

Institut für Nutzpflanzenwissenschaften und Ressourcenschutz
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

**An- und Abreicherung von Schwermetallen in der Rhizosphäre und deren Entzug
durch landwirtschaftliche Kulturpflanzen unter besonderer Berücksichtigung der
Aspekte einer Phytosanierung**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Grades

Doktor der Agrarwissenschaften

(Dr. agr.)

der

Hohen Landwirtschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Bonn

vorgelegt am 08.11.2005

von

Kay Domeyer

aus

Porz am Rhein, jetzt Köln

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn
<http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss-online> elektronisch publiziert.

Referent: Prof. Dr. H.W. Scherer

Korreferent: PD Dr. G. Welp

Tag der mündlichen Prüfung: 16.12.2005

Erscheinungsjahr: 2006

Es gibt eine Theorie, die besagt, wenn jemals irgendwer genau herausfindet, wozu das Universum da ist und warum es da ist, dann verschwindet es auf der Stelle und wird durch etwas noch Bizarrereres und Unbegreiflicheres ersetzt.

Es gibt eine andere Theorie, nach der das schon passiert ist.

(Das Restaurant am Ende des Universums, Douglas Adams)

Zusammenfassung

An- und Abreicherung von Schwermetallen in der Rhizosphäre und deren Entzug durch landwirtschaftliche Kulturpflanzen unter besonderer Berücksichtigung der Aspekte einer Phytosanierung

In Klimakammer- und Gewächshausversuchen wurde mit Rhizoboxen bzw. Pflanzgefäßen das Verhalten von Cd, Cu, Pb und Zn in der Rhizosphäre von Feldsalat, Spinat, Weizen, Sonnenblume, Salat und Senf untersucht. Ziel der Untersuchungen war es, Ab- und Anreicherungsprozesse von SM in der Rhizosphäre zu erfassen und Erklärungen für die variablen Rhizosphärenprofile der SM zu finden. Dabei zeigte sich, dass die H₂O-extrahierbare bzw. Citronensäure-extrahierbare Cd-, Pb- und Zn-Fraktion häufig in der Rhizosphäre verarmt wurde, während bei Cu typischerweise Anreicherungen beobachtet wurden. Anders verhielt es sich bei der mittels NH₄NO₃-Extraktion charakterisierten mobilen SM-Fraktion. Hier konnte eine Anreicherung für alle untersuchten SM im wurzelnahen Boden nachgewiesen werden. Einzig bei Weizen wurde auch bei dieser Extraktion für Zn eine Abreicherung gefunden. Diese Variabilität in der Profilausbildung ist vermutlich auf die unterschiedliche Nährstoffaufnahme bei Monokotylen und Dikotylen zurückzuführen.

H₂O- und Citronensäure-Extraktion unterschätzen dabei häufig den pflanzlichen Entzug, während mit der NH₄NO₃-Extraktion der Entzug gewöhnlich überschätzt wird. Für Cd, Cu und Pb scheint die Nachlieferung bei Verarmung der wasserextrahierbaren Fraktion aus der mobilen Fraktion zu kommen. Es gibt Hinweise, dass die organisch gebundene Fraktion bei Cu und Pb ebenfalls an einer Nachlieferung beteiligt ist. Für Zn scheinen die lösliche und die mobile Fraktion meist nicht ausreichend für die pflanzliche Ernährung. Hier kommt es zu einer Nachlieferung aus entweder der in Mn-Oxiden okkludierten Fraktion oder ebenfalls aus der organisch gebundenen Fraktion. Lösliche Zn-Organo-Komplexe sind für dikotyle Pflanzen als nicht verfügbar anzusehen.

Die Düngungsstrategie ist in besonderem Maße geeignet, einen Einfluss auf die Bioverfügbarkeit der SM auszuüben. Im Vergleich zu einer ungedüngten Variante werden die löslichen und mobilen SM-Gehalte - mit Ausnahme des Cu - vermutlich durch Phosphat beeinflusst.

Eine 6 mmolare EDTA-Gabe resultierte bei Feldsalat in einer Hyperakkumulation von Cd.

Abstract

Accumulation and depletion of heavy metals in the rhizosphere and their removal by agricultural crops with particular regard to the aspects of phytoremediation

In growth chamber and greenhouse experiments the attitude of Cd, Cu, Pb and Zn in the rhizosphere of lettuce, spinach, wheat, sunflower and Indian mustard was explored using different techniques to collect rhizosphere soil. The aim of the study was to conceive accumulation and depletion processes of heavy metals in the rhizosphere and to decide an explanation for the wide variability of rhizosphere profiles. It was shown, that commonly the H₂O- and citric acid-extractable fractions of Cd, Pb and Zn were depleted in the rhizosphere, whereas for Cu typically accumulations were observed. The results of the NH₄NO₃-extraction, characterizing the mobile heavy metal-fraction, were reciprocally. Except for Zn, which was depleted in the rhizosphere of wheat for all other tested heavy metals an accumulation in the soil close to the roots was observed. This seems to be linked with the varying nutrient acquisition strategy of monocotyledonous and dicotyledonous plants.

The extraction with H₂O and citric acid, respectively, often underestimate the plant removal, whilst the NH₄NO₃-extraction commonly overestimates the removal of heavy metals. After depletion of the H₂O-extractable fraction of Cd, Cu and Pb there seems to be an additional delivery from the mobile fraction. There is evidence that the organic bound fractions of Cu and Pb were also involved in the additional delivery. The soluble and mobile fraction of Zn do often not cover the demand of the plant. The additional delivery appears to be derived either from the fraction occluded in Mn-Oxides or also from the organic bound fraction. Soluble Zn-organic complexes seem to be not available to dicotyledonous plants.

The fertilization strategy is notably applicable to influence the bioavailability of heavy metals in soils. As compared with an unfertilized treatment the impairment of the soluble and mobile heavy metal content - except for Cu - in soils is presumably influenced by phosphate.

The application of 6 mM EDTA resulted in a hyperaccumulation of Cd by lettuce.

Inhaltsangabe

1	Einleitung und Übersicht	1
	<i>1.1 Einleitung</i>	<i>1</i>
	<i>1.2 Literaturübersicht</i>	<i>2</i>
	1.2.1 Gewinnung von Rhizosphärenböden	2
	1.2.2 Rechtliche Grundlagen für Schwermetallgehalte in Böden	3
	1.2.3 Schwermetalle in Böden	5
	1.2.4 Verhalten von Schwermetallen in Böden und Pflanzen	7
	1.2.5 Phytosanierung	10
	<i>1.3 Fragestellung und Ziele</i>	<i>12</i>
2	Rhizobox-Versuche	13
	<i>2.1 Rhizobox-Versuche</i>	<i>13</i>
	2.1.1 Material und Methoden	13
	2.1.1.1 Versuchsaufbau	13
	2.1.1.2 Chemische Analysen	15
	2.1.1.3 Versuchsböden	18
	2.1.1.4 Agenzien	19
	2.1.2 Ergebnisse und Diskussion	20
	2.1.2.1 Pflanzliche Trockenmasse	20
	2.1.2.2 Schwermetallgehalte in den Pflanzen	23
	2.1.2.3 Schwermetallentzug und -verteilung in den Pflanzen	33
	2.1.2.4 Einfluss von mobilisierenden Agenzien auf Schwermetalle in Pflanzen	44
	2.1.2.4.1 Düngung	44
	2.1.2.4.2 Mobilisierende Agenzien	58
	2.1.2.4.2.1 Pflanzliche Trockenmasse	59
	2.1.2.4.2.2 Schwermetallgehalte in Sonnenblume	60
	2.1.2.4.2.3 Schwermetallentzug und -verteilung in Sonnenblume	69

2.1.2.5	<i>Rhizosphärenprofile</i>	80
2.1.2.5.1	H ₂ O-Extraktion	80
2.1.2.5.2	Citronensäure-Extraktion	87
2.1.2.5.3	NH ₄ NO ₃ -Extraktion	92
2.1.2.5.4	Verdrängungsmethode nach Sanders	98
2.1.2.5.5	Einfluss von Agenzien auf Rhizosphärenprofile	100
2.1.2.5.5.1	Düngung	100
2.1.2.5.5.1.1	H ₂ O-Extraktion	100
2.1.2.5.5.1.2	NH ₄ NO ₃ -Extraktion	109
2.1.2.5.5.2	Mobilisierende Agenzien	117
2.1.2.5.5.2.1	H ₂ O-Extraktion	117
2.1.2.5.5.2.2	Citronensäure-Extraktion	124
2.1.2.5.5.2.3	NH ₄ NO ₃ -Extraktion	130
2.1.2.6	<i>pH-Werte</i>	137
2.1.2.7	<i>DOC-Gehalte</i>	140
2.1.2.8	<i>Beziehung zwischen Boden- und Pflanzengehalten</i>	142
2.2	<i>Zeitreihen-Versuch</i>	151
2.2.1	Material und Methoden	151
2.2.1.1	<i>Versuchsaufbau</i>	151
2.2.1.2	<i>Versuchsboden</i>	151
2.2.2	Ergebnisse und Diskussion	152
2.2.2.1	<i>Pflanzliche Trockenmasse</i>	152
2.2.2.2	<i>Schwermetallgehalte des Weizens</i>	153
2.2.2.3	<i>Schwermetallentzug und -verteilung in Weizen</i>	160
2.2.2.4	<i>Rhizosphärenprofile</i>	166
2.2.2.4.1	H ₂ O-Extraktion	166
2.2.2.4.2	NH ₄ NO ₃ -Extraktion	173
2.2.2.5	<i>Sequentielle Extraktion</i>	181
2.2.2.6	<i>pH-Werte</i>	183
2.2.2.7	<i>DOC-Werte</i>	185
2.3	<i>Zusammenfassung</i>	186

3	Induzierte Phytosanierung	189
	3.1 Sonnenblumen-Versuch	189
	3.1.1 Material und Methoden	189
	3.1.1.1 Versuchsaufbau	189
	3.1.1.2 Chemische Analysen	190
	3.1.1.3 Versuchsböden	191
	3.1.1.4 Mobilisierende Agenzien	192
	3.1.2 Ergebnisse und Diskussion	192
	3.1.2.1 Pflanzliche Trockenmasse	192
	3.1.2.2 Schwermetallgehalte der Sonnenblume	194
	3.1.2.3 Schwermetallentzug und -verteilung in Sonnenblume	204
	3.1.2.4 Schwermetallgehalte der Böden	214
	3.1.2.4.1 H ₂ O-extrahierbare Bodengehalte	215
	3.1.2.4.2 EDTA-extrahierbare Bodengehalte	223
	3.1.2.5 Einfluss der Agenzien auf das Boden-pH	230
	3.2 Salat-Versuch	231
	3.2.1 Material und Methoden	231
	3.2.1.1 Versuchsaufbau	231
	3.2.1.2 Chemische Analysen	232
	3.2.1.3 Versuchsböden	233
	3.2.1.4 Mobilisierende Agenzien	233
	3.2.2 Ergebnisse und Diskussion	233
	3.2.2.1 Pflanzliche Trockenmasse	233
	3.2.2.2 Schwermetallgehalte des Salat	236
	3.2.2.3 Schwermetallentzug und -verteilung in Salat	245
	3.2.2.4 Schwermetallgehalte der Böden	255
	3.2.2.4.1 H ₂ O-extrahierbare Bodengehalte	255
	3.2.2.4.2 EDTA-extrahierbare Bodengehalte	262
	3.2.2.5 Einfluss der Agenzien auf das Boden-pH	267
	3.3 Schlussfolgerungen und Zusammenfassung	268
	3.3.1 Beziehung zwischen Pflanzen- und Bodengehalten	268
	3.3.2 Zieleffektivität der induzierten Phytosanierung	269
	3.3.3 Wirksamkeit der mobilisierenden Agenzien	271

4	Einfluss einer langjährig differenzierten Düngung auf die Mobilität und Aufnahme von Schwermetallen	273
	4.1 Senf-Versuch	273
	4.1.1 Einleitung	273
	4.1.2 Material und Methoden	273
	4.1.2.1 Versuchsaufbau	273
	4.1.2.2 Chemische Analysen	274
	4.1.2.3 Versuchsböden	274
	4.1.3 Ergebnisse und Diskussion	275
	4.1.3.1 Pflanzliche Trockenmasse	275
	4.1.3.2 Schwermetallgehalte in Senf	277
	4.1.3.3 Schwermetallentzug durch Senf	285
	4.1.3.4 Schwermetallgehalte in Böden	294
	4.1.3.4.1 H ₂ O-extrahierbare Gehalte	294
	4.1.3.4.2 Citronensäure-extrahierbare Gehalte	302
	4.1.3.4.3 NH ₄ NO ₃ -extrahierbare Gehalte	309
	4.1.3.5 Beziehung zwischen Boden- und Pflanzengehalten	316
	4.1.4 Zusammenfassung	317
5	Statistik	319
6	Zusammenfassung	321
7	Literatur	325
8	Anhang	353

1

Einleitung und Übersicht

1.1 Einleitung

Seit nunmehr rund 100 Jahren ist die Rhizosphäre (griech. *rhiza*: Wurzel und *sphere*: Einflussbereich) Gegenstand des wissenschaftlichen Interesses. Hiltner (1904) definierte als erster den Terminus Rhizosphäre als die Bodenzone, die sich in unmittelbarer Nähe zu (Leguminosen-)Wurzeln befindet und durch eine besonders hohe Aktivität und Besatzdichte an Mikroorganismen gekennzeichnet ist. Allgemein wird die Rhizosphäre heute als der Bereich des Bodens angesehen, der von Pflanzenwurzeln direkt beeinflusst wird und einer verstärkten Besiedelung durch Mikroorganismen unterliegt (Pinton *et al.*, 2001). Die genaue Größe bzw. räumliche Ausdehnung kann dabei nach Gisi *et al.* (1997) mit Hilfe der Exsudatmenge bzw. der Organismenanzahl definiert werden.

Anfangs diente die Rhizosphärenforschung dabei der Gewinnung eines tieferen Verständnisses bezüglich der Aufnahme von Nährstoffen. Dieser Ansatz mußte jedoch mit der Erkenntnis erweitert werden, dass Schwermetalle und/oder andere Kontaminanten die Gesundheit der Pflanzen und damit die Nahrungsqualität negativ beeinflussen, da in der Rhizosphäre die wesentlichen Prozesse der Mobilisierung und Aufnahme von essentiellen und potenziell toxischen Elementen ablaufen (Marschner *et al.*, 1986; Römheld, 1991; Claassen, 1993). Die löslichen und (bio-)verfügbaren Elementanteile an den jeweiligen Gesamtgehalten können dabei im wurzelnahen Bereich und im Restboden signifikant variieren. Youssef (1997) weist darauf hin, dass Untersuchungen von Rhizosphärenböden zur Erfassung der Schwermetall-Verfügbarkeit aussagekräftiger sind als Untersuchungen von Mischproben. Der in verschiedenen Ländern verfolgte Weg, den Schwermetall-Transfer vom Boden in die Pflanze auf Basis einer mobilen Fraktion zu prognostizieren, bedeutet gegenüber den früher benutzten Gesamtgehalten einen grundsätzlichen Fortschritt. Allerdings betonen Brümmer *et al.* (1998), dass gerade auf unbelasteten bis wenig belasteten Böden die mobile Metallfraktion weniger aussagekräftig für den Transfer in die Pflanze sei.

