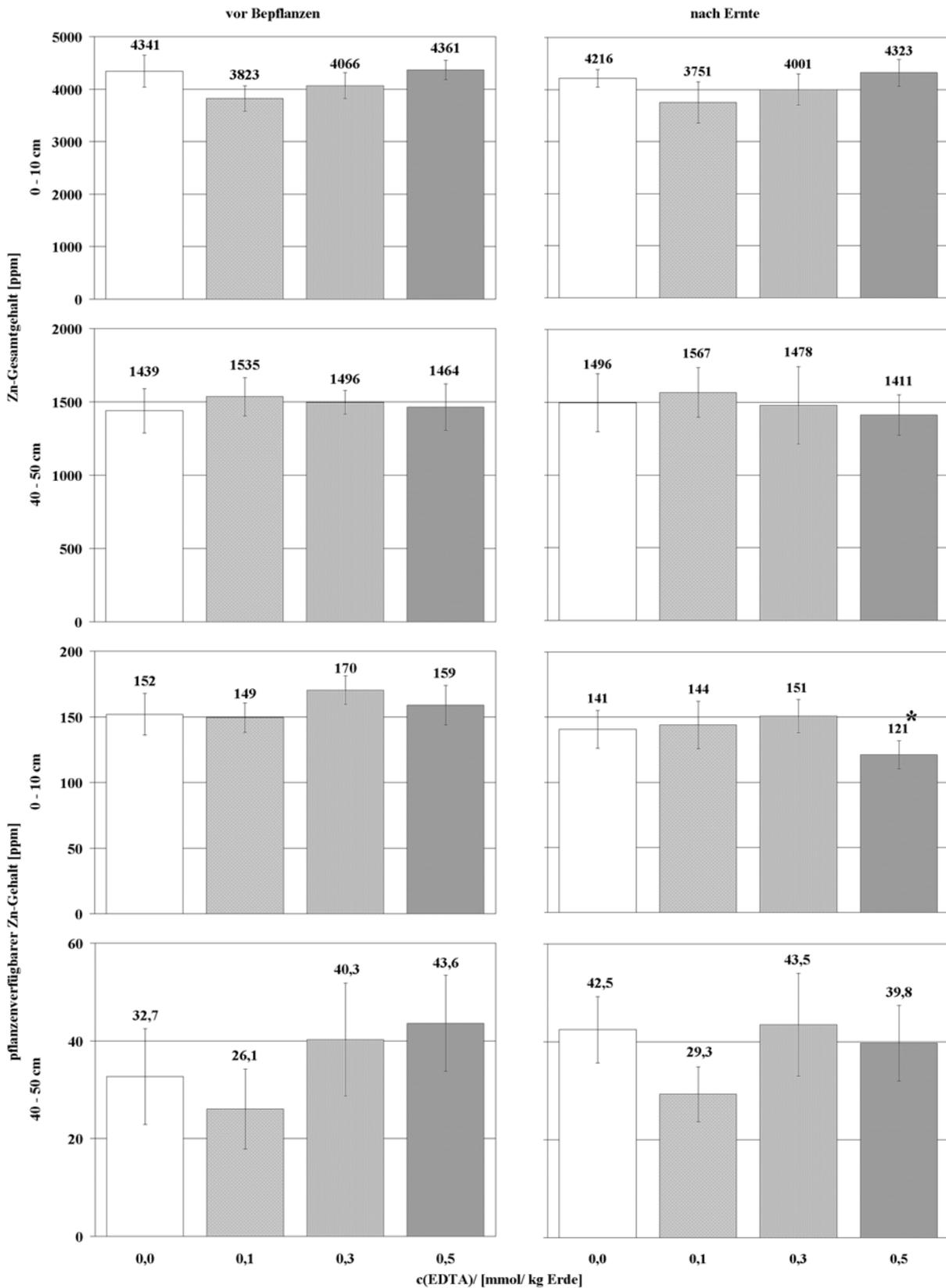


Abbildung 76: Gesamtzinkgehalte und pflanzenverfügbare Fraktion im Profilsegment zwischen 0 bis 10 und 40 bis 50 cm des Bodens vor Bepflanzen und nach Ernte (2000). Es sind Mittelwert und Standardabweichung dargestellt. Gleiche Buchstaben zeigen ein Fehlen signifikanter Unterschiede. Die mit * gekennzeichneten Werte unterschieden sich signifikant vom Ausgangsgehalt.

Am Erntetag hatten die meisten Oberbodengehalte beider Schwermetallfraktionen etwas abgenommen (274 bis 350 und 22,5 bis 29,4 ppm) während sie im Profilsegment zwischen 40 und 50 cm gleichzeitig anstiegen (52,3 bis 76,5 und 3,3 bis 15,9 ppm), so daß die Gesamtgehalte im Oberboden noch etwa fünf mal so groß waren wie im Unterboden und die pflanzenverfügbaren Oberbodengehalte z.T. nur noch doppelt so groß wie die korrespondierenden signifikant angestiegenen Gehalte im Profilsegment zwischen 40 und 50 cm. Zu einer deutlichen Senkung des pflanzenzugänglichen Cadmiumgehaltes kam es nach 0,5 mmolärer EDTA-Applikation im Oberboden.

Die im Substrat gemessenen Gesamtzinkgehalte lagen zwischen 1411 und 4361 ppm (Abbildung 76). Davon waren 26,1 bis 170 ppm pflanzenverfügbar. Sowohl der Gesamt- als auch der pflanzenverfügbare Zinkgehalt im Oberbodensegment lagen nach Ernte der Pflanzen (3751 bis 4323 und 121 bis 151 ppm Zink) unter den Ausgangswerten (3823 bis 4361 und 149 bis 170 ppm Zink). Eine statistisch relevante Senkung konnte nur beim pflanzenverfügbaren Zinkgehalt der mit 0,5 mmol EDTA/ kg Substrat ermittelt werden. Die Gesamt- und pflanzenverfügbaren Zinkgehalte im unteren beprobten Bodensegment machten vor der EDTA-Behandlung etwa 1/3 bzw. 1/5 der Werte im Oberboden aus (1439 bis 1535 und 26,1 bis 43,6 ppm). Hier war zum Erntezeitpunkt im Vergleich zum Versuchsbeginn meist ein Anstieg der mittleren Zinkgehalte zu beobachten, die zum Versuchsende bei beiden untersuchten Zinkfraktionen etwa 1/3 des Oberbodengehaltes ausmachten (1411 bis 1567 und 29,3 bis 43,5 ppm).

4.7.4.2 Schwermetallgehalt pro m²

Die hochgerechneten Schwermetallgehalte in den oberen 50 cm des Substrats pro m² sind in Abbildung 77 dargestellt. Insgesamt enthielt das Erdreich vor Aussaat der Maispflanzen zwischen 333 und 360 g Blei pro m², davon 1,1 bis 1,4 g in pflanzenverfügbarer Form. Während die Gesamtgehalte nach Ernte der Pflanzen fast unverändert waren (333 bis 355 ppm), sanken die pflanzenverfügbaren Bleimengen pro m². Kontrolle und 0,1 mmolare EDTA-Behandlung hatten eine signifikante Senkung zur Folge. Die unbehandelte Fläche zeigte die niedrigste pflanzenverfügbare Bleikonzentration pro m².

Die beprobten Areale enthielten insgesamt vor der Behandlung 110 bis 137 ppm Gesamtcadmium je m². Während diese Cadmiumkonzentrationen zum Erntezeitpunkt weitgehend unverändert waren (106 bis 137 g/ m²), zeigten die pflanzenverfügbaren Cadmiumgehalte zum Erntezeitpunkt meist etwas höhere Werte (9,6 bis 11,3 g/ m²) als vor der Behandlung mit EDTA (10,0 bis 12,9 g/ m²).

Insgesamt betrug der Zinkgehalt vor der Chelatbehandlung 1741 bis 1893 ppm. Nach der Chelatverabreichung wurden überall leicht gesunkene Werte gemessen (1728 bis 1863 ppm). Auch die pflanzenverfügbaren Zinkgehalte waren zum Zeitpunkt der Ernte (52,2 bis 63,2 g/m²) etwas niedriger als vor Aussaat der Maispflanzen (zwischen 57,0 und 68,4 g/m²). Die 0,5 mmolare EDTA-Gabe hatte eine signifikante Senkung des mittleren Zinkgehaltes zur Folge.

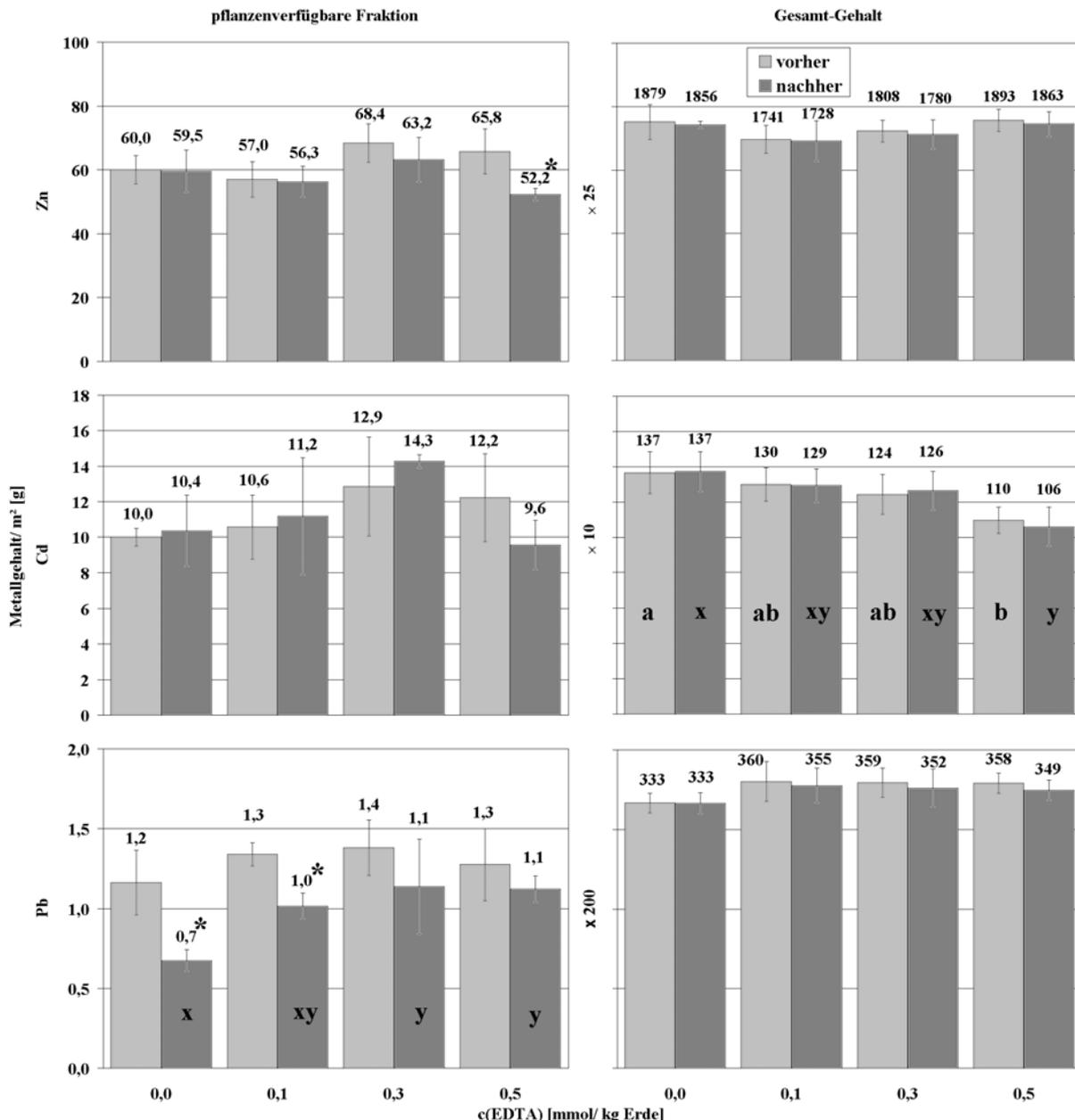


Abbildung 77: Extrapolierte pflanzenverfügbare und Gesamtgehalte von Blei, Cadmium und Zink pro m² bis zu einer Bodentiefe von 50 cm vor Aussaat und nach Ernte (2000). Es sind Mittelwert und Standardabweichung dargestellt. Gleiche Buchstaben zeigen ein Fehlen signifikanter Unterschiede. Die mit * gekennzeichneten Werte unterschieden sich signifikant von der Ausgangswerten.

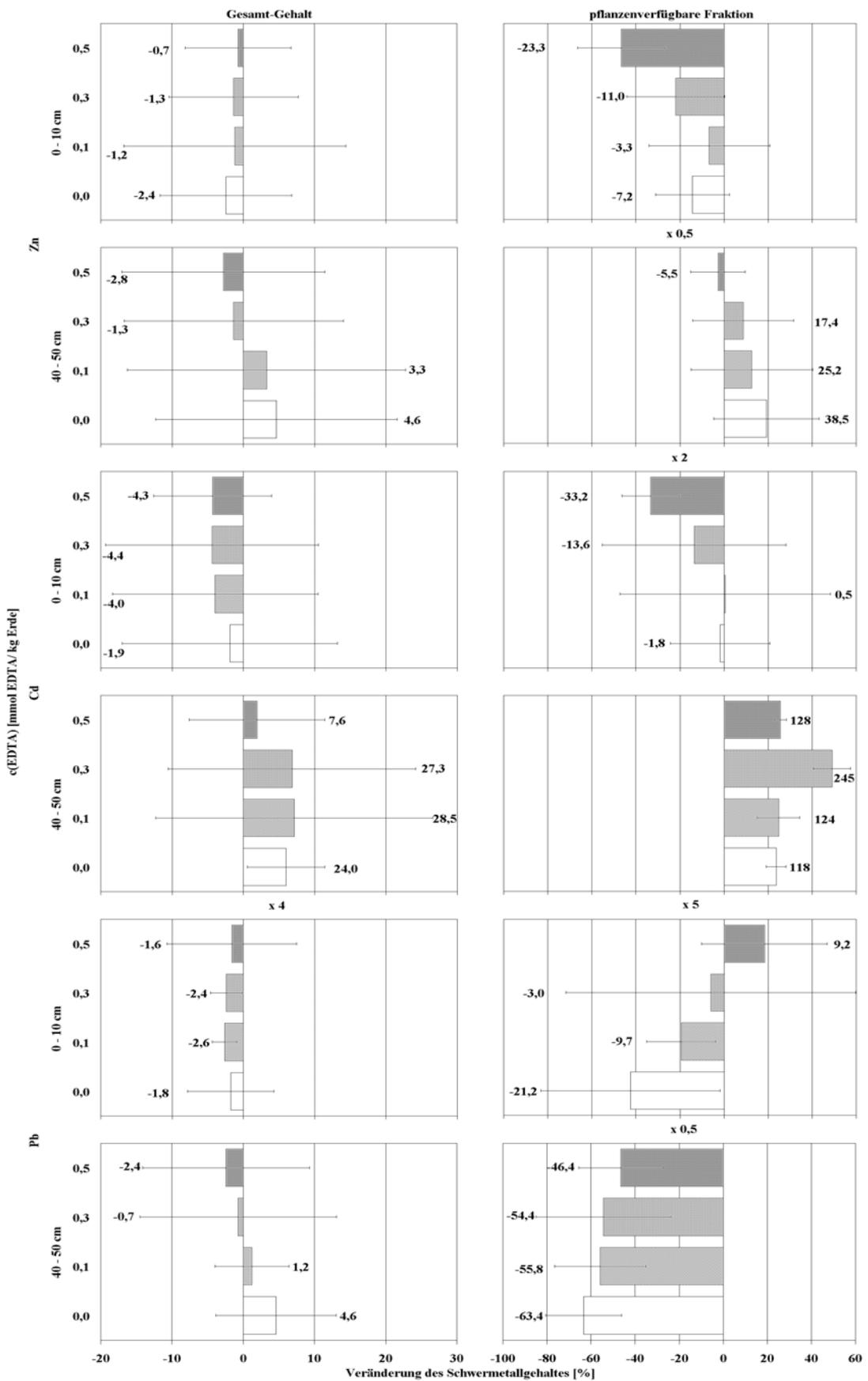


Abbildung 78: Relative Veränderung der pflanzenverfügbaren und Gesamtgehalte in 0 bis 10 und 40 bis 50 cm Tiefe bezogen auf die Konzentration vor Aussaat nach den unterschiedlichen EDTA-Behandlungen (2000).

4.7.4.3 Relative Veränderung der Schwermetallgehalte

Die relativen Veränderungen der pflanzenverfügbaren und der Gesamt-Schwermetallfraktion im Vergleich zum Ausgangsgehalt im Ober- und Unterbodensegment sind in Abbildung 78 dargestellt. Die prozentualen Veränderungen der pflanzenverfügbaren Schwermetallfraktion waren im Mittel insgesamt sehr viel stärker (-63,4 bis +245 %) als die der Gesamtgehalte (-4,3 bis +28,5 %). Während beide Fraktionen der Cadmium- und Zinkgehalte im Oberboden meist konzentrationsabhängig abnahmen, kam es im Unterboden mehrheitlich zu einer Zunahme im Vergleich zum Ausgangsgehalt. Die Bleigehalte zeigten hingegen in beiden untersuchten Profilstücken meist eine Abnahme der pflanzenverfügbaren und der Gesamtgehalte. Die Veränderungen der Schwermetallgehalte im unteren beprobten Bodensegment waren stärker, als im oberen untersuchten Profilstück. Wenn eine Abnahme der Schwermetallgehalte ermittelt wurde, dann war diese am ausgeprägtesten bei den pflanzenverfügbaren Schwermetallfraktionen im Unterboden (-46,4 bis -63,4 %). Der den Pflanzen zugängliche Cadmiumgehalt nahm jedoch in diesem Profilstück am deutlichsten um 118 bis 245 % zu. Statistisch erfaßbare Unterschiede konnten aufgrund der starken Streuung der Werte beim Vergleich der verschieden behandelten Teilflächen nicht festgestellt werden.

4.7.4.4 Anteil der pflanzenverfügbaren Fraktion am Gesamtgehalt

Abbildung 79 zeigt die relativen Anteile pflanzenverfügbaren Schwermetalls in den beiden untersuchten Profilstücken zwischen 0 und 10 sowie zwischen 40 und 50 cm Tiefe auf den unterschiedlich behandelten Versuchsflächen vor der Aussaat der Pflanzen und zum Zeitpunkt der Ernte. Unabhängig von Bodentiefe und verabreichter Chelatkonzentration war Blei mit relativen pflanzenverfügbaren Anteilen zwischen 0,13 und 0,52 % von allen drei untersuchten Elementen am wenigsten mobil. Die Ausgangswerte im Ober- und Unterboden (0,31 bis 0,52 bzw. 0,28 bis 0,42 %) sanken auf allen untersuchten Flächen auf 0,13 bis 0,18 % im Ober- und signifikant auf 0,22 bis 0,41 % im Unterboden. Der pflanzenverfügbare Bleianteil der Kontrollfläche verarmte im Vergleich mit der mit 0,3 mmol EDTA/ kg Substrat behandelten Fläche im Oberboden stärker und im Unterboden weniger stark. Auf beinahe allen Flächen war Blei im unteren untersuchten Bodensegment sowohl vor als auch nach dem Experiment mobiler, als im Profilstück zwischen 0 und 10 cm. So verhielt es sich auch beim relativen Anteil mobilen Zinks, welcher insgesamt zwischen 1,7 und 4,2 % lag. Die relative pflanzenverfügbare Zinkfraktion im Oberboden (1,7 bis 3,0 %) war zum Erntezeitpunkt mehrheitlich angestiegen (1,9 bis 3,0 %). Im Unterboden wurden die mobilen Zinkanteile von 3,5 bis 4,2 % durch die Behandlung auf Werte zwischen 2,8 und 3,9 % gesenkt.

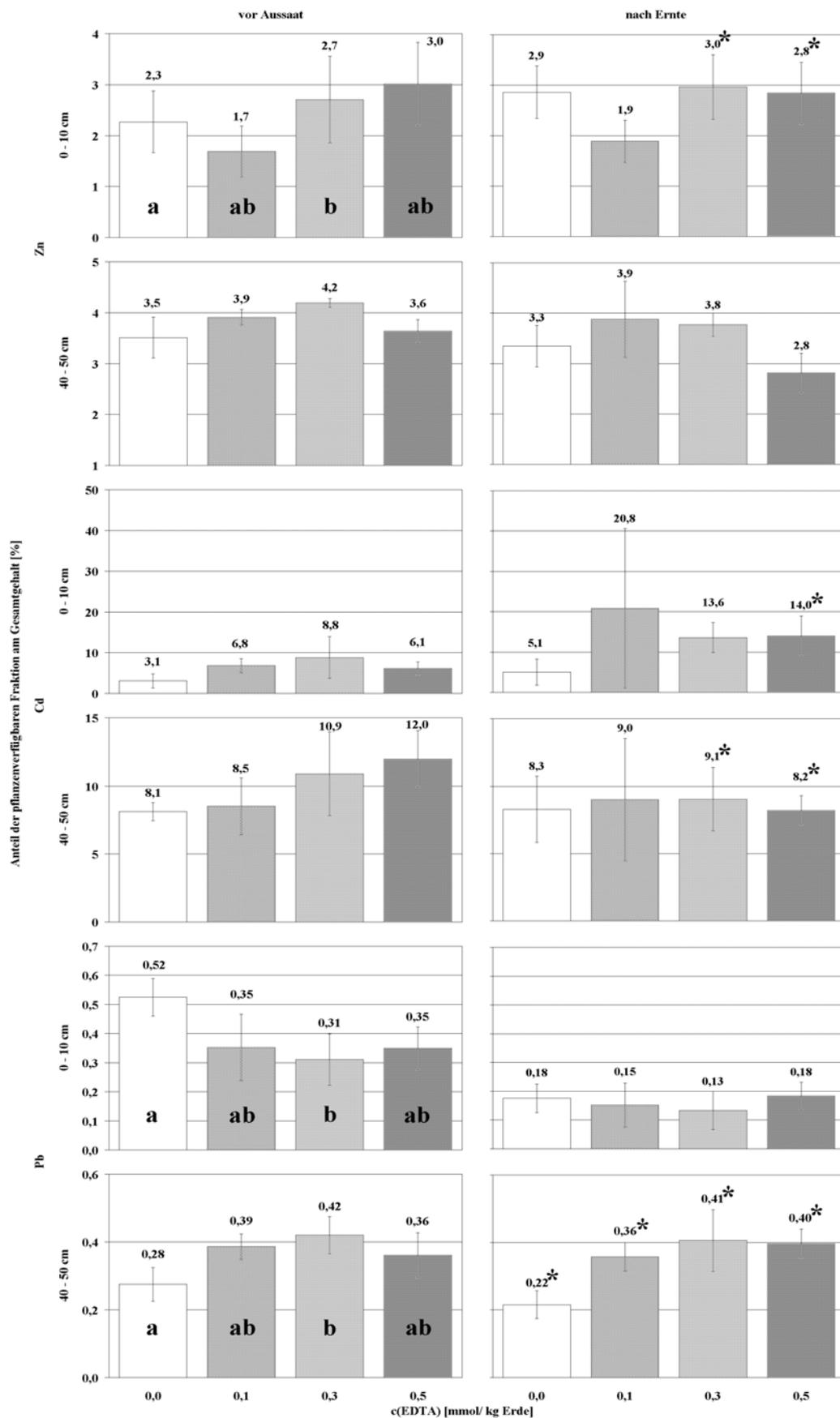


Abbildung 79: Relativer Anteil der pflanzenverfügbaren Fraktion am Gesamtgehalt der Schwermetalle vor Aussaat und nach Ernte der Pflanzen (2000). Gleiche oder fehlende Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Unterschiede. Die mit * gekennzeichneten Werte unterschieden sich signifikant vom Ausgangsanteil.

Von den drei untersuchten Schwermetallen zeigte Cadmium vor und nach Behandlung die höchsten pflanzenverfügbaren Anteile (3,1 bis 20,8 %). Vor der Aussaat der Pflanzen waren die mobilen Anteile im Oberboden (3,1 bis 8,8 %) auf allen Flächen geringer als im Unterboden (8,1 bis 12,0 %). Im Profilsegment zwischen 0 und 10 cm Tiefe kam es durch alle Chelatkonzentrationen und die Kontrollbehandlung zu einem Anstieg der mittleren relativen Anteile der pflanzenverfügbaren Cadmiumfraktion (5,1 bis 20,8 %). Außer auf der unbehandelten Fläche war der relative mobile Anteil vom Gesamtcadmiumgehalt nun höher als im unteren untersuchten Bodensegment (8,2 bis 9,0 %), wo es unter den mit 0,3 und 0,5 mmol EDTA/ kg Erdreich behandelten Arealen zu einer signifikanten Senkung im Vergleich zum Ausgangsniveau kam.

4.7.5 Schwermetallaufnahme

Pro Maispflanze wurde je nach Behandlung im Mittel zwischen 10,0 und 73,6 mg Blei, 22,5 bis 67,0 mg Cadmium bzw. 291 bis 859 mg Zink aufgenommen (Abbildung 80). Nach 0,1 mmolarer Behandlung wurde von den Maispflanzen signifikant mehr Cadmium und Blei als nach den übrigen Behandlungen und der Kontrolle aufgenommen.

Pro m² wurde von allen Maispflanzen je nach Versuchsansatz zusammen durchschnittlich zwischen 76,8 und 596,1 mg Blei, 167,8 bis 532,4 mg Cadmium und 2056 bis 6875 mg Zink aus dem Substrat aufgenommen (Abbildung 81). An der flächenbezogenen Bleiaufnahme hatten die Wurzeln auf allen untersuchten Flächen den größten und die Blätter den geringsten Anteil. Den größten Anteil an der Cadmium- und Zinkaufnahme hatten hingegen meist die Stengel. Die Bleiaufnahme aus dem mit 0,1 mmol EDTA/ kg behandelten Substrat überstieg signifikant die Aufnahme von der Kontrollfläche, die Cadmium- und Zinkaufnahme die aller übrigen Behandlungen.

Auch die von den Stengeln aufgenommenen Cadmium- und Zinkquantitäten zeigten nach dieser Behandlung den signifikant höchsten Aufnahmewert pro Flächeneinheit. Die Schwermetallaufnahme der Blätter unterschied sich nach Applikation von 0,1 mmol EDTA signifikant von mindestens je einer anderen Behandlungsvariante.

Die durch die Maispflanzen aus dem belasteten Erdreich aufgenommene Schwermetallmenge (Abbildung 82) entsprach in jedem Fall weniger als einem halben Prozent des Gesamtgehaltes (0,02 bis 0,41 %). Der Anteil an der pflanzenverfügbaren Fraktion erreichte hingegen Werte bis knapp der Hälfte des Ausgangsgehaltes in den oberen 50 cm des Bodenprofils. Die höchsten relativen Blei-, Cadmium und Zinkmengen (0,17 bzw. 0,41 und 0,40 %) des Gesamtgehaltes wurden nach Gabe von 0,1 mmol EDTA/ kg aus dem Substrat aufgenommen

und überstiegen die Reduktion der Schwermetall-Gesamtmenge infolge mindestens einer anderen Behandlung signifikant.

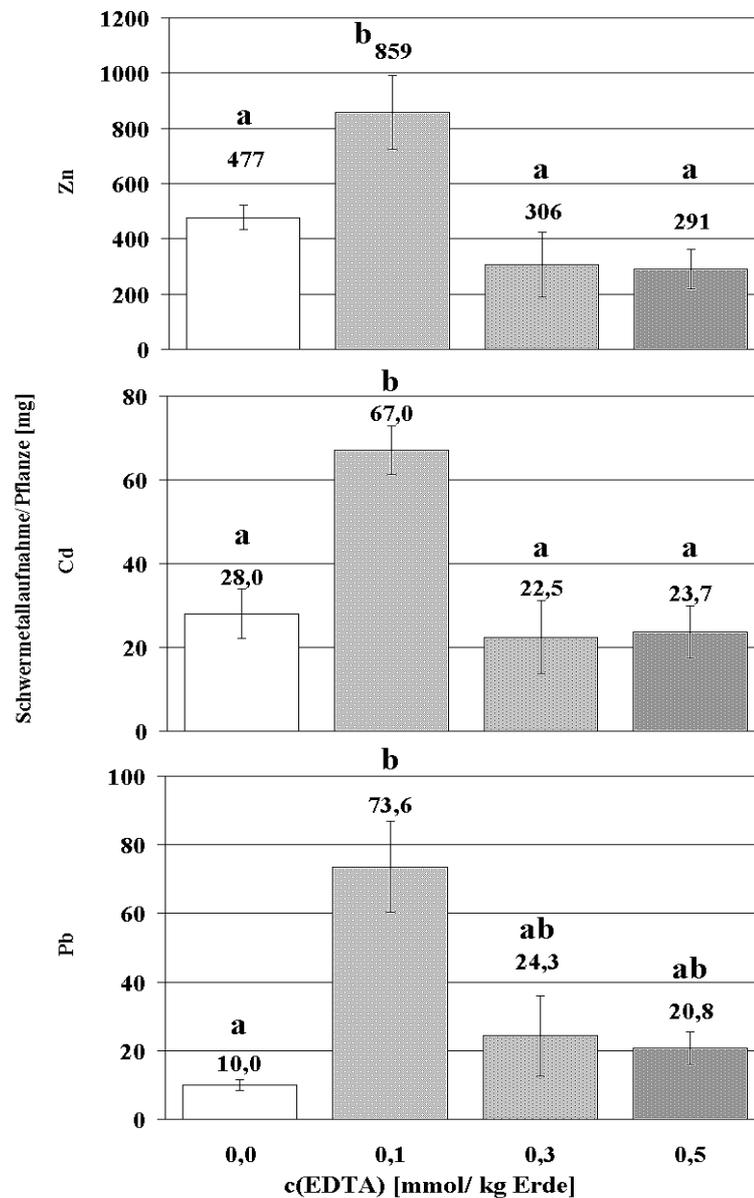


Abbildung 80: Schwermetallaufnahme pro Maispflanze zum Erntezeitpunkt. Es sind Mittelwert und Standardabweichung dargestellt. Gleiche Buchstaben zeigen eine Fehlen signifikanter Unterschiede.

Die durch die Pflanzen aufgenommene Bleimenge entsprach je nach Versuchsansatz 6,7 bis 44,5 % der vor Versuchsbeginn vorhandenen Bleiverfügbarkeit. Der relativ entzogene Zink- und Cadmiumgehalt war geringer (3,2 bis 12,3 und 1,4 bis 5,1 %). Nach Verabreichung der niedrigsten EDTA-Konzentrationen resultierte in jedem Fall ein signifikant höherer relativer Anteil als nach mindestens einer anderen Behandlung. Bei Cadmium wurde, wie auch beim

Gesamtgehalt, nach dieser Behandlung eine statistisch relevante Differenz zu allen anderen Versuchsansätzen gemessen.