Rhizosphärenböden (Rb) und Nicht-Rhizosphärenböden (nRb) weisen zum Teil deutlich unterschiedliche chemische (pH, E_h , Stoffbestandsgrößen, insbesondere in der

löslichen Phase), physikalische (z.B. Porosität, Dichte) und biologische (z.B. Aktivität von Mikroorganismen) Eigenschaften auf. Diese Unterschiede bedingen kleinräumig variierende Bedingungen für einen Elementtransfer vom Boden in die Pflanze, wobei ein komplexes Zusammenspiel von Elementmobilisierung oder Immobilisierung sowie aktiver oder passiver Aufnahme in die Pflanze sowohl eine Anreicherung als auch eine Verarmung von Elementen im wurzelnahen Raum verursachen kann. So fanden Lorenz *et al.* (1994) bei Versuchen mit Radieschen eine Verarmung des Rhizobodens an K, Zn und Cd, während für Ca und Mg eine Anreicherung beobachtet wurde. Claassen *et al.* (1981), Kuchenbuch und Jungk (1984), Kaselowsky (1985) sowie Scherer und Ahrens (1994) konnten eine Verarmung von Rb, K, P und NH_4^+ in der Rhizosphäre belegen. Rhizosphärenuntersuchungen beschäftigten sich in der Vergangenheit fast ausschließlich mit essentiellen Nährelementen; es lag daher nahe, mit Schwermetallen auch die Dynamik potenziell toxisch wirkender Stoffe einer eingehenden Prüfung zu unterziehen. Der Aspekt eines unterschiedlichen Verhaltens der Schwermetalle (SM) in Abhängigkeit von den Bodeneigenschaften (z.B. pH, KAK, SM-Gesamtgehalt, Bindungspartner, organische Substanz) und der verwendeten Pflanze (z.B. Wurzelhaarlänge, Wurzelmorphologie, Fähigkeit zur Exudation) wurde in der vorliegenden Arbeit durch die Einbeziehung von Böden mit unterschiedlich hoher Belastung und Bewirtschaftungsform sowie durch ein breites Spektrum an Versuchspflanzen berücksichtigt.

1.2 Literaturübersicht

1.2.1 Gewinnung von Rhizosphärenboden

Zur Gewinnung von Rhizosphärenboden wurden bis vor etwa 20 Jahren die Pflanzen vorsichtig aus dem Boden entnommen und der nicht an den Wurzeln haftende Boden (nRb) von dem an den Wurzeln haftenden Boden (Rb) durch vorsichtiges Abschütteln oder Abwaschen abgetrennt. Dieses Verfahren wird von mehreren Autoren beschrieben (Riley und Barber, 1969, 1970; Hoffmann und Barber, 1971; Sinha und Singh, 1976; Hendriks, 1980; Hendriks und Jungk, 1981). Nachteilig ist dabei die oft subjektive Unterteilung von Rb und nRb durch den Probennehmer. Zudem kann der räumliche Aspekt einer möglichen SM-Dynamik nicht oder nur sehr unscharf erfasst werden.

Eine deutlich bessere Auflösung der Rhizosphärendynamik erfolgt mittels quantitativer Autoradiographie (Bhat und Nye, 1973; Claassen *et al.*, 1981). Hierbei werden Radionuklide eines Elements oder die eines Tracers in den Boden appliziert. Der Boden wird in schräge Flachgefäße gefüllt und Saatgut ausgebracht. Nach Entfernen der schrägen

Wandung wird dann ein Röntgenfilm auf die Bodenoberfläche gelegt. Die nach der Entwicklung sichtbar werdende Schwärzung ist ein Abbild der Nährstoffverteilung im Boden. Nachteilig an dieser Methode ist die Schwierigkeit, dass nicht alle Nährstoffelemente geeignete Isotope aufweisen. Zudem ist der Arbeits- und Sicherheitsaufwand durch die mit Radionukliden verbundenen Restriktionen sehr hoch, was eine generelle Anwendung dieses Verfahrens ausschließt.

Die Dünnschnittmethode nach Kuchenbuch und Jungk (1982) ermöglichte als erste, Bodenproben in definierter Entfernung zur Wurzeloberfläche zu gewinnen. Das Versuchsgefäß besteht aus einem zweigeteilten PVC-Rohr, wobei im oberen Teil die Pflanzen wachsen und in den unteren Teil der Versuchsboden eingefüllt wird. Um zu verhindern, dass Feinwurzeln in den Boden eindringen können, werden beide Kompartimente durch ein feinmaschiges Netz getrennt. Die Bewässerung erfolgt über eine keramische Platte. Zu Versuchsende wird das Pflanzenmaterial geerntet und der Boden in flüssigem Stickstoff schockgefroren. Der Boden kann dann mit Hilfe eines Gefriermikrotoms in dünne Schichten geschnitten werden. Nachteilig ist bei diesem Verfahren, dass der horizontale Aufbau zu einem Massenfluss der Elemente durch aufsteigendes Wasser führt. Ein weiterer Nachteil - der auch für die folgenden Methoden gilt - ist, dass keine Messung an einzelnen Wurzeln erfolgen kann, sondern nur an einer planen, ebenen „Wurzeloberfläche“. Dadurch kommt es zu Beobachtungen, die zu einer Überschätzung der tatsächlichen Dynamik im Rb führen.

Bei den hier durchgeführten Untersuchungen wurden Rhizoboxen nach Knauff und Scherer (1998) verwendet (siehe auch Material und Methoden, Kapitel 2). Diese sind eine Adaption bzw. Weiterentwicklung des Systems von Youssef und Chino (1988). Durch den vertikalen Aufbau können die Effekte des Massenflusses verhindert werden.

1.2.2 Rechtliche Grundlagen für Schwermetallgehalte in Böden

Die Belastung der Böden mit SM ist ein weitreichendes Problem, das immer mehr an Bedeutung gewinnt. Nicht nur zur Sicherung der Nahrungsmittelproduktion, sondern auch zur Erhaltung der Funktionsfähigkeit und der Effizienz von Böden und Ökosystemen ist es notwendig, dass weitere Einträge und Belastungen nach Möglichkeit vermieden werden bzw. einer Kontrolle unterliegen. Die zentrale Stellung der Böden im Naturhaushalt (Borries, 1999) wird neben ihrer Funktion als landschafts- und nutzungsgeschichtliche Zeitzeugen vor allem durch ihre Speicher-, Filter-, Puffer- und Transformationseigenschaften bedingt (Blume, 1990; Blume *et al.*, 2000). Nach Scheffer und Schachtschabel (2002) sind alleine in

Deutschland circa $1,75 \cdot 10^6$ ha (also etwa 7 % der Gesamtfläche) mit Schadstoffen belastet. Generell muß zwischen einem als natürlich anzusehenden geogenen bzw. lithogenen und einem anthropogenen Eintragspfad von SM unterschieden werden. Letzterer Pfad macht einen immer größeren Anteil an der gesamten Schadstoffbelastung aus. Die Eintragswege für SM in Böden sind dabei vielfältig. Neben Müllagerung und -verbrennung (Brucker und Kalusche, 1990) sowie industrieller Abgase sind auch die Ausbringung von Klärschlämmen und mineralischer Phosphatdünger (Finck, 1992; Blaylock und Huang, 2000) für den Bodeneintrag und die Akkumulation von SM verantwortlich. Weitere Quellen sind zudem Erzabbau und Verhüttung sowie die militärische Nutzung von Flächen (Alloway, 1999). Die Abgasbelastung und der Reifenabrieb durch den öffentlichen bzw. Individualverkehr tragen außerdem in nicht unerheblichem Maße zur Verunreinigung der Böden bei (Kabata-Pendias, 2001).

Bereits 1982 wurden mit der Klärschlammverordnung erste Grenzwerte zum Schutz des Bodens erlassen. Diese wurden 10 Jahre später durch die Abfall- und Klärschlammverordnung (AbfKlärV, 1992) angepasst. 1998 wurde schließlich das Bundesbodenschutzgesetz (BBodSchG, 1998) erlassen, welches zum Ziel hat, die vielfältigen Bodenfunktionen nachhaltig zu sichern (Sicherungsmaßnahmen) bzw. wiederherzustellen (Dekontaminierungsmaßnahmen). Zur Verwirklichung dieses Ziels wurden durch die Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV, 1999) Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmenwerte festgelegt sowie maximale SM-Frachten für den Eintrag in Böden (Tab. 1.01). Für organische Düngemittel gelten die entsprechenden Grenzwerte der Abfall- und Klärschlammverordnung (AbfKlärV, 1992) sowie der Bioabfallverordnung (BioAbfV, 1998) (Tab. 1.02).

Tab. 1.01: Vorsorgewerte für Böden und maximal zulässige SM-Frachten für den Eintrag in Böden nach BBodSchV (1999).

SM	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Boden	mg kg⁻¹					
T	1,5	100	60	70	100	200
L/U	1	60	40	50	70	150
S	0,4	30	20	15	40	60
Fracht	(g ha⁻¹ a⁻¹)					
	6	300	360	100	400	1.200

Tab. 1.02: SM-Grenzwerte für organische Düngemittel nach AbfKlärV (1992) und BioAbfV (1998).

SM		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Organischer Dünger	Regelwerk	mg kg ⁻¹ TM					
Klärschlamm	AbfKlärV (1992)	10	900	800	200	900	2.500
Kompost	BioAbfV (1998)	1	70	70	35	100	300

1.2.3 Schwermetalle in Böden

Schwermetalle sind natürlicher Bestandteil von Böden und liegen in verschiedenen Fraktionen und Bindungsformen vor (Brümmer *et al.*, 1986; Herms, 1989; Hornburg und Brümmer, 1989). Man unterscheidet dabei im einzelnen:

- Austauschbare Bindungen an Tonmineralen (Pluquet, 1983)
- Silikatische Bindungen (Scheffer und Schachtschabel, 2002)
- Adsorption an Huminstoffe (Sticher und Boehring, 1983; Herms und Brümmer, 1984)
- Organische und anorganische Komplexbildung (Sticher *et al.*, 1987; Rützel *et al.*, 1997)
- Okkludierung in Fe-, Mn- und Al-(Hydr)Oxiden (Brümmer *et al.*, 1986; Fischer *et al.*, 1996)
- Definierte Verbindungen, z.B. mit Carbonaten und Phosphaten (Brümmer *et al.*, 1986).

Tab. 1.03: Chemische Hauptspezies von SM in Bodenlösungen (nach Sposito, 1998; Scheffer und Schachtschabel, 2002).

SM	Saure Böden	Alkalische Böden
Cd	Cd ²⁺ , CdSO ₄ ⁰ , CdCl ⁺ , org. Komplexe	Cd ²⁺ , CdSO ₄ ⁰ , CdCl ⁺ , CdHCO ₃ , CdCO ₃ ⁰ , CdHPO ₄ ⁰ , Cd(OH) ⁺ , org. Komplexe
Cu	Org. Komplexe, Cu ²⁺ , CuSO ₄ ⁰	CuCO ₃ ⁰ , CdPO ₄ ⁻ , Cd(OH) ⁺ , org. Komplexe, Cu ²⁺ , Cu(OH) ₂ ⁰ , CuB(OH) ₄ ⁺
Pb	Pb ²⁺ , org. Komplexe, PbSO ₄ ⁰ , PbCl ⁺ , PbCO ₃ ⁰ , PbHCO ₃ ⁺	PbCO ₃ ⁰ , org. Komplexe, Pb ²⁺ , PbOH ⁺ , PbPO ₄ ⁺ , PbSO ₄ ⁰ , PbHCO ₃ ⁺ , Pb(CO ₃) ₂ ²⁻
Zn	Zn ²⁺ , ZnSO ₄ ⁰ , org. Komplexe	Zn ²⁺ , org. Komplexe, ZnOH ⁺ , Zn(OH) ₂ ⁰ , ZnCO ₃ ⁰ , ZnHCO ₃ ⁺ , ZnPO ₄ ⁺ , ZnHPO ₄ ⁰ , ZnSO ₄ ⁰ , ZnB(OH) ₄ ⁺

Von Pflanzen aufgenommen werden können nur die in der Bodenlösung vorliegenden SM. Dabei sind drei Parameter von entscheidendem Einfluss. Die Quantität der SM im Boden (= Vorrat), die Intensität (= SM-Menge in der Bodenlösung) und die Reaktionskinetik (= Rate der Nachlieferung aus dem Vorrat) (Brümmer *et al.*, 1986; Welp *et al.*, 1999). Der wichtigste chemische Prozess, der die Mobilität und die Bioverfügbarkeit von SM in Böden steuert, ist die Adsorption der Elemente an der festen Phase (Alloway, 1999). Man unterscheidet dabei zwischen der unspezifischen Bindung durch Ionenaustausch und der spezifischen Adsorption. Erstere ist dabei reversibel und stöchiometrisch. Die spezifische Adsorption beruht im wesentlichen auf der Anlagerung von SM-Kationen an Liganden der Bodenoberfläche unter Ausbildung von teilweise kovalenten Bindungen (Alloway, 1999). Dabei gilt, dass SM mit einer starken Neigung zur Bildung von Hydroxokomplexen auch einer starken spezifischen Adsorption unterliegen. Die Gleichgewichtskonstante pK der Reaktion: $M^{2+} + H_2O \leftrightarrow MOH^+ + H^+$ bestimmt dabei das Adsorptionsverhalten des jeweiligen SM. Für die Neigung der Metalle zu spezifischer Adsorption geben Brümmer *et al.* (1986) folgende Reihung an (pK -Werte in Klammern): Pb^{2+} (7,7) > Cu^{2+} (7,7) >> Zn^{2+} (9,0) > Cd^{2+} (10,1) (Pb steht vor Cu, da es aufgrund seines größeren Ionenradius stärker adsorbiert wird). Weitere wichtige Prozesse der Immobilisierung von SM sind die Mitfällung und die Ausfällung schwerlöslicher Verbindungen (oft mit Phosphat).

Tab. 1.04: SM-Gehalte ($mg\ kg^{-1}$) verschiedener Ausgangsgesteine, der Böden NRWs und anthropogen unbelasteter Böden (nach Brümmer *et al.*, 1991; Liebe, 1999; Scheffer und Schachtschabel, 2002).

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Ultrabasisches Gestein	0,05	1.600	10	2.000	1	50
Granit	0,09	12	13	7	32	50
Tonstein	0,13	90	45	70	22	95
Löß	0,30	30	13	18	25	45
NRW - Acker	0,55	28	16	17	34	84
NRW - Grünland	1,2	35	29	36	65	162
Unbelasteter Boden	0,1 - 0,5	5 - 100	2 - 40	5 - 50	2 - 60	10 - 80

Neben den SM-Bindungsformen, die vor allem durch pH, E_h , SM-Gesamtgehalt sowie Menge und Qualität an Austauschern gesteuert werden, ist für die Bioverfügbarkeit der SM im Boden die jeweils vorherrschende Speziation des Elements in der Lösungsphase von

großer Bedeutung. Die vorliegenden Hauptspezies unterscheiden sich dabei in Abhängigkeit vom Metall, dem Angebot an organischen und anorganischen Liganden und dem jeweiligen Boden-pH (Tab 1.03). In Tab. 1.04 werden zusätzlich Angaben gemacht zur SM-Gehalten verschiedener Ausgangsgesteine, der Böden NRWs sowie von anthropogen unbelasteten Böden.

1.2.4 Verhalten von Schwermetallen in Böden und Pflanzen

Cadmium

Cd gilt als eines der am stärksten umwelttoxisch wirkenden Stoffe (Mengel, 1991; Sillanpää und Jansson, 1992; Kabata-Pendias, 2001). Es gehört zudem im Boden zu den mobilsten und relativ leicht verlagerbaren SM (Amberger, 1996). Die Haupteintragsquellen für Cd sind Verkehr, die metallverarbeitende Industrie, Klärschlammasbringung und vor allem mineralische Düngung. Gerade in P-Düngern lassen sich Cd-Gehalte von bis zu 300 mg kg⁻¹ finden (Amberger, 1996; Alloway und Steinnes, 1999).

Die Verfügbarkeit von Cd nimmt mit sinkendem pH-Wert zu, wobei Hornburg und Brümmer (1993) sowie Amberger (1996) einen Grenz-pH für eine beginnende Mobilisierung von 6,5 angeben. Cd wird im Boden bevorzugt an Fe- und Mn-Oxide (Zeien, 1995) bzw. an organische Substanz und Tonpartikel gebunden. In der Literatur liegen nur recht wenige Untersuchungen vor, in denen der Frage einer Dynamik von Cd in der Rhizosphäre nachgegangen wird. So konnten Lorenz *et al.* (1994) bei Vegetationsversuchen mit Radieschen eine Verarmung des Rb an Cd nachweisen. Die Arbeiten von Mench *et al.* (1989) sowie Mench und Martin (1991) zeigten eine Erhöhung der Cd-Löslichkeit aufgrund von Wurzelexsudaten in der apikalen Wurzelzone von Mais bzw. Tabak. Nach Untersuchungen von Singh und Myhr (1997) bewirkt eine gesteigerte Cd-Zufuhr zum Boden höhere Gehalte an NH₄NO₃- und DPTA-extrahierbarem Cd, aber diese Beziehung konnte in den Pflanzengehalten nicht bestätigt werden. Ein größeres Verständnis der Bioverfügbarkeit in der Rhizosphäre ist daher unumgänglich, um die pflanzliche Cd-Aufnahme besser abschätzen zu können.

In der Pflanze führt Cd in hohen Konzentrationen zur Hemmung der Photosynthese, Störungen in der CO₂-Fixierung und des Wasserhaushalts sowie zu Änderungen in der Permeabilität von Zellmembranen (Alloway, 1999; Kabata-Pendias, 2001). Als Toxizitätssymptome gelten vermindertes Wachstum sowie unspezifische Chlorosen und Nekrosen. In die Pflanze aufgenommen wird Cd bevorzugt als freies Ion (Cd²⁺) sowie in

anorganischen (CdCl^+ , CdCl_2 und CdSO_4) und organischen Komplexen (McLaughlin und Singh, 1999). Eine essentielle Bedeutung des Elements ist nicht bekannt.

Kupfer

Cu gilt als ein für die Ernährung aller Lebewesen essentielles Element. Dennoch können durch Überschreitung bestimmter Mengen toxische Wirkungen hervorgerufen werden (Merian *et al.*, 2004). Im Boden gilt Cu als ein ubiquitäres aber wenig mobiles SM (Mengel, 1991; Kabata-Pendias, 2001). Als mögliche Eintragsquellen gelten die industrielle Metallverarbeitung, die Ausbringung von Fungiziden und Klärschlämmen sowie der Einsatz von Cu-haltigen Präparaten in der Schweinezucht (Mengel, 1991; Amberger, 1996).

Die Verfügbarkeit von Cu im Boden steigt ab einem Grenz-pH von etwa 4,5 - 5 an (Herms und Brümmer, 1984). Das SM wird dabei hauptsächlich durch hochmolekulare, unlösliche organische Verbindungen komplexiert sowie in Fe- und Mn-Oxiden okkludiert (Zeien, 1995; Amberger, 1996). Die Ergebnisse der Arbeiten von Youssef und Chino (1988; 1989) zeigen, dass die Löslichkeit von Cu im Rb von Gerste zurückgeht, was auf einen pH-Anstieg in der Rhizosphäre zurückgeführt wird.

In der Pflanze gilt Cu ebenfalls als immobil, ist aber als Bestandteil vieler Enzyme von entscheidender Wichtigkeit. Seine wichtigsten Funktionen stehen dabei in Zusammenhang mit der Photosynthese, dem Phenol- und Proteinstoffwechsel sowie bei Mechanismen zur Krankheitsresistenz. Dabei gelten Gehalte von 10 - 25 mg Cu kg⁻¹ TM als optimal für die pflanzliche Ernährung. Ab Gehalten von > 30 mg kg⁻¹ geht man von Phytotoxizität aus, bei Gehalten von weniger als 5 mg kg⁻¹ von einem Mangelzustand (Amberger, 1996). Toxische Gehalte schädigen dabei bevorzugt die Zellmembranen der Wurzelzellen und führen so im Extremfall zum Wegfallen der sogenannten Wurzel/Spross-Barriere und einer erhöhten Translokation in der Pflanze. Als Mangelsymptome werden meist Chlorosen, Weißfärbung der Spitzen mit Eindrehen und Verkümmern der jüngeren Blätter genannt (Amberger, 1996; Kabata-Pendias, 2001). Die Aufnahme in die Pflanze erfolgt meist als Cu²⁺.

Blei

Pb ist ein potenziell umwelttoxisches Element, für das keine essentielle Bedeutung im Stoffwechsel von Lebewesen bekannt ist (Alloway, 1999). Im Boden gilt Pb als eines der am

wenigsten mobilen SM (Kabata-Pendias, 2001). Anthropogene Eintragsquellen sind dabei der Verkehr, die Industrie sowie das Ausbringen von Klärschlämmen.

Eine steigende Bioverfügbarkeit von Pb beginnt im Boden ab einem Grenz-pH von etwa 4 - 4,5 (Hornburg und Brümmer, 1993). Pb wird dabei bevorzugt durch die organische Substanz, aber auch zu erheblichen Anteilen in Mn-Oxiden gebunden (Zeien, 1995; Davies, 1999; Schilling, 2000). In der Literatur lassen sich nahezu keine Angaben über das Verhalten dieses SM in der Rhizosphäre finden. Dies steht offenbar im Zusammenhang mit der geringen Mobilität und den meist nur sehr geringen Gehalten in den oberirdischen Pflanzenteilen. Dennoch bestehen nach Huang und Cunningham (1996) deutliche Unterschiede im Pb-Aneignungsvermögen verschiedener Pflanzen. Dass in der vorliegenden Arbeit Pb dennoch mit in die Untersuchungen einbezogen wurde, beruht zum einen auf dem Wissensdefizit bei diesem SM. Ein weiterer Grund ist die im Mikrobereich überaus heterogene Verteilung des Pb im Rb. So konnten Hiller *et al.* (1988) in Fe- und Mn-Konkretionen wenig belasteter Böden (Pb-Gesamt: 25 - 95 mg kg⁻¹) im Mittel Pb-Gehalte von 2500 mg kg⁻¹ nachweisen. Dies kann drastische Konsequenzen auf die Pb-Löslichkeit haben, wenn entsprechend Pb-reiche Oxide durch reduzierend und/oder komplexierend wirkende organische Säuren angegriffen werden. Eine partielle Auflösung von Fe- und Mn-Oxiden in der Rhizosphäre wurde in der Literatur von Shuman und Wang (1997) beschrieben.

In der Pflanze gilt Pb als extrem immobil. So werden nach Zimdahl *et al.* (1975) nur maximal 3 % des in den Wurzeln befindlichen Pb in den Spross transloziert. Phytotoxische Symptome sind unspezifische Chlorosen sowie starke Wachstumsschäden an den Wurzeln (Sauerbeck, 1982; Amberger, 1996). Hohe Pb-Gehalte hemmen dabei vor allem die Farbstoff- und Photosynthese; zudem kommt es zu Störungen bei der Mitose und dem Wasserhaushalt. Aber auch die Permeabilität der Wurzelzellen kann stark beeinträchtigt werden. In die Pflanze aufgenommen wird das freie Ion (Pb²⁺) sowie verschiedene anorganische (PbSO₄) und organische Komplexe.

Zink

Zn gilt als ein für die Ernährung von Organismen essentielles Element. Im Boden ist Zn eines der mobilsten SM (Alloway, 1999; Kabata-Pendias, 2001) mit ubiquitärem Vorkommen. Als typische Eintragsquellen geben Kiekens (1999), Schilling (2000) und Kabata-Pendias (2001) die Verhüttung zinkhaltiger Erze, industriellen Bedarf (für z.B. Farben und Schutzanstriche), Düngung (vor allem mit Schweinegülle) sowie den Pestizideinsatz an.

Ab einem Grenz-pH von $< 6,0$ (Hornburg und Brümmer, 1993) beginnt in Böden eine steigende Bioverfügbarkeit von Zn. Das Metall wird bevorzugt an Tonminerale, Fe- und Mn-(Hydr)Oxide sowie an die organische Substanz gebunden (Zeien, 1995). In ihren Arbeiten konnten Youssef und Chino (1988; 1989) für Gerste im Rb einen Rückgang der Zn-Löslichkeit nachweisen. Diese Resultate werden durch die Versuche von Lorenz *et al.* (1994) bestätigt; diese Autoren fanden, dass Zn im Rb von Radieschen verarmt war.

Die Aufnahme in die Pflanze erfolgt vorwiegend als Zn^{2+} und $Zn(OH)^+$, aber auch chelatisierte Formen werden gut aufgenommen. In der Pflanze ist Zn zwar als recht mobil anzusehen, jedoch kann bei Mangel - ähnlich dem Cu - kein Zn aus z.B. älteren Blättern mobilisiert werden. Zn ist in der Pflanze als Bestandteil von Enzymen vor allem am Energiestoffwechsel sowie bei der RNS-/DNS-Transkription bzw. -Translation beteiligt. Weiterhin beeinflusst es die Membranpermeabilität und die Trockenheitsresistenz (Kiekens, 1999; Schilling, 2000; Kabata-Pendias, 2001). Ein Zn-Mangel liegt ab Gehalten von weniger als $30 \text{ mg Zn kg}^{-1} \text{ TM}$ vor (Amberger, 1996). Dieser äußert sich durch Symptome wie Kümmerwuchs, Missbildung der Stängel und Blätter sowie durch Verfärbung der Blätter. Bei toxischen Gehalten, d.h. ab etwa $500 \text{ mg Zn kg}^{-1} \text{ TM}$ (Bergmann, 1993), ist von unspezifischen Chlorosen sowie von starken Wachstumsstörungen auszugehen.

1.2.5 Phytosanierung

Die Belastung von Böden mit SM ist ein nahezu weltweites Problem. In West-Europa sind nach Alloway (1999) mehr als $4 \cdot 10^6$ ha Landfläche betroffen. Herkömmliche *ex situ*-Verfahren wie Bodenaushub, Bodenaustausch (Alloway, 1999), aber auch chemische Waschverfahren und das Überdecken mit SM-freiem Bodenmaterial (Kuntze *et al.*, 1994) sind meist sehr kostenintensiv und daher nur für kleinräumige, sehr hohe Kontaminationen anwendbar. Zu den gängigen *in situ*-Verfahren gehören physikalische Verfahren wie z.B. Kalkung (Grčman *et al.*, 2001). Die meisten verwendeten Methoden zur Sanierung haben jedoch - neben den Kosten - noch weitere Nachteile. So zerstören sie unter anderem häufig die Textur und das Gefüge des Bodens (Shen *et al.*, 2002) und schädigen insbesondere das Edaphon (Friesl *et al.*, 2003).

Bei der Phytoextraktion handelt es sich um ein *in situ*-Verfahren, bei dem Pflanzen genutzt werden, um SM aus der Bodenmatrix zu entfernen (Kumar *et al.*, 1995). Diese Technologie ist besonders geeignet für große, geringmächtige Flächen mit einer geringen bis mäßigen SM-Kontamination. Dennoch muss auch hier von einem Sanierungszeitraum von 1

bis 20 Jahren ausgegangen werden (Kumar *et al.*, 1995; Blaylock und Huang, 2000). Die eigentliche Dauer steht dabei im Zusammenhang mit der Länge der Vegetationsperiode, der Art und Menge einer SM-Kontamination und der Effizienz, mit der die Pflanzen die SM aus dem Boden aufnehmen können. Häufig werden auch chelatisierende und/oder versauernde Agenzien dem Boden zugesetzt, um so die Bioverfügbarkeit und die pflanzliche Aufnahme zu erhöhen (Huang und Cunningham, 1996; Huang *et al.*, 1997; Lasat *et al.*, 1998; Schmidt, 2003). Die berichteten Erfolge beruhen jedoch meist auf einer Versuchsanordnung, bei der die SM in Form leichtlöslicher Salze dem Boden zugesetzt wurden (z.B. Wu *et al.*, 1999). Von deutlich größerer Relevanz für eine praxisorientierte Anwendung der Phytosanierung sind aber Böden mit einer langfristig “gewachsenen“ Belastung.

Tab. 1.05: Anzahl der bekannten Hyperakkumulatoren und Angabe der zugehörigen Familie sowie Pflanzen mit einem Potential zur Phytoextraktion und der entsprechenden Literaturangabe (nach Prasad und Freitas, 2003; n.b.: kein natürlicher Hyperakkumulator bekannt).

SM	Anzahl	Familie	Spezies	Literatur
Cd	1	<i>Brassicaceae</i>	<i>Brassica juncea</i> L.	Ebbs <i>et al.</i> (1997)
Cu	24	<i>Cyperaceae, Lamiaceae, Poaceae, Scrophulariaceae</i>	<i>Brassica juncea</i> L.	Ebbs und Kochian (1997)
Pb	n.b.	n.b.	<i>Brassica juncea</i> L. <i>Zea mays</i> L.	Ebbs und Kochian (1998) Blaylock <i>et al.</i> (1997)
Zn	16	<i>Brassicaceae, Violaceae</i>	<i>Avena sativa</i> L. <i>Brassica rapa</i> L.	Ebbs <i>et al.</i> (1997) Ebbs und Kochian (1998)

Für die Phytoextraktion geeignete Pflanzen müssen vor allem zwei Ansprüche erfüllen. Die Pflanze muss innerhalb kurzer Zeit große Mengen an SM aufnehmen und diese dann auch in den Spross verlagern können (Cunningham und Ow, 1996; Blaylock *et al.*, 1997; McGrath, 1998). Die geeignetste Pflanze wäre also eine, die sehr schnell eine große Biomasse produziert und zudem Eigenschaften eines Hyperakkumulators aufweist. Nach Prasad und Freitas (2003) sind bis heute mehr als 400 Pflanzenarten bekannt, die zur Hyperakkumulation befähigt sind. Tab. 1.05 gibt einen Überblick über die Pflanzenfamilien, in denen diese Spezies gefunden wurden. Fast alle Arten sind in den gemäßigten bis tropischen Regionen beheimatet. In Deutschland gibt es nur eine Klasse von chalkophytischen Sippen, mit zwei Verbänden und jeweils zwei Assoziationen. Im westlichen Teil Deutschlands - bevorzugt im

Raum Aachen - ist das *Violetum calaminariae* (Zinkveilchen-Gesellschaft) verbreitet, mit dem Galmei-veilchen als Charakterart (Pott, 1995).