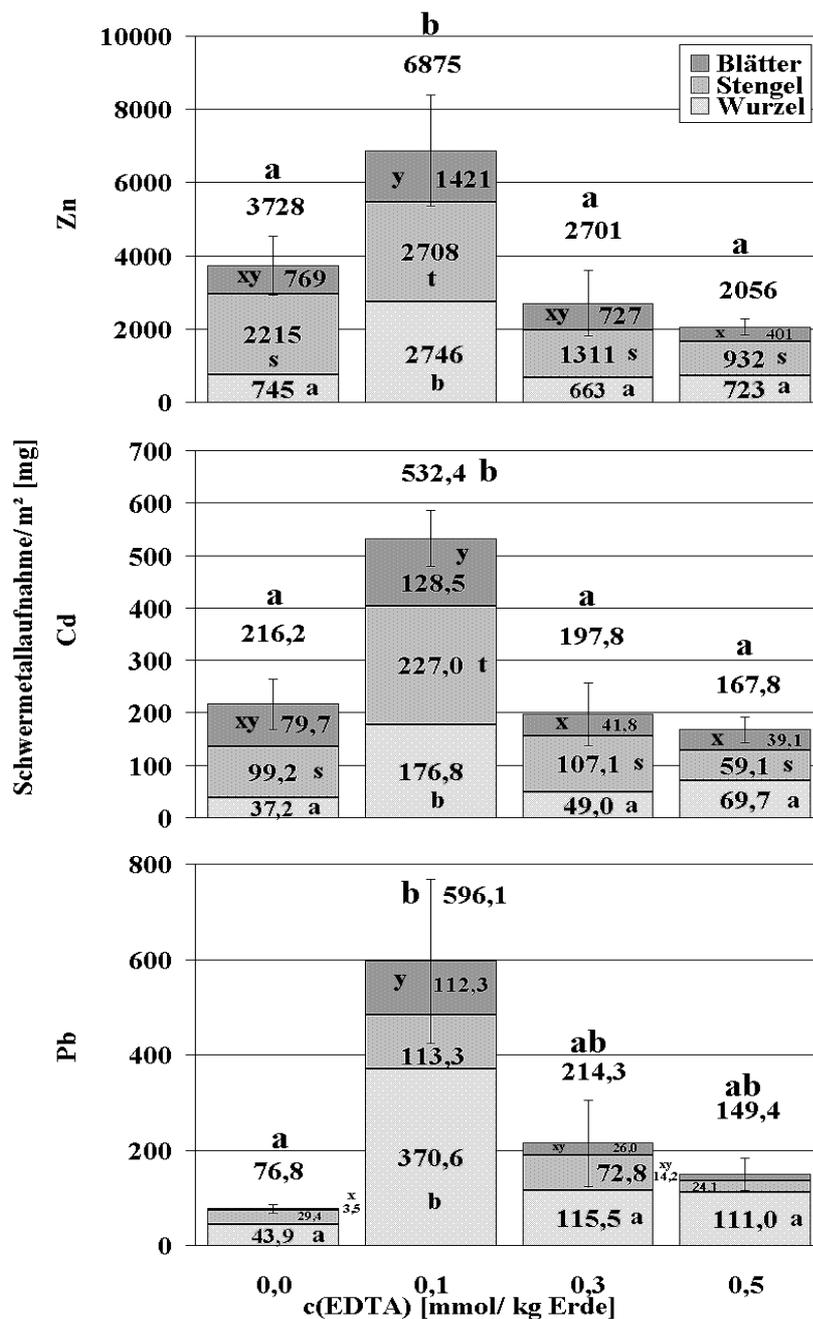


Abbildung 81: Schwermetallaufnahme der Maispflanzen pro m² differenziert nach den Pflanzenorganen. Es sind Mittelwerte der organspezifischen Schwermetallaufnahme und der Gesamtaufnahme dargestellt. Die gezeigte Standardabweichung bezieht sich auf die Gesamtaufnahme. Gleiche oder fehlende Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Differenzen.

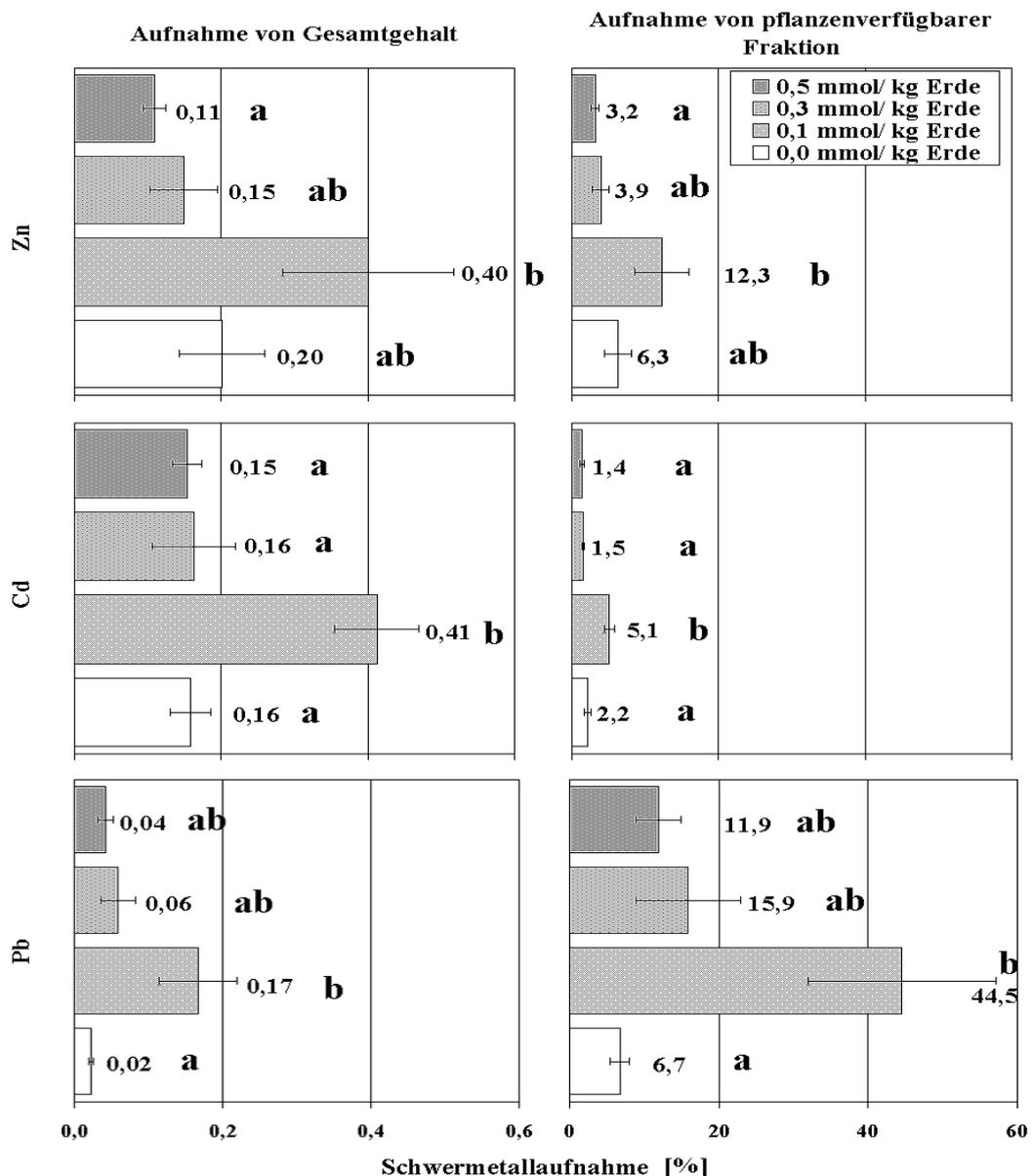


Abbildung 82: Relativer Anteil der aufgenommenen Schwermetalle vom Gesamtgehalt und der pflanzenverfügbaren Fraktion. Es sind Mittelwerte und Standardabweichungen dargestellt. Gleiche Buchstaben zeigen das Fehlen signifikanter Unterschiede.

4.7.6 Anteil der Pflanzen am Schwermetallverlust des Kultursubstrats

Soweit es zu einer Abnahme des Schwermetallgehaltes pro m² kam, wurde der prozentuale Anteil der Maispflanzen an der Reduktion der Belastung berechnet (**Abbildung 83**). Der pflanzliche Anteil am Verlust der pflanzenverfügbaren Schwermetalle (12,0 bis 263,3 %) war deutlich größer als an der Reduktion des Gesamtgehaltes (0,6 bis 86,0 %). Die höchsten pflanzlichen Anteile am Verlust vom Gesamtgehalt wurden für Cadmium nach Applikation von 0,1 mmol EDTA/ kg Substrat errechnet, wo die Schwermetallabnahme pro Flächenstück bis zu 86,0 % von den Maispflanzen getragen wurde. Das war signifikant mehr als der Anteil, den die Pflanzen auf dem mit 0,5 mmol EDTA/ kg Erde und dem nicht behandelten Teilstück

aufnahmen (2,4 und 2,6 %). Die durch die Pflanzen entfernte relative Menge vom Zinkgesamtgehalt war auf allen untersuchten Teilstücken geringer als 1/10 (1,4 bis 8,4 %).

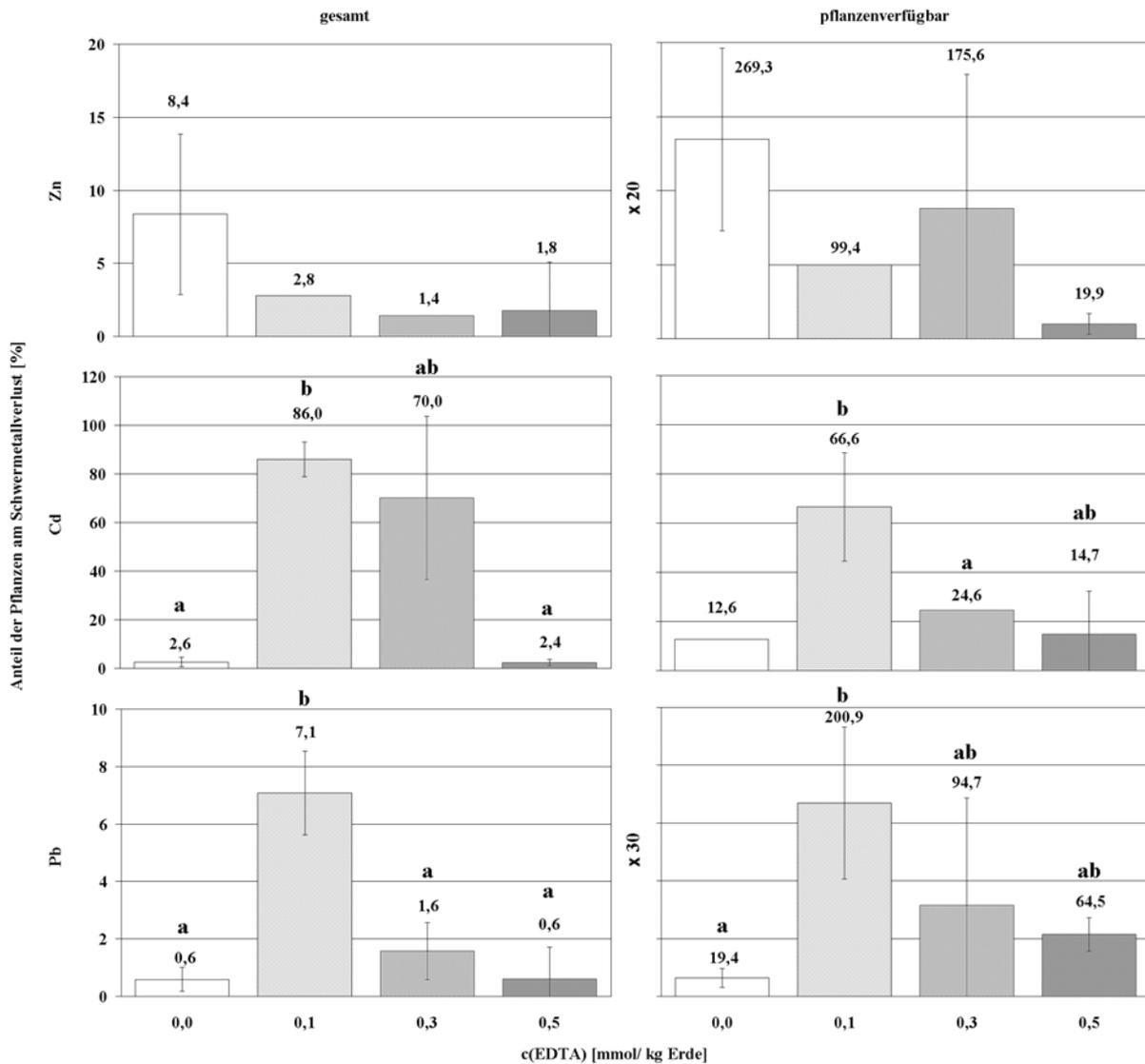


Abbildung 83: Anteil der Pflanzen am Verlust der pflanzenverfügbaren und Gesamtschwermetallmenge pro m². Es sind Mittelwerte und Standardabweichungen dargestellt. Gleiche oder fehlende Buchstaben zeigen ein Fehlen signifikanter Unterschiede.

Auch der Verlust des Gesamtbleigehaltes aus dem Boden wurde nur zu 0,6 bis 7,1 % von *Z. mays* getragen. Nach Verabreichung der 0,1 mmolaren EDTA-Behandlung war der pflanzliche Anteil signifikant größer als auf den übrigen beprobten Versuchsflächen. Höchstens 2/3 der Abnahme der pflanzenverfügbaren Cadmiummenge (12,6 bis 66,6 %) je m² wurde von den Maispflanzen nach Anwendung der niedrigstkonzentrierten Chelatgabe geleistet. Diese war signifikant größer als nach der 0,3 mmolaren EDTA-Behandlung. Die niedrigste Chelatkonzentration hatte maximal sogar eine über die ursprüngliche pflanzenverfügbare Bleimenge pro m² hinausgehende Aufnahme durch die Pflanzen zur Folge

(200,9 %) und erreichte einen deutlich größeren Wert als bei der unbehandelten Kontrollfläche, auf der die Pflanzen mit knapp 1/5 des Verlustes behandlungsvergleichend den geringsten Anteil an der Abnahme der pflanzenverfügbaren Bleimenge pro Flächenstück hatten. Gleichzeitig konnten die Pflanzen mit Ausnahme der 0,5 mmolaren EDTA-Gabe (19,9 %) durchschnittlich mindestens so viel Zink aufnehmen wie pro m² vor Aussaat der Pflanzen in den oberen 50 cm des Bodenprofils vorhanden war (99,4 bis 269,3 %).

4.7.7 Diskussion der Misch- (1999) und Monokulturergebnisse (2000)

Die in Kulturgefäßen untersuchten Pflanzen zeigten unterschiedliche, sich ergänzende Eigenschaften bezogen auf ihre Schwermetallaufnahme, die einen Einsatz im Freiland sinnvoll erscheinen ließen. Es wurde daher zunächst dem Mischkulturansatz der Vorzug gegeben, um die synergetischen Effekte der verschiedenen Taxa auszunutzen. Da die Maispflanzen unter Freilandbedingungen viel tiefer wurzeln, als die anderen untersuchten krautigen Pflanzen, kann so ein viel größeres Profilstück bearbeitet werden. In dem Experiment zur chelatgestützten Phytoremediation im Jahr 1999 überlebten jedoch die übrigen in Mischkultur ausgesäten Pflanzen (*A. majus*, *C. cyanus*, *C. album*, *P. rhoeas*) die Chelatanwendung in keiner der verwendeten Konzentrationen, während sich *Z. mays* durch eine auffallende Vitalität, Biomasseproduktion und gute Schwermetallaufnahme auf stark schwermetallbelastetem Substrat auszeichnete. Die EDTA-Behandlung führte bereits in der niedrigsten angewendeten Konzentration von 1 mmol/ kg Erde zu einer starken Mobilisierung und Verlagerung der Schwermetalle (4.6.4). Es wurde daher in einem Folgeversuch der Einfluß niedrigerer EDTA-Konzentrationen auf eine Monokultur von *Z. mays* untersucht.

Tabelle 33 und Tabelle 34 zeigen die **Schwermetallgehalte der abgesteckten Untersuchungsflächen** und verschiedene Referenzwerte anderer schwermetallbelasteter Standorte. Die pH-Werte, sowie die Blei-, Cadmium- und Zinkgesamtgehalte im Oberboden der Versuchsfläche von 1999 entsprachen etwa den im Jahr 1997 von SCHRAMMECK & VIERECK für das untersuchte Teilareal festgestellten Werten. Der Cadmiumgesamtgehalt im Bodensegment zwischen 40 und 50 cm war hingegen niedriger als die in direkter Nachbarschaft bei RKS 1 ermittelte Cadmiumgesamtbelastung (Abbildung 8).

Bedingt durch eine Aufforstung der Versuchsfläche zu Sanierungszwecken (SCHRAMMECK & VIERECK 1997) stand 2000 nur eine andere Teilfläche für Experimente zur Verfügung (Fläche D, Abbildung 8). Hier wurden etwas abweichende Schwermetallbelastungen gemessen (Tabelle 33).

Fraktion	Schwermetall	Profiltiefe [cm]	Konzentration [ppm]	
			1999	2000
gesamt	Pb	0 - 10	531 - 585	709 - 768
		40 - 50	422 - 578	300 - 393
	Cd	0 - 10	111 - 122	287 - 361
		40 - 50	20,8 - 39,8	50,7 - 59,0
	Zn	0 - 10	2429 - 2739	3823 - 4361
		40 - 50	1630 - 2201	1439 - 1535
pflanzenverfügbar	Pb	0 - 10	2,0 - 2,7	2,0 - 3,2
		40 - 50	5,3 - 6,8	1,0 - 1,6
	Cd	0 - 10	14,0 - 19,6	28,6 - 35,1
		40 - 50	1,5 - 10,3	1,6 - 4,5
	Zn	0 - 10	168 - 239	149 - 170
		40 - 50	114 - 187	26,1 - 43,6

Tabelle 33: Schwermetallkonzentrationen zu Beginn der Freilandexperimente 1999 (Fläche B) und 2000 (Fläche D, Abbildung 8). Es sind Mittelwerte dargestellt.

Quelle	Probe	Fraktion	Schwermetall	Profilsegment	Konzentration [ppm]
Landesumweltamt NRW 1998	Hintergrundwerte, Ackerboden	gesamt	Pb	Oberboden	27 - 44
			Cd		0,40 - 0,53
			Zn		60 - 108
SCHILLING 2000	Vorsorgewerte, schluffig-lehmige Ackerböden	gesamt	Pb	Oberboden	70
			Cd		1,0
			Zn		150
KINZEL 1982	Bergbau-Standorte, weltweit	gesamt	Pb	Oberboden	bis 49997
			Cd		bis 79,5
			Zn		bis 102973
		pflanzenverfügbar	Pb	bis 379	
SCHRAMMECK & VIERECK 1997	RKS 1, Untersuchungsfläche Hagen, s. Abb.8	gesamt	Cd	0,0 - 0,3 m	236
	RKS 3, Untersuchungsfläche Hagen, s. Abb.8	gesamt	Cd	0,3 - 0,5 m	81
	F2, Untersuchungsfläche Hagen, s. Abb.8	gesamt	Pb	Oberboden	454
	Cd	102			
	Zn	2851			
SUKOPP & WITTIG 1993	Standorte in direkter Nähe metallverarbeitender Industriebetriebe	gesamt	Pb	Oberboden	bis 8000
	Cd	bis 168			
	Zn	bis 10000			

Tabelle 34: Schwermetallgehalte verschiedener belasteter Böden. Soweit nicht anders vermerkt, sind Mittelwerte dargestellt. Der bei „F2“ gemessene pH-Wert betrug 6,72 (SCHRAMMECK & VIERECK 1997). RKS = Rammkernsondierung.

Während die Blei- und Zinkgesamtgehalte im unteren, 2000 beprobten Bodensegment niedriger waren als auf dem 1999 untersuchten Teilareal, lagen alle übrigen Gesamtgehalte z.T. deutlich darüber. Die Cadmiumkonzentrationen waren zwei bis drei mal so hoch wie auf

der Vorjahresfläche. Die pflanzenverfügbaren Blei- und Zinkkonzentrationen waren hingegen überwiegend niedriger als auf der 1999 untersuchten Fläche.

Die Gesamtgehalte der Oberböden überstiegen deutlich die 1997 auf der Fläche F2 und bei RKS 1 und RKS 3 (Abbildung 8) gemessenen Gehalte (SCHRAMMECK & VIERECK 1997). Sowohl die Gesamtblei- und -zinkbelastungen, als auch die pflanzenverfügbare Fraktion überstiegen im Oberboden beider Versuchsflächen die Vorsorgewerte (Tabelle 34) um ein Vielfaches, waren aber, verglichen mit Spitzenwerten bergbaulicher Regionen, moderat. Die Cadmiumkonzentrationen können für beide Versuchsflächen als extrem hoch angesehen werden.

Nach KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1984) können oberhalb von 8 ppm Cadmium- und 400 ppm Blei- und Zinkgesamtgehalt bereits toxische Symptome bei Pflanzen auftreten. Daher ist es erstaunlich, daß *Z. mays* 1999 im Freiland, im Gegensatz zu den anderen ausgesäten Taxa, schadsymptomfrei und sehr konkurrenzkräftig war und den Schwermetallstreß im Vergleich mit den anderen Versuchspflanzen am besten ertragen konnte. Die anderen Spezies waren 11 Tage nach der Behandlung vollständig abgestorben und größtenteils bereits so weit verändert, daß sie nicht mehr beprobt werden konnten. Die im Topfversuch mit der höchsten im Feld angewendeten Chelatkonzentration behandelten Vergleichspflanzen (10 mmol/ kg Erde) überstanden das Experiment hingegen ohne sichtbare Schadsymptome. Im Freiland spielen demnach andere Transport- und Verteilungsmuster der Schwermetall-Chelat-Komplexe eine Rolle als bei kleinen Bodenportionen in Kulturgefäßen. Wie auch schon von BAKER et al. (1991) erwähnt, unterstreicht dies, daß eine Übertragung der Ergebnisse von Topfexperimenten auf den Feldmaßstab problematisch ist.

Im Vergleich mit dem Experiment auf der 1999 untersuchten Teilfläche B waren die Maispflanzen im Folgejahr bei gleichen Standzeiten trotz fehlender Schwermetall-Schadsymptome wie Chlorosen und Nekrosen auffallend weniger vital, zeigten einen schwächer entwickelten Habitus und die Fruchtbildung unterblieb. Da ein deutlicher Unterschied zu den Standortcharakteristika der Fläche von 1999 in der zwei- bis dreimal höheren Cadmiumkonzentration bestand, kann diese als Grund der schwächeren Entwicklung angesehen werden. Eine mögliche Erklärung für das Ausbleiben der Fruchtentwicklung wäre eine in beiden Jahren unterschiedlich verlaufene Interaktion der Schwermetallbelastung mit der Verteilung von Phytohormonen, die die Fruchtbildung- und -entwicklung steuern, wie z.B. Auxine oder Gibberelline (HOCK & ELSTNER 1995). Ein Mineralstoffmangel im Boden kann ausgeschlossen werden, da das Substrat gut bis sehr gut mit wichtigen Nährstoffen versorgt war (Anhang).

1999 zeigte der EDTA-behandelte Mais je nach Dosierung des Chelators gestaffelte Turgeszenzverluste sowie Chlorosen und Rotfärbungen der Blätter, die als typische Blei-, Cadmium- und Zinkschadsymptome betrachtet (HOCK & ELSTNER 1995) und als Resultat des chelatinduzierten Schwermetallüberschusses in der Pflanze gewertet werden können. Auch VASSIL et al. (1998) beobachteten reduzierte Wassergehalte bei EDTA-behandelten *Brassica juncea*-Pflanzen. Bezogen auf das Sättigungsgewicht betragen die Wassergehalte mesomorpher Blätter häufig zwischen etwa 70 und 95 % (LÖSCH 2001). Die Wassergehalte der oberirdischen Pflanzenteile von *Z. mays* schwankten 1999 vor der EDTA-Anwendung trotz gut durchfeuchteter Böden zwischen 57,3 und 67,5 % (Abbildung 55) und waren somit als sehr niedrig zu werten. Da die Wasserkapazität von Schwermetall- und Normalböden nicht verschieden ist (ERNST 1974 a), ist ein gestörter Wasserhaushalt der Maispflanzen durch die Schwermetallbelastung des Bodens anzunehmen. Schwermetallinduzierter Wasserstreß bei Pflanzen wurde bereits häufiger beobachtet (ENGENHART 1984, FOROUGHİ et al. 1978). Wie von BARCELÓ et al. (1988) für *Phaseolus vulgaris* beschrieben, könnte hier eine Reduktion der Größe und Summe der Tracheen infolge einer cadmiuminduzierten Beeinträchtigung der Tracheendifferenzierung in Frage kommen.

Eine auffallende Steigerung des **Wassergehaltes** der oberirdischen Pflanzenteile auf über 80 % resultierte nach der 5 mmolaren EDTA-Behandlung (Abbildung 55). Als Ursache kann eine Zunahme osmotisch wirksamer Teilchen im Sproß und hierdurch eine Zunahme der Saugspannung angenommen werden. Da an Chelate gebundene Metalle keine kationischen Eigenschaften mehr haben (ATHALYE et al. 1995), wird eine Zunahme osmotisch wirksamer Teilchen nur durch Spaltung der Komplexe in der Pflanze erfolgen können. Da der Anstieg des Wassergehaltes im Sproß lokalisiert war, kann eine Abspaltung komplexierter Kationen beim Übertritt der Chelatkomplexe ins Xylem an der Endodermis angenommen werden. Plasmagebundene Chelatreduktasen in der Wurzel sind z.B. für Eisen bekannt (SALT et al. 1998). Die Spaltung der Chelatkomplexe ist möglicherweise konzentrationsabhängig. Das zeigt der Vergleich mit den mit 10 mmol EDTA/ kg Erde behandelten Maispflanzen, die nach der Chelatbehandlung einen signifikant angestiegenen Wassergehalt der Wurzel, jedoch nicht der Sprosse aufwiesen.

Der Wassergehalt der Kontrollblätter war auch im Jahr 2000 (56,4 %, Abbildung 70) verglichen mit üblichen Wassergehalten mesomorpher Blätter (etwa 70 bis 95 % des Sättigungsgewichts, LÖSCH 2001) sehr niedrig. Das ist wahrscheinlich u.a. auf durch den extrem hohen Cadmiumgehalt des Substrats verursachten Wasserstreß zurückzuführen (BARCELÓ et al. 1988, ENGENHART 1984, FOROUGHİ et al. 1978). Die chelatbehandelten Pflanzen wiesen hingegen normale Blattwassergehalte und höhere

Wassergehalte der Wurzeln auf als die Kontrollpflanzen (71,8 bis 80,2 %). Das weist wie bereits die Ergebnisse des Vorjahres, auf eine Senkung des Wasserpotentials in den Pflanzenorganen hin. Der Grund könnte eine Zunahme osmotisch wirksamer Teilchen in der Pflanze durch eine Spaltung der Chelatkomplexe sein.

TG	Versuch	1999					2000			
	c(EDTA) [mmol/ kg Erde]	0	1	2	5	10	0,0	0,1	0,3	0,5
pro Pflanze [g]	Kolben	28	86	81	36	99	0	0	0	0
	Blätter	129	149	142	74	111	133	169	141	99
	Stengel	131	140	131	58	104	151	198	150	128
	Wurzel	57	81	53	54	62	55	118	65	102
	Gesamtpflanze	345	456	407	222	376	339	485	356	329
pro m ² [kg]	Kolben	0,3	1,0	0,8	0,5	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0
	Blätter	1,5	1,7	1,5	0,9	1,0	1,5	1,6	1,5	1,0
	Stengel	1,5	1,6	1,4	0,7	1,0	1,6	1,9	1,6	1,2
	Wurzel	0,6	0,9	0,6	0,7	0,6	0,6	1,2	0,7	1,0
	Gesamtpflanze	3,9	5,2	4,3	2,8	3,5	3,7	4,7	3,8	3,2

Tabelle 35: Individuelle und flächenbezogene Biomasse (TG) der Maispflanzen zum Erntezeitpunkt auf den Untersuchungsflächen B und D (Abbildung 8). Es sind Mittelwerte dargestellt.

Die individuellen **Biomassen** vor Chelatbehandlung (418 bis 490 g, Abbildung 54) lagen 1999 im Bereich des von BRENNAN & SHELLEY (1999) für reife Maispflanzen als typisch angenommenen Wertes (374 g). Der Mais gehört demnach zu den Pflanzen, die nach ihrem ertragsbezogenen Toxizitätsgrenzwert als sehr unempfindlich eingestuft werden können, da bei weit über 30 ppm Gesamtcadmiumgehalt keine auffälligen Ertragsdepressionen festgestellt werden können (HOCK & ELSTNER 1995). Zum Erntezeitpunkt zeigte sich 1999 eine chelatdosisabhängige flächen- und individuenbezogene Biomasseproduktion mit einem Maximum nach 1 mmolärer EDTA-Behandlung (+ 1/3 im Vergleich zur Kontrolle) und deutlichen Ertragseinbußen nach 5 mmolärer Behandlung (etwa die Hälfte der 1 mmolären Behandlung, Abbildung 35).

Vor allem Blei, aber auch EDTA zeigten im Versuch zur Auswaschung aus dem Bodenprofil (3.4.4) bei 5 mmolärer EDTA-Gabe eine geringere Gesamtauswaschung als Cadmium und Zink. Das weist darauf hin, daß Blei-EDTA-Komplexe bei dieser Konzentration im Boden weniger löslich sind als Cadmium und Zink (Abbildung 87). Die bessere Verfügbarkeit kann eine stärkere Aufnahme von Cadmium bei 5 mmolärer Konzentration im Vergleich mit Blei zur Folge haben. Da Cadmium sehr viel phytotoxischer ist als Blei und Zink (HOCK & ELSTNER 1995), könnte eine stärkere Aufnahme von Cadmium bei einer weniger starken

Aufnahme von Blei die auffällig reduzierte Biomasseproduktion infolge der 5 mmolaren EDTA-Konzentration erklären (Abbildung 54). Hier könnte demnach der Schwermetallstreß zu einem immensen Energiebedarf mit einem deutlichen Anstieg der Dissimilation geführt haben. Ähnliche Beobachtungen machten BLAYLOCK et al. (1997) bei Versuchen mit *Brassica juncea*, welche bei 10 mmol EDTA/ kg Erde im Vergleich zur Kontrolle und zu einer 0,1 mmolaren EDTA-Behandlung nur noch die halbe Biomasse entwickelte. Das zeigt auch, daß die Biomasseproduktion nach EDTA-Applikation artspezifisch verschieden ist.

Die individuelle und flächenbezogene Biomasse der Pflanzen war im Jahr 2000 trotz der visuellen Unterschiede ähnlich entwickelt wie 1999 (Tabelle 35). Die Trockenmasse der Gesamtpflanzen lag zum Zeitpunkt der Ernte (329 bis 485 g) im Bereich des von BRENNAN & SHELLEY (1999) für typische reife Maispflanzen angenommenen Wertes (374 g). Die Biomasse der Pflanzen auf der mit 0,1 mmol EDTA/ kg Erde behandelten Fläche war signifikant stärker entwickelt als bei den übrigen Behandlungen und lag mehr als 40 % oberhalb der Biomasse der Kontrollpflanzen. Auch BEGONIA et al. (2002) beobachteten eine signifikante Anhebung der Biomasse EDTA-behandelter Pflanzen. Die Biomasse von Wurzeln und Stengeln war bei dieser Chelatkonzentration deutlich größer als bei allen Vorjahrespflanzen. Die Biomasseproduktion auf der mit 0,1 mmol EDTA/ kg behandelten Fläche war etwa mit der 1 mmolaren Behandlung des Vorjahres vergleichbar.

Die oberirdische Biomasseentwicklung erbrachte 1999 und 2000 (Abbildung 54 & 69) bei den verschiedenen Behandlungen zwischen 22,2 und 48,5 t/ ha. Das würde nach Kalkulationen von HUANG et al. (1997), die eine Sproßbiomasse von mindestens 20 t/ ha für eine effiziente Phytoextraktion postulierten, ausreichen.

Quelle	Experiment	Chelator	Pflanze	Wurzel/ Sproß	Schwermetall	Pflanzenkonzentration [ppm]
HUANG et al. 1997	kontaminiertes Boden, Labor	EDTA	<i>Z. mays, Pisum sativum</i>	Sproß	Pb	10000
BLAYLOCK et al. 1997	Hydrokultur	EDTA	<i>Brassica juncea</i>	Sproß	Pb	15000
	kontaminiertes Boden, Labor	CDTA, 5 mmol/ kg Erde	<i>Brassica juncea</i>	Sproß	Cd	1000
		CDTA, 10 mmol/ kg Erde EDTA EDTA + Acetat			Pb	785 1475
CUNNINGHAM & OW 1996	Labor	EDTA	<i>Z. mays</i>	Sproß	Pb	10000
GREGER & LINDBERG 1986	Hydrokultur	EDTA	<i>Beta vulgaris</i>	Sproß	Cd	reduziert im Vergleich zur Kontrolle
HUANG & CUNNINGHAM 1996	Hydrokultur	HEDTA	<i>Ambrosia artemisiifolia</i>	Wurzel	Pb	24000
				Sproß		30
			<i>Z. mays</i>	Wurzel	Pb	4900
	kontaminiertes Boden, Labor	HEDTA	<i>Z. mays</i>	Sproß	Pb	560 8000 10600

Tabelle 36: Blei- und Cadmiumgehalte in Wurzel und Sproß verschiedener Pflanzen bei chelatgestützten Phytoextraktionsversuchen.

Wie bereits in anderen Studien beschrieben, konnte die **Aufnahme von Schwermetallen** auch im Rahmen der vorliegenden Untersuchung durch die Zugabe von EDTA gesteigert werden (BLAYLOCK et al. 1997, CUNNINGHAM & OW 1996, HUANG et al. 1997). Die Blei- und Zinkgehalte im Sproß der übrigen unbehandelten Mischkulturpflanzen von 1999 waren jedoch überwiegend höher als die Konzentrationen im Sproß der Maispflanzen nach der EDTA-Behandlung. Die in beiden Jahren gemessenen Blei- und Cadmiumkonzentrationen in Mais waren im Vergleich mit denen in einigen anderen Untersuchungen zur chelatgestützten Phytoremediation ermittelten Gehalten gering (HUANG et al. 1997, BLAYLOCK et al. 1997, CUNNINGHAM & OW 1996, GREGER & LINDBERG 1986, HUANG & CUNNINGHAM 1996, Tabelle 36). Es wurden in den eigenen Beprobungen höchstens 12 % der bisher gemessenen Spitzencadmiumkonzentrationen im Sproß sowie höchstens 4 bzw. 0,7 % der Wurzel- und Sproßbleispitzenwerte anderer Untersuchungen nachgewiesen.

Schwermetall	Versuch c(EDTA) [mmol/ kg Erde]	Schwermetallkonzentration [ppm]								
		1999					2000			
		0	1	2	5	10	0,0	0,1	0,3	0,5
Zn	Kolben	137	128	120	116	152	-	-	-	-
	Blätter	321	222	260	268	247	551	862	490	416
	Stengel	250	238	186	159	170	1375	1461	793	799
	Wurzel	483	593	562	222	317	1245	2263	916	760
Cd	Kolben	1,8	2,4	2,2	2,2	2,9	-	-	-	-
	Blätter	36,3	40,5	53,1	58,8	67,8	53,9	79,0	28,2	44,1
	Stengel	46,3	57,4	74,4	74,1	88,7	62,1	121,2	65,7	49,2
	Wurzel	34,7	84,6	98,0	117,3	132,3	62,5	156,3	67,1	70,2
Pb	Kolben	17,5	10,2	10,3	7,9	14,4	-	-	-	-
	Blätter	11,2	9,5	18,4	13,1	5,7	3,0	69,2	17,1	13,9
	Stengel	12,6	8,8	8,6	6,4	13,9	17,4	58,0	41,8	20,0
	Wurzel	81,5	175,6	107,6	29,0	67,8	72,2	322,3	165,0	112,9

Tabelle 37: Schwermetallkonzentrationen in den Maispflanzen bei Ernte 1999 und 2000.

Die **Cadmiumkonzentration** in den Pflanzen wurde im 1999 durchgeführten Experiment von den verschiedenen EDTA-Konzentrationen ganz anders beeinflusst als die Blei- und Zinkallokation (Tabelle 37). Die EDTA-Behandlung führte überall in den Pflanzen und in allen Konzentrationen zu signifikanten Steigerungen der Cadmiumkonzentration. Anhebungen der **Blei- und Zinkgehalte** waren hingegen wesentlich seltener. Sie beschränkten sich bei den beiden niedrigeren EDTA-Konzentrationen auf Wurzeln und Kolben, sowie bei den höheren Konzentrationen auf die Blätter. Die Blei- und Zinkgehalte der

Wurzeln waren bei 5- und 10-mmolarer EDTA-Behandlung sogar geringer als bei den Kontrollpflanzen.

Die durchgehend vor und nach EDTA-Behandlung niedrigen Cadmiumgehalte der Maiskolben weisen auf eine Transportbarriere hin, die auch durch die Chelatbehandlung nicht überwunden werden kann. Eine solche beschreibt KINZEL (1982) auch für die Samen von *Silene cucubalus* und *Armeria maritima*. Auch WEIGEL (1991) konnte eine physiologische Barriere zwischen den vegetativen und generativen Teilen von Maispflanzen, aber auch von Tomate und Paprika feststellen. Hier ist demnach die Aufnahme verschiedener Ionen viel stärker selektiv als an der Wurzeloberfläche, wo der Pflanze eine Unterscheidung zwischen essentiellen und nicht essentiellen Metallen nicht möglich ist (AMBERGER 1996).

Die vom Gesetzgeber für Getreide bestimmten Richtwerte betragen für Blei 0,3 ppm und für Cadmium 0,1 ppm bezogen auf das Frischgewicht (SCHACHTSCHABEL et al. 1998). Unter Einbeziehung der Wassergehalte der Kolben betrugen ihre Bleigehalte zum Erntezeitpunkt 1999 zwischen 16 und 35 ppm, ihre Cadmiumgehalte 3,6 bis 5,8 ppm bezogen auf das Frischgewicht. Somit wäre eine Nutzung der Früchte als Nahrungsmittel, zumindest bezogen auf das Versuchsareal bei Aussaat von Mais, ausgeschlossen.

Eine signifikante Förderung der Schwermetallanreicherung wurde im Jahr 2000 durch die 0,1 mmolare EDTA-Behandlung erreicht, welche zu den höchsten in den Freilandexperimenten ermittelten Konzentrationen in allen Teilen der Pflanzen führte. Die Aufnahme der Schwermetall-Chelat-Komplexe könnte daher ein konzentrationsabhängiges Phänomen sein. VASSIL et al. (1998) stellten fest, daß die Aufnahme von Blei-EDTA durch *Brassica juncea* zweiphasig stattfindet und für ihre Induktion eine Schwellenkonzentration benötigt. Sie nahmen an, daß die durch Calcium und Zink verursachte Stabilisierung der Plasmamembran durch die Metall-Chelat-Komplexe an der Wurzel destabilisiert, hierdurch die natürliche Barriere entfernt wird und es nachfolgend zu einem raschen Ausgleich der Lösungskonzentrationen kommen kann. Ein ähnlicher Mechanismus kann auch für die Maispflanzen angenommen werden. Maxima der Schwermetallkonzentrationen in allen Pflanzenteilen wurden im Jahr 2000 bei 0,1 mmol EDTA/ kg Erde gemessen. Unter den Substratbedingungen der Versuchsfläche D (Abbildung 8) kann demnach bei einer nahe bei 0,1 mmol/ kg Erde liegenden EDTA-Konzentration ein Optimum und nicht ein Schwellenwert der Aufnahme und Weiterleitung von Schwermetall-EDTA-Komplexen in die ganze Pflanze angenommen werden.

Anders als von VASSIL et al. (1998) bei *Brassica juncea* beobachtet, ist hier naheliegend, daß die Stabilisierung der Plasmamembranen der Wurzel durch Calcium und Zink nur in einem bestimmten Konzentrationsbereich und nicht oberhalb einer bestimmten Schwermetall-

EDTA-Konzentration stattfindet, da die Schwermetallkonzentrationen in allen Pflanzenteilen bei 0,3 und 0,5 mmol EDTA/ kg Erde niedriger sind als bei 0,1 mmolarer Anwendung.

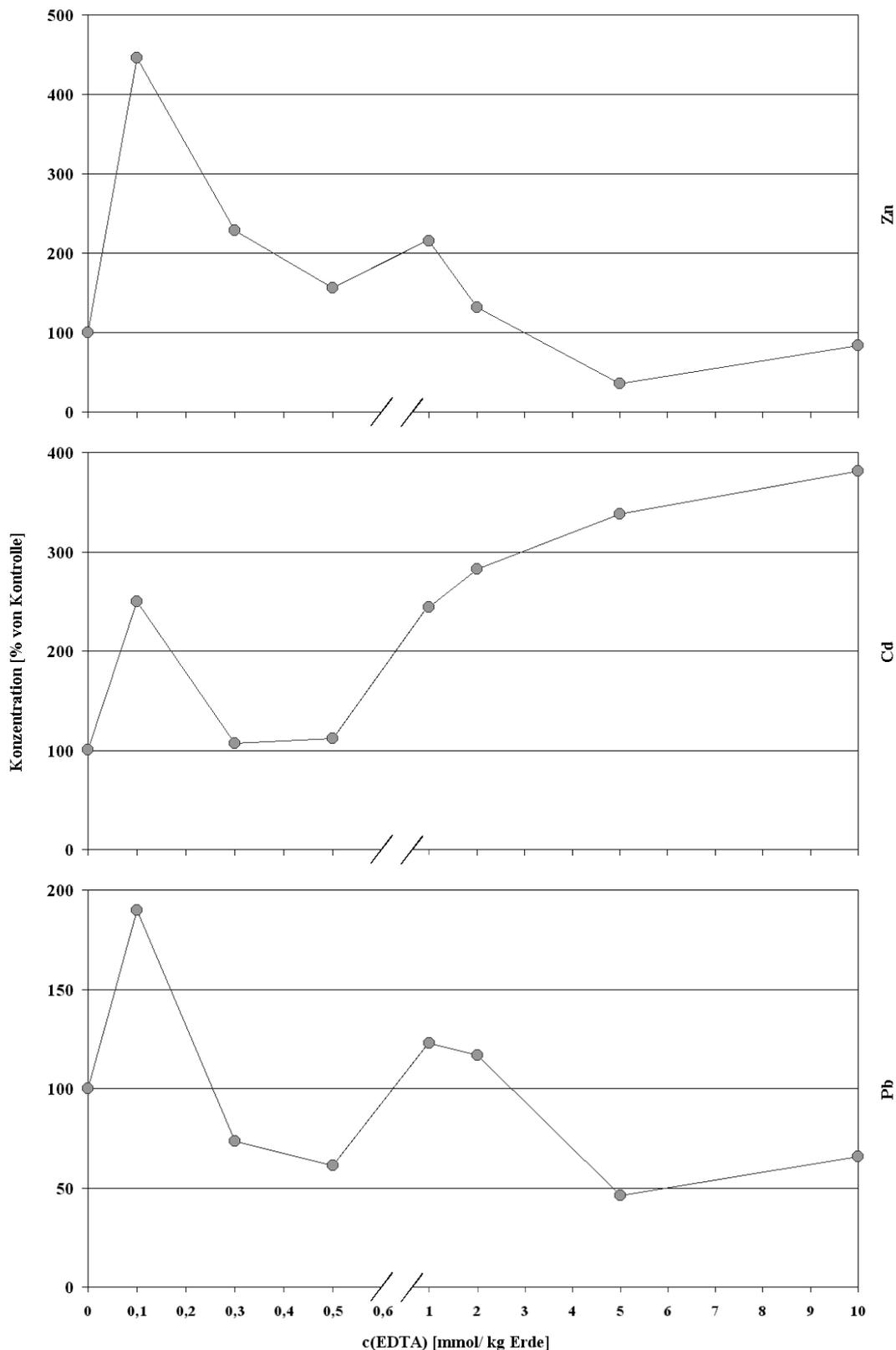


Abbildung 84: Schwermetallkonzentration der Maiswurzeln in % der Kontrolle nach Behandlung mit verschiedenen EDTA-Konzentrationen 1999 und 2000.

Im Jahr 1999 zeigten sich bei 1 mmolarer Behandlung maximale Blei- und Zinkkonzentrationen der Wurzel, jedoch nicht der anderen Pflanzenteile. Hier war demnach die Aufnahme in die Wurzel im Vergleich mit den anderen EDTA-Konzentrationen gefördert, jedoch nicht die Verteilung in der Pflanze. Kompliziert ist die Aufnahme von Cadmium nach der EDTA-Behandlung. Hier fanden sich Maxima der Konzentrationen in allen Pflanzenteilen bei 0,1 und 10 mol EDTA/ kg Erde. Möglicherweise gibt es verschiedene optimale Konzentrationsbereiche, oder Bodenfaktoren haben einen entscheidenden Einfluß. Andererseits könnten aber auch, wie von SALT et al. (1998) vermutet, mindestens zwei verschiedene Mechanismen für die Aufnahme von Metall-Chelat-Komplexen verantwortlich sein. Das würde auch unterschiedliche optimale Konzentrationen für die Aufnahme erklären. Auch die vorliegenden Ergebnisse deuten auf mehr als einen Aufnahmemechanismus hin, da bei allen drei Schwermetallen mehr als ein Maximum der Schwermetallkonzentration bei verschiedenen Boden-EDTA-Konzentrationen gemessen wurde (Abbildung 84).

Versuch	Zeitpunkt	c(EDTA) [mmol/ kg Erde]	Schwermetallkonzentration (Stengel : Wurzel)		
			Pb	Cd	Zn
1999	vor Behandlung	0	0,17	0,97	0,81
		1	0,14	0,85	0,77
		2	0,03	0,98	0,73
		5	0,10	0,93	0,69
		10	0,17	1,27	0,59
	nach Behandlung	0	0,15	1,34	0,52
		1	0,05	0,68	0,40
		2	0,08	0,76	0,33
		5	0,22	0,63	0,72
		10	0,21	0,67	0,54
2000	vor Behandlung	0,0	0,00	0,96	0,84
		0,1	0,13	0,97	0,67
		0,3	0,03	1,16	1,13
		0,5	0,00	0,79	0,98
	nach Behandlung	0,0	0,24	0,99	1,10
		0,1	0,18	0,78	0,62
		0,3	0,25	0,98	0,87
		0,5	0,18	0,70	1,05

Tabelle 38: Quotient der Schwermetallkonzentrationen von Stengel und Wurzel als Maß für die Translokation in die oberirdischen Pflanzenteile. Es sind Mittelwerte dargestellt.

Verursacht durch die höheren Bodenkonzentrationen zeigten im Jahr 2000 bereits die meisten Kontrollpflanzen auf der Fläche D (Abbildung 8) verglichen mit dem Experiment von 1999 höhere Schwermetallkonzentrationen (Tabelle 38). Besonders die Bleikonzentrationen in Stengeln und Blättern sowie alle Zinkkonzentrationen waren nach Chelatgabe bis zu 12 mal bzw. bis zu fünf mal so hoch wie 1999.

Im Freilandexperiment 1999 wurde lediglich die Translokation von Blei durch die beiden höchsten EDTA-Konzentrationen gesteigert (Tabelle 38). Die Weiterleitung von Cadmium und Zink von der Wurzel in den Sproß wurde in keinem Fall durch die EDTA-Behandlung deutlich erhöht. Bei Cadmium und Zink wurde die Übertragung in den Sproß verglichen mit dem Ausgangswert sogar meist gesenkt. Die EDTA-Behandlung konnte also meist lediglich die in die Pflanze aufnehmbaren Konzentrationen der Schwermetalle erhöhen. Die Translokation in den Sproß und die Xylemmobilität konnten durch den Chelator im Gegensatz zu anderen Studien (BEGONIA et al. 2002, HUANG et al. 1997) nicht gesteigert werden.

Bei den im Jahr 2000 verwendeten EDTA-Konzentrationen kann eine Steigerung der Bleitranslokation in den Sproß festgestellt werden. Jedoch ist fraglich, ob diese auf die EDTA-Anwendung zurückgeführt werden kann, da es auch bei den Kontrollpflanzen zu einem erheblichen Anstieg der Translokation kommt.

Es ist bekannt, daß einige essentielle Schwermetalle, wie Eisen, innerhalb der Pflanze als Chelatkomplex transportiert werden (AMBERGER 1996) und der Transport der Komplexe im Vergleich zu dem der Ionenform in jedem Fall erleichtert ist (BEGONIA et al. 2002). Allerdings sind die Details sowohl einer Aufnahme von Chelat-Komplexen nicht essentieller Schwermetalle in die Pflanze wie auch ihr Transport im Xylem noch sehr umstritten (BLAYLOCK et al. 1997). GREGER & LINDBERG (1986) nahmen z.B. an, daß Cadmium-EDTA-Komplexe die Membranen pflanzlicher Wurzelzellen überhaupt nicht penetrieren können. LAURIE et al. (1995) stellten ebenfalls fest, daß freie Schwermetallionen aus einer Lösung deutlich besser aufgenommen werden, als chelatierte. Hingegen konnten PETERSON & ALLOWAY (1979) beobachten, daß organisch komplexiertes Cadmium von verschiedenen Pflanzen bereitwilliger transportiert wurde als gleiche Mengen der ionischen Form. SALT et al. (1998) konnten sogar den Transport radioaktiv markierter Blei-EDTA-Komplexe im Xylem einiger Taxa messen. Das Vermögen Schwermetall-Chelate aufzunehmen und zu transportieren scheint also artspezifisch verschieden zu sein. Die unveränderte Translokation infolge der EDTA-Behandlung läßt sowohl Aufnahme als auch Transport als Chelat-Komplex zumindest von Cadmium und Zink bei *Z. mays* fraglich erscheinen. Da sich in der Mehrzahl der Studien die aufgenommene Schwermetallmenge erhöht, ihre Verteilung in den Sproß aber nicht gefördert wird, kann angenommen werden, daß mit ziemlicher Sicherheit eine erhöhte Verfügbarkeit von Schwermetallkomplexen in der Bodenlösung aufgenommen werden kann. Möglicherweise werden diese Komplexe dann in die Wurzel aufgenommen. Ein Transport von Blei-EDTA ins Xylem ist bei 0,1 mmol EDTA/ kg Erde nicht auszuschließen. Cadmium- und Zink-EDTA werden dagegen vermutlich aber nicht ins Xylem abgegeben.

BLAYLOCK et al. (1997) stellten bei Laborversuchen mit *Brassica juncea* fest, daß bei EDTA-behandelten Pflanzen die Größenordnung der Metallakkumulation einige 1000 bis 10000 mal größer war als bei den Kontrollpflanzen. Das trifft für den vorliegenden Versuch unter Freilandverhältnissen nicht zu. Im Vergleich mit den Kontrollpflanzen konnten im vorliegenden Experiment die Wurzeln maximal die vierfache Cadmiumkonzentration anreichern. Die übrigen Pflanzen, die 1999 nur auf den nicht EDTA-behandelten Flächen beprobt werden konnten, hatten mehrheitlich wesentlich geringere Schwermetallkonzentrationen inkorporiert als in den beiden Kulturgefäßexperimenten mit Substrat vom Versuchsstandort. Die Maispflanzen hatten jedoch 1999 im Freiland vergleichsweise höhere Cadmium- und Zinkgehalte, während die Bleigehalte geringer waren als im Topfexperiment. Das unterstreicht erneut, daß eine Übertragung von Laborexperimenten auf den Freilandmaßstab nicht unbedingt die gleichen Resultate erbringt. Die Cadmiumkonzentrationen in den Wurzeln waren vor und nach der EDTA-Behandlung nicht wesentlich höher als in den oberirdischen Pflanzenteilen. Die Blei- und Zinkallokation war hingegen vor und nach der Chelatapplikation auf die Wurzeln konzentriert. Während steigende EDTA-Konzentrationen auch erhöhte Cadmiumkonzentrationen in den Pflanzen zur Folge hatten, war nur bei 1 mmol EDTA/ kg Erde ein Maximum der Förderung der Blei- und Zinkgehalte festzustellen. Die Schwermetallaufnahmecharakteristika von Mais zeigen so im Vergleich mit anderen Studien, daß hier artspezifische Faktoren eine große Rolle spielen müssen. Widersprüche zu den Ergebnissen anderer Studien können aber auch darin begründet sein, daß in den meisten literaturbekanntesten Topfexperimenten monobelastete Substrate verwendet werden, während das Freilandsubstrat eine Mischkontamination aufwies.

Generell hatte die Chelatbehandlung 1999 eine dramatische Senkung der Calciumgehalte der Wurzel zur Folge, während die übrigen Mineralstoffgehalte hier z.T. stark anstiegen (Abbildung 57). Es kann angenommen werden, daß Calcium infolge der Chelatbehandlung aus der Wurzel in den Boden abgegeben wurde, da gleichzeitig keine signifikante Zunahme im Sproß zu verzeichnen war. Die umgekehrt zur Cadmiumkonzentration gestaffelten Wurzelcalciumkonzentrationen sprechen dafür, daß eine Freisetzung im Austausch gegen Cadmium stattfindet. Das könnte durch einen Calcium-Cadmium-Antiport erklärt werden, wie ihn GRIES & WAGNER (1998) bei Labor-Versuchen mit Tonoplasten feststellten. Das würde auch die Vermutung bestärken, daß eine bevorzugte Aufnahme von Cadmium in den Sproß als Cd-EDTA, von der Wurzel der Maispflanzen nicht unterstützt wird.

Unabhängig von der Chelatbehandlung zeigten die Maispflanzen 1999 einen auffallend defizitären Mineralstoffhaushalt. Verglichen mit typischen Elementgehalten (AMBERGER

1996, BAUMEISTER & ERNST 1978) hatten die Wurzeln mehrheitlich starken Kalium-, Calcium-, Magnesium- und Phosphatmangel bei gleichzeitig stark überhöhten Eisenkonzentrationen. Ein derartiges Ionengehaltsmuster wurde auch von FOROUGHJI et al. (1978) für Pflanzen unter Schwermetallstreß beschrieben. Die Magnesium-, Mangan- und Phosphatkonzentrationen der Sprosse waren ebenso geringer als übliche Gehalte oberirdischer Pflanzenteile. Ein Calciummangel war in den Stengeln, jedoch nicht in den Blättern festzustellen. Die 5 und 10 mmolaren EDTA-Behandlungen hatten überwiegend geringere Mineralstoffgehalte der Wurzel zur Folge als die anderen Behandlungen, während die Konzentrationen im Sproß überwiegend keinen Bezug zur EDTA-Konzentration zeigten. Bei den übrigen Mischkulturpflanzen waren im Sproß von *A. majus*, *C. cyanus* und *C. album* lediglich Defizite der Mangan- und Phosphatgehalte nachzuweisen (Pflanzen von der nicht EDTA-behandelten Fläche).

Im Vergleich mit den 1999 geernteten Pflanzen zeigten sich auf der benachbarten Versuchsfläche im Jahr 2000 weniger starke Mineralstoffdefizite, und dies ebenso wie 1999, überwiegend unabhängig von der Chelatanwendung. Wie im Vorjahr erreichten die Maispflanzen verglichen mit typischen Mineralstoffgehalten ober- und unterirdischer Pflanzenteile (AMBERGER 1996, BAUMEISTER & ERNST 1978, MARSCHNER 1997) im Jahr 2000 sehr geringe Sproßmangangehalte. Hierdurch sind in den oberirdischen Pflanzenteilen vor allem Störungen der enzymatischen Reaktionen des Citratzyklus sowie bei der photosynthetischen Sauerstoffentwicklung zu erwarten (STRASBURGER et al. 1991). im Gegensatz zu 1999 zeigten die Maispflanzen eine ausreichende Kalium- und Calciumversorgung. Die Monokultur zeigte aber, übereinstimmend mit dem 1999 untersuchten Mais, einen deutlichen Magnesiummangel der Wurzeln sowie Phosphatdefizite in der gesamten Pflanze. Die EDTA-Behandlung konnte dies z.T. kompensieren.

Da der Boden vor allem einen extremen Cadmiumüberschuß aufwies, ist der nachhaltig gestörte Mineralstoffhaushalt höchstwahrscheinlich eine Folge der durch Cadmium gestörten Aufnahme und Weiterleitung von Kalium, Calcium, Magnesium und Phosphor (DAS et al. 1997, GREGER & LINDBERG 1986). Da Eisen als Bestandteil der Cytochrome eine wichtige Rolle für den Elektronentransport in den Mitochondrien spielt (BAUMEISTER & ERNST 1978), könnten die deutlich erhöhten Eisengehalte aller Wurzeln auf einen durch den Schwermetallstreß induzierten zusätzlichen Bedarf an Stoffwechselenergie hinweisen (ERNST 1974 a, LEE et al. 1976). Der Mangel an Kalium, Calcium und Magnesium, der 1999 in den Wurzeln festgestellt wurde, wird Störungen vieler enzymatischer Reaktionen zur Folge haben, bei denen Kalium und Magnesium als Cofaktoren fungieren. Ein Kaliummangel wird Probleme bei der Osmoregulation auslösen und Änderungen der Struktur von

Mitochondrien und anderen Zellorganellen zur Folge haben. Außerdem ist die Hemmung vieler enzymatischer Reaktionen des Citratzyklus für deren Aktivierung Kalium notwendig ist, zu erwarten (AMBERGER 1996, STRASBURGER et al. 1991). Da Calcium und Magnesium als Bestandteile von Zellwänden und für die Aufrechterhaltung der Membranintegrität wichtige Komponenten darstellen, sind folgenschwere Strukturschwächen zu erwarten. Ein gleichzeitiges Auftreten von Phosphat- und Magnesiummangel, welches 1999 in Wurzel und Sproß und im Folgejahr in der Wurzel gemessen wurde, spricht des weiteren für einen nachhaltig gestörten Energiestoffwechsel der gesamten Pflanzen, da Phosphat in Form von ATP als Magnesiumkomplex Substrat der meisten energieverbrauchenden Reaktionen ist (DAS et al. 1997, FOROUGHFI et al. 1978, GREGER & LINDBERG 1986, MARSCHNER 1997, STRASBURGER et al. 1991). LINDBERG & WINGSTRAND (1985) nahmen in diesem Zusammenhang an, daß in die Pflanze aufgenommenes Cadmium einen Komplex mit ATP bildet und so das Magnesium-ATP vermindert. Außerdem sind in den oberirdischen Pflanzenteilen, durch nicht optimale Mangangehalte, vor allem Störungen der enzymatischen Reaktionen des Citratzyklus sowie bei der photosynthetischen Sauerstoffentwicklung zu erwarten. Der auffällige Calciummangel der Stengel (1999) läßt außerdem folgenschwere Strukturschwächen in diesem Bereich erwarten (STRASBURGER et al. 1991).

Da die meisten essentiellen Elemente bereits vor der Chelatgabe nicht in ausreichendem Maße vorhanden waren, ist es erstaunlich, daß die Maispflanzen vollkommen schadsymptomfrei wuchsen, einen kräftigen Habitus, und verglichen mit Referenzwerten, keine reduzierte Biomasseentwicklung zeigten, was den Mais als leistungsfähigen Phytoremediationspflanze charakterisiert. Das weist auch darauf hin, daß *Z. mays* sich flexibel auf sehr ungünstige Standortbedingungen einstellen und unter diesen ein neues Stoffwechselgleichgewicht etablieren kann, das ein konkurrenzkräftiges Überleben sichert.

Die **Korrelation von Ionengehalten** in den pflanzlichen Geweben (Tabelle 29) könnte Anhaltspunkte für die Analyse von Transportmechanismen geben. Die Interpretation wird dadurch erschwert, daß in beiden Versuchsjahren bei jeder Behandlung ein sehr individuelles Ergebnis resultierte. Es kann jedoch festgestellt werden, daß die Summe der Korrelationen der Schwermetallgehalte mit den Konzentrationen der übrigen untersuchten Ionen im Jahr 1999 nach EDTA-Gabe höher war als ohne Chelatbehandlung. Im Jahr 2000 war das nicht der Fall. Das spricht dafür, daß der Einfluß von EDTA auf den pflanzlichen Stoffwechsel im Mischkulturversuch des Jahres 1999 vielschichtiger war, als im Experiment von 2000. Die niedrigeren EDTA-Konzentrationen könnten der Grund dafür sein.

Übereinstimmend zeigten die Maispflanzen in beiden Experimenten ohne EDTA eine positive Korrelationen von Cadmium und Phosphat im Sproß. Das spricht für einen durch den Cadmiumstreß geförderten Energiestoffwechsel, da Phosphat als Bestandteil von ATP eine zentrale Rolle in diesem spielt (STRASBURGER et al. 1991). In beiden Jahren ergaben sich außerdem positive Zusammenhänge von Zink mit Kalium, Calcium, Eisen und Mangan. Das spricht für eine gleichartige Verteilung der genannten Elemente im Sproß, die wie Zink zu den essentiellen Nährstoffen gehören (AMBERGER 1996, STRASBURGER et al. 1991).

Bei den EDTA-behandelten Pflanzen zeigten sich übereinstimmend in beiden Jahren Korrelationen von Zink und Cadmium sowie beider Schwermetalle mit Magnesium in den oberirdischen Pflanzenteilen. Das könnte darauf hinweisen, daß der Überschuß beider Schwermetalle zu einem Anstieg der Chlorophyllproduktion führt, da Magnesium hier als Zentralatom fungiert (AMBERGER 1996, STRASBURGER et al. 1991). Zusammen mit einer in beiden Jahren auftretenden Korrelation von Zink und Phosphat könnte aber auch auf eine durch angestiegene Zinkgehalte verursachte Förderung der Energieproduktion geschlossen werden, da ATP vorwiegend als Magnesium-Komplex auftritt (STRASBURGER et al. 1991).

Die **Aufnahme aller drei Schwermetalle** pro Maispflanze war 1999 entsprechend der geringen Biomasseproduktion bei 5 mmolarer EDTA-Behandlung signifikant am niedrigsten. Bezüglich der Zinkaufnahme konnte kein deutlicher Unterschied der übrigen Versuchsansätze, inclusive Kontrollbehandlung, festgestellt werden. Auch die Cadmiumaufnahme nach 1, 2 und 10 mmolarer EDTA-Behandlung war sehr ähnlich. Die signifikant größte individuelle und flächenbezogene Bleiaufnahme resultierte jedoch nach der 1 mmolaren EDTA-Behandlung. Ähnliche Beobachtungen machten BLAYLOCK et al. (1997), die bei *Brassica juncea* bei Boden-EDTA-Konzentrationen zwischen 1 und 5 mmol/kg eine dramatische Erhöhung der Bleiaufnahme messen konnten.

Bezogen auf die Fläche (Tabelle 39) war 1999 die Zinkaufnahme der Kontrollbehandlung und nach 1 mmolarer EDTA-Gabe am größten, während eine Entscheidung über die stärksten flächenbezogenen Cadmiumaufnahmewerte nicht getroffen werden konnte, da signifikante Unterschiede nicht vorhanden waren. Da eine möglichst geringe Chelatkonzentration im Sinne einer umweltverträglichen Reinigung gewählt werden soll (HUANG et al. 1997), würde sich hier aufgrund der mangelnden gesicherten Unterschiede der Cadmium- und Zinkaufnahmewerte für die gleichzeitige Entfernung der verschiedenen Schwermetalle die 1 mmolare Behandlung anbieten. Allerdings war die Schwermetallaufnahme der mit 0,1 mmol EDTA/ kg Erde behandelten Pflanzen im Jahr 2000 signifikant größer als die aller übrigen

Versuchsansätze. Die unbehandelten Pflanzen reicherten die größten Schwermetallmengen in Stengeln und Blättern an, während die EDTA-Behandlung die Akkumulation auf die Wurzeln konzentrierte. Auch die 0,3 mmolare Chelatbehandlung resultierte in diesem Jahr in Schwermetallentzugswerten, die den meisten anderen Versuchsansätzen überlegen waren.

Vergleiche mit anderen Phytoextraktionsexperimenten gestalten sich schwierig, da häufig Ergebnisse aus Laborexperimenten auf die Anwendung im Freiland extrapoliert wurden. Daß eine solche Übertragung nicht ohne weiteres möglich ist, wurde auch im Rahmen dieser Untersuchung bereits mehrfach unterstrichen. Außerdem sind die individuellen Substratcharakteristika und auch die Schwermetallbelastungen nie vergleichbar. Daher können Ergebnisse anderer Untersuchungen nur Anhaltspunkte bieten.

Schwermetall	Versuch	Schwermetallaufnahme [kg/ (ha x Vegetationsperiode)]								
		1999				2000				
	c(EDTA) [mmol/ kg Erde]	0	1	2	5	10	0,0	0,1	0,3	0,5
Zn	Kolben	0,420	1,300	0,990	0,530	1,660	-	-	-	-
	Blätter	4,670	3,760	3,970	2,490	2,740	7,690	14,210	7,270	4,010
	Stengel	3,220	3,740	2,540	1,600	1,950	22,150	27,080	13,110	9,320
	Wurzel	3,220	5,420	3,200	1,500	2,160	7,450	27,460	6,630	7,230
	Sproß	8,310	8,800	7,500	4,620	6,350	29,840	41,290	20,380	13,330
	gesamt	11,530	14,220	10,710	6,110	8,510	37,280	68,750	27,010	20,560
Cd	Kolben	0,005	0,023	0,018	0,010	0,015	-	-	-	-
	Blätter	0,513	0,688	0,806	0,510	0,808	0,797	1,285	0,418	0,391
	Stengel	0,652	0,922	1,064	0,538	0,987	0,992	2,270	1,071	0,591
	Wurzel	0,209	0,767	0,555	0,779	0,912	0,372	1,768	0,490	0,697
	Sproß	1,170	1,633	1,888	1,058	1,810	1,789	3,555	1,489	0,982
	gesamt	1,394	2,400	2,443	1,837	2,722	2,162	5,324	1,978	1,678
Pb	Kolben	0,076	0,098	0,074	0,039	0,153	-	-	-	-
	Blätter	0,114	0,152	0,156	0,088	0,048	0,035	1,123	0,260	0,142
	Stengel	0,225	0,133	0,114	0,087	0,227	0,294	1,133	0,728	0,241
	Wurzel	0,496	1,616	0,581	0,188	0,494	0,439	3,706	1,155	1,110
	Sproß	0,415	0,383	0,344	0,214	0,428	0,329	2,256	0,988	0,383
	gesamt	0,868	2,000	0,926	0,400	0,922	0,768	5,961	2,143	1,494

Tabelle 39: Schwermetallaufnahme der Maispflanzen 1999 und 2000. Es sind Mittelwerte dargestellt.