1.3 Fragestellung und Ziele

Mit der hier vorliegenden Arbeit sollte vor allem folgenden Fragestellungen nachgegangen werden:

1. Finden im Kontaktraum Boden/Wurzel gegenüber dem nicht durchwurzelten Bereich An- bzw. Abreicherungen von SM statt und wenn ja, in welchem Ausmaß?
2. Welche SM-Bindungsformen bzw. -Fraktionen in Böden sind überwiegend von An- bzw. Abreicherungen betroffen?
3. Inwiefern lässt sich der pflanzliche SM-Entzug durch unterschiedliche N-Düngerformen beeinflussen und welche Unterschiede ergeben sich bei verschiedenen Pflanzenarten, Böden und SM?
4. Besteht ein quantitativer Zusammenhang zwischen der durch verschiedene Extraktionsmittel extrahierten Menge an SM und dem Entzug durch die Pflanzen?
5. Wie effektiv ist eine Phytosanierung bei Böden mit "gewachsener" Belastung und welche Agenzien erweisen sich für die verschiedenen SM als besonders geeignet, um den SM-Entzug zu erhöhen?

Insgesamt sollen die Untersuchungen weitere Erkenntnisse über die Mobilität von SM in Böden und Pflanzen liefern und somit die Prognostizierung ihrer Bio- und Pflanzenverfügbarkeit verbessern.

2

Rhizobox-Versuche

2.1 Rhizobox-Versuche

2.1.1 MATERIAL UND METHODEN

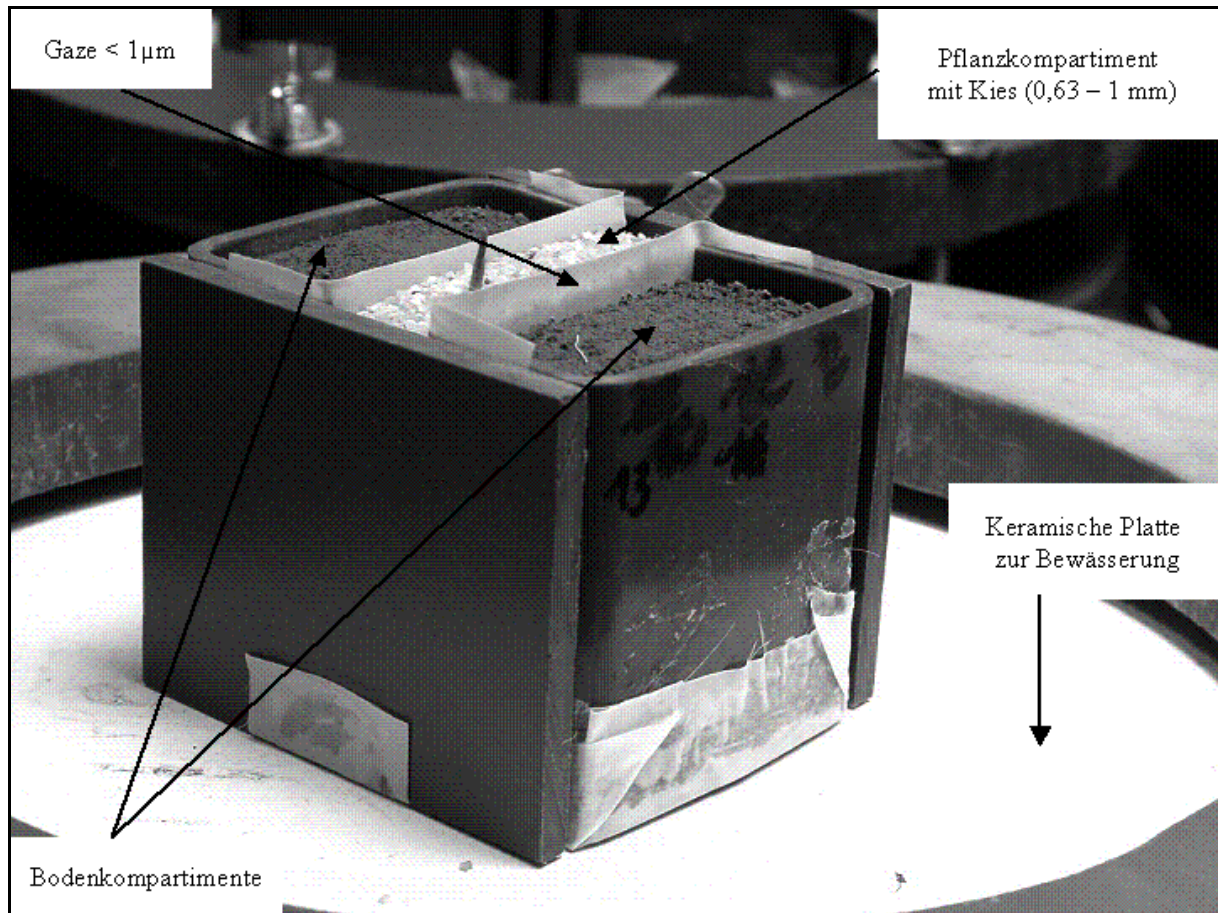
2.1.1.1 Versuchsaufbau

Um Boden in definierten Abständen zur Wurzel zu gewinnen, wurde die Methode nach Knauff und Scherer (1998) verwendet. Als Basis für den Bau der Versuchsgefäße (siehe Abb. 2.01) diente ein PVC-Vierkantrohr mit den Maßen 5·5 cm, das mittig geteilt wurde, so dass zwei U-Profile entstanden, welche straff mit einer Nylongaze (NITEX, Fa. Heidland Technische Gewebe, D-33428 Harsewinkel) mit zunächst 30 µm und bei späteren Versuchen mit 1 µm Maschenweite bespannt wurden. Die so erhaltenen Gefäßhälften wurden auf jeder Seite mit PVC-Plättchen derart verklebt, dass in der Mitte ein circa 1 cm breites Segment entstand, welches als Pflanzkompartiment diente. Die beiden äußeren Kompartimente wurden mit jeweils circa 65 g luftgetrocknetem Versuchsboden, das Pflanzgefäß mit gewaschenem Kies der Fraktion 0,67-1 mm befüllt. Um eine möglichst rasche und vollständige Bedeckung der Gazeoberfläche mit Wurzeln zu gewährleisten, wurde mit hohen Aussaatstärken gearbeitet.

Als Versuchspflanzen dienten Feldsalat (*Valerianella* Mill., cv. Vit; 20 Samen Gefäß⁻¹), Sonnenblume (*Heliánthus ánnuus* L., cv. Capella; 6 Samen Gefäß⁻¹), Spinat (*Spinácia olerácea* L., cv. Monnopa; 15 Samen Gefäß⁻¹) und Weizen (*Triticum aestívum* L., cv. Ludwig; 6 Samen Gefäß⁻¹). Das jeweils ungebeizte vorgekeimte Saatgut wurde gleichmäßig verteilt und mit einer dünnen Kiesschicht bedeckt, um ein Austrocknen der Keimlinge zu unterbinden. Zudem wurden die Gefäße bis zum Auflaufen der Pflanzen mit einer perforierten Folie abgedeckt.

Alle Versuche wurden, sofern nicht anders vermerkt, in dreifacher Wiederholung angelegt.

Abb. 2.01: Aufbau einer Rhizobox.



Die Bewässerung erfolgte über keramische Platten, wobei die eingestellte und gravimetrisch kontrollierte Wasserkapazität während der Versuchsdauer bei 70 % der maximalen Wasserhaltekapazität des jeweils verwendeten Versuchsbodens lag.

Die Versuche wurden in einer Klimakammer mit den folgenden äußeren Versuchsbedingungen durchgeführt: 20° C Tages- und 15° C Nachttemperatur bei 70 % relativer Luftfeuchtigkeit bei einer Beleuchtungsdauer von 12 Stunden und einer Beleuchtungsstärke von $100 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (Philips, Master PL-L, 36 W/830/4P).

Die Ernte erfolgte drei Wochen nach Auflaufen der Pflanzen, indem die beiden äußeren Gefäßhälften mit einem scharfen Skalpell vorsichtig vom Pflanzgefäß getrennt wurden. Dabei wurde besonders darauf geachtet, dass die Bodenoberfläche nicht beschädigt wurde. Die Pflanzen wurden nach Spross und Wurzeln getrennt geerntet, wobei die letzteren in aqua dest. gewaschen wurden, um anhaftenden Kies zu entfernen, bei 65° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Wegen der geringen Trockenmasseerträge wurden die Pflanzen von jeweils acht Rhizoboxen zusammengefasst. Die Sprosse und

Wurzeln wurden mit einer Retschmühle (MM 2000) gemahlen und bis zu ihrer Analyse in säuregespülten Rollrandgläschen verwahrt.

Die Bodenmonolithe wurden unmittelbar im Anschluss an die Ernte in flüssigem N₂ gefroren, um Wasserbewegungen und damit verbundene Verlagerungen von Schwermetallen sowie Rissbildung zu verhindern. Der gefrorene Bodenblock wurde anschließend an einer Drehbank in Schichten von zunächst 1 mm und später von 0,5 mm abgedreht. Zur Vermeidung einer metallischen Kontamination der Proben kamen keramische Wendeplatten zum Einsatz. Um die für die folgenden Untersuchungen benötigte Menge an Boden zu erhalten, wurden jeweils die schichtweise gewonnenen Rhizoböden von acht Rhizoboxen zu einer Mischprobe vereinigt. Alle Böden wurden bei 30° C getrocknet und bis zu ihrer Analyse ebenfalls in säuregespülte Rollrandgläschen überführt.

2.1.1.2 Chemische Analysen

Bei allen Analysengängen wurden jeweils zwei Blindwerte mitgeführt, um Kontaminationen durch Chemikalien und/oder Laborapparaturen erkennen und berücksichtigen zu können. Alle verwendeten Chemikalien hatten den Reinheitsgrad *pro analysi*, falls nicht anders vermerkt. Für die Extraktionen und Aufschlüsse wurden ausschließlich säuregespülte Gefäße verwendet.

Die Messung der Schwermetallgehalte erfolgte für Cu und Zn mit ICP-OES (Horiba, JY 70 plus) bzw. mit GF-AAS (Varian, Zeeman 220) für Cd und Pb.

Boden

Aqua regia

Die Metall-Gesamtgehalte der Böden wurden mittels *aqua regia*-Aufschluss nach DIN 38414 bestimmt.

Sequentielle Extraktion

Bei der Sequentiellen Extraktion nach Zeien und Brümmer (1991) werden in einer siebenstufigen Abfolge die Mobilität (Fraktion 1 und 2) und die Bindungsformen bzw. -partner der SM bestimmt. Die Extraktionsmittel sowie die entsprechenden SM-Fraktionen sind in Tabelle 2.01 aufgeführt. Dieses zeit- und kostenaufwendige Verfahren wurde bei allen verwendeten Böden vor Versuchsbeginn und zum Ende der Rhizoboxversuche nur bei ausgewählten Proben angewendet.

Tab. 2.01: Abfolge der Sequentiellen Extraktion und der damit erfassten SM-Fractionen.

Lsg.	Extraktionsmittel	g/l	pH-Wert	erfasste Schwermetalle
1	1 m NH ₄ NO ₃	80,04		mobile
2	1 m NH ₄ OAc (50% Essigsäure)	77,08 (ca. 3-4 ml)	6	leicht nachlieferbare
3	0,1 m NH ₂ OH-HCl 1 m NH ₄ OAc (5 m HCl)	6,95 77,08 (ca. 4 ml)	6	in Mn-Oxiden okkludierte
4a	0,025 m NH ₄ -EDTA (Titriplex II) 1 m NH ₄ OAc	7,31 77,08	4,6	an organische Substanzen gebundene
4b	1 m NH ₄ OAc (100% Essigsäure)	77,08 (ca. 60 ml)	4,6	an organische Substanzen gebundene
5	0,2 m Di-Ammonium- Oxalat-Monohydrat 0,2 m Oxxalsäure-Dihydrat (12,5% Ammoniak-Lsg.)	28,42 25,21 (ca. 20 ml)	3,25	an schlecht kristalline Fe- Oxide gebundene
6	0,2 m Di-Ammonium-Oxalat- Monohydrat 0,2 m Oxalsäure-Dihydrat 0,1 m Ascorbinsäure	28,42 25,21 17,61	3,25	an kristalline Fe-Oxide gebundene
7	conc. HNO ₃ (65%) conc. HCl (37%)	7 (ml) 21 (ml)		residual gebundene

Wasserextraktion

Die Bestimmung der in der Bodenlösung vorliegenden Schwermetalle erfolgte mittels H₂O-Extraktion.

- 2 g lufttrockenen Boden mit 20 ml aqua dest. versetzen
- 2 h im Überkopfschüttler schütteln
- 15 min bei 20° C und 2500 U min⁻¹ zentrifugieren (Heraeus Christ Cryofuge 6-4 bzw. Heraeus Cryofuge 5000S)
- Überstand durch Rundfilter (Macherey-Nagel, MN 640d) filtrieren und mit 0,5 ml konzentrierter HNO₃ versetzen (dient zur Stabilisierung der Proben)

Citronensäureextraktion

Die mit Citronensäure extrahierbaren SM-Anteile liegen zwischen denen mittels einer wässrigen Extraktion und denen mittels NH₄NO₃ extrahierbaren Gehalten. Es wird mit Citronensäure also nur ein locker gebundener Anteil der insgesamt austauschbaren SM-Fraktion erfasst. Ziel war dabei eine bessere Anpassung zwischen extrahierbaren Bodengehalten und den durch die Pflanze aufgenommenen Schwermetallen zu erreichen.

- 2 g lufttrockenen Boden mit 20 ml 10 mM Citronensäurelösung (Citronensäure-1-hydrat) versetzen
- alle weiteren Schritte erfolgen analog zur Wasserextraktion

NH₄NO₃-Extraktion

Mit der NH₄NO₃-Extraktion nach Zeien und Brümmer (1991) wird der mobile SM-Anteil charakterisiert, der neben den gelösten auch die unspezifisch adsorbierten SM und die leicht löslichen metallorganischen Komplexe umfasst.

- 2 g lufttrockenen Boden mit 50 ml 1 M NH₄NO₃-Lösung versetzen
- 24 h im Überkopfschüttler schütteln
- alle weiteren Schritte erfolgen analog zur Wasserextraktion

DOC-Gehalt

Die Bestimmung des wasserlöslichen organischen Kohlenstoffs erfolgte mit Hilfe eines Total Organic Carbon Analyzers (Shimadzu TOC 500). Die hierzu benötigten 2 ml Extraktionsflüssigkeit wurden der Wasserextraktion entnommen (vor Zugabe der Säure).

pH-Wert

Der pH-Wert wurde in Anlehnung an das bodenkundliche Standardverfahren von Schlichting et al. (1995) potentiometrisch mittels Einstabelektrode bestimmt (pH-Meter: WTW pH 530; pH-Elektrode: SenTix 21). Das Boden : Lösungsverhältnis betrug 1: 2,5. Die Einwaage musste dabei aufgrund der geringen Bodenmenge auf 1 g reduziert werden.