Verglichen mit dem in anderen Studien abgeschätzten Phytoextraktionspotential verschiedener Pflanzen (Tabelle 40) würden die Maispflanzen bezogen auf 1 Hektar Fläche und unter den gegebenen Versuchsbedingungen, selbst ohne Unterstützung synthetischer Chelatoren deutlich mehr Cadmium entziehen können als viele andere Pflanzen. Die oberirdische Zinkaufnahme war 2000 bis zu 164 mal so groß wie im Mittel bei anderen Nutzpflanzen unserer Regionen. Verglichen mit geschätzten Bleiaufnahmewerten von

BLAYLOCK et al. (1997) und SALT et al. (1998) sind die oberirdisch entzogenen Bleimengen mit maximal 2,26 kg/ ha und Vegetationsperiode jedoch gering.

Spitzenwerte des Cadmiumentzugs wurden für den Hyperakkumulator *Thlaspi caerulescens* mit 2,0 kg/ ha für eine Vegetationsperiode angegeben (SAXENA et al. 1999). Nach Zugabe von Dünger hielten ROBINSON et al. (2000) sogar 8,4 kg pro Hektar und Vegetationsperiode für möglich. Der EDTA-behandelte Mais konnte aufgrund seiner großen Biomasseproduktion mit maximal 3,56 kg Cadmium je Hektar und Vegetationsperiode hier vergleichsweise große Cadmiummengen oberirdisch entziehen. Wie von NAN & CHENG (2001) vorgeschlagen, könnte durch eine zweimalige jährliche Ernte, wie sie zwischen Mitte April und Mitte Oktober möglich wäre, die insgesamt entzogenen Mengen weiter erhöht werden.

Quelle	Pflanze	Schwermetall	Kommentar	Aufnahme [kg/ (ha x Veg.periode)]
AMBERGER 1996	Nutzpflanzen	Zn	normale landwirtschaftl. Nutzung	0,25 - 0,90
BLAYLOCK et al. 1997	<i>Brassica juncea</i>	Pb	EDTA, 3-malige Aussaat/ a	180
CHEN et al. 2000	<i>Vetiveria zizanioides</i> <i>Thlaspi caerulescens</i>	Cd		0,218 0,143
FELIX 1997	<i>Cannabis sativa</i> <i>Thlaspi caerulescens</i> <i>Zea mays</i>	Cd		0,002 -0,222 0,192 0,038 - 0,074
LINGER et al. 2002	<i>Cannabis sativa</i>	Cd		0,126
LINGER et al. 2002, unpubliziert	<i>Zea mays</i>	Cd		0,95
ROBINSON et al. 1998	<i>Thlaspi caerulescens</i>	Cd	gedüngt	8,40
ROBINSON et al. 2000	<i>Populus deltoides</i>	Cd	EDTA	1,06
SALT et al. 1998	verschiedene Pflanzen	Pb	EDTA oder EGTA, Schätzung	180 - 530
SAXENA et al. 1999	<i>Thlaspi caerulescens</i>	Cd		2,00

Tabelle 40: Schwermetallaufnahme von Pflanzen bei Phytoextraktionsversuchen. Die Angaben geben oberirdische Aufnahmewerte an. Es sind Mittelwerte angegeben.

Bei den Kontrollpflanzen hatten die Wurzeln in beiden Versuchsjahren einen Anteil von höchstens 60 % an der Bleiaufnahme, etwa 15 % an der Cadmiumaufnahme und knapp 30 % an der Zinkaufnahme. Nach der Chelatbehandlung trugen die Wurzeln bis zu 40 % zur gesamten Zinkaufnahme und bis zu 42 % zur Gesamtcadmiumaufnahme bei. Ihr Anteil an der Bleiaufnahme erhöhte sich sogar auf maximal 81 %. Das zeigt, daß die beschriebene chelatinduzierte Mobilitätssteigerung von Blei im Sproß (BEGONIA et al. 2002, BLAYLOCK et al. 1997, HUANG et al. 1997, SALT et al. 1998, VASSIL et al. 1998) zumindest für die Maispflanzen unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht bestätigt werden kann, da die Akkumulation besonders von Blei gerade durch die EDTA-Behandlung auf die Wurzeln

konzentriert bleibt. Das zeigt erneut, daß ein Transport ins Xylem in Form von Chelatkomplexen, wie ihn BLAYLOCK et al. (1997) bei *Brassica juncea* beschrieben, beim Mais nicht in nennenswertem Umfang stattfindet. Möglicherweise werden die Komplexe im Wurzelgewebe gespalten und es kommt hier zu einer Ausfällung oder Sorption von Blei. Andererseits könnte auch der Übertritt von Blei-EDTA ins Xylem behindert sein. Die Xylemmobilität von Cadmium- und Zink-EDTA-Komplexen ist jedoch auch sehr unwahrscheinlich, da die Sproßanteile an der Cadmiumaufnahme bei allen EDTA-Konzentrationen ebenfalls geringer waren als bei den Kontrollpflanzen. Die EDTA-Behandlung erhöht demnach bei Mais hauptsächlich die Summe der aufgenommenen Schwermetallionen und nicht ihre Sproßmobilität. Da mindestens 1/3 der insgesamt aufgenommenen Cadmium- und Zinkmenge sowie mindestens die Hälfte der Bleimenge nach EDTA-Behandlung in den Wurzeln verbleibt, sollte daher, wie von NAN & CHENG (2001) vorgeschlagen eine Ernte der kompletten Pflanzen angestrebt werden.

Das Bodenprofil der untersuchten Ackerfläche zeigte in einer Tiefe von etwa 50 cm eine sehr dichte tonige Schicht, die als Grenzsicht des den Pflanzenwurzeln zugänglichen Erdreichs betrachtet wurde. Auf dieser Grundlage wurden die Gesamtschwermetallmengen im oberen halben Meter des Bodenprofils extrapoliert und darauf der relative Entzug durch die Maispflanzen bezogen (Tabelle 41).

Schwermetall	Versuch c(EDTA) [mmol/ kg Erde]	Schwermetallaufnahme/ m ² [%]									
		1999					2000				
		0	1	2	5	10	0,0	0,1	0,3	0,5	
Zn	gesamt	0,09	0,10	0,08	0,04	0,05	0,20	0,40	0,15	0,11	
Cd		0,32	0,54	0,50	0,39	0,64	0,16	0,41	0,16	0,15	
Pb		0,03	0,05	0,03	0,01	0,02	0,02	0,17	0,06	0,04	
Zn	pflanzenverfügbar	1,3	1,6	1,2	0,5	0,6	6,3	12,3	3,9	3,2	
Cd		2,1	4,8	2,8	2,2	3,0	2,2	5,1	1,5	1,4	
Pb		4,6	7,0	5,4	1,8	3,5	6,7	44,5	15,9	11,9	

Tabelle 41: Prozentualer Schwermetallentzug von der Gesamtschwermetallfraktion und der pflanzenverfügbaren Fraktion. Die Werte beziehen sich auf die Aufnahme in die Gesamtpflanzen. Es sind Mittelwerte dargestellt.

Die Aufnahme in die Pflanzen entsprach höchstens 0,64 % der Gesamtcadmiummenge. Das war deutlich mehr als in einer Freilandstudie ohne Chelatbehandlung von KURZ et al. (1997), die einen Cadmiumentzug aus den oberen 30 cm des Bodenprofils von 0,03 bis 0,09 % des Gesamtgehaltes feststellten. WILKE & METZ (1992) konnten hingegen eine Cadmiumaufnahme von 0,3 bis 6 % des Gesamtgehaltes durch unbehandelten Mais ermitteln. Von dieser Blei- und Zinkgesamtmenge wurden höchstens 0,17 und 0,40 % aufgenommen.

Hingegen konnten bezogen auf die pflanzenverfügbare Fraktion bis 44,5 % Blei, 5 % Cadmium und 12,3 % Zink aufgenommen werden.

Versuch	Schwermetall	c(EDTA) [mmol/ kg Erde]	Reinigungszeit [a]			
			Gesamtgehalt		pflanzenverfügbarer Gehalt	
			1 Ernte/a	2 Ernten/a	1 Ernte/a	2 Ernten/a
1999	Pb	0	4149	2075	32,3	16,1
		1	1712	856	15,8	7,9
		2	3340	1670	29,2	14,6
		5	9349	4674	86,7	43,4
		10	4471	2236	32,0	16,0
	Cd	0	318	159	50,3	25,2
		1	190	95	21,3	10,6
		2	206	103	38,0	19,0
		5	269	134	55,2	27,6
		10	170	85	33,4	16,7
	Zn	0	1101	550	91,0	45,5
		1	1002	501	75,8	37,9
		2	1347	674	98,1	49,0
		5	2341	1171	211,0	105,5
		10	1795	897	162,9	81,5
2000	Pb	0,0	3797	1899	15,3	7,6
		0,1	564	282	2,4	1,2
		0,3	1732	866	8,0	4,0
		0,5	2189	1095	8,8	4,4
	Cd	0,0	644	322	47,7	23,9
		0,1	245	122	19,8	9,9
		0,3	678	339	66,5	33,2
		0,5	659	329	73,2	36,6
	Zn	0,0	499	250	16,8	8,4
		0,1	250	125	8,7	4,4
		0,3	686	343	27,2	13,6
		0,5	884	442	32,4	16,2

Tabelle 42: Für die stark kontaminierte Ackerfläche in Hagen berechnete Reinigungszeit durch Mais-Remediation für das Erreichen der Vorsorgewertes und zur Entfernung der pflanzenverfügbaren Schwermetallfraktion in den oberen 50 cm des Bodenprofils bei ein- und zweimaliger Ernte jährlich. Es sind Mittelwerte dargestellt.

Die Reinigung der oberen 50 cm des Bodenprofils bis auf den Schwermetallgrenzwert von 70 ppm Blei, 1,0 ppm Cd und 150 ppm Zink (SCHILLING 2000) würde auf der Versuchsfläche des ersten Jahres, selbst bei zweimaliger jährlicher Ernte, mindestens 856 (Blei), 95 (Cadmium) oder 501 Jahre (Zink) dauern (Tabelle 42). Auf dem zweiten Areal wären bei zweimaliger jährlicher Ernte 282 Jahre für die Blei-, 122 Jahre für die Cadmium- und 125 Jahre für die Zinkdekontamination bis auf die Vorsorgewerte notwendig. Das ist etwa ¼ der für die Blei- und Zinkreinigung des Vorjahres notwendigen Zeiträume. Das Reinigungsverfahren würde somit für die Phytoextraktion der

Gesamtschwermetallverschmutzung des Hagener Standortes keine akzeptablen überschaubaren Zeiträume von drei bis 20 Jahren (HUANG et al. 1997) anbieten.

Diese Zeiträume müssen allerdings relativiert werden, da der Versuchsstandort z.B. im Bezug auf Cadmium als außerordentlich belastet angesehen werden muß. KINZEL (1982) nennt zwar Spitzenwerte von Bergbauregionen, die knapp 80 ppm Cadmium betragen, jedoch treten nur Werte von etwa 5 bis 20 ppm an solchen Standorten auch regelmäßig auf. Dementsprechend können bereits Böden, die 1/10 der Cadmiumbelastung des Versuchfeldes von 1999 (110,5 bis 121,9 ppm Cd) bzw. 1/30 der Belastung der Teilfläche von 2000 (287 bis 361 ppm Cd) aufweisen, als stark belastet gelten. Unter der Annahme, daß hier durch Chelatapplikation ähnliche Aufnahmemengen erreicht würden, könnte die Reinigungszeit für eine übliche Gesamtbelastung von 10 ppm Cadmium nur etwa vier bis zehn Jahre betragen. Die prognostizierten langen Reinigungszeiten sind also nicht etwaigen Unzulänglichkeiten der Methode oder den bereits als sehr leistungsfähig charakterisierten Maispflanzen anzulasten, sondern durch den in problematischer Höhe cadmiumbelasteten Standort bedingt.

Hingegen würde die Entfernung der **pflanzenverfügbaren Schwermetallfraktionen** der Versuchsfläche von 1999 bei zweimaliger Ernte jährlich und Behandlung mit 1 mmol EDTA/kg Erde für Blei und Cadmium Zeiträume von etwa 8 und 11 Jahren beanspruchen. Auf der Versuchsfläche des Folgejahres wären sogar nur erstaunlich geringe Zeitspannen von vier bis fünf Jahren für die Entfernung der pflanzenverfügbaren Zinkfraktion, knapp zehn Jahren für den korrespondierenden Cadmiumgehalt und etwas über ein Jahr für die pflanzenzugängliche Bleifraktion nötig. Somit wäre eine Entfernung pflanzenverfügbarer Schwermetalle aus dem Oberboden des Standortes von 2000 innerhalb eines sehr überschaubaren Zeitraumes möglich. Das würde jedoch voraussetzen, daß nur die Aufnahme der pflanzenverfügbaren Schwermetalle durch EDTA gefördert wird. Nach Zugabe von Chelatoren wird die Aktivität der freien Ionen abnehmen, wenn sie bereits in großer Zahl komplexiert vorliegen.

Nun erfolgt aber eine Nachlieferung vorwiegend aus der Fraktion der gebundenen Kationen bis die Chelate gesättigt sind (BLAYLOCK et al. 1997). Das hat zur Folge, daß selbst bei Kenntnis der genauen pflanzenverfügbaren Konzentration eines Schwermetalls immer etwas mehr aus der nachlieferbaren Schwermetallfraktion entbunden wird. Es wäre daher denkbar, zur Entfernung der pflanzenverfügbaren Schwermetalle abwechselnd behandelte und unbehandelte Pflanzenpopulationen einzusetzen oder im Anschluß an die letzte Chelatbehandlung ein bis mehrere nicht chelatbehandelte Generationen zu ernten, um den mobilisierten Schwermetallrest zu entfernen.

Häufig werden in chelatgestützten Phytoextraktionsstudien prozentuale Entzüge von der Ausgangsschwermetallbelastung eines Bodens genannt. Jedoch wurden bisher in diesem

Zusammenhang keine Untersuchungen zur tatsächlichen Veränderung der verschiedenen Schwermetallfraktionen in Böden oder deren Verlagerung in andere Bodenhorizonte und Auswaschung von Belastungen gemacht. Bei der Anwendung von Chelaten ist Vorsicht geboten, da die resultierende erhöhte Mobilität der Metalle zu einer verstärkten Auswaschung ins Grundwasser und die umgebenden Wassersysteme führen kann (HUANG & CUNNINGHAM 1996, KHAN et al. 2000). Daher wurde in der vorliegenden Arbeit die pflanzenverfügbare und die Gesamtschwermetallmenge in zwei relevanten Profilstücken des Substrats untersucht.

Die **Schwermetallkonzentrationen** unterlagen komplizierten, nicht ganz einheitlichen Umlagerungen, die teilweise schwierig zu interpretieren sind (Abbildung 59, 60 & 61). Auf der 1999 untersuchten Fläche B (Abbildung 8) zeichnete sich bei den Gesamtmengen der Schwermetalle, aber auch bei den pflanzenverfügbaren Fraktionen eine Tendenz zur Senkung der Oberbodengehalte bei gleichzeitigem Anstieg der Konzentrationen im unteren beprobten Bodensegment ab. Die Gesamtgehalte im Oberbodensegment sanken um bis zu 30 %, die pflanzenverfügbaren Konzentrationen um bis zu 40 %. Besonders stark war im unteren beprobten Bodensegment die Zunahme beider Cadmiumfraktionen um bis zu 416 (Gesamtgehalt) und 447 % (pflanzenverfügbare Fraktion). Die Blei- und Zinkgesamtgehalte nahmen hier hingegen um höchstens 60 % zu, die pflanzenverfügbaren Blei- und Zinkmengen stiegen um maximal 100 %. Die Schwermetallumlagerungen waren generell bei den höheren EDTA-Konzentrationen stärker. Das läßt den Schluß zu, daß hier durch EDTA verursachte Mobilisierungsvorgänge im Oberboden (LI & SHUMAN 1996) bei der Verlagerung eine große Rolle spielen. Abweichend wurde im Mittel eine deutliche Steigerung des pflanzenverfügbaren Bleigehaltes im oberen Bodensegment um bis zu 225 % (5 mmol EDTA/kg Erde) bei gleichzeitiger Senkung im unteren Bodensegment bei allen Chelatbehandlungen festgestellt.

Auf der zweiten Untersuchungsfläche wurden im Jahr 2000 bei den geringeren EDTA-Konzentrationen überwiegend Senkungen der Bleigehalte um bis zu 2,6 (Gesamtgehalt) und gut 60 % (pflanzenverfügbare Fraktion) im Ober- und im Unterboden festgestellt. Übereinstimmend mit den Ergebnissen von 1999 sank auch auf der 2000er Fläche die Mehrheit beider Cadmium- und Zinkfraktionen im Oberboden um bis zu 4,4 (Gesamtgehalt) und 33,2 % (pflanzenverfügbar) bei gestiegenen Unterbodengehalten (bis 28,5 % Gesamtgehalt und bis 245 % pflanzenverfügbar). Beim pflanzenverfügbaren Bleianteil im Unterboden kam es zu einer einheitlich signifikanten Senkung.

Auffallend war, daß auf den unbepflanzten Flächenstücken 1999 im Unterbodensegment überwiegend signifikante Steigerungen der Gesamtgehalte (0,5 bis 11,9 %) sowie der

pflanzenverfügbaren Schwermetallanteile (22,0 bis 81,7 %), aber auch des relativen Anteils der pflanzenverfügbaren Konzentrationen am Gesamtgehalt festgestellt wurden (Abbildung 63 & 64). Auch die Cadmium- und Zinkgehalte im unteren Bodensegment der bepflanzten, unbehandelten Teilareale stiegen während der Vegetationsperiode an. Die unbehandelten Teilflächen zeigten auch 2000 überwiegend angestiegene Gehalte aller Schwermetalle im unteren beprobten Bodensegment (Abbildung, 74, 75 & 76). Diese Meßergebnisse weisen auf eine auch ohne Eingriffe ablaufende Verlagerungsdynamik der Schwermetalle auf der Untersuchungsfläche hin. Auch ohne Vegetationsdecke fand 1999 bereits ein Schwermetallaustrag aus dem Oberboden in tiefere Schichten statt. Die Bindungsformen von Blei, Cadmium und Zink müssen demnach eine Mobilisierung durch die normalen standörtlichen Witterungseinflüsse begünstigen. Blei wird in der Regel erst bei Boden-pH-Werten von < 4 mobilisiert, Zink bei pH-Werten < 6 und Cadmium unterhalb von pH 6,5 (SCHACHTSCHABEL et al. 1998). Das erklärt, daß beim pH-Wert des Oberbodens, der zwischen 6,1 und 6,4 lag, die Cadmiumverlagerung deutlich stärker war als die von Zink und Blei. Extrem alarmierend sind die 1999 dramatisch angestiegenen Cadmiumgehalte in 40 bis 50 cm Tiefe einzustufen. Ohne Vegetation nahm der Gesamtgehalt hier während der Sommer- / Herbst-Periode um durchschnittlich 11,5 %, der pflanzenverfügbare Cadmiumgehalt sogar um 81,7 % zu. Auch der relative Anteil pflanzenverfügbaren Cadmiums am Gesamtgehalt stieg hier, ebenso wie auch im Oberboden, signifikant an. Im Unterboden der bepflanzten, unbehandelten Flächen nahmen beide Schwermetallfraktionen um mehr als 400 % zu, wobei dabei jeweils keine signifikanten Unterschiede zu den chelatbehandelten Flächen auftraten. Auch im Jahr 2000 wurden im Unterbodensegment der unbehandelten Fläche z.T. deutliche Anstiege der Cadmium- (+118 % pflanzenverfügbar, + 24 % gesamt) und Zinkgehalte (+ 38,5 % pflanzenverfügbar, + 4,6 % gesamt) festgestellt.

Diese Befunde stehen in einem deutlichen Widerspruch zu den von SCHRAMMECK & VIREECK (1997) charakterisierten Standortgegebenheiten. Zwar wurde in dieser Studie die in einem früheren Gutachten (EZN GmbH 1995) als besorgniserregend eingestufte Mobilität von Cadmium erwähnt und bereits stattgefundene lösungsbedingte Verlagerungen aus dem stark belasteten Oberboden eingeräumt. Der wasserlösliche Gesamtanteil von Cadmium wurde im Rahmen des Gutachtens (1997) für die gesamte Ackerfläche jedoch mit nur 0,03 bis 0,06 % angegeben und eine Gefährdung des Grundwassers durch einen Cadmiumeintrag ausgeschlossen.

Der relative Anteil des pflanzenverfügbaren Cadmium am Gesamtgehalt war im Vergleich mit den anderen Schwermetallen besonders hoch und betrug zu Beginn der Versuche durchschnittlich zwischen 11,0 und 65,3 % (1999, Abbildung 64) und 3,1 bis 12,0 % (2000,

Abbildung 79), während Blei höchstens zu 1,6 % und Zink maximal zu 8,8 % mobil war. Die Zunahme aller Schwermetallkonzentrationen in 40 bis 50 cm Tiefe, aber auch der starke Anstieg der pflanzenverfügbaren Cadmiumkonzentrationen um über 80 % auf den unbepflanzten Flächen spricht dafür, daß die Einschätzung durch das Hygieneinstitut des Ruhrgebietes (SCHRAMMECK & VIERECK 1997) zumindest für die im Rahmen der Dissertation untersuchten Teilflächen zwei bis drei Jahre nach jener Begutachtung sicherlich nicht zutraf. Eine mögliche Erklärung für diese differierenden Bewertungen könnte eine 1996 durchgeführten Kalkungsmaßnahme sein (SCHRAMMECK & VIERECK 1997). Die hierdurch verursachte temporäre Immobilisierung der Schwermetalle könnte 1997 eine viel niedrigere Mobilität als 1999 zur Folge gehabt haben. Ein weiterer möglicher Grund der unterschiedlichen Resultate könnten die speziellen edaphischen Gegebenheiten vor Ort sein. SCHRAMMECK & VIERECK (1997) beschreiben, daß durch ehemalige Geländevertiefungen eine sehr ungleichmäßige Schwermetallbelastung bei der Klärschlammasbringung erfolgte. Möglicherweise befanden sich die vorliegend beprobten Teilflächen, im Bereich stärker belasteter Geländevertiefungen. Tritt eine Bodenbelastung ein, so dauert es oft viele Jahre oder sogar Jahrzehnte bis sich durch langsame Diffusionsprozesse ein Gleichgewicht einstellt (HORNBERG & BRÜMMER 1993). Möglicherweise unterliegt so die 1999 untersuchte Teilfläche nach wie vor dynamischen Prozessen, die keine abschließende Bewertung der Schwermetallmobilität zulassen. Dafür spricht, daß vor allem die abgeschätzten Cadmium- und Zinkgesamtgehalte der oberen 50 cm des Bodenprofils auf fast allen Teilflächen während der Vegetationsperiode 1999 anstiegen (Abbildung 62). Für die 1999 untersuchte Fläche kommt als Erklärung dafür nur eine zusätzliche laterale Verlagerung der Schwermetalle auf der Fläche in Frage. Vor allem während des Frühjahrs konnte auf der gesamten Ackerfläche regelmäßig Staunässe beobachtet werden. Diese kann durch Erniedrigung des Redoxpotentials zu einer erhöhten Verfügbarkeit anthropogener Schwermetallbelastungen führen (BROWN et al. 1989) und würde zur Erklärung der starken Mobilität und Verlagerung vor allem von Cadmium beitragen. Ein von der Fläche ausgehendes Gefährdungspotential durch einen möglichen Schwermetallaustrag bzw. eine Schwermetallverlagerung kann demnach angenommen werden und muß als besonders ernsthaftes Problem betrachtet werden, da direkt an das Grundstück der Fluß Volme angrenzt (Abbildung 8).

Während der von SCHRAMMECK & VIERECK (1997) vorgenommenen Begutachtung wurde der **Grundwasserspiegel** unter der belasteten Ackerfläche in etwa 90 m Tiefe angetroffen. Zwei der in dieser Tiefe festgestellten Grundwasserströme, sind unter den Teilflächen „F1“ und „F4“ lokalisiert (Abbildung 8). Aufgrund der Tiefe des

Grundwasserspiegels kann jedoch ein hiervon ausgehender Einfluß auf die Schwermetallverlagerung ausgeschlossen werden. Durch das Vorhandensein wasserundurchlässiger Schichten kann es zur Bildung mehrerer Grundwasserstockwerke mit unterschiedlichen Eigenschaften (RICHTER 1985) kommen. Die Existenz mindestens eines deutlich oberflächennäheren Grundwasserstockwerks im Bereich des beprobten Ackers könnte die Zunahme von Ionen-Gesamtgehalten durch radiale Verlagerung von Schwermetallen erklären. Auch die weit oberhalb der Untersuchungsergebnisse von 1997 liegenden Cadmiumgehalte auf der Versuchsfläche D (Abbildung 8) ließen sich durch die Annahme eines oberflächennahen Grundwasserstockwerks und die hierdurch verursachte kurzfristige Verlagerung und Anreicherung von Elementen gut erklären. Da direkt westlich von der Fläche „F2“ (hier lagen die Versuchsflächen, Abbildung 8) 1997 die höchsten Gesamtbelastungswerte von bis zu 276 ppm Cadmium, 547 ppm Blei und 4515 ppm Zink im Oberboden gemessen wurden (SCHRAMMECK & VIERECK 1997), kann angenommen werden, daß eine Verlagerung von Schwermetallen aus diesem Bereich stattfindet und durch einen von Osten nach Westen streichenden oberflächennäheren Wasserstrom verursacht wird. Da die bepflanzen Teilflächen 1999 meist eine stärkere Zunahme vor allem der Cadmium- und Zinkgesamtgehalte des Unterbodens aufwiesen (Abbildung 60 & 61) als die unbepflanzten, kann davon ausgegangen werden, daß die Pflanzen zu einer weiteren Destabilisierung der Schwermetallfestlegung führen. Pflanzenwurzeln scheiden Protonen aus und können so die Mobilität von Kationen in der Bodenlösung erhöhen (AMBERGER 1996). Außerdem werden natürliche Chelate, die sog. Phytosideriphoren in die Rhizosphäre abgegeben. Diese bilden Komplexe mit Kationen und erhöhen so vor allem die Verfügbarkeit von Schwermetallen im Boden (AMBERGER 1996, SALT et al. 1995, SALT et al. 1998, SAXENA et al. 1999, SCHACHTSCHABEL et al. 1998). Besonders die Familie der Poaceen, zu der auch der Mais gehört, ist für eine starke Abgabe solcher Verbindungen bekannt (GREGER 1999). Jedoch wurde die Mobilisierung von Schwermetallen auch infolge der Abgabe von metallchelierenden Verbindungen und Protonen durch Mikroorganismen beobachtet (SALT et al. 1995). Auch dies könnten weitere Erklärungsmöglichkeiten für die Zunahme der Schwermetallmobilität sein.

Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß sowohl im Ober- als auch im Unterboden fast alle mit 1 mmol EDTA/ kg Substrat behandelten Teilflächen signifikant geringere relative Anstiege der Schwermetallgesamtgehalte zeigten, als die unbehandelten (Abbildung 59, 60 & 61). Das war im Mittel auch bei den Zinkgehalten im Folgejahr festzustellen (Abbildung 76). Einzig auf den mit 1 mmol EDTA/ kg Erde behandelten Flächen wurde außerdem einheitlich eine überwiegend signifikante Abnahme der pflanzenverfügbaren und

Gesamtschwermetallgehalte festgestellt. Somit scheint die EDTA-Behandlung hier zu einer Stabilisierung der Schwermetallbindung im Vergleich zu den unbehandelten Flächen zu führen. Möglicherweise ist die Aufnahme der Schwermetall-Chelat-Komplexe im Vergleich zu der freier Schwermetallionen begünstigt (MARTIN & HAMMAND 1966, SALT et al. 1998, SINGH et al. 1997), so daß die Pflanzen durch die im Vergleich zur Ionenaufnahme erleichterten Aufnahme von Chelatkomplexen der Schwermetallverlagerung auf diesem Wege entgegenwirken können.

Besonders die starken vertikalen Verlagerungen der Gesamtcadmium- und Zinkgehalte auf der Versuchsfläche B (1999, Abbildung 8 & Abbildung 62) bei den höher konzentrierten EDTA-Anwendungen weisen darauf hin, daß wie bereits bei den Topfexperimenten zum Chelateinfluß festgestellt, ein Teil der veränderten Gehalte nicht auf den Entzug durch die Pflanzen zurückzuführen war. Auf der Fläche D (2000, Abbildung 8) waren die **Verlagerungsprozesse** bei Anwendung niedrigerer Chelatkonzentrationen weniger ausgeprägt (Abbildung 77). Es zeigt sich, daß 1999 der Anteil der Pflanzen an der Abnahme der Gesamtgehalte bei 1 mmol EDTA/ kg Erde meist am höchsten, aber mit maximal 12,0 % (Cadmium) tatsächlich sehr gering war (Abbildung 68). Selbst bei der geringsten im Jahr 1999 angewendeten Chelatkonzentration muß daher, wie von HUANG & CUNNINGHAM (1996) und KHAN et al. (2000) befürchtet, mit einer starken Auswaschung von Schwermetallen und einem möglichen Eintrag von Schwermetallkomplexen ins Grundwasser gerechnet werden. Daher muß eine Anwendung von EDTA zu Phytoextraktionszwecken mit *Z. mays* bei den gegebenen Substrateigenschaften in geringeren Konzentrationen als 1 mmol/ kg Erde erfolgen. Zur Abschätzung der für die Dekontamination der Leitbelastung Cadmium sinnvollen EDTA-Konzentration wurde die aus den Ergebnissen der Topfversuche zum Chelateinfluß (4.7) entwickelte Formel für die Berechnung der anzuwendenden Chelatkonzentration verwendet:

c(EDTA) [mmol/ kg Erde]	Cd-Konzentration [mg/ m ²]				Faktor	c(Chelat)neu [mmol/ kg Erde]	MW
	A. Ch.	Zun. Bo. Ch.	A. Ko.	Δ Boden Ko.			
1	240,0	-462			-0,041	(-0,08)	
2	244,3	2250			0,375	0,75	
5	183,7	2569	139,4	2075	0,082	0,41	0,47
10	272,2	6986			0,026	0,26	

Tabelle 43: Berechnung der theoretisch geeigneten Chelatkonzentration für das Freilandexperiment im Jahr 2000. A. Ch. = Cd-Aufnahme der Maispflanzen nach Chelatbehandlung, Zun. Bo. Ch. = Zunahme der pflanzenverfügbaren Schwermetallmenge im Boden nach Chelatbehandlung, A. Ko. = Cd-Aufnahme der Kontrollpflanzen, Δ Boden Ko. = Differenz der Schwermetallkonzentration im Boden ohne Behandlung (Kontrolle).

Die aus den verschiedenen angewendeten Konzentrationen resultierenden Chelatkonzentrationen ergaben gemittelt eine neue EDTA-Konzentration von knapp 0,5 mmol EDTA/ kg Erde, bei deren Anwendung die Pflanzen theoretisch die mobilisierte Cadmiummenge aufnehmen können (Tabelle 43). Dem wurde in dem Folgeversuch im Jahr 2000 mit der Anwendung von EDTA-Konzentrationen von 0,1 bis 0,5 mmol/ kg Erde Rechnung getragen. Als optimal erwies sich hierbei die 0,1 mmolare EDTA-Behandlung. Der Anteil am Verlust des Gesamtbleigehaltes betrug zwar nur höchstens 7 %, war damit aber fünf mal so hoch wie 1999. Auf mehr als das Siebenfache konnte mit 86 % der Anteil der Maispflanzen am Cadmiumverlust gesteigert werden (Abbildung 83). Bei Anwendung von 0,1 mmol EDTA/ kg Substrat würde demnach die überwiegende Mehrheit des komplexierten Cadmium vom Mais aufgenommen und eine Tiefen-Auswaschung von Cadmiumkomplexen in Höhe von etwa 14 % der insgesamt mobilisierten Menge erfolgen. Somit könnte eine für die Reinigung des Versuchssubstrats von der Leitbelastung Cadmium optimale EDTA-Konzentration in der Nähe von 0,1 mmol/ kg Substrat angesiedelt sein. Da eine Erniedrigung der Chelatkonzentration zu einer Zunahme des pflanzlichen Anteils an der Aufnahme führte, würde vermutlich eine zwischen 0,0 und 0,1 mmol EDTA/ kg Erde liegende Konzentration zu einer optimalen Verfügbarkeit der Cadmiumkomplexe bzw. zu einer nahezu 100 %-igen Aufnahme der mobilisierten Cadmiummenge durch Maispflanzen am untersuchten Standort führen.