Pflanze

Druckaufschluss

Die Schwermetallgehalte in Spross und Wurzel wurden nach Druckaufschluss bestimmt.

- 0,5 g feingemahlene Pflanzentrockensubstanz in Druckaufschlussstiegel in PTFE-Einsätzen mit 4 ml konzentrierter HNO₃ versetzen
- die Gefäße in einen Ofen (Fa. Memmert) für 1 h auf 190° C erhitzen, 1 h abkühlen lassen und dann erneut für 6 h auf 190° C erhitzen
- die abgekühlten Proben mit aqua dest. auf 25 ml auffüllen und durch einen Rundfilter (Macherey-Nagel, MN 640d) in PE-Fläschchen filtrieren

2.1.1.3 Versuchsböden

Acht teils stark in ihren Eigenschaften differierende Böden aus verschiedenen Teilen Nordrhein-Westfalens wurden für die Versuche ausgewählt. Wichtige Bodencharakteristika werden in Tab. 2.02 angegeben; die Ergebnisse der Sequentiellen Extraktion der Ausgangsböden werden in Anhang A1 dargestellt. Bei den verwendeten Böden handelt es sich um Oberbodenproben (0 – 30 cm) aus Meckenheim (MEC1 und MEC2; Parabraunerde aus Löß), Hennef (HEN1 und HEN2; Braunaubenboden aus Hochflutlehm), Bonn (BON1 und BON2; Braunerde aus Hochflutlehm), Hagen (HAG; Braunaubenboden aus Auenlehm) und Aachen (AAC; Braunerde aus Hanglehm). MEC1 und MEC2 wurden, bei sonst gleichem Ausgangssubstrat und gleicher Genese, langjährig unterschiedlich gedüngt (MEC1 mineralisch, MEC2 mit Kompost). HEN1 und HEN2 entstammen der gleichen Grünlandfläche, wurden aber zu unterschiedlichen Zeitpunkten entnommen (HEN1: 2000, HEN2: 2002) und sind mit fluvialen Sedimenten mittelalterlicher Erzgewinnung belastet. BON1 und BON2 entstammen Versuchsflächen des Instituts für Bodenkunde auf der Rhein-Mittelerasse, wobei BON1 durch eine physiologisch saure Düngung Mitte der 90er Jahre stärker versauert ist. HAG ist anthropogen durch Ausbringung von industriellen Klärschlämmen einer Batteriefabrik mit Schwermetallen belastet, im Gegensatz zu AAC, dessen Belastung geogenen Ursprungs ist.

Tabelle 2.02: Charakteristika der verwendeten Versuchsböden (*Aqua regia*: Gesamtgehalte nach Königswasseraufschluss).

Boden	Eigenschaften			<i>Aqua regia</i>			
	Textur	C _{org} %	pH CaCl ₂	Cd	Cu	Pb	Zn
				mg kg ⁻¹			
MEC1	Ul 3	1,2	6,3	0,53	19	52	101
MEC2	Ul 3	2,9	6,3	0,85	40	106	210
HEN1	Lu	1,5	5,2	1,6	63	206	550
BON1	Ul 2	1,3	4,4	0,50	17	51	97
BON2	Ul 2	1,3	4,9	0,40	17	45	93
HEN2	Lu	3,1	5,2	3,1	118	443	1.005
HAG	Ul	2,1	5,8	7,9	34	71	268
AAC	Ut 3	4,5	6,3	11,9	155	1.045	1.410

Veränderungen von SM-Gesamtgehalten oder -Bindungsformen in Böden infolge von Pflanzenentzug lassen sich in stärker belasteten Böden relativ schlechter erfassen, da in solchen Fällen die entzogene Menge nur einen kleinen Bruchteil des großen SM-Vorrates ausmacht. Deshalb wurden für die Rhizobox-Kurzzeitversuche mit den ersten fünf Böden der Tabelle 2.02 nicht bzw. nur mäßig belastete Substrate ausgewählt. Im Rahmen ergänzender Versuche zur chemikalieninduzierten Phytosanierung (siehe auch Kapitel 3) wurden Proben von stärker belasteten Standorten einbezogen (HEN2, HAG und AAC; siehe Tab. 2.02). Die SM-Gehalte dieser Proben liegen in der Regel deutlich über den Vorsorgewerten der BBodSchV (1999).

2.1.1.4 Agenzien

Düngung

Da jede Zugabe von Agenzien Veränderungen in der Speziation und Mobilität von SM bedingt, wurde zuerst auf eine Düngierzufuhr verzichtet. Nachteilig dabei ist aber die oftmals unzureichende Versorgung der Versuchspflanzen mit essentiellen (Makro-) Nährstoffen, die dann in verminderter pflanzlicher Biomasseproduktion resultiert. Daher wurden in allen späteren Versuchen die Böden (auch in den Abbildungen und Tabellen wird sich stets, falls nicht anders vermerkt, auf „voll“ gedüngten Versuchsboden bezogen) mit 100 mg N (als NH_4NO_3), 50 mg P (als $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) und 150 mg K (als K_2SO_4) je kg Boden aufgedüngt.

An ausgewählten Pflanzen/Boden-Kombinationen wurde zudem überprüft, inwieweit eine physiologisch saure Düngung mit $\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2$ Veränderungen in der Mobilität und Verfügbarkeit, aber auch in der Translokation von SM, verglichen mit einer „neutralen“ Düngung in Form von NH_4NO_3 , bewirkt.

Mobilisierende Agenzien

Um Umverteilungen in der Rhizosphäre besser dokumentieren zu können und um die Aufnahme von SM in die Pflanze zu erhöhen, wurden folgende mobilisierende Agenzien sowohl einzeln als auch in Kombination verwendet:

- EDTA (Ethyldiamintetraessigsäure; $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$), ein Komplexbildner der Aminopolycarbonsäure-Gruppe, ist dafür bekannt, stabile wasserlösliche Komplexe mit einer Vielzahl von Metallionen zu bilden (Roos, 1995). Es zeichnet sich zudem durch hohe Komplexstabilität über einen weiten pH-Bereich aus (Henneken, 1995). Die Chelatisierung resultiert dann nicht nur in erhöhter Mobilität im Boden, sondern

führt auch zu einem Anstieg der pflanzlichen SM-Aufnahme und zur Verlagerung in oberirdische Pflanzenteile.

- Citronensäure (2-Hydroxypropan-1,2,3-tricarboxylsäure; C₆H₈O₇), eine Carboxylsäure, wird von Wurzeln exudiert und ist daher natürlicher Bestandteil von Böden (Nigam *et al.*, 2001; Shan *et al.*, 2003). Citronensäure erniedrigt den Boden-pH, wirkt aber auch komplexierend und führt so zu einer erhöhten SM-Mobilität.

2.1.2 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Im Folgenden werden nur die Ergebnisse der Versuchsreihen ohne Zugabe mobilisierender Agenzien dargestellt. Die Resultate nach einer Applikation von Agenzien werden in dem entsprechenden Kapitel besprochen. Die Ergebnisse der Versuche mit und ohne Düngung werden aus Gründen der Übersichtlichkeit und einer bei einzelnen Boden/Pflanze-Kombinationen zu geringen Datenbasis zusammengefasst. Auf einzelne Aspekte, die sich durch eine unterschiedliche Düngung ergaben, wird in einem gesonderten Kapitel eingegangen.

2.1.2.1 Pflanzliche Trockenmasse

Schadsymptome wie reduziertes Wachstum, Wurzelschäden, Blattchlorosen oder Nekrosen konnten während der Versuchsdauer nicht beobachtet werden.

Erwartungsgemäß traten Ertragsunterschiede sowohl innerhalb der verwendeten Versuchspflanzen Feldsalat, Spinat und Weizen als auch zwischen den jeweiligen Versuchsböden auf (Tab. 2.03).

Mit Feldsalat wurden die geringsten Wurzel- und Spross-Trockenmassen erzielt, diese entsprachen allerdings bei der Wurzel-TM denen des Spinats (Ausnahme MEC2 und HEN1), lagen jedoch um das 2- bis 5-fache (MEC2, bzw. BON1) unter denen des Weizens. Bei der Spross-TM verstärkte sich diese Diskrepanz noch einmal. So lagen die erzielten Erträge beim Spinat um den Faktor zwei höher als beim Feldsalat (Ausnahme wiederum MEC2), wobei letzterer bezogen auf Weizen eine um das 3- bis 11-fach (MEC1 bzw. BON1) niedrigere Spross-TM aufwies.

Tab. 2.03: TM-Erträge für Wurzel und Spross der jeweiligen Versuchspflanzen (n = Anzahl der Wdh.; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, P < 0,05).

Feldsalat								
Boden	Wurzel (g)				Spross (g)			
	MW	Min	Max	n	MW	Min	Max	n
MEC1	0,92 ^a	0,59	1,51	4	0,37 ^{a,b}	0,22	0,48	4
MEC2	0,50 ^a	0,50	0,50	3	0,50 ^a	0,50	0,50	3
HEN1	0,40 ^a	0,27	0,52	2	0,41 ^{a,b}	0,33	0,48	2
BON1	0,52 ^a	0,11	0,89	4	0,15 ^b	0,11	0,18	4
BON2	0,69 ^a	0,29	1,11	4	0,46 ^{a,b}	0,28	0,61	3

Spinat								
Boden	Wurzel (g)				Spross (g)			
	MW	Min	Max	n	MW	Min	Max	n
MEC1	1,04 ^a	0,75	1,33	4	0,99 ^a	0,50	1,85	4
MEC2	1,12 ^a	0,94	1,29	2	0,45 ^a	0,40	0,50	2
HEN1	0,95 ^a	0,23	1,45	5	0,72 ^a	0,12	1,10	5
BON1	0,39 ^a	0,17	0,84	4	0,25 ^a	0,21	0,29	4
BON2	0,64	0,64	0,64	1	0,61	0,61	0,61	1

Weizen								
Boden	Wurzel (g)				Spross (g)			
	MW	Min	Max	n	MW	Min	Max	n
MEC1	2,20 ^{a,b}	1,07	2,81	4	1,49 ^{a,b}	1,26	1,69	4
MEC2	1,00 ^a	1,00	1,00	6	1,50 ^a	1,50	1,50	6
HEN1	1,99 ^{a,b}	0,09	2,65	5	1,35 ^{a,b}	0,98	2,08	5
BON1	2,55 ^{a,b}	0,55	4,33	9	1,65 ^{a,b}	1,03	2,35	9
BON2	1,96 ^b	1,18	3,04	11	1,26 ^b	1,00	1,56	11

Betrachtet man die TM in Relation zum verwendeten Boden, so fällt auf, dass die niedrigsten Erträge überwiegend bei BON1 realisiert wurden. Dies gilt jedoch nicht für den Weizen, der gerade hier die größte Biomasse ausbildete. Signifikante Unterschiede im Ertrag nach Kultivierung auf den jeweiligen Versuchsböden waren, mit Ausnahme des Weizens, nur für die Spross-TM ermittelbar. Dennoch ließ sich ein Trend erkennen, der in den folgenden Reihungen, in Richtung eines abnehmenden Gesamtertrags, zum Ausdruck kommt:

- *Feldsalat*: MEC1 > BON2 > MEC2 > HEN1 > BON1

- *Spinat*: MEC1 > HEN1 > MEC2 > BON2 > BON1
- *Weizen*: BON1 > MEC1 > HEN1 > BON2 > MEC2

Skórzynska-Polit und Baszyński (1997) berichten, dass bei jungen Pflanzen nur Wachstumsparameter und nicht oder nur in geringem Ausmaß die photosynthetische Aktivität durch Cd verändert werden. Da die Pflanzen nur über drei Wochen kultiviert wurden und die Böden durchweg als relativ unbelastet bzw. im Bereich der als normal anzusehenden Hintergrundbelastung einzuordnen sind, konnten Schadsymptome nicht beobachtet werden.

Die Unterschiede zwischen den Versuchspflanzen konnten so erwartet werden, da bekannt ist, dass Gramineen im Vergleich zu den beiden anderen Arten raschwüchsiger sind und zudem ein größeres und stärkeres Wurzelwerk ausbilden. Dass die Ertragsunterschiede innerhalb der Böden, trotz deren teils stark differierender Eigenschaften nur eine geringe Variabilität aufzeigen, dürfte auch im Versuchsdesign begründet sein. Die Rhizoboxen bieten den Pflanzen nur einen begrenzten Raum zur Entwicklung von Wurzelmasse und somit auch nur einen begrenzten Sprossaufwuchs, da dieser in direkter Relation zur Ausbildung von Wurzeln steht. Diese Limitierung ist jedoch durchaus gewollt, da nur so eine rasche Bewurzelung der Gaze über den recht kurzen Zeitraum von drei Wochen gewährleistet werden konnte.

Die Empfindlichkeit dikotyler Kulturpflanzen gegenüber niedrigen pH-Werten findet in der obigen Reihung ihren Ausdruck. Spinat, als die pH-sensitivere Pflanze der beiden Arten, zeigte entsprechend beim BON1-Boden (pH 4,4) die deutlichste Ertragsminderung in Relation zu den anderen Böden. Dass gerade der Weizen seinen höchsten Ertrag beim Boden BON1 erreicht, kann nicht schlüssig erklärt werden. Obwohl zwar bekannt ist, dass monokotyle Pflanzen auch bei niedrigem Boden-pH aber ausreichender Nährstoffsupplementierung gute Wuchs- und Ertragsleistungen zeigen, war dennoch erwartet worden, dass vor allem die verwendeten Böden aus ackerbaulicher Nutzung (MEC1 und 2) günstigere Eigenschaften aufweisen sollten.

Die mangelnde Signifikanz zwischen den Erträgen innerhalb der Versuchsböden beruht wohl auch darauf, dass Versuche mit und ohne Düngung zusammengefasst wurden. Dies ist jedoch unter dem Aspekt einer statistischen Verrechnung unumgänglich gewesen, da ansonsten die Datenbasis für einzelne Boden/Pflanze-Kombinationen zu gering gewesen wäre.

2.1.2.2 Schwermetallgehalte in den Pflanzen

Cadmium

Die Cd-Gehalte (Tab. 2.04) in der pflanzlichen Biomasse variierten teils erheblich zwischen den Versuchspflanzen. Des Weiteren ist ein Einfluss des Bodens auf den Cd-Gehalt zu erkennen. Die Gehalte im Spross von Feldsalat und Weizen lagen deutlich unter denen der Wurzel, ein gegenteiliges Bild ergab sich beim Spinat. Die Cd-Gehalte im Spross von Weizen lagen nur bei den beiden Bonner Böden und bei dem mit dem höchsten Gesamtgehalt (HEN1) erkennbar über denen des Feldsalats, bei den ackerbaulich genutzten Böden (MEC1 und 2) entsprachen sie sich. Die Wurzelgehalte zeigten sich nicht konform zu denen des Sprosses, sondern ergaben ein gegenläufiges Bild. Hier lagen die Gehalte beim Feldsalat über denen des Weizens, mit Ausnahme von BON1. Generell, und dies gilt auch für den Spinat, wurden die höchsten Gehalte bei dem HEN1-Boden, also dem Boden mit dem mit Abstand höchstem Cd-Gehalt, und bei den beiden am stärksten versauerten Böden erzielt. Der Spinat wies durchgängig die höchsten Gehalte im Spross auf, diese lagen in etwa einer zweifachen Größenordnung über denen der Wurzel. Die Cd-Gehalte übertrafen bei Kombination mit dem BON1-Boden sogar die Wurzelgehalte von Feldsalat und Weizen, bei den anderen Böden lagen sie in etwa in der gleichen Größenordnung.