Der **Anteil der Pflanzen am Gesamtaustrag** von Zink konnte durch die niedrigeren EDTA-Konzentrationen nicht erhöht werden. Am größten war der Anteil der unbehandelten Pflanzen am Verlust der Gesamtzinkmenge. Das weist darauf hin, daß zumindest EDTA für die chelatgestützte Phytoextraktion von Zink auf dem Versuchsfeld eher ungeeignet ist. Die unterschiedlichen Anteile der Pflanzen an der Verarmung der drei Schwermetalle bei dieser Konzentration weisen aber auch auf sehr unterschiedliche Optimalkonzentrationen für die Aufnahme verschiedener Schwermetallchelate bei *Z. mays* hin und zeigen prinzipielle Schwierigkeiten bei der chelatgestützten Entfernung von Mischkontaminationen auf. Obwohl die Mobilität von Zink- und Cadmiumionen im Boden ähnlich und viel größer als die von Blei ist (GREGER 1999), unterliegt die Verfügbarkeit und Aufnahme ihrer EDTA-Komplexe demnach ganz anderen Kriterien. Während eine sehr gute Aufnahme der Cadmiumkomplexe bei 0,1 mmolarer Behandlung bei den aktuellen Substratbedingungen zu erwarten wäre, kann davon ausgegangen werden, daß gleichzeitig eine erhebliche Auswaschung von Blei- und Zinkchelaten ins Grundwasser stattfinden würde.

Der Anteil der Pflanzen am Verlust der pflanzenverfügbaren Schwermetalle war deutlich größer als der auf die Gesamtmenge bezogene Anteil. Die Maispflanzen trugen im Jahr 1999

maximal zur Hälfte der Bleiabnahme und bis zu $\frac{3}{4}$ der Cadmiumabnahme bei. Beinahe das Doppelte des Austrags an pflanzenverfügbaren Zink wurde in diesem Jahr infolge der 1 mmolaren EDTA-Behandlung von den Maispflanzen aufgenommen. Das bedeutet, daß der Mais mehr Zink aufnahm als aus der pflanzenverfügbaren Fraktion verloren ging. Demnach fand hier eine Aufnahme auch aus den übrigen, stärker gebundenen Schwermetallfraktionen des Bodens statt. Vermutlich wurde durch die EDTA-Behandlung also Zink aus dem adsorbiert und komplexiert vorliegenden Vorrat mobilisiert (VIETS 1962) und dieses zusätzlich mobilisierte Zink dann von den Pflanzenwurzeln aufgenommen. Auch auf der Versuchsfläche D im Jahr 2000 (Abbildung 8) kam es bei Behandlung mit 0,3 mmol EDTA/kg Erde zu einer Aufnahme von 176 % der Abnahme im Boden an pflanzenverfügbarem Zink. Somit kann auch hier von einer Aufnahme aus dem zunächst adsorbiert und komplexiert im Boden vorliegenden Zinkvorrat ausgegangen werden. Jedoch wurde hier auch von den Kontrollpflanzen mehr als das $2\frac{1}{2}$ -fache der Abnahme pflanzenverfügbaren Zinks getragen. Das bestärkt die Annahme, daß EDTA für die Phytoextraktion zinkbelasteter Standorte wenig nützlich ist. YU et al. (1996) stellten in diesem Zusammenhang sogar fest, daß sich die Menge organisch gebundenen Zinks nach der Behandlung eines Bodens mit EDTA erhöhte.

Der Anteil der durch den Mais im Jahr 2000 aufgenommenen Boden-Verluste an pflanzenverfügbarem Blei und Cadmium war bei 0,1 mmolarer Behandlung am größten. Die Pflanzen konnten 67 % der Menge an pflanzenverfügbarem Cadmium und das Doppelte des Verlustes der pflanzenverfügbaren Bleikonzentration aufnehmen. Das war etwas weniger als der Cadmiumanteil unter den Behandlungsbedingungen des Vorjahres (76 %), aber gut das Vierfache des höchsten Vorjahresanteils am pflanzenverfügbar-mobilen Bleiverlust. Bei 0,1 mmolarer EDTA-Behandlung kann demnach auch eine Mobilisierung aus dem adsorbiert und komplexiert vorliegenden Bleivorrat angenommen werden.

Die Anteile der Pflanzen am Verlust der pflanzenverfügbaren Schwermetalle aus dem Boden war, mit wenigen Ausnahmen, in beiden Jahren deutlich größer, als der Anteil an der Reduktion der Gesamtmenge. Das weist darauf hin, daß eine Auswaschung von Chelat-Komplexen, die ihren Bindungspartner aus den nicht direkt pflanzenzugänglichen Fraktionen rekrutieren, in größerem Umfang stattfindet als bei Komplexen die mit den pflanzenverfügbaren Schwermetallkationen gebildet werden. Da ein chemisch-physikalischer Unterschied der Chelatkomplexe aufgrund der Herkunft des kationischen Bindungspartners nicht möglich ist, kann angenommen werden, daß dieser Effekt durch die ohnehin komplexen standörtlichen Komponenten der Schwermetallverlagerungen ausgelöst wird.

4.8 AUSWASCHUNG VON SCHWERMETALLEN UND EDTA AUS DEM BODENPROFIL

4.8.1 Monatliche Auswaschung

Die an ungestörten Bodenprofilsäulen durch simulierte Niederschläge hervorgerufene monatliche Auswaschung von Blei, Cadmium, Zink und EDTA zeigt Abbildung 85.

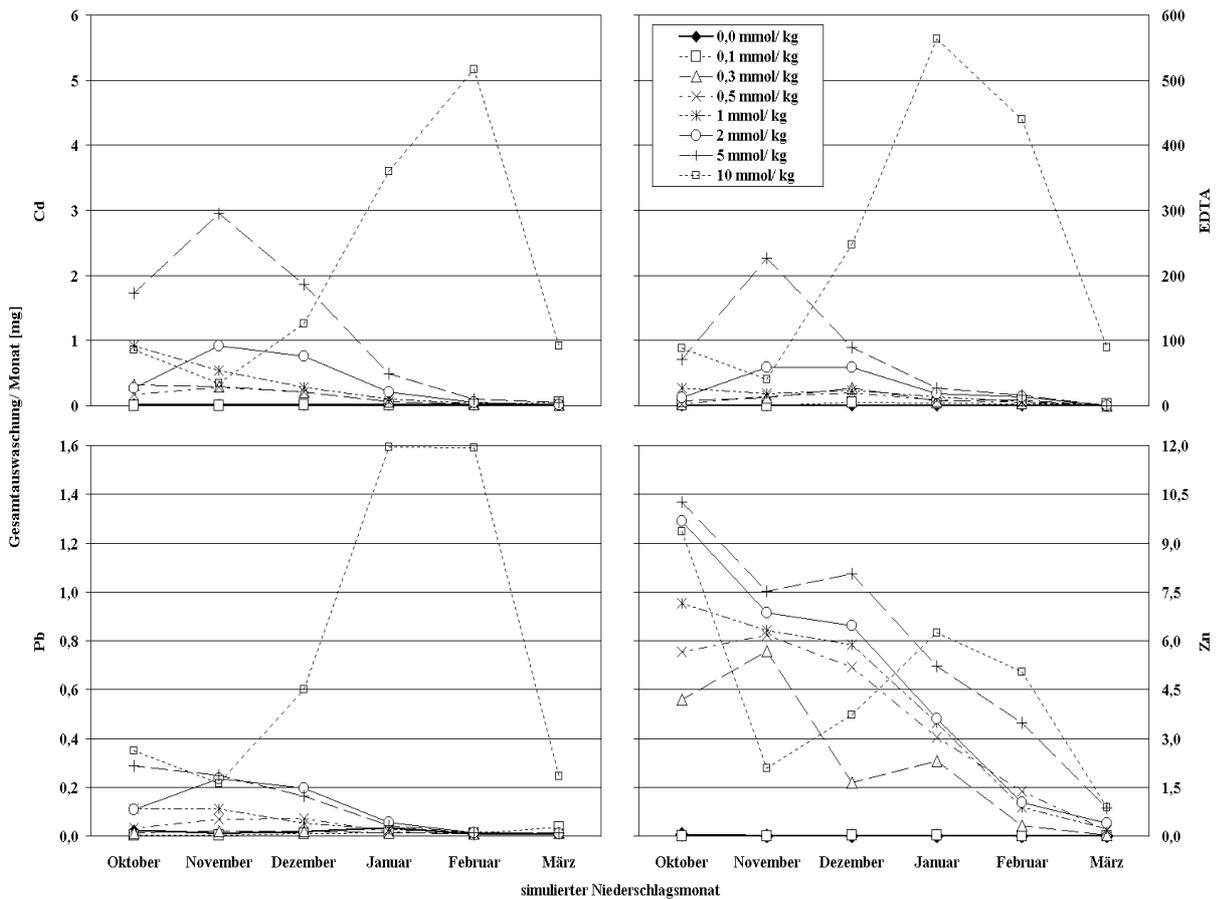


Abbildung 85: Simulierte monatliche Auswaschung von Blei, Cadmium, Zink und EDTA aus den Bodensäulen.

Zunächst fällt ein Unterschied der Zinkauswaschung im Vergleich mit dem Verhalten der übrigen drei Ionen auf. Mit wenigen Ausnahmen reduzierten sich die ausgewaschenen Zinkmengen monatlich. Die 5 mmolare EDTA-Konzentration führte bei Cadmium und EDTA, die 2 mmolare bei Blei, Cadmium und EDTA zunächst bei der Novemberauswaschung zu einem Anstieg des Austrags im Vergleich zum Oktober. Nachfolgend sank die Auswaschung bei den beiden genannten und bei allen übrigen EDTA-Konzentrationen monatlich ab. Bei allen EDTA-Behandlungen zwischen 0,3 und 1 mmolärer Konzentration war die Höhe der Werte kaum unterscheidbar. Bei 0,0 und 0,1 mmolärer

Chelatbehandlung lagen die über den gesamten Beobachtungszeitraum ausgewaschenen Blei-, Cadmium und Zinkmengen knapp oberhalb der Nachweisgrenze.

Die 10 mmolare EDTA-Behandlung führte zu einem auffallend anderen Auswaschungsverhalten als die übrigen Behandlungen. Zunächst kam es bei der November- im Vergleich zur Oktoberauswaschung zu einem Abfall des Wertes, der im Verlauf der weiteren Beobachtung z. T. dramatisch anstieg und bei Untersuchung der Januar- oder Februarauswaschung einen im Vergleich zu allen anderen Behandlungen sehr hohen Wert annahm (etwa 550 mg EDTA, 5 mg Cd, 6 mg Zn, 1,6 mg Pb) und noch nach Zugabe einer dem durchschnittlichen März-niederschlag entsprechenden Wassermenge größer als alle anderen Werte war. Die durch die simulierten Niederschläge verursachten maximalen monatlichen Auswaschungen nach 0,0 bis 5 mmolaren EDTA-Behandlungen erreichten Werte von etwa 230 mg EDTA, 3 mg Cadmium und 0,35 mg Blei. Die stärkste Zinkauswaschung wurde bei der mit 5 mmol EDTA/ kg Erdreich behandelten Bodensäule direkt zu Beginn erreicht (ca. 10 mg).

4.8.2 Gesamtauswaschung

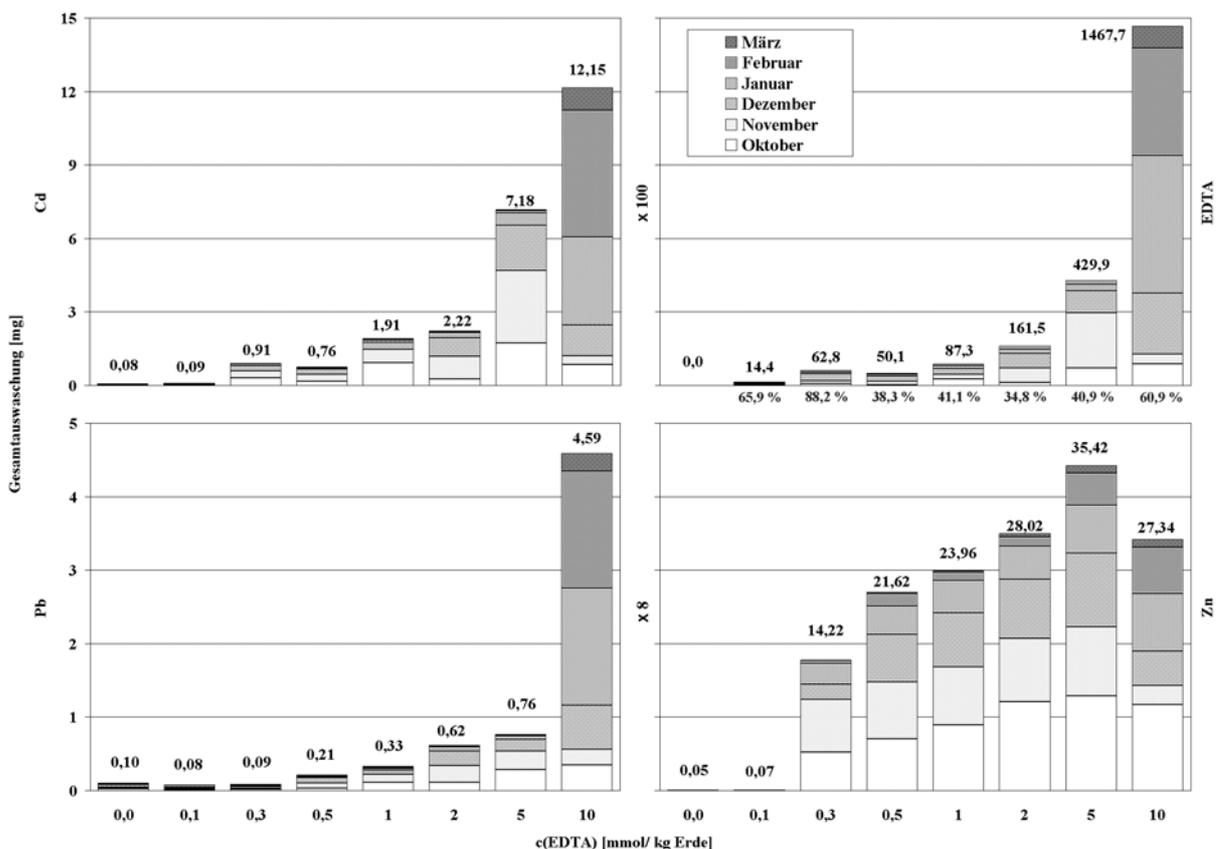


Abbildung 86: Über den Beobachtungszeitraum ausgewaschene Gesamtmengen von EDTA, Blei, Cadmium und Zink differenziert nach den monatlichen Anteilen. Die Zahlen beziehen sich auf die Gesamtauswaschung. Die Prozentangaben geben den relativ von der zugegebenen EDTA-Menge ausgewaschenen Anteil an.

Die **absolute Menge** der während des Beobachtungszeitraums aus dem Bodenprofil ausgewaschenen Ionen und die durch die simulierten Monatsniederschläge hierzu beigetragenen Anteile sind in Abbildung 86 dargestellt. Die nach 10 mmolärer EDTA-Applikation gemessene Blei-, Cadmium und EDTA-Gesamtauswaschung (4,59, 12,15 und 1467,7 mg) war deutlich größer als nach den übrigen Behandlungen, deren Gesamtauswaschung mit Abnahme der zugegebenen EDTA-Konzentration geringer wurde. Infolge der 0,3 mmolaren EDTA-Zugabe wurde fast 90 % der insgesamt zu Versuchsbeginn zugefügten EDTA-Menge ausgewaschen. Von der 0,1- und 10 mmolaren Chelatbehandlung wurden je knapp 2/3 der zugefügten EDTA-Menge ausgetragen, während von allen EDTA-Konzentrationen zwischen 0,5 und 5 mmolärer Konzentration etwa je 1/3 durch Auswaschung verloren ging. Die für Januar und Februar simulierten Niederschlagsmengen trugen am stärksten zur Gesamtauswaschung von Blei, Cadmium und EDTA bei. Die größte Gesamtzinkmenge wurde nach 5 mmolärer Chelatgabe ausgewaschen. Die Zinkauswaschung infolge der dem Oktoberniederschlag entsprechenden Wassermenge trug bei den vier höchsten EDTA-Konzentrationen am stärksten zur Gesamtauswaschung bei.

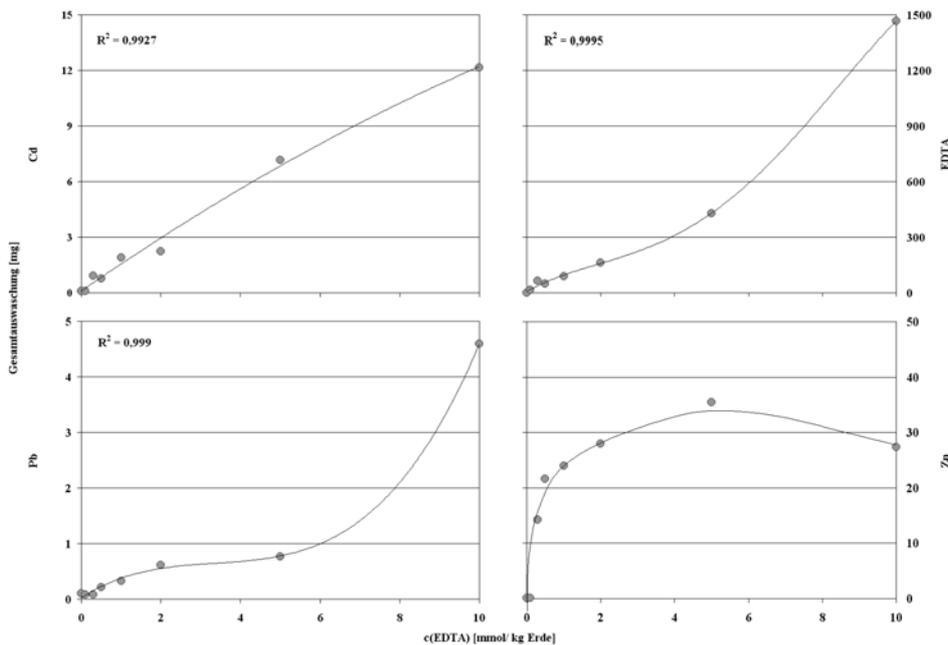


Abbildung 87: Zusammenhang der ausgewaschenen Gesamtmengen mit der zugegebenen EDTA-Menge. R^2 = Bestimmtheitsmaß.

Zwischen der verabreichten EDTA-Konzentration und der während des Beobachtungszeitraums aufgetretenen Gesamtauswaschung von Blei, Cadmium und EDTA bestanden verschiedene Zusammenhänge (Abbildung 87). Die Summen der ausgewaschenen EDTA-, Blei- und Cadmiummengen waren signifikant mit der verabreichten EDTA-

Konzentration und untereinander korreliert. Ein Zusammenhang der zugegebenen EDTA-Konzentration mit der insgesamt ausgewaschenen Zinkmenge des Bodenprofils konnte hingegen nicht festgestellt werden. Jedoch wurde eine Korrelation der Gesamtzinkauswaschung mit dem Volumen des zugegebenen Wassers festgestellt. Außerdem waren die monatlich ausgewaschenen Zink- und Cadmiummengen miteinander korreliert. Lediglich der Zusammenhang zwischen zugegebener EDTA-Konzentration und Cadmiumauswaschung hatte bei den untersuchten Konzentrationen annähernd lineare Eigenschaften. Der Zinkaustrag zeigte bei 5 mmolarer Behandlung ein Maximum. Oberhalb dieser Konzentration stieg die Auswaschung von EDTA leicht und die von Blei stark an.

4.8.3 Diskussion

Im Bereich der Versuchsfläche D (Abbildung 8) wurden PE-Rohre in den Boden getrieben, um möglichst ungestörte Profile der oberen 50 cm des Bodens zu erhalten. In diesen wurde dann im Labor die Auswaschung von Blei, Cadmium, Zink und EDTA nach Behandlung mit den in den Feldversuchen verwendeten EDTA-Konzentrationen zwischen 0,1 und 10 mmol EDTA/ kg Erde untersucht. In diesem Experiment sollte die im Anschluß an die Ernte eines chelatgestützten Phytoextraktionsverfahrens auftretende Bodensituation und die in den Folgemonaten stattfindenden ortsüblichen Niederschläge simuliert werden. So können mögliche ökotoxikologische Konsequenzen durch die in den Wintermonaten auftretenden Verlagerungs- und Elutionsvorgänge infolge von Rest-EDTA-Mengen, die von den Pflanzen nicht aufgenommen werden können, abgeschätzt werden. Es wurde eine Ernte im Oktober angenommen und als Ausgangssituation ein Niederschlag in doppelter Höhe des normalen langjährigen Oktobermittels angenommen, um sehr ungünstige Witterungsbedingungen in die Kalkulation einzubeziehen.

EDTA, Blei und Cadmium zeigten ein weitgehend paralleles Auswaschungsverhalten der korrespondierenden EDTA-Behandlungen. Das spricht dafür, daß Blei und Cadmium größtenteils als Chelat-Komplexe im Boden vorliegen. Die Auswaschung von Zink verlief hingegen vollkommen anders (Abbildung 85). Mit Ausnahme der 5 und 10 mmolaren EDTA-Behandlungen, die eine anfangs steigende Auswaschung zur Folge hatten, nahm die ausgetragene Zinkmenge monatlich ab und war im Gegensatz zu Blei, Cadmium und EDTA mit der zugegebenen Wassermenge signifikant korreliert. Somit kann angenommen werden, daß Zink unter den Versuchsbedingungen im Gegensatz zu Cadmium und Blei vorwiegend als Kation in der Bodenlösung auftritt und weniger stark zur Komplexbildung neigt. Der standörtlich Zinkaustrag wird also viel stärker vom Niederschlag abhängig sein, als der von EDTA, Blei und Cadmium. Obwohl Cadmium und Zink im Boden eine ähnliche Löslichkeit

zeigen und Cadmium beim aktuellen pH-Wert des untersuchten Bodens zwischen 6,3 und 6,6 mobiler einzuschätzen ist, als Zink (SCHACHTSCHABEL et al. 1998), unterlag die Auswaschung somit ganz anderen Kriterien. Es kann angenommen werden, daß die Bildung von Blei- und Cadmium-EDTA-Komplexen im Vergleich zu Zink im Substrat begünstigt ist.

Die monatliche Auswaschung von Blei, Cadmium, Zink und EDTA nach 0,1 mmolärer EDTA-Behandlung waren kaum nachweisbar. Die Gesamtauswaschung unterschied sich kaum von der Kontrolle. Vor allem diese Konzentration wird also nach der Ernte keinen bedeutenden Einfluß im Boden haben. Hingegen ist die bei der 0,3 mmolaren Behandlung ausgetragene EDTA-Gesamtmenge bereits fast 4 ½ mal so groß, die ausgewaschene Cadmiummenge sogar zehn mal und die Zinkmenge sogar 200 mal so groß wie infolge der 0,1 mmolaren EDTA-Behandlung (Abbildung 86). Somit kann die 0,3 mmolare EDTA-Konzentration bereits nicht mehr als unbedenklich eingeschätzt werden.

Die maximale Blei-, Cadmium- und EDTA-Auswaschung der mit 2- und 5 mmol EDTA/ kg Erde behandelten Bodensäulen zeigte infolge der simulierten November- und Dezemberriederschläge Maxima (Abbildung 85). Der Zenit der Blei-, Cadmium- und EDTA-Auswaschung nach 10 mmolärer Behandlung wurde hingegen erst im Januar und Februar erreicht. Die stärkste Zinkauswaschung nach 1- bis 10 mmolärer EDTA-Behandlung wurde direkt nach den Oktoberriederschlägen gemessen, welche auch am stärksten zur Zinkgesamtauswaschung beitrugen. Mobile Blei-, Cadmium- und EDTA-Mengen wären nach der 10 mmolaren EDTA-Gabe im Gegensatz zu allen anderen Behandlungen noch bis ins nächste Frühjahr hinein meßbar. Unterschiedliche große Mengen von Zink wären nach 0,5 bis 10 mmolärer EDTA-Applikation ebenfalls bis in den März hinein mobil.

Die Zusammenhänge von EDTA-Konzentration und ausgetragener Blei- und EDTA-Menge waren einander ähnlich (Abbildung 87). Beide zeigten einen nicht linearen Anstieg der Auswaschung, deren Steigung oberhalb von 5 mmol EDTA/ kg Erde im Falle von EDTA leicht und bzgl. Blei sehr viel stärker zunahm. Die Mobilität von Blei und EDTA oder auch von Blei-EDTA-Komplexen im untersuchten Substrat ist vermutlich bei 5 mmolärer Konzentration relativ zu denen von Cadmium und Zink insgesamt geringer. Es kann also angenommen werden, daß bei dieser Konzentration Zink und Cadmium stärker auf die Pflanzen wirken können, als Blei.

5 BEURTEILUNG DES PHYTOEXTRAKTIONSPOTENTIALS

5.1 ALLGEMEINE BEWERTUNG

Bisher fand die Reinigung schwermetallkontaminierter Böden vorwiegend durch teure und destruktive Ex-situ-Methoden statt. Das Ausschachten und Auffüllen oder ein Mischen mit unbelastetem Substrat verschieben das Problem jedoch nur an eine andere Stelle und die Summe der im Boden befindlichen Schwermetalle bleibt konstant (CHEN et al. 2000 a, HUANG & CUNNINGHAM 1996, KHAN et al. 2000). Die Zugabe von Phosphat oder Kalk führt zwar zu einer temporären Immobilisierung der Schwermetalle im Boden und zur Reduktion der Aufnahme durch Pflanzen, kann jedoch aufgrund ständiger dynamischer Prozesse der Stoffumsetzung in Böden eine dauerhafte Abnahme der Gefährdung durch die Schwermetallbelastung nicht leisten (ALDAG 1997, KHAN et al. 2000, SCHACHTSCHABEL et al. 1998). Spezielle thermische oder chemische Reinigungsverfahren sind zwar relativ effektiv, aber auch extrem aufwendig und vor allem mit Kosten, die 1000 \$ pro Tonne Erdreich übersteigen können, extrem teuer (CUNNINGHAM & OW 1996, WENZEL et al. 1999).

Somit stellt das gängige Repertoire der Dekontaminationsmethoden keinen besonders brauchbaren Ansatz für die Reinigung schwermetallbelasteter Böden zur Verfügung. Die chelatgestützte Phytoextraktion ist als kostengünstige pflanzliche In-situ-Alternative die einzige effektive, nicht destruktive Methode zur Dekontaminierung mittlerweile flächendeckend anthropogen schwermetallverschmutzten Landes (BLAYLOCK et al. 1997, BEGONIA et al. 2002, KHAN et al. 2000, MEAGHER 2000).

Neben einem Reinigungskonzept mit hyperakkumulierenden Pflanzen geringer Biomasseproduktion kommt auch der Einsatz nicht hyperakkumulierender Pflanzen mit einer großen Biomasseentwicklung in Frage (BAKER et al. 1991, BROWN 1995). Die Zugabe von Chelatoren kann hier die Mobilitätsproblematik der Schwermetalle wirksam überbrücken.

Die Ausbringung von Chelatoren in der Umwelt ist umstritten. EDTA zählt z.B. zu den anthropogenen Hauptverschmutzungen in Zentraleuropa. Große Mengen werden in der Industrie verbraucht. Seit den 50er Jahren wird EDTA im Großmaßstab zur Nährstoffmobilisierung in der Landwirtschaft eingesetzt (ATHALYE et al. 1995, VASSIL et al. 1998). Im Jahr 1992 wurden allein in Westeuropa 26000 t EDTA verbraucht. Weder eine akute Toxizität noch Langzeit- und Ökotoxizität sind bisher festgestellt worden (SILLANPÄÄ 1997). Die Probleme der EDTA-Ausbringung resultieren vielmehr aus seiner Fähigkeit stabile Komplexe mit Kationen zu bilden. Hierdurch kann es zu einer Mobilisierung

verschiedener Elemente aus Sedimenten in die Gewässer und infolgedessen zu einer Eutrophierung kommen (SILLANPÄÄ 1997). Jedoch wird die Gefährlichkeit von EDTA allgemein überschätzt. In allen Studien zu seiner Umweltbedenklichkeit wird meist außer Acht gelassen, daß eine Ausbringung in der Umwelt niemals in Reinstform erfolgt und als Bindungspartner außer toxischen Schwermetallen auch noch viele andere Kationen in Frage kommen und mobilisiert werden (SILLANPÄÄ 1997). Einige Autoren halten die Mineralisierung von EDTA durch biologische Abbauprozesse für ausgeschlossen (ALDER et al. 1990, SILLANPÄÄ 1997). Viele Studien beschreiben hingegen den Abbau des Moleküls durch Mikroorganismen (HONG et al. 1999, LAUFF et. al. 1990, PALUMBO et. al. 1994, SILLANPÄÄ 1996).

Bei 0,1 mmolarer EDTA-Behandlung war die Schwermetallaufnahme durch der Maispflanzen besonders effektiv während die Verlagerung von Blei, Cadmium und Zink im Bodenprofil sich kaum von der Kontrollbehandlung unterschied. Im Versuch zur Auswaschung aus dem Bodenprofil war bei Anwendung dieser Konzentration die ausgetragene Blei-, Cadmium-, Zink- und EDTA-Menge kaum meßbar. Die Behandlung mit 0,1 mmol EDTA/ kg Substrat dürfte daher bei einer hohen Effizienz des Schwermetallentzugs nicht als umweltgefährdend einzustufen sein.

BOLTON (1993) und TIEDJE (1977) stellten fest, daß EDTA unter aeroben Bedingungen innerhalb von 115 Tagen in Böden zu 15 % abgebaut wird. Dabei ist die Zersetzung im Unterboden genauso groß wie im Oberboden und im Winter stärker als im Sommer. Diese Befunde würden für die Anwendbarkeit der chelatgestützten Phytoremediation sprechen. Nach Ernte der Pflanzen wäre hier z.B. ein gründliches Umpflügen der Fläche denkbar, um die zum Abbau eventuellen Rest-EDTAs notwendigen aeroben Bedingungen auch im Unterboden zu fördern.

Die Freilandexperimente mit EDTA-behandelten Maispflanzen auf einem Boden mit extrem hoher Cadmiumbelastung, zeigen, daß die Art durch eine große Biomasseproduktion bei vergleichsweise niedrigen Schwermetallkonzentrationen der Cadmiumreinigungsleistung von Hyperakkumulatoren durchaus überlegen sind. Die Bleidekontamination war hingegen vergleichsweise gering und die EDTA-Behandlung für die Zinkreinigung nicht förderlich. Der Vorteil der Maispflanze für Remediationszwecke ist hier auch in der Durchwurzelungstiefe zu sehen, die die Reinigung eines größeren Teils des Bodenprofils ermöglicht als bei meist kleinwüchsigen Hyperakkumulatoren mit weniger tiefreichendem Wurzelwerk. Der Mais erfüllt die in diesem Zusammenhang von einigen Autoren genannten Bedingungen für eine Anwendung im Großmaßstab. Die Pflanze entwickelt eine große oberirdisch erntbare Biomasse von mindestens 20 t je Hektar und ist als Kulturpflanze für agrikulturelle

Maßnahmen empfänglich (BEGONIA et al. 2002, BLAYLOCK et al. 1997, HUANG et al. 1997).

Eine weitere wichtige Voraussetzung für die Anwendbarkeit von Phytoextraktionsmaßnahmen ist eine wiederholt mögliche Aussaat und Ernte, die zweimal je Saison angestrebt werden sollte (BLAYLOCK et al. 1997, BRENNAN & SHELLEY 1999). Für die Ertragsbildung eines Standorts ist neben einer genügenden Wasser- und CO₂-Versorgung und ausreichendem Lichtgenuß vor allem eine optimale Nährstoffversorgung bedeutsam. Die Klärschlammdüngung, die als Ursache der Belastung der meisten Flächen vor allem in unseren Breiten zu nennen ist, führt zu einer Anreicherung von Nährstoffen im Boden (MENGEL 1991). Neben einer Erhöhung potentiell verfügbaren Stickstoffs, kommt es vor allen Dingen zu einer guten Kalium- und Phosphatverfügbarkeit. Die Düngung mit Stickstoff, Phosphor und Kalium führt bei Mais in Monokultur zu einer Ertragssteigerung auf das 2 ½-fache ungedüngter Pflanzen (MENGEL 1991). Dementsprechend sind die Ausgangsbedingungen für Phytoextraktionsverfahren mit Maispflanzen auf solchen durch Klärschlamm belasteten Flächen als gut zu bewerten. Chelatoren führen zu einer Mobilisierung verschiedenster Ionen im Boden. Die Zugabe von Chelatoren hat außer ihrer schwermetallmobilisierenden Wirkung somit auch zusätzlich eine Funktion als Düngemaßnahme. Es spricht daher nichts dagegen, daß ein Wachstum der Maispflanzen auch bei zwei Ernten je Vegetationsperiode und in mehreren aufeinanderfolgenden Jahren möglich ist. Da der Mais verglichen mit anderen Kulturpflanzen einen mittelmäßigen Stickstoff- und Kalium-, aber einen höheren Phosphorentzug aus dem Boden zeigt (MENGEL 1991), wird bei langjährigen Maßnahmen aber eine Phosphatdüngung notwendig sein.

Wichtig für die Anwendbarkeit von Phytoextraktionsansätzen ist auch die additive Wirkung des Schwermetallentzugs. In den Freilandexperimenten stellte sich heraus, daß der Cadmium- und Zinkentzug der Kontrollpflanzen im Jahr 2000 bei höheren Konzentrationen der beiden Schwermetalle im Boden größer war, als 1999. Der Bleientzug der Kontrollpflanzen war entsprechend der höheren Bodenkonzentration im Jahr 1999 größer als auf der im Jahr 2000 untersuchten Fläche. Die Schwermetallaufnahme ist also außer von der Biomasseproduktion grundsätzlich von der Bodenkonzentration abhängig (SINGH et al. 1997) und hat somit eine standortbezogene Basiskomponente. Die durch die Chelatbehandlung mobilisierte Kationenmenge ist jedoch von der Stoffmenge, also von der Summe der zugefügten EDTA-Moleküle abhängig, welche stöchiometrisch im Verhältnis 1 : 1 mit den Kationen reagieren (SILLANPÄÄ 1997). HORNBURG & BRÜMMER (1993) stellten fest, daß die Gesamtcadmium- und die EDTA-lösliche Menge in einem Boden einen Korrelationskoeffizienten von 0,98 aufwiesen. Die komplexierte Kationenmenge wird also

z.B. in cadmiumbelasteten Böden zu einem sehr großen Teil von der im Boden befindlichen Gesamtmenge abhängen. Solange der Schwermetallvorrat des Bodens noch nicht erschöpft ist, wird dementsprechend bei mehrmaliger EDTA-Behandlung immer wieder eine etwa gleich große Schwermetallmenge durch EDTA mobilisiert werden können.

BRENNAN & SHELLEY (1999) stellten fest, daß die Summe der von Maispflanzen aufgenommenen Ionen im Wesentlichen nach dem 75. Tag nicht mehr ansteigt. Die ohne EDTA erreichbare Schwermetallaufnahme ist also nach diesem Zeitraum weitgehend beendet. Zwischen Anfang Mai und Ende Oktober (184 Tage) dürfte daher eine zweimalige Aussaat und Ernte möglich sein.

Die Entfernung der pflanzenverfügbaren Schwermetallmenge ist keine befriedigende Lösung zur Dekontamination schwermetallbelasteter Böden. Selbst, wenn durch die Wahl geeigneter Chelatkonzentrationen nur die pflanzenverfügbare Schwermetallmenge mobilisiert und durch Pflanzen entzogen würde, müßten Maßnahmen zur dauerhaften Immobilisierung der Restmenge, wie z.B. Kalk- oder Phosphatzugabe, getroffen werden. Da die chemischen und physikalischen Verhältnisse in Böden dynamischen Prozessen unterliegen (SCHACHTSCHABEL et al. 1998), kann es nach der Zugabe von Kalk z.B. nach einiger Zeit wieder zu einer Senkung des pH-Wertes und dadurch zu einer erneuten Mobilisierung von Schwermetallen kommen. Für Blei- und Cadmium kann die Gesamtmenge als gute Vorratsgröße betrachtet werden und wird daher im Laufe der Zeit quantitativ mobilisiert werden (HORNBURG & BRÜMMER 1993). Daher kommt nur die Entfernung der Gesamtschwermetallmenge als wirkliche Lösung in Frage.

Zur Abschätzung des Zeit- und Kostenrahmens der Phytoextraktion von Cadmium durch EDTA-behandelten Mais soll nachfolgend auf der Grundlage der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse eine Kalkulation mit den bereits bekannten Eigenschaften dieser Methode durchgeführt werden. Es wurde folgende Bedingungen angenommen:

- (1) Der Ackerboden hat einer Lagerungsdichte von $1,3 \text{ g/ cm}^3$
- (2) Die Cadmiumbelastung reicht bis in eine Tiefe von 50 cm
- (3) Die Cadmiumkonzentration nimmt von oben nach unten gleichmäßig ab
- (4) Der Cadmiumgesamtgehalt im Oberboden liegt im Bereich häufig auftretender Belastungen zwischen 5 und 25 ppm
- (5) Die Biomasseproduktion der Maispflanzen entspricht bei evtl. Düngemaßnahmen mindestens $4,7 \text{ kg/ m}^2$ (= Freilandexperiment im Jahr 2000)

- (6) Die Basisaufnahme der Pflanzen vor der EDTA-Behandlung ist von der Substratkonzentration abhängig (Abbildung 88)
- (7) Die Cadmiumaufnahme (Basis und EDTA-induziert) wurde auf die geringere Biomasse nach 90 Tage Standzeit bezogen
- (8) Die Behandlung wird mit 0,1 mmol EDTA/ kg Erde durchgeführt (1 Behandlung = 650 kg/ m² × 0,1 mmol EDTA/ kg = 65 mmol EDTA/ m² = 19 g EDTA/ m²)
- (9) Es finden zwei Ernten der Sprosse und Wurzeln jährlich statt
- (10) Das Reinigungsziel ist der Vorsorgewert von 1 ppm Cd im Oberboden (= 381 mg Restbelastung/ m²)
- (11) Der EDTA-Preis je kg beträgt 18,40 €, MW = 292,25 g/ mol

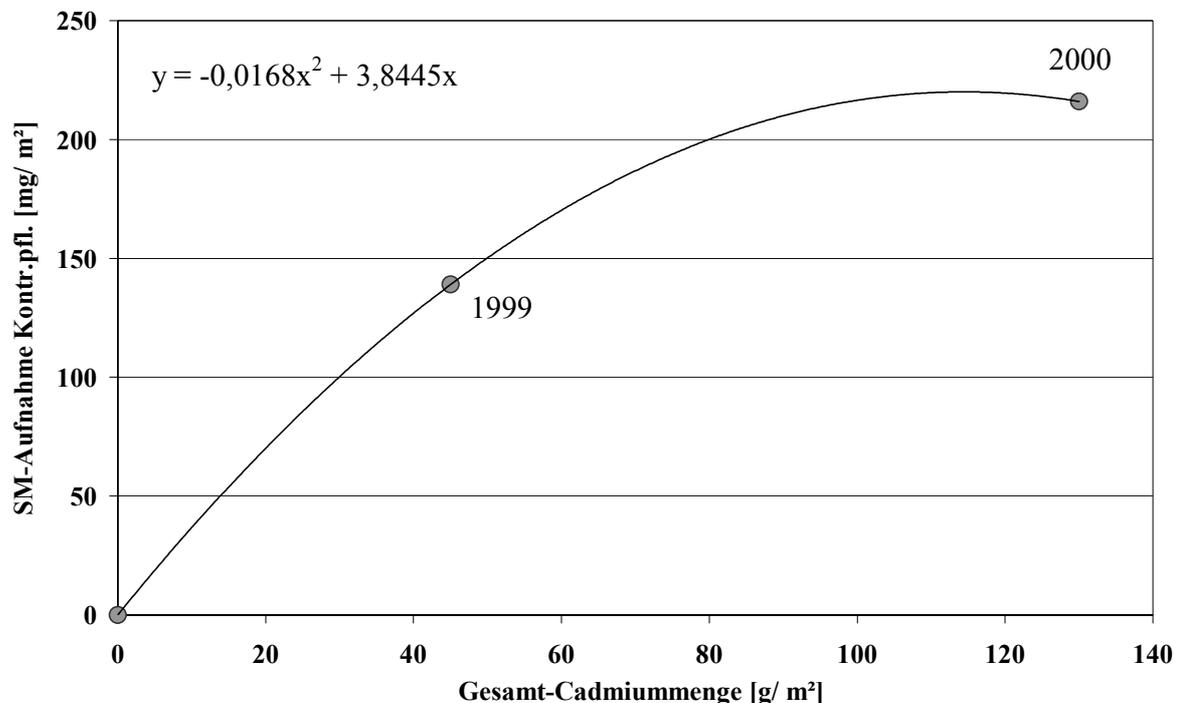


Abbildung 88: Zusammenhang der Cadmiumaufnahme (Mittelwert) der Kontrollpflanzen mit der Gesamtcadmiummenge pro m² bis in 50 cm Tiefe. Die Cadmiumaufnahme vor EDTA-Behandlung für die Kalkulation wurde nach der o.g. Gleichung berechnet. SM = Schwermetall.

Bei ständig abnehmenden Cadmiumkonzentrationen im Boden wurde die resultierende Basisaufnahme für jede Ernte berechnet. Die benötigte Reinigungszeit und der Materialpreis für die verwendete EDTA-Menge wurde bei verschiedenen Ausgangsbelastungen des Oberbodens ermittelt. Ein Berechnungsbeispiel für einen Gesamtcadmiumgehalt von 10 ppm ist in Tabelle 44 zusammengefaßt. Bei einer achtjährigen Reinigungszeit würden die Materialkosten für die EDTA-Behandlung 8,62 € pro t Substrat betragen.

10 ppm	Anfangs-Konzentration [mg/m ²]	Ernte	Basis-Aufnahme [mg/ m ²]	EDTA-Aufnahme [mg/ m ²]	Gesamt-Aufnahme [mg/ m ²]	Kosten (EDTA/ m ²) [€]
1. Jahr	3814	1.	10,4	233	243	0,35
	3571	2.	9,7	233	243	0,35
2. Jahr	3328	1.	9,1	233	242	0,35
	3086	2.	8,4	233	241	0,35
3. Jahr	2844	1.	7,8	233	241	0,35
	2604	2.	7,1	233	240	0,35
4. Jahr	2363	1.	6,5	233	239	0,35
	2124	2.	5,8	233	239	0,35
5. Jahr	1885	1.	5,2	233	238	0,35
	1647	2.	4,5	233	238	0,35
6. Jahr	1409	1.	3,9	233	237	0,35
	1173	2.	3,2	233	236	0,35
7. Jahr	936	1.	2,6	233	236	0,35
	701	2.	1,9	233	235	0,35
8. Jahr	466	1.	1,3	233	234	0,35
	232	2.	0,6	233	234	0,35
Summe €/ m² (= 650 kg)						5,60
€/ t						8,62

Tabelle 44: Gesamtcadmiumkonzentration/ m², standortbezogene Basisaufnahme und EDTA-induzierte Additivaufnahme bei einem Cadmiumgesamtgehalt von 10 ppm im Oberboden. Das Reinigungsziel ist der Vorsorgewert von 1 ppm Cd im Oberboden.

Cd-Konzentration [ppm]	Zeit [a]	Kosten (EDTA)/ t [€]
5	4,0	4,31
10	8,0	8,62
15	11,5	12,38
20	15,5	16,69
25	18,5	19,92
30	22,0	23,69
50	34,0	36,62
100	58,5	63,00
340	137,5	148,08

Tabelle 45: Reinigungszeit und EDTA-Materialkosten bei verschiedenen Cadmiumgesamtgehalten im Oberboden. Das Reinigungsziel ist der Vorsorgewert von 1 ppm Cd im Oberboden.

Der von HUANG et al. (1997) für eine Reinigung postulierte Zeitraum von drei bis 20 Jahren kann also nur bis zu einer bestimmten Oberbodenkonzentration bzw. im Boden befindlichen Gesamtmenge geleistet werden (Tabelle 45). Im vorliegenden Berechnungsbeispiel, welches

von realistischen Rahmenbedingungen ausgeht, wäre eine Reinigung bis zu einer Cadmiumkonzentration von etwa 25 ppm im angestrebten Zeitraum möglich. Der Materialpreis von knapp 20 € pro Tonne Erdreich ist im Vergleich mit gängigen chemischen und thermischen Reinigungsverfahren, die für die Reinigung der gleichen Substratmenge bis zu 1000 \$ kosten können (CUNNINGHAM & OW 1996) sehr gering. Besonders gut würde sich die Methode bei Cadmiumgesamtgehalten bis zu 10 ppm im Oberboden eignen, da hier ein sehr überschaubarer Reinigungszeitraum von höchstens acht Jahren anfällt.

Der untersuchte chelatgestützte Phytoextraktionsansatz bietet also eine ökologisch verträgliche Methode an, um cadmiumbelastete Standorte mit einer Oberbodenkonzentration bis zu 25 ppm innerhalb eines Zeitraums von bis zu 20 Jahren bei geringen Materialkosten zu reinigen.

5.1.1 Anwendungsempfehlung

Vor Beginn einer Phytoextraktionsmaßnahme muß eine genaue Feststellung der gesamten Belastungssituation erfolgen. Die Anwendung EDTA-behandelter Maispflanzen zur Reinigung von durch Klärschlamm belasteten Ackerböden ist sinnvoll wenn der Oberbodengesamtgehalt 15 ppm Cadmium nicht übersteigt. Es sollte eine Aussaat im April und Juli stattfinden. Nach etwa drei Monaten soll eine Behandlung mit 0,1 mmol EDTA/ kg Substrat erfolgen und die Ernte der Pflanzen jeweils wenige Tage nach der Behandlung erfolgen (ROBINSON et al. 2000). Für die EDTA-Applikation sollen Regentage vermieden werden, um eine unnötige Auswaschung von Chelatkomplexen zu vermeiden (HUANG et al. 1997). Biomasseproduktion und pflanzenverfügbarer Nährstoffgehalt müssen kritisch überwacht werden, um eventuell Düngemaßnahmen einzuleiten. Die Cadmiumkonzentrationen müssen ebenso in regelmäßigen Abständen geprüft werden. Nach der zweiten jährlichen Ernte ist ein gründliches Umpflügen anzuraten, um den aeroben Abbau von EDTA in den Wintermonaten zu unterstützen. Nach dem Schnitt der oberirdischen Biomasse sollen auch die Wurzeln mit geeigneten Erntemaschinen aus dem Erdreich entfernt werden. Die gesamte Biomasse kann zunächst verbrannt werden, wobei die hierbei gewonnen Energie zur Kostensenkung der Maßnahme beitragen kann. Die Asche kann aufgrund ihres Schwermetallgehaltes beim Betrieb von Schmelzöfen gebraucht werden (BAKER et al. 1991). Außerdem bietet sich das Recycling der Schwermetalle aufgrund ihres hohen Materialwertes an (SALT et al. 1998) und könnte so ebenfalls einen Teil der Kosten der Sanierungsmaßnahme decken.

5.2 STANDORTBEZOGENE BEWERTUNG

Eine grundlegende Reinigung der untersuchten Ackerfläche ist mit dem diskutierten Phytoextraktionsverfahren nicht möglich. Die Blei- und Zinkdekontamination würde bei optimaler EDTA-Konzentration auf den untersuchten Teilflächen über 100 bzw. knapp 300 Jahre dauern. Die Entfernung der extrem hohen Gesamtcadmiumbelastung würde trotz der großen Leistungsfähigkeit der Maispflanzen auf den beprobten Teilarealen zwischen knapp 60 und 140 Jahren dauern. SCHRAMMECK & VIERECK (1997) ermittelten in den Oberböden der Teilflächen „F1“ bis „F4“ (Abbildung 8) Gesamtcadmiumgehalte zwischen 58 und 276 ppm im Oberboden. Auch diese würden Reinigungszeiträume zwischen knapp 40 und 100 Jahren beanspruchen. Lediglich für die Teilfläche „F5“ (Abbildung 8), welche nur eine Belastung von 5 ppm Cadmium im Oberboden aufwies, kann eine chelatgestützte Reinigung mit Maispflanzen empfohlen werden, da sie in einem überschaubaren Zeitraum von etwa vier Jahren möglich wäre.

Über die schwermetallbelastete Untersuchungsfläche in Hagen-Vorhalle wurden zwei Gutachten mit widersprüchlichen Befunden und Sanierungsempfehlungen angefertigt. 1995 wurde für die gesamte Fläche ein starker Cadmiumaustrag festgestellt (EZN GmbH). Als Sicherungsmaßnahme zum Ausschluß einer Gefährdung von Mensch und Umwelt wurde eine Abtragung des gesamten belasteten Erdreichs mit nachfolgender Aufhaldung und Einkapselung über dem Grundwasserspiegel empfohlen. Eine weitere Begutachtung kam zwei Jahre später zu einem völlig anderen Ergebnis (SCHRAMMECK & VIERECK 1997). Es wurden zwar sehr hohe Cadmiumgehalte auf der gesamten Ackerfläche gemessen, diese aber aufgrund einer sehr geringen Mobilität und Löslichkeit als ungefährlich eingestuft und ein Austrag ins Grundwasser ausgeschlossen. SCHRAMMECK & VIERECK (1997) empfahlen daher die Aufforstung als nicht öffentlich zugängliche Waldersatzfläche. Diese Maßnahme wurde im Jahr 2000 durchgeführt. Nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit muß aufgrund noch höherer als der bereits 1997 festgestellten Cadmiumgehalte, und vor allem aufgrund der starken Verlagerungstendenz und großen Verfügbarkeit des Schwermetalls eine Gefährdung zumindest für die Teilfläche „F2“ zwingend angenommen werden. Waldböden haben aufgrund der stark sauren Humusauflage eine größere Schwermetallverfügbarkeit als landwirtschaftlich genutzte Böden (KAHLE & BRECKLE 1985). Besonders Cadmium und Zink sind sehr stark verfügbar (SAAN & WERNER 1996). Daher ist eine Aufforstung als langfristig geeignete Sanierungsmaßnahme fraglich. Die zunächst empfohlene Sanierungsmaßnahme (EZN GmbH 1995) ist trotz viel höherer Kosten zum Schutz der Umwelt anzuraten.

6 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden *Antirrhinum majus* (Großes Löwenmaul), *Centaurea cyanus* (Kornblume), *Chenopodium album* (Weißer Gänsefuß), *Papaver rhoeas* (Klatsch-Mohn), *Thlaspi arvense* (Acker-Hellerkraut), *Viola arvensis* (Acker-Stiefmütterchen) und *Zea mays* (Mais) auf ihr Phytoremediationspotential für blei-, cadmium- und zinkbelastete Böden untersucht. Des weiteren lieferten die Untersuchungen des Mineralstoffhaushalts ein vielschichtiges Bild der entsprechenden pflanzlichen Umsätze unter Schwermetalleinfluß. In allen Experimenten wurde eine durch die Schwermetalle behinderte Aufnahme und Weiterleitung von Kalium, Calcium, Magnesium und Phosphat gemessen.

Z. mays und *C. cyanus* zeigten bei Konzentrationen zwischen 0 und 1800 ppm Blei sowie 0 bis 54 ppm Cadmium keine der Konzentration entsprechend reduzierte **Keimungsrate**. Bei *A. majus* war diese ab 600 ppm Pb und 18 ppm Cd deutlich vermindert. Die Längen von **Keimwurzel und Keimblatt** erwiesen sich bei den Keimlingen von *Z. mays* und *C. cyanus* stärker blei- als cadmiumsensitiv. Die Elongation der Keimblätter war weniger empfindlicher als die der Keimwurzeln, welche bei beiden Arten ab 900 ppm Pb und ab 18 ppm Cd mit deutlichen Längenreduktionen reagierten.

Die Konzentrationen, bei denen die Keimwurzellänge noch der der Hälfte der Kontrollpflanzen entsprach, wurden als mittlerer Belastungsbereich für anschließende **Kulturversuche** herangezogen. Das Kultursubstrat bestand aus Quarzsand und einem als Dünger fungierenden Ionenaustauscher. Neben einem schwermetallfreien Kontrollansatz wurden 500 und 1000 ppm Blei oder 20 und 40 ppm Cadmium einzeln und kombiniert an diesen Ionenaustauscher gebunden zugegeben. Das Substratgemisch erwies sich im Bezug auf die definierte Höhe der Schwermetallbelastung und die Nährstoffversorgung nicht als optimal. Parallel wurden die sieben Versuchspflanzen in Mono- und Mischkultur auf natürlichem Boden-Substrat von einer schwermetallbelasteten Ackerfläche ausgesät (pflanzenverfügbar 106 bis 675 ppm Pb, 9,7 bis 33,2 ppm Cd, 40,6 bis 52,9 ppm Zn).

Die Samen von *V. arvensis* und *T. arvense* liefen nicht auf oder erreichten eine sehr geringe Biomasse und waren nicht konkurrenzkräftig. Beide Pflanzen scheiden somit für Phytoextraktionsvorhaben aus. *P. rhoeas* starb in Sandkultur nach wenigen Tagen ab, erwies sich jedoch in Erdkultur als sehr konkurrenzstark und erreichte die höchsten Schwermetallkonzentrationen. *A. majus* hatte eine geringe Biomasseproduktion, war relativ schwermetallsensitiv, zeigte aber wie *C. album* ähnliche Schwermetallkonzentrationen wie andere Pflanzen schwermetallreicher Standorte. Beide waren jedoch in Erdkultur nicht konkurrenzstark und hatten eine geringe Biomasse. *C. album* war im Vergleich mit den

anderen drei Pflanzen als einzige in Sandkultur frei von Schadsymptomen, zeigte eine enorme Strebtoleranz und eine hohe Überlebensrate. *C. cyanus* konnte in beiden Kulturexperimenten mit Sproßkonzentrationen nahe 1000 ppm Pb als schwacher Hyperakkumulator identifiziert werden und war konkurrenzstark. *Z. mays* hatte eine vergleichsweise große Biomasseproduktion und zeigte bei weniger hohen Schwermetallgehalten eine gute Translokation in den Sproß. Bei allen vier Pflanzen konnte in der Sandkultur eine Ionenkonkurrenz von Blei und Cadmium vermutet werden.

Bezogen auf die anfänglichen pflanzenverfügbaren Blei- und Cadmiummengen nahmen alle Pflanzen aus den Sandkulturen deutlich weniger als 1 % pro Kulturgefäß auf. Die *C. cyanus*- und *P. rhoeas*-Monokulturen konnten hingegen aus dem natürlichen Substrat durchschnittlich 5,3 % und 3,3 % Zink und die *C. cyanus*-Monokultur knapp 1% der pflanzenverfügbaren Blei- und Cadmiummenge aufnehmen. Da die potentiell möglichen Biomassen deutlich größer wären, kann unter Freilandbedingungen eine größere Schwermetallaufnahme erwartet werden. Eine Aussaat in Mischkultur im Freiland schien sinnvoll, um die verschiedenen schwermetallentziehenden Eigenschaften der Pflanzen zu kombinieren.

Das Problem der geringen biologischen Verfügbarkeit von Schwermetallen in Böden kann durch **synthetische Chelatoren** überwunden werden. Diese erhöhen die Konzentration der mobilen Element-Fraktion in der Bodenlösung drastisch und erleichtern die Aufnahme in die Wurzel. *A. majus*, *C. cyanus*, *C. album*, *P. rhoeas* und *Z. mays* wurden daher in Mischkultur ausgesät und drei Wochen vor der Ernte mit den Chelatoren Citrat, CDTA, DTPA, EDTA und EGTA behandelt. Alle Pflanzen erreichten, übereinstimmend mit den Vorjahresergebnissen, sehr geringe Phosphatgehalte. Die Schwermetallgehalte konnten durch die Chelatbehandlungen art- und behandlungsspezifisch gesteigert werden. Die Pflanzen zeigten eine Präferenz für die Aufnahme bestimmter Chelatkomplexe. Besonders empfänglich für eine Behandlung waren *A. majus*, *C. album* und *Z. mays*. Die Aufnahme und Weiterleitung von Citrat- und EGTA-Chelaten war hingegen unwahrscheinlich. Die Schwermetallgehalte erreichten zwar bis zu 70 % der in anderen Studien ermittelten Werte, jedoch ergaben sich Widersprüche zu den Ergebnissen anderer Untersuchungen. Das spricht dafür, daß das Phytoextraktionspotential einer Pflanze/ Chelat-Kombination auch abhängig vom Bodentyp ist. *Z. mays* nahm infolge der großen Biomasse die größten Cadmium- und Zinkmengen auf. Durch die Chelatoren wurden mehr Schwermetalle mobilisiert, als die Pflanzen aufnehmen konnten. Die pflanzenverfügbaren Schwermetallkonzentrationen, besonders von Zink und infolge der DTPA-, EDTA- und EGTA-Behandlung, waren nach Ernte deutlich höher als vor Aussaat der Pflanzen. Aufgrund der zu hoch konzentrierten Chelatbehandlungen konnte unter Einbeziehung der mobilisierten und der durch die Pflanzen aufgenommenen

Schwermetallmenge jedoch eine Formel zur Abschätzung einer sinnvollen Chelatkonzentration erstellt werden. Da CDTA, DTPA und EGTA um ein Vielfaches teurer sind als EDTA und Citrat, die Effizienz der durch sie erreichten Bodenreinigung aber nicht signifikant größer ist, kommen sie für die chelatgestützte Phytoremediation des Versuchssubstrats nicht in Frage. EDTA ist bei gleichem Materialpreis der Vorzug gegenüber Citrat zu geben, da es als einziger Chelatbildner die oberirdische Biomasse der Mischkultur signifikant über den Wert der Kontrolle hob.

Für Freilandexperimente stand eine stark cadmiumbelastete Ackerfläche in Hagen (NRW) zur Verfügung. Auf dem stärker kontaminierten Teil dominierte während einer Ackerbrache im Jahr 1999 *Symphytum officinale*. Eine Untersuchung der Schwermetallaufnahme und des übrigen Ionenhaushalts dieser Pflanze war daher interessant. Sie nahm bei hohen Außenkonzentrationen nur wenig Cadmium in den Sproß auf und kann zu den Schwermetallexcludern gezählt werden. Die starke Konkurrenzkraft von *S. officinale* ist das Resultat einer kompartimentierenden Resistenzstrategie auf Organebene, welche durch die Kontrollfunktion der Endodermis vermittelt wird. Eine Behandlung mit EDTA war für die Schwermetallaufnahme nicht vorteilhaft und ein akzeptabler Reinigungszeitraum bei einem Phytoextraktionsansatz mit *S. officinale* nicht möglich. Eine Wiederbegrünung schwermetallbelasteter Flächen mit *S. officinale* wäre jedoch denkbar.

In einem **Freilandexperiment zur chelatgestützten Phytoremediation** wurde sodann auf der Ackerfläche eine Mischkultur aus *A. majus*, *C. album*, *C. cyanus*, *P. rhoeas* und *Z. mays* ausgesät. Die Anwendung von EDTA überlebte nur *Z. mays* in allen verabreichten Konzentrationen (1 bis 10 mmol/ kg Substrat). Da bereits die niedrigste verwendete Chelatkonzentration zu einer starken vertikalen Verlagerung der Schwermetallbelastung führte und die Pflanzen nur einen Teil der mobilisierten Schwermetalle aufnahmen, wurde im Folgejahr eine Mais-Monokultur mit geringeren EDTA-Konzentrationen (0,1 bis 0,5 mmol/ kg Erde) behandelt. Aufgrund einer Sanierungsmaßnahme auf dem Gelände mußte dabei im Jahr 2000 ein anderes Flächenstück untersucht werden. Auf beiden Arealen war die Cadmiumbelastung extrem hoch (bis 120 und bis 360 ppm im Oberboden), die Blei- und Zinkbelastung moderat. Die mit 1- (1999) und die 0,1 mmol EDTA/ kg Substrat (2000) behandelten Maispflanzen entwickelten die größte Biomasse (5,2 und 4,7 kg TG/ m²). Da die Schwermetallkonzentrationen der Wurzeln mehr als ein Maximum aufwiesen, kommen für die Aufnahme von Schwermetall-Chelatkomplexen mindestens zwei Mechanismen in Frage. Die in beiden Jahren gemessenen Blei- und Cadmiumkonzentrationen der Maispflanzen waren im Vergleich mit den in anderen Untersuchungen erzielten Werten gering. Aufgrund der großen Biomasse von Mais wurde jedoch bei den mit 0,1 mmol EDTA/ kg Erde

behandelten Maispflanzen mit 3,6 kg (Sprosse) bzw. 5,3 kg Cd (Gesamtpflanze) je Hektar und Vegetationsperiode eine mit Hyperakkumulatoren vergleichbare Cadmiumaufnahme gemessen. Die EDTA-Behandlung erhöhte jedoch lediglich die Schwermetallkonzentrationen, Sproßtranslokation und Xylemmobilität wurde im Gegensatz zu anderen Studien nicht gesteigert. Die Maispflanzen hatten unabhängig von der Chelatbehandlung einen stark defizitären Mineralstoffhaushalt, welcher als Resultat einer durch Cadmium behinderten Aufnahme und Weiterleitung von Nähr-Elementen betrachtet werden kann.

Die Schwermetallaufnahme zeigte eine standortbezogene Basiskomponente, welche von der Schwermetallkonzentration des Bodens abhängt. Die infolge der Chelatapplikation zusätzlich aufgenommene Menge ist hauptsächlich von der zugefügten Chelatmenge abhängig. Für gängige Schwermetallbelastungen des Oberbodens wurde die notwendige Reinigungszeit kalkuliert. Bei gängigen Oberbodenkonzentrationen bis zu 25 ppm Cd-Gesamtgehalt wäre eine Reinigung in einem überschaubaren Zeitraum von knapp 20 Jahren bei einem geringen Materialpreis von knapp 20 €/ t möglich. Eine zweimal jährlich stattfindende Aussaat und Ernte müßte aufgrund der speziellen Nährstoffanreicherung in klärschlammgedüngten Ackerböden, die als bevorzugte Objekte dieser Reinigungsmethode in Frage kämen, bei eventuellen Phosphat-Düngemaßnahmen möglich sein. Die häufig diskutierte ökologische Bedenklichkeit von EDTA wird dabei allgemein überschätzt und steht der Methode nicht im Wege. Die im Experiment zur Auswaschung aus dem Bodenprofil gemessenen EDTA- und Schwermetallmengen waren bei der anzustrebenden 0,1 mmolaren EDTA-Behandlung kaum meßbar und können als unbedenklich bewertet werden.

Eine Entfernung der Cadmiumbelastung des untersuchten Ackers durch die chelatgestützte Phytoextraktion wäre nur auf einem gering belasteten Teilareal möglich. Der größte Teil der Fläche ist so stark belastet, daß eine Reinigung mit der hier diskutierten Methode über 100 Jahre dauern würde. Als Sanierungsmaßnahme ist aufgrund der problematisch hohen Cadmiumkonzentration und vor allem aufgrund der starken Mobilität und Verlagerungstendenz der Schwermetalle zum Ausschluß einer Umweltgefährdung eine bereits früher empfohlene Entfernung und Sicherung des Erdreichs über dem Grundwasserspiegel zu empfehlen.

Die hier diskutierte Methode der chelatgestützten Phytoextraktion mit Maispflanzen stellt im Vergleich mit gängigen thermischen und chemischen Methoden zur Schwermetalldekontamination eine ökologisch sinnvolle, kostengünstige Alternative dar, die für die Reinigung cadmiumbelasteter Böden bis 25 ppm Gesamtgehalt im Oberboden während eines überschaubaren Zeitrahmens von bis zu 20 Jahren bei geringen Materialkosten von 20 € je Tonne Erdreich realisierbar ist.