Die mittleren Cd-Gehalte in den oberirdischen Pflanzenteilen entsprechen durchweg den in der Literatur (Oelschläger, 1974; Shacklette, 1980) angegebenen Werten für Pflanzen, die in nicht kontaminiertem Boden gewachsen sind.

Die, mit Ausnahme des Spinats, in Relation zum Spross höheren Wurzelgehalte entsprechen den Erkenntnissen aus der Literatur (Alloway, 1999; Kabata-Pendias, 2001). Die Wurzel dient nach Cunningham *et al.* (1975) als Speicherraum, wobei es offenbar keine Rolle spielt, ob die Aufnahme durch die Wurzel oder über das Blatt erfolgt (Kabata-Pendias, 1979), sowie als physiologische Barriere für eine Schwermetallverlagerung in den Spross. Auf diese Weise werden die oberirdischen vegetativen und somit auch die generativen Organe der Pflanze vor strukturellen und funktionalen Schäden bewahrt. Die im Vergleich zum Feldsalat niedrigeren Cd-Gehalte in der Wurzel von Weizen entsprechen zwar der in der Literatur angegebenen größeren Aufnahmefähigkeit dikotyler gegenüber monokotylen Pflanzen (Kiekens und Camerlynck, 1983; Schaaf, 1986; Schaller *et al.*, 1990), dürften aber im vorliegenden Fall eher auf einen Verdünnungseffekt zurückzuführen sein (siehe Tab. 2.04 und Tab. 2.08). Gramineen gelten unter den Monokotylen zwar als die am stärksten anreichernde

Pflanzengruppe, jedoch kann wegen der Arten- bzw. Sortenvariabilität (Lübben, 1991) eine sortenspezifische Reaktion bezüglich der Aufnahme angenommen werden.

Tab. 2.04: Cd-Gehalte in Wurzel- und Spross-TM der jeweiligen Versuchspflanzen (n = Anzahl der Wdh.; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, P < 0,05).

Spinat								
Boden	Cd-Wurzel (mg kg ⁻¹)				Cd-Spross (mg kg ⁻¹)			
	MW	Min	Max	n	MW	Min	Max	n
MEC1	0,46 ^a	0,38	0,50	3	1,1 ^a	0,88	1,5	3
MEC2	0,21 ^a	0,19	0,24	2	0,54 ^a	0,48	0,60	2
HEN1	0,80 ^a	0,65	1,3	5	1,5 ^a	1,2	1,7	5
BON1	1,7 ^a	0,63	3,5	4	3,0 ^a	1,1	3,9	4
BON2	0,59	0,59	0,59	1	1,2	1,2	1,2	1

Weizen								
Boden	Cd-Wurzel (mg kg ⁻¹)				Cd-Spross (mg kg ⁻¹)			
	MW	Min	Max	n	MW	Min	Max	n
MEC1	0,90 ^{a,b}	0,58	1,5	4	0,10 ^{a,b}	0,04	0,17	4
MEC2	0,64 ^a	0,42	0,85	6	0,05 ^a	0,02	0,07	6
HEN1	2,3 ^{a,b}	0,84	3,5	5	0,54 ^{a,b}	0,25	1,0	5
BON1	1,5 ^{a,b}	0,46	3,0	9	0,35 ^{a,b}	0,17	1,0	9
BON2	1,3 ^b	0,82	2,0	11	0,26 ^b	0,13	0,50	11

Auf die Sonderstellung des Spinats wird in der Literatur häufig wegen seiner Fähigkeit hohe Gehalte im Spross anzureichern (Chaney und Hornick 1977; Kloke, 1994; Embaye, 1997; Römer *et al.*, 1998) eingegangen. Großes Interesse besteht an dieser Pflanze aber auch wegen seiner offenbar fehlenden Wurzel-Spross-Barriere für Cd (Gebhardt *et al.*, 1988; Hasselbach, 1990; Sauerbeck und Lübben, 1991). Die Transportmechanismen für die Verlagerung von der Wurzel in den Spross sind dabei aber noch ungeklärt - nicht nur für Spinat - es wird aber angenommen, dass Cd²⁺ sich dabei denselben oder ähnlichen Mechanismen bedient, die auch für die Translokation von Zn postuliert werden.

Diez und Rosopulo (1976), Imura *et al.* (1977), Andersson und Hahlin (1981) sowie Hornburg und Brümmer (1986) berichten von einem direkten, linearen Zusammenhang zwischen dem Boden-Cd und dem Gehalt in der Pflanze. In zahlreichen Publikationen

(Brümmer *et al.*, 1986; Alloway, 1999; Kabata-Pendias, 2001) wird der Boden-pH als Haupteinflussfaktor für die Bioverfügbarkeit von Cd angesehen. Auch in den hier durchgeführten Experimenten zeigten die Pflanzen, die in den Böden mit niedrigerem pH-Wert (BON1 und 2) kultiviert wurden, höhere Cd-Gehalte in der pflanzlichen Biomasse bei gleichzeitig niedrigsten Cd-Gesamtgehalten im Boden.

Kupfer

Die Cu-Gehalte variierten ebenfalls zwischen den einzelnen Pflanzenarten deutlich, wenn auch im Gegensatz zum Cd nur um maximal das 2- bis 3-fache (Tab. 2.05). Des Weiteren war der Einfluss der verwendeten Böden zu erkennen, wobei die jeweilige Reaktion der Pflanzen auf die einzelnen Versuchsböden sehr differenziert war.

Auf nahezu allen Böden lagen die mittleren Gehalte im Spross über denen der Wurzel. Eine Ausnahme bildete die Kultivierung auf MEC2, die bei allen Pflanzen in erhöhten Gehalten in der unterirdischen Biomasse resultierte. Bei Feldsalat führte der Boden mit den höchsten Gesamtgehalten (HEN1) auch zur stärksten Anreicherung im Spross; die Gehalte bei Anzucht auf den anderen Böden lagen in etwa der gleichen Größenordnung. Eine Ausnahme hiervon bildete Feldsalat auf MEC2 mit deutlich niedrigeren Cu-Sprossgehalten, obwohl die *aqua regia*-Gehalte circa doppelt so hoch lagen wie in den anderen Böden. Dieses Phänomen war auch beim Spinat zu beobachten. Hier wurden die höchsten Cu-Gehalte bei den am stärksten versauerten Böden (BON1 und 2) realisiert, wobei die Zunahme des Cu-Gehaltes sowohl im Spross als auch in der Wurzel in Einklang mit dem unterschiedlichen pH innerhalb dieser beiden Böden stand. Verhielten sich die Gehalte (Spross und Wurzel) bei Feldsalat und Spinat noch relativ konform bezüglich der Aufnahme aus den jeweiligen Versuchsböden, so zeigte sich beim Weizen ein gänzlich anderes Bild. Hier wurden die höchsten Gehalte - nicht nur im Spross, sondern auch in der Wurzel - bei MEC2 und in leicht abgeschwächerem Maße auch bei HEN1 gefunden. Die Cu-Gehalte im Spross waren auf den anderen Böden um etwa die Hälfte verringert. Auf den Bonner Böden ergaben sich bezüglich der mittleren Cu-Gehalte Werte, die im direkten Gegensatz zu den beim Spinat gemachten Beobachtungen standen. Zudem fanden sich auch hier Gehalte, die gegenüber denen der Wurzel vermindert waren. Allgemein entsprachen die jeweiligen Wurzelgehälter aber in ihrer Ausprägung denen des Sprosses.

Tab. 2.05: Cu-Gehalte in Wurzel- und Spross-TM der jeweiligen Versuchspflanzen (n = Anzahl der Wdh.; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, P < 0,05).

Feldsalat								
Boden	Cu-Wurzel (mg kg ⁻¹)				Cu-Spross (mg kg ⁻¹)			
	MW	Min	Max	n	MW	Min	Max	n
MEC1	20,2 ^a	7,3	42,8	4	33,6 ^a	16,0	72,4	4
MEC2	30,0 ^a	24,9	34,8	3	22,3 ^a	18,7	29,1	3
HEN1	53,1 ^a	51,4	54,8	2	40,7 ^a	36,3	45,1	2
BON1	22,2 ^a	10,2	49,3	4	31,9 ^a	17,2	66,9	4
BON2	22,1 ^a	11,4	36,1	4	31,6 ^a	13,7	66,3	3

Spinat								
Boden	Cu-Wurzel (mg kg ⁻¹)				Cu-Spross (mg kg ⁻¹)			
	MW	Min	Max	n	MW	Min	Max	n
MEC1	14,4 ^a	10,0	21,3	3	25,8 ^{a,b}	19,0	35,3	3
MEC2	14,3 ^a	13,2	15,3	2	13,2 ^a	12,6	13,7	2
HEN1	19,6 ^a	7,1	40,3	5	28,9 ^{a,b}	14,3	49,0	5
BON1	25,3 ^a	17,4	32,7	4	37,4 ^b	34,0	44,1	4
BON2	19,4	19,4	19,4	1	34,6	34,6	34,6	1

Weizen								
Boden	Cu-Wurzel (mg kg ⁻¹)				Cu-Spross (mg kg ⁻¹)			
	MW	Min	Max	n	MW	Min	Max	n
MEC1	15,9 ^a	13,5	20,1	4	15,6 ^{a,b}	7,1	38,4	4
MEC2	47,1 ^a	17,0	79,9	6	34,6 ^a	24,9	52,4	6
HEN1	26,9 ^a	21,6	35,7	5	30,4 ^{a,b}	11,5	70,6	5
BON1	19,8 ^a	13,6	23,7	9	13,6 ^b	8,0	44,4	9
BON2	19,1 ^a	11,6	26,8	11	15,2 ^{a,b}	7,9	55,0	11

Die von Netzer und Beszedits (1979) sowie von James und Barrow (1985) angegebenen Cu-Gehalte für Pflanzen entsprechen den in dieser Arbeit gefundenen Werten für oberirdische Pflanzenteile.

Dass die Cu-Gehalte im Spross meist höher waren als in den Wurzeln, dürfte auf das noch juvenile Entwicklungsstadium der Pflanzen zurückzuführen sein. Bekanntermaßen lagern junge Pflanzen verstärkt essentielle - aber auch nicht-essentielle - Nährstoffe im Sprossgewebe ein. So fand Egli (2003) bei Untersuchungen zur Cu-Aufnahme von

Weidelgras nach 42 Tagen Kultivierung um ein Drittel niedrigere Cu-Sprossgehalte als dies nach 30-tägiger Anzucht der Fall war. Dabei dürften nicht nur Verdünnungseffekte durch Biomassezuwachs eine Rolle spielen, sondern auch die schlechte Verlagerbarkeit von Cu in der Pflanze, die unabhängig von ihrem jeweiligen Cu-Ernährungszustand ist (Amberger, 1996). Zudem ist die Rate der Cu-Absorption durch Pflanzenwurzeln mit die niedrigste unter allen essentiellen Nährelementen (Graham, 1981).

Die bereits beim Cd angesprochene Überlegenheit dikotyler gegenüber monokotylen Pflanzen höhere SM-Gehalte einzulagern, kann auch für Cu bestätigt werden. Allerdings muss auch bei diesem Metall auf große genetische Unterschiede innerhalb von Pflanzenarten und -rassen hingewiesen werden (Baker, 1976; Gilkes, 1981). Dass im Feldsalat meist höhere Cu-Gehalte in Spross und Wurzel realisiert wurden als bei Spinat, könnte in der viel stärkeren Anreicherung von Cd und auch Zn in letzterer Pflanze begründet sein, da ein Antagonismus in der Aufnahme zwischen diesen drei SM aus der Literatur bekannt ist (Horak und Puschenreiter, 1999; Kabata-Pendias, 2001).

Beobachtungen von Cottenie *et al.* (1982), die einen linearen Zusammenhang - aber mit sehr geringer Steigung - zwischen den Cu-Bodengehalten und denen in den oberirdischen Pflanzenteilen fanden, können durch die hier dargestellten Versuche bestätigt werden. Trotz teils erheblicher Unterschiede in den *aqua regia*-löslichen Cu-Gehalten variierten die Sprossgehalte zwischen den verwendeten Böden deutlich geringfügiger. Dass Weizen bei den Bonner Böden deutlich niedrigere und bei MEC2 höhere Gehalte aufwies als dies bei den dikotylen Arten zu beobachten war, dürfte in Veränderungen in der Cu-Speziation begründet sein. Dies wird wohl vor allem durch die stärkere pH-Erniedrigung in der Rhizosphäre von Weizen verursacht, da die im Boden vorliegenden Cu-Spezies nach Lindsay (1972) und McBride (1978) stark pH-abhängig sind. So könnte bei den beiden Bonner Böden das Cu statt des besser pflanzenverfügbaren Cu^{2+} verstärkt in der Form von CuOH^+ vorliegen, wobei die Hydroxo-Spezies nach Bodek *et al.* (1988) bevorzugt gegenüber der anderen im Boden sorbiert wird. Der MEC2-Boden mit dem höchsten Gehalt an organischer Substanz sollte nach Bloom und McBride (1979) sowie Bloomfield (1981) mittels Huminsäuren in Verbindung mit funktionalen Sauerstoffgruppen der organischen Substanz das Cu^{2+} stark immobilisieren. Diese Bindung und allgemein die Bildung organischer Cu-Komplexe ist ebenfalls stark pH-abhängig (Studenikina, 1999), d.h. mit sinkendem pH würde das Cu-Ion wieder in andere, besser pflanzenverfügbare Spezies überführt. Es ist aber nicht auszuschließen, dass die genannten Unterschiede auf unterschiedliche Exudation - oder beides - zwischen Weizen und

den dikotylen Arten zurückzuführen ist. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter geklärt werden.