7 ANHANG

7.1 ABKÜRZUNGEN

AAS	Atom-Absorptions-Spektrometer
A. bidest.	Aqua bidest.
A. demin.	Aqua demin.
CDTA	Trans-1,2-Diaminocyclohexan-N,N,N',N'-tetraessigsäure
DTPA	Diethylentriaminpentaessigsäure
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EGTA	Ethylenbis(oxyethylenitrilo)tetraessigsäure
Fam.	Familie
HHU	Heinrich-Heine-Universität
Max.	Maximalgewicht
MW	Mittelwert
n	Stichprobenumfang
Nr.	Nummer
PE	Polyethylen
SD	Standardabweichung
TG	Trockengewicht

7.2 NÄHRSTOFFIONEN IN DEN KULTURMEDIEN

Untersuchung	<i>A. majus, C. cyanus, P. rhoeas, T. arvense, Z. mays</i> (4.2)		<i>C. album</i> (4.2)		Sand (4.2)	
	MW	SD	MW	SD	MW	SD
pH(H ₂ O)	7,2	0,0	6,6	0,5	4,6	0,1
Dichte [g/ ml]	1,2	0,0	1,2	0,2	1,8	0,2
Feinerde-Anteil [%]	58,5	1,9	55,3	6,8	-	-
NH ⁴⁺ [ppm]	0,11	0,15	0,35	0,15	0,00	0,10
NO ³⁻ [ppm]	498	106	250	66	0	0
P ₂ O ₅ [ppm]	263	21	331	48	0	0
K [ppm]	668	500	482	211	4	0
Ca [ppm]	183	48	256	11	11	3
Mg [ppm]	340	24	385	215	3	1
Pb [ppm]	4,2	4,1	0,8	0,5	0,4	1,1
Cd [ppm]	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabelle 46: Anzuchtsubstrate der Pflanzen im Sand-Lewatit-Versuch. Es sind Mittelwert und Standardabweichung von zehn Einzelproben dargestellt. *C. album* wurde auf einer Ackerbrache in Zons gesammelt. Die Konzentrationen im Kultursand wurden vor dem Vermischen mit Lewatit gemessen.

Untersuchung	Erdkultur 1998 (4.3)		Erdkultur/ Chelatversuch 1999 (4.4)	
	MW	SD	MW	SD
pH(H ₂ O)	6,5	0,5	6,8	0,7
Dichte [g/ ml]	1,4	0,3	1,4	0,3
Feinerde-Anteil [%]	69,5	8,9	69,5	8,9
NH ⁴⁺ [ppm]	0,55	0,12	0,62	0,27
NO ³⁻ [ppm]	326	86	411	115
P ₂ O ₅ [ppm]	279	59	312	78
K [ppm]	712	51	598	68
Ca [ppm]	241	77	489	215
Mg [ppm]	451	158	354	49

Tabelle 47: Kultursubstrat der Topfversuche 1998 und 1999. Es sind Mittelwert und Standardabweichung von zehn Mischproben dargestellt.

Untersuchung	Freiland 1999 (4.6) und Symphytum-Experiment (4.5)		Freiland 2000 (4.7)	
	MW	SD	MW	SD
pH(H ₂ O) (0 - 10 cm Tiefe)	6,1 - 6,4		6,3 - 6,6	
pH(H ₂ O) (40 - 50 cm Tiefe)	6,7 - 6,9		6,6 - 6,8	
Dichte [g/ ml]	1,3	0,2	1,3	0,4
Feinerde-Anteil [%]	59,3	10,1	61,2	8,7
NH ⁴⁺ [ppm]	0,62	0,07	0,57	0,13
NO ³⁻ [ppm]	423	95	391	108
P ₂ O ₅ [ppm]	552	85	465	97
K [ppm]	725	228	916	358
Ca [ppm]	328	102	426	59
Mg [ppm]	467	131	392	81

Tabelle 48: Kultursubstrat der Freilandexperimente 1999 und 2000. Es sind Mittelwert und Standardabweichung von zehn Ober- bzw. Unterbodenmischproben dargestellt.

7.3 ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Belastungspfade und Wirkungswege von Schwermetallen in der Umwelt.	6
Abbildung 2: Kontinuierliches (a) und chelatgestütztes (b) Phytoextraktionsverfahren.	10
Abbildung 3: Struktur eines Metallchelats der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA).....	11
Abbildung 4: <i>Antirrhinum majus</i> L., Großes Löwenmaul (links) und <i>Centaurea cyanus</i> L., Kornblume (rechts).....	13
Abbildung 5: <i>Chenopodium album</i> L., Weißer Gänsefuß (links). <i>Papaver rhoeas</i> L., Klatsch- Mohn (rechts, Quelle: HAEUPLER & MUER 2000).	14
Abbildung 6: <i>Thlaspi arvense</i> L., Acker-Hellerkraut (links) und <i>Viola arvensis</i> MURR, Acker-Stiefmütterchen (rechts) (Quelle: HAEUPLER & MUER 2000).	15
Abbildung 7: <i>Zea mays</i> L., Mais.	15
Abbildung 8: Übersicht der schwermetallbelasteten Fläche in Hagen-Vorhalle.	27
Abbildung 9: Schema der Versuchsflächen.....	29
Abbildung 10: Abgestecktes, gerodetes Versuchsareal (links) und durch Schutznetze gesicherte Teilfläche I, II und III (rechts, von oben nach unten) nach Aussaat der Pflanzen.	30
Abbildung 11: Entnahme von Profilstücken auf der Versuchsfläche in Hagen (links) und in PE-Rohren aufgenommene Profilstücke während des Elutionsversuchs (rechts).....	41
Abbildung 12: Prozentualer Anteil aufgelaufener Samen von <i>A. majus</i> , <i>C. cyanus</i> und <i>Z. mays</i> bei acht verschiedenen Bleikonzentrationen nach null bis sieben Tagen.....	45
Abbildung 13: Prozentualer Anteil aufgelaufener Samen von <i>A. majus</i> , <i>C. cyanus</i> und <i>Z. mays</i> bei acht verschiedenen Cadmiumkonzentrationen nach null bis sieben Tagen.....	46
Abbildung 14: Längen von Keimwurzel und Keimblatt von <i>C. cyanus</i> und <i>Z. mays</i> nach sieben und sechs Tagen bei acht verschiedenen Blei- und Cadmiumkonzentrationen. ...	48
Abbildung 15: Prozentuale Überlebensrate von <i>A. majus</i> , <i>C. cyanus</i> , <i>C. album</i> und <i>Z. mays</i> in den schwermetallbelasteten Sand-Lewatit-Kulturen zum Erntezeitpunkt.....	54
Abbildung 16: Wurzel- und Sproßbiomasse von <i>A. majus</i> , <i>C. cyanus</i> , <i>C. album</i> und <i>Z. mays</i> in den schwermetallbelasteten Sand-Lewatit-Kulturen zum Erntezeitpunkt.....	56
Abbildung 17: Bleigehalte in Wurzel und Sproß von <i>A. majus</i> , <i>C. cyanus</i> , <i>C. album</i> und <i>Z.</i> <i>mays</i> in den schwermetallbelasteten Sand-Lewatit-Kulturen zum Erntezeitpunkt.	58
Abbildung 18: Cadmiumgehalte in Wurzel und Sproß von <i>A. majus</i> , <i>C. cyanus</i> , <i>C. album</i> und <i>Z. mays</i> in den schwermetallbelasteten Sand-Lewatit-Kulturen zum Erntezeitpunkt.	59
Abbildung 19: Kaliumgehalte in Wurzel und Sproß von <i>A. majus</i> , <i>C. cyanus</i> , <i>C. album</i> und <i>Z.</i> <i>mays</i> in den schwermetallbelasteten Sand-Lewatit-Kulturen zum Erntezeitpunkt.	62

Abbildung 20: Calciumgehalte in Wurzel und Sproß von <i>A. majus</i> , <i>C. cyanus</i> , <i>C. album</i> und <i>Z. mays</i> in den schwermetallbelasteten Sand-Lewatit-Kulturen zum Erntezeitpunkt.	63
Abbildung 21: Magnesiumgehalte in Wurzel und Sproß von <i>A. majus</i> , <i>C. cyanus</i> , <i>C. album</i> und <i>Z. mays</i> in den schwermetallbelasteten Sand-Lewatit-Kulturen zum Erntezeitpunkt.	64
Abbildung 22: Eisengehalte in Wurzel und Sproß von <i>A. majus</i> , <i>C. cyanus</i> , <i>C. album</i> und <i>Z. mays</i> in den schwermetallbelasteten Sand-Lewatit-Kulturen zum Erntezeitpunkt.	67
Abbildung 23: Zinkgehalte in Wurzel und Sproß von <i>A. majus</i> , <i>C. cyanus</i> , <i>C. album</i> und <i>Z. mays</i> in den schwermetallbelasteten Sand-Lewatit-Kulturen zum Erntezeitpunkt.	68
Abbildung 24: Mangangehalte in Wurzel und Sproß von <i>A. majus</i> , <i>C. cyanus</i> , <i>C. album</i> und <i>Z. mays</i> in den schwermetallbelasteten Sand-Lewatit-Kulturen zum Erntezeitpunkt.	69
Abbildung 25: Phosphatgehalte in Wurzel und Sproß von <i>A. majus</i> , <i>C. cyanus</i> , <i>C. album</i> und <i>Z. mays</i> in den schwermetallbelasteten Sand-Lewatit-Kulturen zum Erntezeitpunkt.	70
Abbildung 26: Pflanzenverfügbare Schwermetallgehalte (a) in den schwermetallbelasteten Sand-Lewatit-Kulturen vor Bepflanzen und nach Ernte der Pflanzen sowie relative Veränderung der Schwermetallgehalte (b).	72
Abbildung 27: Bleiaufnahme pro Individuum aus den schwermetallbelasteten Sand-Lewatit-Kulturen zum Zeitpunkt der Ernte von <i>A. majus</i> , <i>C. cyanus</i> , <i>C. album</i> und <i>Z. mays</i>	75
Abbildung 28: Prozentuale Bleiaufnahme von <i>A. majus</i> , <i>C. cyanus</i> , <i>C. album</i> und <i>Z. mays</i> pro Kulturgefäß aus den schwermetallbelasteten Sand-Lewatit-Kulturen zum Zeitpunkt der Ernte.	76
Abbildung 29: Cadmiumaufnahme pro Individuum aus den schwermetallbelasteten Sand-Lewatit-Kulturen zum Zeitpunkt der Ernte von <i>A. majus</i> , <i>C. cyanus</i> , <i>C. album</i> und <i>Z. mays</i>	78
Abbildung 30: Prozentuale Cadmiumaufnahme von <i>A. majus</i> , <i>C. cyanus</i> , <i>C. album</i> und <i>Z. mays</i> pro Kulturgefäß aus den schwermetallbelasteten Sand-Lewatit-Kulturen zum Zeitpunkt der Ernte.	79
Abbildung 31: Biomasse zum Erntezeitpunkt der Wurzeln und Sprosse von <i>A. majus</i> (<i>A. m.</i>), <i>C. cyanus</i> (<i>C. c.</i>), <i>C. album</i> (<i>C. a.</i>), <i>P. rhoeas</i> (<i>P. r.</i>), <i>V. arvensis</i> (<i>V. a.</i>) und <i>Z. mays</i> (<i>Z. m.</i>) in Mono- und Mischkultur auf schwermetallhaltigem Ackerboden.	101
Abbildung 32: Biomasse der Wurzeln und Sprosse von <i>A. majus</i> (<i>A. m.</i>), <i>C. cyanus</i> (<i>C. c.</i>), <i>C. album</i> (<i>C. a.</i>), <i>P. rhoeas</i> (<i>P. r.</i>), <i>V. arvensis</i> (<i>V. a.</i>) und <i>Z. mays</i> (<i>Z. m.</i>) pro Pflanze in Mono- und Mischkultur zum Erntezeitpunkt.	102

Abbildung 33: Schwermetallgehalte von <i>A. majus</i> (<i>A. m.</i>), <i>C. cyanus</i> (<i>C. c.</i>), <i>C. album</i> (<i>C. a.</i>), <i>P. rhoeas</i> (<i>P. r.</i>), <i>V. arvensis</i> (<i>V. a.</i>) und <i>Z. mays</i> (<i>Z. m.</i>) in Mono- und Mischkultur zum Erntezeitpunkt.....	104
Abbildung 34: Ionengehalte von <i>A. majus</i> (<i>A. m.</i>), <i>C. cyanus</i> (<i>C. c.</i>), <i>C. album</i> (<i>C. a.</i>), <i>P. rhoeas</i> (<i>P. r.</i>), <i>V. arvensis</i> (<i>V. a.</i>) und <i>Z. mays</i> (<i>Z. m.</i>) in Mono- und Mischkultur zum Erntezeitpunkt.....	106
Abbildung 35: Absolute pflanzenverfügbare Schwermetallgehalte (links) vor Aussaat (unterbrochene Begrenzungslinie) und nach Ernte (durchgezogene Begrenzungslinie) sowie ihre relative Veränderung nach Ernte von <i>A. majus</i> (<i>A. m.</i>), <i>C. cyanus</i> (<i>C. c.</i>), <i>C. album</i> (<i>C. a.</i>), <i>P. rhoeas</i> (<i>P. r.</i>), <i>V. arvensis</i> (<i>V. a.</i>) und <i>Z. mays</i> (<i>Z. m.</i>) in Mono- und Mischkultur.....	109
Abbildung 36: Schwermetallaufnahme nach Ernte von <i>A. majus</i> (<i>A. m.</i>), <i>C. cyanus</i> (<i>C. c.</i>), <i>C. album</i> (<i>C. a.</i>), <i>P. rhoeas</i> (<i>P. r.</i>), <i>V. arvensis</i> (<i>V. a.</i>) und <i>Z. mays</i> (<i>Z. m.</i>) in Mono- und Mischkultur.....	111
Abbildung 37: Absolute und relative Schwermetallaufnahme pro Kulturgefäß nach Ernte von <i>A. majus</i> (<i>A. m.</i>), <i>C. cyanus</i> (<i>C. c.</i>), <i>C. album</i> (<i>C. a.</i>), <i>P. rhoeas</i> (<i>P. r.</i>), <i>V. arvensis</i> (<i>V. a.</i>) und <i>Z. mays</i> (<i>Z. m.</i>) in Mono- und Mischkultur.	112
Abbildung 38: Absolute Abnahme der pflanzenverfügbaren Schwermetallmenge und relativer Anteil der Pflanzen (unbepflanzte Kontrollgefäße = Ko., <i>A. majus</i> = <i>A. m.</i> , <i>C. cyanus</i> = <i>C. c.</i> , <i>C. album</i> = <i>C. a.</i> , <i>P. rhoeas</i> = <i>P. r.</i> , Mischkultur = M.).....	114
Abbildung 39: Relativer Anteil der Individuen von <i>A. majus</i> , <i>C. cyanus</i> , <i>C. album</i> und <i>Z. mays</i> an der Gesamtpopulation zum Erntezeitpunkt.	128
Abbildung 40: Sproßbiomasse (a) und nach Pflanzenart (<i>A. majus</i> , <i>C. cyanus</i> , <i>C. album</i> , <i>Z. mays</i>) differenzierte Sproßbiomasse pro Topf (b) sowie individuelle Biomasse je Sproß (c).....	130
Abbildung 41: Prozentualer Wasseranteil vom Frischgewicht zum Erntezeitpunkt von <i>A. majus</i> , <i>C. cyanus</i> , <i>C. album</i> , <i>Z. mays</i>	131
Abbildung 42: Schwermetallgehalte der Sprosse von <i>A. majus</i> , <i>C. cyanus</i> , <i>C. album</i> und <i>Z. mays</i> vor und nach Behandlung mit verschiedenen Chelatoren (c = 10 mmol/ kg Erde).	132
Abbildung 43: Kalium-, Calcium- und Magnesiumgehalte der Sprosse von <i>A. majus</i> , <i>C. cyanus</i> , <i>C. album</i> und <i>Z. mays</i> vor und nach Behandlung mit verschiedenen Chelatoren (c = 10 mmol/ kg Erde).	136

Abbildung 44: Eisen-, Mangan- und Phosphatgehalte der Sprosse von <i>A. majus</i> , <i>C. cyanus</i> , <i>C. album</i> und <i>Z. mays</i> vor und nach Behandlung mit verschiedenen Chelatoren (c = 10 mmol/ kg Erde).	137
Abbildung 45: Absolute pflanzenverfügbare Schwermetallgehalte vor Aussaat (unterbrochene Begrenzungslinie) und nach Ernte (durchgezogene Begrenzungslinie) einer Mischkultur aus <i>A. majus</i> , <i>C. cyanus</i> , <i>C. album</i> und <i>Z. mays</i> sowie ihre relative Veränderung nach Ernte.	140
Abbildung 46: Schwermetallaufnahme pro Sproß nach Ernte von <i>A. majus</i> , <i>C. cyanus</i> , <i>C. album</i> und <i>Z. mays</i> in Mischkultur.....	143
Abbildung 47: Oberirdische Schwermetallaufnahme von <i>A. majus</i> , <i>C. cyanus</i> , <i>C. album</i> und <i>Z. mays</i> pro Mischkulturgefäß differenziert nach den Pflanzen und relativ bezogen auf den pflanzenverfügbaren Ausgangsgehalt.	144
Abbildung 48: Schwermetallbelastete Ackerfläche im Frühjahr 1999 (links).	163
Abbildung 49: Biomasse der ober- und unterirdischen Pflanzenorgane von <i>S. officinale</i> ; Kontrolle und EDTA-Behandlung (c = 10 mmol/ kg Erde).	164
Abbildung 50: Veränderung des Schwermetallgehaltes im Sproß EDTA-behandelter im Vergleich mit unbehandelten <i>S. officinale</i> -Pflanzen über einen Beobachtungszeitraum von 36 Tagen (n = 2).....	165
Abbildung 51: Flächenbezogene Schwermetallaufnahme der EDTA-behandelten und der <i>S. officinale</i> -Kontrollpflanzen am Erntetag.	168
Abbildung 52: Prozentuale Schwermetallaufnahme der Gesamtpflanzen der EDTA-behandelten und der <i>S. officinale</i> -Kontrollpflanzen am Erntetag bezogen auf den Bodenausgangsgehalt pro m ²	169
Abbildung 53: Maispflanzen auf der Versuchsfläche B (Abbildung 8) unmittelbar vor der Behandlung mit EDTA.	174
Abbildung 54: Biomasse der Pflanzenorgane von Mais pro Individuum vor und nach den EDTA-Behandlungen sowie flächenbezogen bei Ernte.....	176
Abbildung 55: Wassergehalt der Pflanzenorgane vor Behandlung der Maispflanzen und zum Erntezeitpunkt.	177
Abbildung 56: Schwermetallgehalte in den Pflanzenorganen von <i>Z. mays</i>	179
Abbildung 57: Kalium-, Calcium- und Magnesiumgehalte in den Pflanzenorganen von <i>Z. mays</i>	184
Abbildung 58: Eisen-, Mangan- und Phosphatgehalte in den Pflanzenorganen von <i>Z. mays</i>	185

Abbildung 59: Gesamtbleigehalte und pflanzenverfügbare Fraktion im Profilsegment zwischen 0 bis 10 und 40 bis 50 cm des Bodens vor Bepflanzen und nach Ernte (1999).	189
Abbildung 60: Gesamtcadmiumgehalte und pflanzenverfügbare Fraktion im Profilsegment zwischen 0 und 10 und 40 bis 50 cm des Bodens vor Bepflanzen und nach Ernte (1999).	191
Abbildung 61: Gesamtzinkgehalte und pflanzenverfügbare Fraktion im Profilsegment zwischen 0 bis 10 und 40 bis 50 cm des Bodens vor Bepflanzen und nach Ernte (1999).	192
Abbildung 62: Extrapolierte pflanzenverfügbare und Gesamtgehalte von Blei, Cadmium und Zink pro m ² bis zu einer Bodentiefe von 50 cm vor Aussaat und nach Ernte (1999). ...	194
Abbildung 63: Relative Veränderung der pflanzenverfügbaren und Gesamtgehalte in 0 bis 10 cm und 40 bis 50 cm Tiefe bezogen auf die Konzentration vor Aussaat nach den unterschiedlichen EDTA-Behandlungen (1999).	196
Abbildung 64: Relativer Anteil der pflanzenverfügbaren Fraktion am Gesamtgehalt der Schwermetalle vor Aussaat und nach Ernte der Pflanzen (1999).	198
Abbildung 65: Schwermetallaufnahme pro Maispflanze zum Erntezeitpunkt.....	200
Abbildung 66: Schwermetallaufnahme der Maispflanzen pro m ² differenziert nach den Pflanzenorganen.	202
Abbildung 67: Relativer Anteil der aufgenommenen Schwermetalle vom Gesamtgehalt und der pflanzenverfügbaren Fraktion.	203
Abbildung 68: Anteil der Pflanzen am Verlust der pflanzenverfügbaren und Gesamtschwermetallmenge pro m ²	205
Abbildung 69: Individuen- und flächenbezogene Biomasseentwicklung der Maispflanzen zum Erntezeitpunkt im Jahr 2000 differenziert nach den Pflanzenorganen.....	207
Abbildung 70: Wassergehalt der Pflanzenorgane der unterschiedlich behandelten <i>Z. mays</i> -Pflanzen zum Erntezeitpunkt im Jahr 2000.....	208
Abbildung 71: Schwermetallgehalte in den Pflanzenorganen von <i>Z. mays</i> (2000).....	209
Abbildung 72: Kalium-, Calcium- und Magnesiumgehalte in den Pflanzenorganen von <i>Z. mays</i> (2000).	211
Abbildung 73: Eisen-, Mangan- und Phosphatgehalte in den Pflanzenorganen von <i>Z. mays</i> (2000).	213
Abbildung 74: Gesamtbleigehalte und pflanzenverfügbare Fraktion im Profilsegment zwischen 0 bis 10 und 40 bis 50 cm des Bodens vor Bepflanzen und nach Ernte (2000).	216

Abbildung 75: Gesamtcadmiumgehalte und pflanzenverfügbare Fraktion im Profilsegment zwischen 0 bis 10 und 40 bis 50 cm des Bodens vor Bepflanzen und nach Ernte (2000).	217
Abbildung 76: Gesamtzinkgehalte und pflanzenverfügbare Fraktion im Profilsegment zwischen 0 bis 10 und 40 bis 50 cm des Bodens vor Bepflanzen und nach Ernte (2000).	218
Abbildung 77: Extrapolierte pflanzenverfügbare und Gesamtgehalte von Blei, Cadmium und Zink pro m ² bis zu einer Bodentiefe von 50 cm vor Aussaat und nach Ernte (2000)....	220
Abbildung 78: Relative Veränderung der pflanzenverfügbaren und Gesamtgehalte in 0 bis 10 und 40 bis 50 cm Tiefe bezogen auf die Konzentration vor Aussaat nach den unterschiedlichen EDTA-Behandlungen (2000).....	221
Abbildung 79: Relativer Anteil der pflanzenverfügbaren Fraktion am Gesamtgehalt der Schwermetalle vor Aussaat und nach Ernte der Pflanzen (2000).....	223
Abbildung 80: Schwermetallaufnahme pro Maispflanze zum Erntezeitpunkt.	225
Abbildung 81: Schwermetallaufnahme der Maispflanzen pro m ² differenziert nach den Pflanzenorganen.....	226
Abbildung 82: Relativer Anteil der aufgenommenen Schwermetalle vom Gesamtgehalt und der pflanzenverfügbaren Fraktion.....	227
Abbildung 83: Anteil der Pflanzen am Verlust der pflanzenverfügbaren und Gesamtschwermetallmenge pro m ²	228
Abbildung 84: Schwermetallkonzentration der Maiswurzeln in % der Kontrolle nach Behandlung mit verschiedenen EDTA-Konzentrationen 1999 und 2000.	237
Abbildung 85: Simulierte monatliche Auswaschung von Blei, Cadmium, Zink und EDTA aus den Bodensäulen.	256
Abbildung 86: Über den Beobachtungszeitraum ausgewaschene Gesamtmengen von EDTA, Blei, Cadmium und Zink differenziert nach den monatlichen Anteilen.	257
Abbildung 87: Zusammenhang der ausgewaschenen Gesamtmengen mit der zugegebenen EDTA-Menge.....	258
Abbildung 88: Zusammenhang der Cadmiumaufnahme (Mittelwert) der Kontrollpflanzen mit der Gesamtcadmiummenge pro m ² bis in 50 cm Tiefe.	265

7.4 TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Pflanzenverfügbare Schwermetallgehalte cadmium- und bleibehandelter Lewatitportionen (n=5).....	18
Tabelle 2: Behandlungsgruppen der Sand-Lewatit-Versuche.....	20
Tabelle 3: Aufteilung der Versuchsgefäße.....	23
Tabelle 4: Behandlung der Mischkulturen.....	24
Tabelle 5: Langjähriges Niederschlagsmittel in Hagen-Fley (NITZSCHKE et al. 2000) und aufgetragenes Wasservolumen ($\varnothing = 50 \text{ mm}$, $A = 1962,5 \text{ mm}^2$).....	41
Tabelle 6: Mittlere relative Wurzel- und Sproßlänge von <i>Z. mays</i> und <i>C. cyanus</i> in % der Mittelwerte der Kontrolle.....	49
Tabelle 7: Mittelwerte der Wurzel- und Sproßtrockenmassen aus den Topfversuchen mit Sand-Lewatit-Kultur und schwermetallbelasteter Erde (1998).....	82
Tabelle 8: Prozentualer Anteil der mittleren Wurzel- und Sproßbiomasse bezogen auf die Mittelwerte der Kontrollpflanzen im Sand-Kulturversuch (1998).....	84
Tabelle 9a: Schwermetallgehalte verschiedener Pflanzen unterschiedlich belasteter Standorte.....	85
Tabelle 9b: Schwermetallgehalte verschiedener Pflanzen unterschiedlich belasteter Standorte.....	86
Tabelle 9c: Schwermetallgehalte verschiedener Pflanzen unterschiedlich belasteter Standorte.....	87
Tabelle 10: Mittelwerte der Schwermetallaufnahme von Wurzel und Sproß aus den schwermetallbelasteten Versuchsansätzen mit Sand-Lewatit-Kultur und schwermetallbelasteter Erde (1998).....	96
Tabelle 11: Prozentualer Anteil der Individuen von <i>A. majus</i> , <i>C. cyanus</i> , <i>C. album</i> , <i>P. rhoeas</i> , <i>V. arvensis</i> und <i>Z. mays</i> an den Mischkulturen in schwermetallbelasteter Erde zum Erntezeitpunkt.....	100
Tabelle 12: Korrelationen der Ionengehalte in den Wurzeln und Sprossen von <i>A. majus</i> , <i>C. cyanus</i> , <i>C. album</i> , <i>P. rhoeas</i> , <i>V. arvensis</i> und <i>Z. mays</i> zum Erntezeitpunkt.....	108
Tabelle 13: Quotient aus Schwermetallkonzentration in Pflanze und Boden (pflanzenverfügbar).....	119
Tabelle 14: Absolute Veränderung der Schwermetallgehalte im Sproß von <i>A. majus</i> , <i>Z. mays</i> und <i>C. cyanus</i> bezogen auf den Ausgangsgehalt vor der Chelatbehandlung.....	133
Tabelle 15: Absolute Veränderung der Ionengehalte im Sproß von <i>A. majus</i> , <i>Z. mays</i> und <i>C. cyanus</i> bezogen auf den Ausgangsgehalt vor der Chelatbehandlung.....	135

Tabelle 16: Korrelationen der Ionengehalte in den Wurzeln und Sprossen von <i>A. majus</i> , <i>C. cyanus</i> , <i>C. album</i> und <i>Z. mays</i> in Mischkultur in schwermetallbelasteter Erde zum Erntezeitpunkt.	139
Tabelle 17: Prozentualer Anteil der oberirdischen Pflanzenteile am Verlust der pflanzenverfügbaren Schwermetalle des Kultursubstrats.	145
Tabelle 18: Schwermetallgehalte im Sproß der Mischkulturpflanzen von <i>A. majus</i> , <i>C. cyanus</i> und <i>Z. mays</i> in den Topfversuchen im Jahr 1998 und vor Chelatbehandlung 1999.	148
Tabelle 19: Pflanzenverfügbare Schwermetallgehalte zu Beginn der Topfexperimente 1998 und 1999.	148
Tabelle 20: Prozentuale Veränderung der Ionengehalte bezogen auf die Konzentration vor der Chelatbehandlung.	152
Tabelle 21: Berechnung der maximal einzusetzenden Chelatmenge.	159
Tabelle 22: Schwermetallkonzentrationen am Versuchsstandort.	163
Tabelle 23: Elementgehalte in den verschiedenen Pflanzenteilen von auf der Versuchsfläche B (Abbildung 8) beprobten <i>S. officinale</i> -Pflanzen.	166
Tabelle 24: Korrelationen der Schwermetalle untereinander und mit den Nährstoffionen bei <i>S. officinale</i>	167
Tabelle 25: Hypothetische Reinigungszeit bei jährlich zweimaliger Ernte von <i>S. officinale</i>	172
Tabelle 26: Mittelwerte der absoluten Veränderungen der Schwermetallgehalte.	180
Tabelle 27: Schwermetallgehalte der übrigen gewachsenen Pflanzen.	181
Tabelle 28: Mittelwerte der absoluten Veränderungen der Ionengehalte.	183
Tabelle 29: Korrelationen der Ionengehalte in den Pflanzenorganen von <i>Z. mays</i> in Mischkultur.	186
Tabelle 30: Mittelwerte der absoluten Veränderungen der Schwermetallgehalte (2000).	208
Tabelle 31: Mittelwerte der absoluten Veränderungen der Ionengehalte (2000).	212
Tabelle 32: Korrelationen der Ionengehalte in den Pflanzenorganen von <i>Z. mays</i> in Monokultur (2000).	214
Tabelle 33: Schwermetallkonzentrationen zu Beginn der Freilandexperimente 1999 (Fläche B) und 2000 (Fläche D, Abbildung 8).	230
Tabelle 34: Schwermetallgehalte verschiedener belasteter Böden.	230
Tabelle 35: Individuelle und flächenbezogene Biomasse (TG) der Maispflanzen zum Erntezeitpunkt auf den Untersuchungsflächen B und D (Abbildung 8).	233
Tabelle 36: Blei- und Cadmiumgehalte in Wurzel und Sproß verschiedener Pflanzen bei chelatgestützten Phytoextraktionsversuchen.	234
Tabelle 37: Schwermetallkonzentrationen in den Maispflanzen bei Ernte 1999 und 2000.	235

Tabelle 38: Quotient der Schwermetallkonzentrationen von Stengel und Wurzel als Maß für die Translokation in die oberirdischen Pflanzenteile.	238
Tabelle 39: Schwermetallaufnahme der Maispflanzen 1999 und 2000.	244
Tabelle 40: Schwermetallaufnahme von Pflanzen bei Phytoextraktionsversuchen.	245
Tabelle 41: Prozentualer Schwermetallentzug von der Gesamtschwermetallfraktion und der pflanzenverfügbaren Fraktion.	246
Tabelle 42: Reinigungszeit für das Erreichen der Vorsorgewertes und zur Entfernung der pflanzenverfügbaren Schwermetallfraktion in den oberen 50 cm des Bodenprofils bei ein- und zweimaliger Ernte jährlich.	247
Tabelle 43: Berechnung der theoretisch geeigneten Chelatkonzentration für das Freilandexperiment im Jahr 2000.	253
Tabelle 44: Gesamtcadmiumkonzentration/ m ² , standortbezogene Basisaufnahme und EDTA-induzierte Additivaufnahme bei einem Cadmiumgesamtgehalt von 10 ppm im Oberboden.	266
Tabelle 45:	266
Tabelle 46: Anzuchtsubstrate der Pflanzen im Sand-Lewatit-Versuch. Es sind Mittelwert und Standardabweichung von zehn Einzelproben dargestellt. <i>C. album</i> wurde auf einer Ackerbrache in Zons gesammelt. Die Konzentrationen im Kultursand wurden vor dem Vermischen mit Lewatit gemessen.	274
Tabelle 47: Kultursubstrat der Topfversuche 1998 und 1999. Es sind Mittelwert und Standardabweichung von zehn Mischproben dargestellt.	274
Tabelle 48: Kultursubstrat der Freilandexperimente 1999 und 2000.	274

8 LITERATURVERZEICHNIS

AHLBERG, J., RAMAH, C., WACHTMEISTER, C.A. 1972:

Organ lead compounds shown to be genetically active.
Ambio. 1: 29-31

ALDAG, R. 1997:

Possibilities of agricultural management practice for reduction on transfer of heavy metals and organic pollutants from contaminated soils to plants.
Plant impact at contaminated sites, International Workshop, abstracts of presentation.