Blei

Im Spross betragen die mittleren Bleigehalte im Schnitt maximal 10 % der in der Wurzelmasse gefundenen Werte. Besonders auffällig war, dass der Pb-Gehalt in Wurzeln und Spross von Spinat fast ausnahmslos unter denen von Feldsalat und Weizen lag (Tab. 2.06) und somit deutlich von dem Verhalten der anderen untersuchten Schwermetalle abwich. Die höchsten Gehalte wurden bei den beiden letztgenannten Pflanzen auf dem am stärksten belasteten HEN1-Boden beobachtet. Dies traf bezogen auf den Spross beim Spinat nicht zu; dort wurden die höchsten Gehalte in Kombination mit BON1 realisiert. Die Pb-Sprossgehalte auf den beiden versauerten Bonner Böden entsprachen dem jeweiligen Unterschied im pH-Wert, nicht jedoch bei Weizen, wo ein genau gegenläufiges Resultat erhalten wurde. Steigende Wurzelgehalte gingen dabei mit sinkenden pH-Werten einher, mit Ausnahme des Spinats, wo sich die Verhältnisse umkehrten. Auffällig waren die geringen - für Feldsalat und Spinat sogar absolut geringsten - Gehalte für Spross und Wurzel bei der Boden/Pflanze-Kombination mit MEC2, obwohl dieser Boden das gleiche pH wie MEC1 hat, aber im Vergleich zu den anderen Böden (Ausnahme HEN1) teils mehr als doppelt so hohe Pb-Gesamtgehalte aufwies. Bei Weizen wurden die geringsten Gehalte bei BON1 und 2 gefunden. Die Pb-Gehalte der Wurzeln korrespondierten dabei, bis auf die oben angesprochenen Ausnahmen, mit den entsprechenden Sprossgehalten.

Die Angaben von Allaway (1968) und Cannon (1976), die einen Pb-Gehalt von 0,1 bis 10 mg kg⁻¹ in der TM als typisch bezeichnen für Pflanzen, die auf nicht kontaminiertem Boden gewachsen sind, können durch die vorliegenden Ergebnisse bestätigt werden. Dass die Pb-Gehalte auf HEN1 teilweise deutlich erkennbar über diesen Werten liegen, dürfte neben der höheren Belastung dieses Bodens auch in Sortenunterschieden begründet sein. Die Tatsache, dass Pb beim Spinat nur in geringen Gehalten im Spross vorliegt, was im Kontrast zu den anderen untersuchten SM steht, ebenso wie auch die enorm großen Wurzelgehalte der anderen Pflanzen, spricht für eine nicht-metabolische Aufnahme. Dies wird durch Literaturlauswertungen von Zimdahl (1975) und Hughes *et al.* (1980) bestätigt, die zu dem Schluss kamen, dass eine Pb-Aufnahme passiv erfolgt und bevorzugt durch Wurzelhaare und in einem ebenfalls größeren Umfang in den Zellwänden gebunden wird. Ergänzend dazu

stehen Ergebnisse von Lane und Martin (1977), die fanden, dass die Wurzelendodermis bei Rettich teilweise als Barriere für eine Verlagerung in oberirdische Pflanzenteile wirkt. Koeppe (1977) weist darauf hin, dass unter optimalen Wachstumsbedingungen das Pb an den Zellwänden der Wurzeln in amorpher Form ausfällt; der Autor identifizierte diese Substanz bei Mais als ein Bleiphosphat.

Tab. 2.06: Pb-Gehalte in Wurzel- und Spross-TM der jeweiligen Versuchspflanzen (n = Anzahl der Wdh.; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, P < 0,05).

Feldsalat								
Boden	Pb-Wurzel (mg kg ⁻¹)				Pb-Spross (mg kg ⁻¹)			
	MW	Min	Max	n	MW	Min	Max	n
MEC1	99,5 ^a	39,8	205,0	4	11,1 ^a	8,6	17,8	4
MEC2	22,2 ^a	15,3	35,3	3	3,3 ^a	2,3	4,8	3
HEN1	130,4 ^a	123,3	137,5	2	13,5 ^a	10,2	16,8	2
BON1	61,5 ^a	34,5	111,9	4	9,4 ^a	5,4	16,8	4
BON2	55,1 ^a	32,7	104,6	4	6,2 ^a	1,4	15,1	3
Spinat								
Boden	Pb-Wurzel (mg kg ⁻¹)				Pb-Spross (mg kg ⁻¹)			
	MW	Min	Max	n	MW	Min	Max	n
MEC1	41,4 ^a	6,5	106,3	3	3,0 ^a	0,001	9,1	3
MEC2	11,6 ^a	8,6	14,6	2	1,4 ^a	0,21	2,6	2
HEN1	73,3 ^a	12,1	181,3	5	6,2 ^a	2,0	13,8	5
BON1	55,8 ^a	21,3	130,0	4	9,5 ^a	6,7	14,3	4
BON2	150,0	150,0	150,0	1	5,0	5,0	5,0	1
Weizen								
Boden	Pb-Wurzel (mg kg ⁻¹)				Pb-Spross (mg kg ⁻¹)			
	MW	Min	Max	n	MW	Min	Max	n
MEC1	190,7 ^a	69,3	441,3	4	10,4 ^{a,b}	6,1	15,6	4
MEC2	146,8 ^a	15,8	380,7	6	8,8 ^{a,b}	3,2	17,7	6
HEN1	158,3 ^a	58,0	348,1	5	19,4 ^a	1,5	25,1	5
BON1	71,3 ^a	7,1	493,1	9	4,1 ^b	0,37	19,0	9
BON2	55,9 ^a	9,2	337,0	11	6,1 ^b	0,01	19,5	11

Es besteht in der Literatur Übereinkunft, dass der Pb-Gehalt des Bodens mit dem der Pflanze korreliert ist (Karamanos *et al.*, 1976; Warren, 1978; Hemkes *et al.*, 1983; Korcak und Fanning, 1985). Allerdings kann diese Beziehung zwischen einzelnen Pflanzenorganen differieren (Kovalevskiy, 1979). Lässt man den MEC2-Boden außer Betracht, lassen sich diese Aussagen auch auf die vorliegenden Versuche gut übertragen, sowohl die Wurzel- als auch die Sprossgehalte betreffend. Dies in Betracht ziehend erscheint es logisch, dass der Pb-Gesamtgehalt der Böden nicht als alleiniger Faktor für die Aufnahme in die Pflanze angesehen werden kann. Da sich MEC1 und MEC2 nur im Gehalt an organischer Substanz - und natürlich im Pb-Bodengehalt - unterscheiden, scheint diese ebenfalls ein die Aufnahme beeinflussender Faktor zu sein. Eine Vielzahl von Autoren (Norrish, 1975; Riffaldi *et al.*, 1976; Tidball, 1976; Schnitzer und Kerndorff, 1981) weist darauf hin, dass Pb bevorzugt an Tonmineralen, Mn-Oxiden, Fe- und Al-Hydroxiden und an die organische Substanz gebunden ist. Letztere formt Pb-Organo-Komplexe, die als relativ stabil und nicht pflanzenverfügbar gelten. Ergebnisse aus der sequentiellen Extraktion der Ausgangsböden (Abb. A1.5 und Tab. A1.5) zeigen, dass bei MEC2 im Vergleich mit MEC1 nicht nur mengenmäßig, sondern auch in Relation zu allen anderen Bindungspartnern, die organisch gebundene Fraktion die mit Abstand größte ist.

Beobachtungen von Thornton und Webb (1976) und Dijkshoorn *et al.* (1983) ergaben Hinweise, dass die Pb-Aufnahme nur in geringem Maße durch den pH-Wert gesteuert wird. Vergleicht man MEC1 mit den beiden Bonner Böden, so lässt sich ein pH-Einfluss nicht erkennen, obwohl die Unterschiede im pH bis zu 1,9 Einheiten betragen. Einzig innerhalb der Bonner Böden gibt es schwach ausgeprägte Anzeichen einer größeren Pb-Aufnahme in die Pflanze auf dem saureren BON1-Boden. Nach Hornburg und Brümmer (1993) ist ein pH-Einfluss auf die Mobilität von Pb erst ab einem $\text{pH} < 4 - 4,5$ gegeben. Deshalb konnte bei den hier verwendeten meist landwirtschaftlich genutzten Böden in deren pH-Bereich kein pH-Einfluss beobachtet werden.

Zink

Beim Zn resultierten die höchsten pflanzlichen Gehalte aus der Kombination mit HEN1, dem Boden mit der höchsten *aqua regia*-löslichen Zn-Menge (Tab. 2.07). Eine Ausnahme bildete der Spinat, bei dem in Verbindung mit BON1 der höchste Sprossgehalt erzielt wurde. Diese Pflanze zeigte im Vergleich zu Feldsalat und Weizen auch beim Zn höhere Gehalte im Spross als in der Wurzel. Die Unterschiede im pH der Bonner Böden spiegelten sich auch in den

unterschiedlichen Zn-Gehalten im Spross wider; einzig beim Weizen ließ sich nahezu kein Unterschied erkennen. Beim MEC2-Boden zeigten sich nur beim Weizen höhere Sprossgehalte im Vergleich mit MEC1; bei den beiden anderen Pflanzen verhielt es sich genau umgekehrt, obwohl MEC2 2-fach höhere absolute Zn-Bodengehalte aufweist als MEC1. Die dikotylen Pflanzen wiesen im Spross deutlich höhere Gehalte auf als der monokotyle Weizen. Dieser zeichnete sich aber durch nahezu ausnahmslos höhere Zn-Gehalte in der unterirdischen Biomasse aus (Ausnahme: Feldsalat, HEN1). Die Zn-Gehalte in den Wurzeln entsprachen dabei den Aussagen, die für den Spross getroffen wurden. Als einzige Ausnahme davon kann die Kultivierung von Spinat auf den Meckenheimer Böden angesehen werden, dort lagen die Wurzelgehalte unter denen von Feldsalat und Weizen.

Die in den Versuchspflanzen gefundenen Zn-Gehalte liegen meist deutlich über Referenzwerten der Literatur von 20 - 75 mg kg⁻¹ TM (Zook *et al.*, 1970; Bergmann, 1975; Marjanen, 1980). Dies lässt sich aber mit Beobachtungen von Scheffer *et al.* (1979) erklären, die zeigen, dass die höchsten Gehalte in Gerste immer in den Phasen intensiven Wachstums aufzufinden waren, zudem kam es in den Pflanzen zu großen Fluktuationen während der Wachstumsperiode. Auch Kabata-Pendias (2001) weist auf eine große Variabilität in den Gehalten hin, die auf unterschiedlichen Genotypen, Umweltbedingungen oder Wachstumsphasen beruhen.

In der Literatur wird die Zn-Aufnahme in die Pflanze als linear bezüglich der Bodengehalte beschrieben (Diez und Rosopulo, 1976; Thoresby und Thornton, 1979). Als weitere wichtige Parameter werden vor allem der pH-Wert, aber auch organisches Material sowie die verfügbaren Adsorptionspositionen an der Bodenfestphase angegeben (Kiekens, 1985; Lucas und Kezek, 1991). Dies lässt sich auch mit den hier durchgeführten Experimenten belegen. So zeigen alle Pflanzen in ihren jeweiligen Zn-Gehalten sowohl im Spross als auch in den Wurzeln eine gute Beziehung zu den Bodengehalten (Ausnahme MEC2). Die durchweg sehr hohen Zn-Gehalte nach Kultivierung auf den Bonner Böden scheinen dem auf den ersten Blick nicht zu entsprechen, jedoch muss hier in besonderem Maße der Einfluss des Boden-pH berücksichtigt werden. So wiesen Herms und Brümmer (1984) in Untersuchungen zur Zn-Löslichkeit verschiedener Böden darauf hin, dass diese bei einer pH-Absenkung von 5,5 auf 4,5 um eine Zehnerpotenz anstieg.

Dazu ist anzumerken, dass der Unterschied im pH zwischen MEC1 und BON1 1,9 und zwischen HEN1 und BON1 immer noch 0,8 Einheiten beträgt. Die daraus resultierende größere Bioverfügbarkeit des Zn führt dann auch zu höheren Gehalten in der Pflanze.

Tab. 2.07: Zn-Gehalte in Wurzel- und Spross-TM der jeweiligen Versuchspflanzen (n = Anzahl der Wdh.; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, P < 0,05).

Feldsalat								
Boden	Zn-Wurzel (mg kg ⁻¹)				Zn-Spross (mg kg ⁻¹)			
	MW	Min	Max	n	MW	Min	Max	n
MEC1	105,0 ^a	22,3	270,6	4	96,7 ^a	60,3	183,3	4
MEC2	161,6 ^a	134,0	177,8	3	54,4 ^a	49,9	62,0	3
HEN1	640,0 ^b	628,3	651,7	2	346,2 ^a	223,3	469,1	2
BON1	100,0 ^a	29,2	270,6	4	140,6 ^a	74,8	291,3	4
BON2	182,1 ^a	67,0	386,2	4	119,1 ^a	50,9	242,9	3

Spinat								
Boden	Zn-Wurzel (mg kg ⁻¹)				Zn-Spross (mg kg ⁻¹)			
	MW	Min	Max	n	MW	Min	Max	n
MEC1	89,1 ^a	49,8	156,3	3	218,0 ^a	158,3	260,6	3
MEC2	49,0 ^a	29,9	68,0	2	142,3 ^a	141,2	143,4	2
HEN1	249,5 ^a	106,1	582,5	5	530,0 ^{a,b}	455,4	751,7	5
BON1	220,0 ^a	135,0	329,6	4	718,5 ^b	287,5	915,6	4
BON2	205,0	205,0	205,0	1	391,2	391,2	391,2	1

Weizen								
Boden	Zn-Wurzel (mg kg ⁻¹)				Zn-Spross (mg kg ⁻¹)			
	MW	Min	Max	n	MW	Min	Max	n
MEC1	125,4 ^a	67,7	240,0	4	47,8 ^a	28,5	94,4	4
MEC2	399,8 ^a	159,9	567,4	6	73,1 ^a	52,2	123,2	6
HEN1	395,5 ^a	163,3	715,6	5	168,4 ^a	61,3	388,2	5
BON1	352,6 ^a	159,9	606,1	9	75,3 ^a	43,3	129,9	9
BON2	348,2 ^a	95,8	666,3	11	75,2 ^a	38,3	174,2	11

Auffällig ist das Abweichen von MEC2 bezüglich einer Linearität der Aufnahme. Scheint diese für die monokotyle Pflanze noch gegeben, so trifft sie bei den dikotylen Arten erkennbar nicht zu. Da dieser Boden einen deutlich höheren Anteil an organischer Substanz

aufweist, kann angenommen werden, dass hier das Zn verstärkt in organischen Komplexen vorliegt. Diese sollen aber eigentlich durch die Pflanze ebenfalls gut absorbiert werden, wenn wohl auch nicht in den Ausmaß wie die bevorzugten Formen Zn^{2+} und Zn-Hydrat (Tiffin, 1972; Loneragan, 1975). Allerdings wies auch Egli (2003) auf die Unklarheit hin, ob und in welchem Umfang organisch gebundenes Zn für die Wurzel zur Aufnahme zur Verfügung steht.

Die im Vergleich mit anderen Pflanzen sehr hohen Zn-Gehalte im Spross von Spinat, geben erneut einen Hinweis auf eine Wurzel/Spross-Barriere bei Feldsalat und Weizen, die auch als wichtiger Faktor für die pflanzliche Schwermetalltoleranz angesehen wird (Guo *et al.*, 1995). Vergleiche innerhalb der SM-Gehalte des Sprosses zeigen eine erkennbare Spezifität bezüglich des Elements und der jeweils verwendeten Pflanze an.