ALDER, A.C., SIEGRIST, H. GUJER, W., GIGER, W. 1990:

Behaviour of NTA and EDTA in biological waste water treatment.
Water Res. 24: 733-742

AMBERGER, A. 1996:

Pflanzenernährung, 4. Aufl.
Ulmer (Stuttgart)

AMBLER, J.E., BROWN, J.C., GAUCH, H.G. 1970:

Effect of zinc on translocation of iron in soybean plants.
Plant Physiol. 46: 320-323

ATHALYE, V. V., RAMACHANDRAN, V., D'SOUZA, T.J. 1995:

Influence of chelating agents on plant uptake of ⁵¹Cr, ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po.
Environ. Pollut. 89: 47-53

BAHADIR, M., PARLAR, H., SPITELLER, M. 1995:

Springer Umweltlexikon.
Springer (Berlin, Heidelberg)

BAKER, A.J.M. 1987:

Metal tolerance.
New Phytol. 106: 93-111

BAKER, A.J.M., REEVES, R.D., MC GRATH, S.P. 1991:

In situ decontamination of heavy metal polluted soils using crops of metal-accumulation plants – a feasibility study. In: HINCHEE, R.E. & OLFENBUTTEL, R.F.: In situ bioreclamation: Applications and investigations for hydrocarbon and contaminated site remediation.
Butterworth-Heinemann (Boston, London)

BAKER, A.J.M., MC GRATH, S.P., REEVES, R.D., SMITH, J.A.C. 1998:

Metal hyperaccumulator plants: A review of the ecology and physiology of a biological resource for phytoremediation of metal-polluted soils. In: TERRY, N. & BANUELOS, G.S. (Hrsg.): Phytoremediation.
Ann Arbor Press

BARBER, S.A. 1984:

Soil nutrient bioavailability.
Wiley-Interscience Publications (New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore)

BARCELÓ, M., VÁZQUEZ, M., POSCHENRIEDER, C. 1988:

Cadmium-induced structural and ultrastructural changes in the vascular system of bush bean stems.
Bot. Acta 101: 554-261

BAUMEISTER, W. & ERNST, W.H.O. 1978:

Mineralstoffe und Pflanzenwachstum, 3. Aufl.
Fischer (Stuttgart, New York)

BECKETT, P.H.T. & DAVIS, R.D. 1977:

Upper critical levels of toxic elements in plants.
New Phytol. 79: 95-106

BEGONIA, M.F.T., BEGONIA, G.A., BUTLER, M., IGHOAVODHA, O., CRUDUP, B. 2002:

Chelate-assisted phytoextraction of lead from a contaminated soil using wheat (*Triticum aestivum* L.).
Bull. Environ. Contam. Toxicol. 68: 705-711

BERGMANN, W. & NEUBERT, P. 1976:

Pflanzendiagnose und Pflanzenanalyse.
Fischer (Stuttgart, New York)

BLAYLOCK, M.J., SALT, D.E., DUSHENKOV, S., ZAKHAROVA, O., GUSSMAN, C., KAPULNIK, Y., ENSLEY, B.D., RASKIN, I. 1997:

Enhanced accumulation of Pb in Indian Mustard by soil-applied chelating agents.
Environ. Sci. Technol. 31: 860-865

BOLTON, H., LI, S.W., WORKMAN, D.J., GIRVIN, D.C. 1993:

Biodegradation of synthetic chelates in subsurface sediments from the southeast coastal plane.
J. Environ. Qual. 22: 125-132

BOWEN, J.E. 1969:

Absorption of copper, zinc and manganese by sugarcane leaf tissue.
Plant Physiol. 26: 255-261

BOYD, R.S. & MARTENS, S.N. 1998:

The significance of metal hyperaccumulation for biotic interactions.
Chemoecology 8: 1-7

BRENNAN, M.A. & SHELLEY, M.L. 1999:

A model of uptake, translocation and accumulation of lead (Pb) by maize for the purpose of phytoextraction;
Ecol. Eng. 12: 271-297

BRIAT, J.F. & LEBRUN, M. 1999:

Plant responses to metal toxicity.
Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris) 322: 43-54

BRIERLEY, G.P. 1977:

Effects of heavy metals on isolated mitochondria. In: LEE, S.D. (Hrsg.): Biochemical effects of environmental pollutants.
Ann Arbor Science

BROWN, K.S. 1995:

The green clean - The emerging field of phytoremediation takes root.
Bioscience 45: 579-582

BROWN, P.H., DUNEMANN, L., SCHULZ, R., MARSCHNER, H. 1989:

Influence of redox potential and plant species on the uptake of Ni and Cd from soils.
Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 152: 85-91

BUDDENDIEK, J. 1994:

Untersuchungen zur Vitalität annueller Acker- und Ruderalpflanzen unter erhöhter Zinkbelastung - Möglichkeiten der Entgiftung schwermetallkontaminierter Böden auf biologischem Wege.
Dipl.-Arbeit, Univ. Düsseldorf

BURZYNSKI, M. 1987:

The influence of lead and calcium on the absorption and distribution of potassium, calcium, magnesium and iron in cucumber seedlings.
Acta Physiol. Plant. 9: 229-238

CHANEY, R.L., BROWN, J.C., TIFFIN, L.O. 1972:

Obligatory reduction of ferric chelates in iron uptake by soybeans.
Plant Physiol. 50: 208-213

CHEN, Z.S., LEE, G.J., LIU, J.C. 2000 a:

The effects of chemical remediation treatments on the extractability and speciation of cadmium and lead in contaminated soils.
Chemosphere 41: 235-242

CHEN, H.M., ZHENG, C.R., TU, C., SHEN, Z.G. 2000 b:

Chemical methods and phytoremediation of soil contaminated with heavy metals.
Chemosphere 41: 229-234

CHRISTEN, H. R. 1972:

Einführung in die Chemie.
Diesterweg Salle (Frankfurt, Berlin, München)

CLEMENS, C. 2001:

Molecular mechanisms of plant metal tolerance and homeostasis.
Planta 212: 475-486

CUNNINGHAM, S.D., BERTI, W.R., HUANG, J.W. 1995:

Phytoremediation of contaminated soils.
Trends Biotechnol. 13: 393-397

CUNNINGHAM, S. & OW, D. 1996:

Promises and prospects of phytoremediation.
Plant Physiol. 110: 715-719

CUNNINGHAM, S. D., SHANN, J. R., CROWLEY, D., ANDERSON, T. A. 1997:

Phytoremediation of contaminated water and soil. In: KRUEGER, E.L., ANDERSON, T.A., COATS J.P. (Hrsg.): Phytoremediation of soil and water contaminants. American chemical society (Washington DC)

DABAS, S. 1992:

Thesis;
Deptt.of Biosciences. M.D. (Indien)

DAS, P., SAMANTARAY, S., ROUT, G.R. 1997:

Studies on cadmium toxicity in plants: a review.
Environ. Pollut. 98: 29-36

DELSCHEN, T. & WERNER, W. 1989:

Zur Aussagekraft der Schwermetallgrenzwerte in klärschlammgedüngten Böden.
Landwirt. Forschung 42: 29-32

ENGENHART, M. 1984:

Der Einfluß von Bleiionen auf die Produktivität und den Mineralstoffhaushalt von *Phaseolus vulgaris* L. in Hydroponik und Aeroponik.
Flora 175: 273-282

ERNST, W.H.O. 1974 a:

Schwermetallvegetation der Erde.
Fischer (Stuttgart)

ERNST, W.H.O. 1974 b:

Mechanismen der Schwermetallresistenz.
Bd.23: 189-197
Ver. Ges. Ökol. (Erlangen)

ERNST, W.H.O. 1976 a:

Physiological and biochemical aspects of metal tolerance. In: MANSFIELD, T..A. (Hrsg.): Effects of air pollutants on plants. Cambridge University Press (Cambridge, London, New York, Melbourne)

ERNST, W.H.O. 1976 b:

Wieviel Schwermetalle können Pflanzen „vertragen“?
Umschau 76: 355-356

ERNST, W.H.O. 1983:

Ökologische Anpassungsstrategien an Bodenfaktoren.
Ber. Dtsch. Bot. Ges., 96: 49-71

EZN GmbH 1995:

Sanierung klärschlammbelasteter Flächen in Hagen.
Hannover

FARGAŠOVA, A. 2001:

Phytotoxic effects of Cd, Zn, Pb, Cu and Fe on *Sinapis alba* L. seedlings and their accumulation in roots and shoots.
Biol. Plant. 44: 471-473

FELIX, H. 1997:

Field trials for in situ decontamination of heavy metal polluted soils using crops of heavy metal-accumulating plants.
Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 160: 525-529

FLASCHKA, A. 1959:

EDTA Titration – an introduction to the theory and practice.
Pergamon Press (New York)

FOROUGH, M. TEICHER, K., VENTER, F. 1978:

Die Wirkung steigender Gaben von Blei, Cadmium, Nickel und Zink auf Spinat in Nährlösung.
Landwirt. Forschung SH 35: 599-606

FRIEDLAND, A.J. 1990:

The movement of metals through soils and ecosystems. In: SHAW A.J. (Hrsg.): Heavy metal tolerance in plants: evolutionary aspects: 7-19
CRC Press (Boca Raton)

GERRITSE, R.G., VAN DRIEL, W., SMILDE, K.W., VAN LUIT, B. 1983:

Uptake of heavy metals by crops in relation to their concentration in the soil solution.
Plant Soil 75: 393-404

GODBOLD, D. L. & KETTNER, C. 1991:

Lead influences root growth and mineral nutrition of *Picea abies* seedlings.
J. Plant Physiol. 139: 95-99

GREGER, M., LINDBERG, S. 1986:

Effects of Cd²⁺ and EDTA on young sugar beets (*Beta vulgaris*), I. Cd²⁺ uptake and sugar accumulation;
Physiol. Plant. 66: 69-74

GREGER, M. 1999:

Metal availability and bioconcentration in plants. In: PRASAD, M.N.V. & HAGEMeyer, J. (Hrsg.) 1999: Heavy metal stress in plants: 1-28.
Springer (Heidelberg)

GRIES, G. E. & WAGNER, G.J. 1998:

Association of nickel versus transport of cadmium and calcium in tonoplast vesicles of oat roots.
Planta 204: 390-396

GUPTA, U.C. & GUPTA, S.C. 1998:

Trace element toxicity relationship to crop production and livestock and human health.
Commun. Soil Sci. Plant Anal. 29: 1492-1522

HAGEMeyer, J. 1999:

Ecophysiology of plant growth under heavy metal stress. In: PRASAD, M.N.V. & HAGEMeyer, J. (Hrsg.) 1999: Heavy metal stress in plants: 157-182.
Springer (Heidelberg)

HAGHIRI, F. 1973:

Cadmium uptake by plants.
J. Environ. Qual. 2: 93-96

HAGHIRI, F. 1974:

Plant uptake of cadmium as influenced by cation exchange capacity, organic matter, zinc and soil temperature.
J. Environ. Qual. 3: 180-183

HAEUPLER, H. & MUER, T. 2000:

Bildatlas der Farn- und Blütenpflanzen Deutschlands.
Ulmer (Stuttgart)

HALL, J.L. 2002:

Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance.
J. Exp. Bot. 53: 1-11

HANWAY, J.J. & RUSSELL, W.A. 1969:

Dry matter accumulation in corn (*Zea mays* L.), plant comparison among single cross hybrids.
Agronomy J. 61: 947-951

HEIN, H. 1981:

Angewandte Atom-Spektroskopie. Bestimmung wichtiger Metalle in Abwässern und Klärschlämmen mit Hilfe der Atom-Absorptions-Spektrometrie (AAS) – Flamme, Graphitrohrküvette, Quecksilber/ Hydrid-System.
Perkin-Elmer & Co. GmbH (Frankfurt)

HILL-COTTINGHAM, D.G. & LLOYD-JONES, C.P. 1961:

Absorption and breakdown of iron-ethylenediamine tetraacetic acid by tomato plants.
Nature 189: 189-312

HINCHEE, R.E. & OLFENBUTTEL, R.F. 1991:

In situ bioreclamation: Applications and investigations for hydrocarbon and contaminated site remediation.
Butterworth-Heinemann (Boston, London)

HOCK, B. & ELSTNER, E.F. 1984:

Pflanzentoxikologie, 1. Aufl.
Wissenschaftsverlag (Mannheim, Wien, Zürich)

HOCK, B. & ELSTNER, E.F. (Hrsg.) 1995:

Schadwirkung auf Pflanzen, 3. Aufl.
Spektrum (Heidelberg, Berlin, Oxford)

HONG, P.K., LI, C., BANERJI, I.S.K., REGMI, T. 1999:

Extraction, recovery and biostability of EDTA for remediation of heavy metal-contaminated soil.
J. Soil contam. 8: 81-103.

HORAK, O. 1979:

Untersuchungen zur Bleiaufnahme der Pflanze.
Die Bodenkultur 30: 120-126

HORNBURG, V. & BRÜMMER, W. 1993:

Verhalten von Schwermetallen in Böden. 1.) Untersuchungen zur Schwermetallmobilität.
Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 156: 467-477

HUANG, J.W. & CUNNINGHAM, S.D. 1996:

Lead phytoextraction: Species variation in lead uptake and translocation.
New Phytol. 134: 75-84

HUANG, J.W., CHEN, J., BERTI, W.R., CUNNINGHAM, S.D. 1997:

Phytoremediation of lead-contaminated soils: Role of synthetic chelates in lead phytoextraction.
Environ. Sci. Technol. 31: 800-805

KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. 1984:

Trace elements in soils and plants.
CRC Press (Boca Raton)

KAHLE, H., BRECKLE, W., 1985:

Blei- und Cadmium-Belastung von Buchenwäldern.
Bielefelder ökol. Beitr. 1:3-6

KEHL, A. 1994:

Zinkverträglichkeit und -anreicherung bei Zier- und Wildpflanzen: Untersuchungen zur Möglichkeit einer biogenen Schwermetallentsorgung schwach kontaminierter Substrate.
Dipl.-Arbeit, Univ. Düsseldorf.

KELLER, F. 1982:

Statistik für naturwissenschaftliche Berufe, 3. Aufl.
pmi-pharm & medical inform. Verlags GmbH (Frankfurt/ Main, Zürich)

KHAN, A.G., KUEK, C., CHAUDHRY, T.M., KHOO, C.S., HAYES, W.J. 2000:

Role of plants, mycorrhizae and phytochelators in heavy metal contaminated land remediation.
Chemosphere 41: 197-207

KINZEL, H. 1982:

Pflanzenökologie und Mineralstoffwechsel.
Ulmer (Stuttgart)

KLEIN, H., JENSCH, U.E., JÄGER, H.J. 1979:

Die Schwermetallaufnahme von Maispflanzen aus Zink-, Cadmium- und Kupferoxid-kontaminierten Böden.
Angew. Botanik 53: 19-30

KÖHL, K. 1995:

Ökophysiologische Grundlagen der Sippendifferenzierung bei *Armeria maritima* (Mill.) Willd.: Evolution von Dürre-, Kochsalz- und Schwermetallresistenz.
Diss. Univ. Düsseldorf

KÖHL, K., KEHL, A., BUDDENDIECK, J., LÖSCH, R. 1995:

Zinkanreicherung in anuellen und biennen Wildkräutern und Zierpflanzen.
Ver. Ges. Ökol. Bd. 24: 657-660

KÖNIG, W. 1985:

Blei und Cadmium in Grünkohl und Weizen.
LÖLF-Mitteilungen, Heft 2: 3-8
Recklinghausen

KOEPPE, D.E. 1977:

The uptake, distribution and effect of cadmium lead in plants.
The science of the total environment 7: 197-206

KRETZSCHMAR, R. 1991:

Kulturtechnisch-bodenkundliches Praktikum. Ausgewählte Laboratoriumsmethoden. Eine
Anleitung zum selbstständigen Arbeiten an Böden, 7. Aufl.
Selbstverlag, Univ. Kiel.

KURZ, H., SCHULZ R., RÖMHELD, V. 1997:

Influence of genotypical differences of the phytoremediation of soils contaminated with
Cadmium and Thallium.
Plant impact at contaminated sites, International Workshop, abstracts of presentation.

LANDESUMWELTAMT NRW 1998:

Hintergrundwerte für Böden in Nordrhein-Westfalen, Anlage 6.

LANE, T.W. & MOREL, F.M. 2000:

A biological function for cadmium in marine diatoms.
Proc. Natl. Acad. Sci. USA 97: 4627-4631

LAUFF, J.J., STEELE, D.B., COOGAN, L.A., BREITFELLER, J.M. 1990:

Degradation of the ferric chelate of EDTA by a pure culture of an *Agrobacterium sp.*
Appl. Environ. Microbiol. 56: 3346-3353

LAURIE, S.H., TANCOCK, N.P., MC GRATH, S.P., SANDERS, J.R. 1995:

Influence of EDTA complexation on plant uptake of manganese (II).
Plant Sci. 109, 231-235

LEE, K.C., CUNNINGHAM, B.A., PAULSEN, G.M., LIANG, G.H., MOORE, R.B. 1976:

Effects of cadmium on respiration rate and activities of several enzymes in soybean
seedlings.
Physiol. Plant 36: 4-6

LEHOCZKY, É., SZABO, L., HORVATH, S. 1998:

Cadmium uptake by lettuce in different soils.
Commun. Soil Sci. Plant anal. 29: 11-14

LEVITT, J. 1980:

Responses of plants to environmental stresses; 2. Aufl.
Academic Press (New York)

LINDBERG, S. & WINGSTRAND, G. 1985:

Mechanism for Cd^{2+} inhibition of $(\text{K}^+ + \text{mg}^{2+})\text{ATPase}$ activity and $\text{K}^+(\text{}^{86}\text{Rb}^+)$ uptake join roots of sugar beet (*Beta vulgaris*).
Physiol. Plant. 63: 181-186

LINGER, P., MÜSSIG, J., FISCHER, H., KOBERT, J. 2002:

Industrial hemp (*Cannabis sativa* L.) growing on heavy metal contaminated soil: Fibre quality and phytoremediation potential.
Ind. Crops Prod. 16: 33-42

LINGER, P., OSTWALD, A., HAENSLER, J. 2002 (eingereicht bei Plant and soil, unpubliziert):

Cannabis sativa L. growing on heavy metal contaminated soil: Growth, cadmium uptake and accumulation.

LI, Z. & SHUMAN, L.M. 1996:

Extractability of zinc, cadmium and nickel in soils amended with EDTA.
Soil Sci. 161: 226-232

LÖSCH, R. 2001:

Wasserhaushalt der Pflanzen.
Quelle & Meyer (Wiebelsheim)

MARSCHNER, H. 1997:

Mineral nutrition of higher plants, 2. Aufl.
Academic Press (London)

MARTIN, G.C. & HAMMOND, P.B. 1966:

Lead uptake by bromegrass from contaminated soil.
Agron. J. 58: 553-554

MC BRIDE, M.B. 1994:

Environmental chemistry of soils.
Oxford University Press (New York)

MEAGHER, R.B., 2000:

Phytoremediation of toxic elemental and organic pollutants.
Curr. Opin. Plant Biol. 3: 153-162

MENGEL, K. 1991:

Ernährung und Stoffwechsel der Pflanze.
Fischer (Jena)

MILLER, J.E., HASSAT, J.J., KOEPPE, D.E. 1977:

Interaction of lead and cadmium on metal uptake and growth of corn plants.
J. Environ. Qual. 6: 18-20

MORISHITA, T. & BORATYNSKI, J.K. 1992:

Accumulation of cadmium and other metals in organs of plants growing around metal smelters in Japan.
Sci. Plant. Nutr. 38: 781-785

MORTIMER, C.E. 1987:

Chemie. Das Basiswissen der Chemie.
Thieme (Stuttgart)

MORZEK, J.E. & FUNICELLI, N.A., 1982:

Effect of lead and zinc in germination of *Spartina alterniflora* L., seeds at various salinities.
Environ. Exp. Bot. 22: 23-32

MÜLLER, G., 1965:

Bodenbiologie.
Fischer (Jena)

MUKHERJEE, S. & MAITRA, P. 1976:

The effect of lead on growth and metabolism of germinating rice seeds and on mitosis of onion root tips.
Ind. J. Exp. Biol. 14: 519-521

NAN, Z., CHENG, G. 2001:

Accumulation of Cd and Pb in spring wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in calcareous soil irrigated with wastewater.
Bull. Environ. Contam. Toxicol. 66: 748-754

NITZSCHKE, A., KAPS, M., SCHMACK, H., STRASBURGER, W., MEISTER, M., MEIBURG, A. 2000:

Deutscher Wetterdienst Offenbach: Witterungsreport Daten, Ausgabe 1–3 und 10–12.
Frankfurt/ Main

NOSBERS, R. 1968:

Die Aufnahme von Blei, Chrom, Nickel und Zink durch landwirtschaftliche Nutzpflanzen bei Anwendung von Abwasserklärslamm.
Diss. Univ. Bonn

OUZOUNIDOU, G. 1995:

Effect of copper on germination and seedling growth of *Minuartia*, *Silene*, *Alyssum* and *Thlaspi*.
Biol. Plant. 37: 411-416

PAGE, A.L., BINGHAM, F.T., NELSON, C. 1972:

Cadmium absorption and growth of various plant species as influenced by solution cadmium concentration.
J. Environ. Qual. 1, 288-292

PALUMBO, A.V., LEE, S.Y., BOERMAN, P. 1994:

The effect of media composition on EDTA degradation by *Agrobacterium sp.*
Appl. Biochem. Biotechnol. 45/ 46: 811-822

PENCE, N.S., LARSEN, P.B., EBBS, S.D., LETHAN, D.L.D., LASAT, M.M., GARVIN, D.F., EIDE, D., KOCHIAN, L.V. 2000:

The molecular physiology of heavy metal transport in the Zn/ Cd hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*.
PNAS 97: 4956-4960

PETERSON, P.J. & ALLOWAY, B.J. 1979:

Cadmium in soils and vegetation. In: WEBB, M. (Hrsg.) 1979: The chemistry, biochemistry and biology of cadmium: 45-93
Elsevier North Holland Biomedical Press (Amsterdam)

POHLMEIER, A., 1999:

Metal speciation, chelation and complexing ligands in plants. In: PRASAD, M.N.V. & HAGEMEYER, J. (Hrsg.): Heavy metal stress in plants: 29-50.
Springer (Heidelberg)

PRASAD, M.N.V., 1999:

Metallothioneins and metal binding complexes in plants. In: PRASAD, M.N.V. & HAGEMEYER, J. (Hrsg.): Heavy metal stress in plants: 51-72.
Springer (Heidelberg)

PRASAD, M.N.V. & STRZALKA, K., 1999:

Impact of heavy metals on photosynthesis. In: PRASAD, M.N.V. & HAGEMEYER, J. (Hrsg.): Heavy metal stress in plants: 117-138.
Springer (Heidelberg)

RASKIN, I., KUMAR, N., DUSHENKOV, S., SALT, D.E. 1994:

Bioconcentration of heavy metals by plants.
Curr. Opin. Biotechnol. 5: 285-290

REBOREDO, F. 2001:

Cadmium uptake by *Halimione portulacoides*: An ecophysiological study.
Bull. Environ. Contam. Toxicol. 67: 926-933

RENGEL, Z. 1999:

Heavy metals as essential nutrients. In: PRASAD, M.N.V. & HAGEMEYER, J. (Hrsg.) 1999: Heavy metal stress in plants: 231-252.
Springer (Heidelberg)

RICHTER, D. 1985:

Allgemeine Geologie.
De Gruyter (Berlin, New York)

RITCHIE, S.W., HANWAY, J.J., BENSON, G.O. 1997:

How a corn plant develops, Special Report Number 48.
Iowa State University of science and technology. Cooperative Extension Service, Ames, IA

ROBINSON, B.H., LEBLANC, M., PETIT, D., KIRKHAM, D., GREGG, P.E.H. 1998:

The potential of *Thlaspi caerulescens* for phytoremediation of contaminated soils.
Plant Soil 203: 47-56

ROBINSON, B.H., MILLS, T.M., PETIT, D., FUNG, L.E., GREEN, S.R., CLOTHIER, B.E. 2000:

Natural and induced cadmium-accumulation in poplar and willow: Implications for phytoremediation.
Plant Soil 227: 301-306

ROLLER, A., KLUMPP, A., ZELTNER, G.-H. 1998:

Ökotoxikologische Untersuchungen an Halden des Kupferschieferbergbaus im Mansfelder Land. I. Vegetationsaufnahmen und Schwermetallanalytik auf dem Gelände der Krughütte in Eisleben.

Ber. Inst. Landschafts- Pflanzenökologie Univ. Hohenheim Heft 7: 35-42

SAAN, B., WERNER, W. 1996:

Metal contents in fern leaves and roots and in associated soils.

Landsch.entwickl. Umweltforsch. 107: 101-109

SACHS, L. 1992:

Angewandte Statistik.

Springer (Heidelberg)

SALT, D.E., BLAYLOCK, M., KUMAR, N.P.B.A., DUSHENKOV, V., ENSLEY, B.D., CHET, I., RASKIN, I. 1995:

Phytoremediation, a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants.

Biotechnol. 13: 468-474

SALT, D.E., SMITH, R.D., RASKIN, I. 1998:

Phytoremediation.

Ann. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol. 49: 643-668

SAXENA, P.K., KRISHNARAJ, S., DAN, T., PERRAS, M.R., VETTAKKORUMAKANKAV, N.N. 1999:

Phytoremediation of heavy metal contaminated soils. In: PRASAD, M.N.V. & HAGEMEYER, J. (Hrsg.) 1999: Heavy metal stress in plants: 305-330.

Springer (Heidelberg)

SCHACHTSCHABEL, P., BLUME, H.P., BRÜMMER, G., HARTGE, K.H., SCHWERTMANN, U. 1998:

Lehrbuch der Bodenkunde.

Enke (Stuttgart)

SCHILLING, G. 2000:

Pflanzenernährung und Düngung.

Ulmer (Stuttgart)

SCHMEIL, O. & FITSCHEN, J. 1988:

Flora von Deutschland, 88. Aufl.

Quelle & Meyer (Heidelberg Wiesbaden)

SCHRAMMECK, E. & VIERECK, L. 1997:

Gutachten zur Ermittlung des Gefährdungspotentials schwermetallhaltiger Böden im Raum Hagen.

Hygiene-Institut des Ruhrgebietes (Gelsenkirchen)

SCHROEDER, D. 1992:

Bodenkunde in Stichworten.

Hirt (Berlin, Stuttgart)

SCHÜLLER, H. 1969:

Die CAL-Methode, eine neue Methode zur Bestimmung des pflanzenverfügbaren Phosphats in Böden.
Z. Pflanzenern. Bodenk. 123: 48-63

SIEGHARDT, H. 1981:

Ein histochemischer Nachweis zur Bleiverteilung in juvenilen Wurzeln von *Zea mays* L.
Mikroskopie (Wien) 38: 193-199

SIEGHARDT, H. 1987:

Schwermetall- und Nährelementgehalte von Pflanzen- und Bodenproben schwermetallhaltiger Halden im Raum Bleiberg in Kärnten (Österreich). I. Krautige Pflanzen.
Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 150: 129-134

SILLANPÄÄ, M. 1996:

Complexing agents in waste water effluents of six Finnish pulp and paper mills.
Chemosphere 33: 293-302

SILLANPÄÄ, M. 1997:

Environmental fate of EDTA and DTPA.
Rev. Environ. Contam. Toxicol. 152: 85-111

SINGH, R.P., TRIPATHI, R.D., SINHA, S.K., MAHESHWARI, R., SRIVASTAVA, H.S. 1997:

Response of higher plants to lead contaminated environment.
Chemosphere 34: 2467-2493

SUKOPP, H. & WITTIG, R. (Hrsg.) 1993:

Stadtökologie.
Fischer (Stuttgart)

STEUBING, L. & FANGMEIER, A. 1992:

Pflanzenökologisches Praktikum.
Ulmer (Stuttgart)

STRASBURGER, E., NOLL, F., SCHENCK, H., SCHIMPER, A.F.W., SITTE, P., ZIEGLER, H., EHRENDORFER, F., BRESINSWKY, A. 1991:

Lehrbuch der Botanik, 33. Aufl.
Fischer (Stuttgart)

TACK, F.M. & VERLOO, M.G. 1996:

Metal contents in stinging nettle (*Urtica dioica* L.) as affected by soil characteristics.
The science of the total environment 192: 31-39

TEJOWULAN, R.S. & HENDERSHOT, W.H. 1998:

Removal of trace metals from contaminated soils using EDTA incorporating resin trapping techniques.
Environ. Pollut. 103: 135-142

TIEDJE, J.M. 1975:

Microbial degradation of ethylenediaminetetraacetate in soils and sediments.
Appl. Microbiol. 30: 327-329

TIEDJE, J.M. 1977:

Influence of environmental parameters on EDTA in soils and sediments.
J. Environ. Qual. 6: 21-26

TIFFIN, L.O., BROWN, J.C., KRAUSS, R.W. 1960:

Differential absorption of metal chelate components by plant roots.
Plant Physiol. 35: 362-367

TOMSING, J.L. & SUZKVI, J.B. 1991:

Permeation of Pb^{2+} through calcium channels: Furo-2 measurement of voltage and dihydropyridine sensitive Pb^{2+} anion in isolated bovine chromaffin cells.
Biochim. Biophys. Acta 1069: 197-200

VASSIL, A.D., KAPULNIK, Y., RASKIN, I., SALT, D. 1998:

The role of EDTA in lead transport and accumulation by indian mustard.
Plant Physiol. 117: 447-453

VDLUFA (Verein Deutscher Landwirtschaftl. Unters.- u. Forschungsanstalten) 1991:

Methodenbuch I. Die Untersuchung von Böden.
DLG-Verlag (Frankfurt/ Main)

VETTER, H. 1982:

Schwermetalle in der Nahrungskette – Belastungsgrenzen für Pflanzen.
Landwirt. Forschung SH 39, Kongressband

VIETS, F.G. 1962:

Chemistry and availability of micronutrients in soils;
J. agric. food chem. 10: 174-178

WALKER, W.M., MILLER, J.E., HASSETT, J.J. 1977:

Effect of lead and cadmium upon the calcium, magnesium, potassium and phosphorus concentration in young corn plants.
Soil Sci. 124: 145-152

WEIGEL, H.J. 1991:

Zur Ökotoxikologie des Schwermetalls Cadmium: Untersuchungen über Aufnahme, Verteilung und Wirkung des Metalls bei Pflanze und Tier.
Habilitationsschrift TU Braunschweig

WEINSTEIN, L.H., ROBBINS, W.R., PERKINS, H.F. 1954:

Chelating agents and plant nutrition.
Science 120: 41-43

WENZEL, W.W., LOMBI, E., ADRIANO, D.C. 1999:

Biogeochemical processes in the rhizosphere: Role in phytoremediation of metal-polluted soils. In: PRASAD, M.N.V. & HAGEMeyer, J. (Hrsg.): Heavy metal stress in plants: 273-304.
Springer (Heidelberg)

WHITTLE, A.J., DYSON, A.J. 2002:

The fate of heavy metals in green waste composting.
The environmentalist 22: 13-21

WILD, A. 1995:

Umweltorientierte Bodenkunde.
Spektrum (Heidelberg, Berlin, Oxford)

WILKE, B.M. & METZ, R. 1992:

Einfluß der Bodenbelastung von Rieselfeldern auf Wachstum, Ertrag und
Schwermetallentzug von Mais (*Zea mays*) im Gefäßversuch.
Wiss. Z. der Humboldt-Universität zu Berlin, R. Agrarwissenschaften 41: 29-33

XIONG, Z.-T. 1997:

Bioaccumulation and physiological effects of excess lead in a roadside pioneer species
Sonchus oleraceus, L.
Environ. Pollut. 3: 275-279

YU, K.C., HO, S.T., TSAI, L.J., CHANG, J.S., LEE, S.Z. 1996:

Remobilization of zinc from ell-ren river sediment fraction affected by EDTA, DTPA and
EGTA.
Wat. Sci., Tech. 34, 125-132

ZODROW, J.J. 1999:

Recent applications of phytoremediation technologies.
Remediation 2: 29-36

DANKSAGUNG

Herrn Professor Dr. R. Lösch danke ich für die Überlassung des interessanten und vielschichtigen Themas und die Betreuung der Arbeit.

Des weiteren gilt mein Dank Herrn De Myn aus Hagen, der freundlicherweise die Nutzung seiner Ackerfläche gestattete. Bedanken möchte ich mich außerdem bei Peter Linger aus der Abteilung Botanik der Universität Wuppertal für die gute Zusammenarbeit bei der Freilandarbeit und die sonstige freundschaftliche Unterstützung.

Meinen Kolleginnen und Kollegen danke ich für die vielen hilfreichen Gespräche und die vielfältige Unterstützung während der gesamten Promotionszeit.

Meinen Eltern danke ich herzlich für die Hilfe in allen Lebenslagen und vor allem meinem Vater für die engagierte Unterstützung bei den umfangreichen Erntearbeiten.

Mein besonderer Dank gilt auch meinen Freundinnen und Freunden, vor allem meinem Freund Uli und meiner Freundin Grit, die gerade während der letzten Phase durch sehr viel Verständnis, liebevolle Unterstützung aller Art und erfrischend unfachliche Gespräche zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Auch allen anderen, die hier nicht namentlich genannt sind, sei an dieser Stelle herzlich für ihren Beitrag zum Gelingen der Arbeit gedankt.