2.1.2.3 Schwermetallentzug und -verteilung in den Pflanzen

Cadmium

Im Spross der Versuchspflanzen wurden im Vergleich zur Wurzel mit Abstand die geringsten Entzüge realisiert, mit Ausnahme des Spinats, der bei allen verwendeten Böden durchweg höhere Entzüge durch oberirdische Pflanzenteile aufwies (Tab. 2.08). Die mengenmäßig geringsten Cd-Entzüge durch pflanzliche Biomasse waren bei Feldsalat zu beobachten, während der Entzug durch die Spross-TM von Weizen eine mittlere Stellung zwischen Feldsalat und Spinat einnahm, trotz höchstem TM-Ertrag (Tab. 2.03). Der maximale Entzug durch Spross und Wurzeln wurde bei der Boden/Pflanze-Kombination mit HEN1 (Ausnahme: Sprossentzug bei Kombination von Spinat mit MEC1) gefunden. Generell resultierten die Böden mit den niedrigsten pH-Werten (HEN1, BON1 und 2) auch in den höchsten Entzügen bei Spross und Wurzel, wiederum auch hier mit einer Ausnahme, dem Entzug durch ober- und unterirdische Biomasse von Feldsalat nach Kultivierung auf MEC1. Die mit Abstand geringsten Cd-Entzüge durch pflanzliche Trockenmasse, für den Weizen auch signifikant unterschieden, wurden in Verbindung mit MEC2 festgestellt.

Die für den Spross gemachten Ausführungen treffen so auch auf den Cd-Entzug durch die Wurzelmasse der verwendeten Versuchspflanzen zu. Lagen die Wurzelentzüge bei Spinat im nahezu gleichen Bereich (MEC2 und BON1), so sanken sie bei den anderen Böden auf teilweise nur noch ein Drittel. Wurden bei Weizen maximal 20-fach, im Schnitt jedoch höchstens 10-fach höhere Wurzelentzüge beobachtet, so lagen die maximalen Unterschiede

beim Feldsalat in einer Größenordnung, die den Cd-Entzug des Sprosses um fast das 50-fache übertrafen (durchschnittlich 35-fach).

Die durchweg geringsten Cd-Anteile im Spross fanden sich beim Feldsalat, gefolgt von Weizen und Spinat. Letzterer realisierte als einzige Pflanze im Spross höhere prozentuale Anteile als dies in der Wurzel der Fall war. Die beiden dikotylen Arten erreichten den höchsten Anteil im Spross - unabhängig von der mengenmäßigen Ausbildung - bei MEC1, wo sich die Verhältnisse bezüglich der Verteilung in der Pflanze deutlich von denen der anderen Böden unterschieden. Auch sonst entsprachen sich die Schwankungen im Sprossanteil zwischen den Böden bei Feldsalat und Spinat. Im Vergleich zu Feldsalat befand sich bei Weizen ein deutlich größerer Anteil des Cd im Spross, diese monokotyle Art erzielte ihre höchsten Anteile aber auf den Böden HEN1 und BON1, also den Böden mit dem größten Cd-Gesamtgehalt bzw. dem niedrigsten pH. Generell waren Schwankungen in den Cd-Anteilen unabhängig vom verwendeten Boden recht schwach ausgeprägt, einzige Ausnahme bildete der Spinat, welcher eine größere Variabilität aufwies.

Ein Bezug zwischen den *aqua regia*-löslichen Cd-Bodengehalten und der Verteilung des Cd innerhalb der Pflanzen konnte nicht gefunden werden.

Obwohl Cd als nicht-essentielles Spurenelement zum größten Teil passiv durch die Wurzel aufgenommen wird, gibt es auch Hinweise auf eine aktive Aufnahme (Smeyers-Verbeke, 1978). Nach Chaney und Giordano (1977) soll es zudem nach der Aufnahme rasch in oberirdische Pflanzenteile umgelagert werden können. Adriano (1986) berichtet, dass Salat Cd am stärksten von allen Nahrungspflanzen akkumuliert, während Bingham *et al.* (1979) folgende Reihung für zunehmende Empfindlichkeit von Pflanzen gegenüber Cd angeben: Spinat < Salat < Weizen. Dies konnte in dieser Studie so nicht bestätigt werden, da der Feldsalat auf allen Böden die niedrigsten Entzüge aufwies. In diesem Zusammenhang müssen aber auch stets Unterschiede bei verschiedenen Rassen oder Varietäten berücksichtigt werden, die in einer sehr großen Variabilität bezüglich der Cadmiumaufnahme resultieren können. Die im Vergleich zum Feldsalat höheren Sprossentzüge des Weizens dürften dabei zum einen auf die größere TM zurückzuführen sein, zum anderen aber auch in physiologischen Unterschieden begründet sein. So werden unter den verwendeten Versuchspflanzen nur in Weizen Phytochelatine nachgewiesen (Spivey-Fox, 1988). Diese Sammelbezeichnung

Tab. 2.08: Cd-Entzüge durch Wurzel- und Spross-TM der jeweiligen Versuchspflanzen (% = prozentualer Cd-Anteil in Wurzeln bzw. im Spross; n = Anzahl der Wdh.; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Spinat										
Boden	Cd-Wurzel ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)					Cd-Spross ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)				
	MW	Min	Max	%	n	MW	Min	Max	%	n
MEC1	0,44 ^a	0,28	0,67	27,1	3	1,3 ^a	0,66	1,9	72,9	3
MEC2	0,23 ^a	0,23	0,24	49,3	2	0,24 ^a	0,24	0,24	50,7	2
HEN1	0,67 ^a	0,29	0,96	42,0	5	1,0 ^a	0,20	1,6	58,0	5
BON1	0,61 ^a	0,11	0,97	41,2	4	0,73 ^a	0,33	0,98	58,8	4
BON2	0,38	0,38	0,38	33,8	1	0,74	0,74	0,74	66,2	1

Weizen										
Boden	Cd-Wurzel ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)					Cd-Spross ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)				
	MW	Min	Max	%	n	MW	Min	Max	%	n
MEC1	2,1 ^{a,b}	0,80	4,3	89,8	4	0,14 ^{a,b}	0,06	0,23	10,2	4
MEC2	0,64 ^a	0,42	0,85	89,5	6	0,07 ^a	0,03	0,11	10,5	6
HEN1	5,1 ^{a,b}	1,4	8,8	83,4	5	0,70 ^b	0,27	0,98	16,6	5
BON1	4,4 ^{a,b}	0,25	12,4	83,9	9	0,69 ^{b,c}	0,19	2,4	16,1	9
BON2	2,6 ^b	1,5	5,6	88,7	11	0,33 ^c	0,14	0,69	11,3	11

umfasst Cysteine, die in cytoplasmatischen Proteinen enthalten sind, an die das Cd aktiv gebunden wird.

Die Feststellung vieler Autoren (Lund *et al.*, 1981; Chumbley und Unwin, 1982; Kabata-Pendias und Wiacek, 1985; Hornburg und Brümmer, 1986; Kabata-Pendias, 2001), dass der Cd-Gesamtgehalt eines Bodens in einem linearen Zusammenhang mit der Aufnahme durch die Pflanze steht, kann nur bedingt bestätigt werden, wenn man die Entzüge der Pflanzen auf den landwirtschaftlich genutzten Böden betrachtet (MEC1 und 2 sowie HEN1). So ergibt sich bezüglich ansteigender Cd-Bodengehalte folgende Reihung: MEC1 < MEC2 < HEN1, die Entzüge betreffend gilt jedoch: MEC2 < MEC1 < HEN1. Dies und die Tatsache, dass gerade bei den Bonner Böden mit den absolut niedrigsten Cd-Bodengehalten dennoch sehr hohe Entzüge durch Spross und Wurzel realisiert wurden, führt zu dem Schluss, dass noch weitere Bodenfaktoren die Cd-Aufnahme in die Pflanze beeinflussen. Nach Alloway *et al.* (1990) ist der in 0,01 M CaCl₂ gemessene pH-Wert der zweitgrößte Einflussfaktor für die pflanzliche Cd-Aufnahme. So wurde für Sojabohnenblätter (Chaney und Hornick, 1977) und

Reissämlinge (Kitagishi und Yamane, 1981) ein pH-Bereich von 4,5 bis 5,5 als Optimum bezüglich einer maximalen Cd-Aufnahme angesehen. Dies ist in etwa der Bereich, in dem sich BON1 und BON2 befinden. Dazu passend wurden in ersterem saureren Boden höhere Entzüge in den Pflanzen gefunden. Dass dies auf den Feldsalat scheinbar nicht zutrifft, dürfte in der verringerten TM, aufgrund der für diese Art ungünstigeren Wachstumsbedingungen begründet sein, da der Feldsalat sich in den Versuchen als die pH-sensitivste Pflanze erwies. Ein weiterer wichtiger die Bioverfügbarkeit beeinflussender Faktor ist aber auch die Herkunft des Cd im Boden (Alloway *et al.*, 1985). Jones *et al.* (1987) fanden in Untersuchungen, dass auf langjährig mit NPK gedüngten Flächen die Gehalte in Getreidekörnern gegenüber Flächen, die in anderer Form gedüngt wurden erhöht waren. Ergänzend dazu berichten auch Korcak und Fanning (1985), dass Mais mehr Cd aus Böden aufnahm, denen CdSO₄ zugesetzt wurde als aus Böden, denen eine entsprechende Cd-Menge in Form von Klärschlamm zugesetzt wurde. Die organische Substanz vergrößert dabei das Adsorptionsvermögen der Böden und verringert somit die Bioverfügbarkeit. Diese Beobachtungen lassen sich besonders gut auf die Meckenheimer Böden übertragen, da hier auf MEC1 (mineralisch gedüngt) deutlich höhere Entzüge realisiert werden können als dies auf MEC2 (Kompost) der Fall ist. Die Unterschiede in den Entzügen sind bei Weizen und Feldsalat stärker in den Wurzeln, bei Spinat hingegen verstärkt im Spross aufzufinden. Dies und die deutlichen Unterschiede in der Distribution weisen noch einmal auf die bereits bei den Cd-Gehalten gemachten Ausführungen zur offenbar fehlenden Wurzel-Spross-Barriere beim Spinat hin.

Kupfer

Bei allen Versuchspflanzen lagen die Cu-Entzüge durch den Spross über denen der Wurzel (Tab. 2.09), mit Ausnahme der beiden am stärksten versauerten Bonner Böden (eine weitere Ausnahme bildete der Spinat in Kombination mit MEC2). Der Entzug der beiden dikotylen Pflanzen lag dabei deutlich unter denen des monokotylen Weizens. Ein direkter Zusammenhang zwischen den Cu-Gehalten im Boden und den Gehalten im Spross konnte nicht gefunden werden. Zwar ließen sich auf dem HEN1-Boden durchweg hohe Gehalte im Spross realisieren, jedoch waren diese nur beim Feldsalat auch die absolut höchsten. Beim Spinat wurde dieser Gehalt bei MEC1 und BON2, bei Weizen in Verbindung mit MEC2 (der Boden also, der bei Spinat in den niedrigsten Cu-Gehalten im Spross resultierte) übertroffen. Es zeigte sich, dass keine Einheitlichkeit der Pflanzen in ihrer Reaktion auf den jeweiligen Boden zu erkennen war, sondern ein hohes spezifisches Verhalten bezüglich der

Pflanze/Boden-Kombination vorlag. Bei den Cu-Gehalten in den Wurzeln konnten bei Spinat und Weizen unabhängig vom Boden, mit wenigen Ausnahmen (Weizen und HEN1 bzw. BON2), nahezu identische Werte beobachtet werden. Feldsalat verhielt sich hingegen deutlich differenzierter, so wurden nur bei HEN1 und BON2 - also die Böden mit dem höchstem bzw. niedrigstem extrahierbaren *aqua regia*-Gehalt -, sowie bei MEC1 und BON1 - mit fast identischen Bodengehalten - entsprechende Cu-Entzüge in den Wurzeln gefunden.

Tab. 2.09: Cu-Entzüge durch Wurzel- und Spross-TM der jeweiligen Versuchspflanzen (% = prozentualer Cu-Anteil in Wurzeln bzw. im Spross; n = Anzahl der Wdh.; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Feldsalat										
Boden	Cu-Wurzel ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)					Cu-Spross ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)				
	MW	Min	Max	%	n	MW	Min	Max	%	n
MEC1	7,3 ^a	5,4	9,1	58,3	4	13,6 ^a	5,5	34,8	41,7	4
MEC2	0,41 ^b	0,34	0,48	57,5	3	11,1 ^a	9,4	14,5	42,5	3
HEN1	13,6 ^{a,b}	10,5	16,8	55,2	2	16,8 ^a	12,0	21,7	44,8	2
BON1	7,6 ^{a,b}	0,29	17,4	64,2	4	4,2 ^a	2,9	7,4	35,8	4
BON2	14,8 ^{a,b}	7,9	25,3	52,4	4	11,5 ^a	6,8	18,6	47,6	3

Spinat										
Boden	Cu-Wurzel ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)					Cu-Spross ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)				
	MW	Min	Max	%	n	MW	Min	Max	%	n
MEC1	12,4 ^a	8,2	17,0	32,9	4	27,0 ^a	19,3	35,2	67,1	3
MEC2	14,3 ^a	12,4	16,0	72,6	3	5,9 ^a	5,5	6,3	27,4	2
HEN1	12,3 ^a	9,0	14,4	45,5	4	17,4 ^a	5,9	26,0	54,5	5
BON1	13,8 ^a	3,7	28,5	46,8	4	9,3 ^a	7,7	11,0	53,2	4
BON2	11,5	11,5	11,5	37,0	1	21,1	21,1	21,1	63,0	1

Weizen										
Boden	Cu-Wurzel ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)					Cu-Spross ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)				
	MW	Min	Max	%	n	MW	Min	Max	%	n
MEC1	46,3 ^a	10,7	79,9	63,8	4	24,6 ^a	10,6	64,9	36,2	4
MEC2	42,0 ^a	9,0	86,9	44,2	5	51,8 ^a	37,4	78,6	55,8	6
HEN1	36,0 ^a	18,9	50,0	60,2	5	42,5 ^a	13,2	92,3	39,8	5
BON1	46,5 ^a	15,4	85,1	69,4	9	22,1 ^a	8,9	68,4	30,6	9
BON2	37,7 ^a	19,4	79,9	68,1	11	20,4 ^a	8,9	85,8	31,9	11

Bezüglich der prozentualen Verteilung des SM in der Pflanze ergab sich, dass der Mikronährstoff Cu bei Feldsalat und Weizen in größeren Anteilen in der Wurzel vorlag, während beim Spinat die Verhältnisse genau gegenläufig waren. Einzige Ausnahme hiervon bildete MEC2 für Spinat und Weizen. Generell waren die Unterschiede im Verhältnis zwischen Spross und Wurzel aber nur sehr gering ausgeprägt. Beim Feldsalat lag die Cu-Verteilung in der Pflanze unabhängig vom Boden sehr homogen vor, nur bei BON1 zeigten sich niedrigere Sprossanteile. Gleiches ist für den Weizen anzumerken, bis auf die oben erwähnte Ausnahme. Allerdings lagen hier die Sprossanteile etwas unterhalb denen des Feldsalats. Beim Spinat lagen die Cu-Anteile im Spross von MEC1 und BON2 über denen von HEN1 und BON1, die einander jeweils entsprachen. Bei MEC2 konnte, wie schon erwähnt, eine drastische Umverteilung in Richtung eines sehr stark erhöhten prozentualen Anteils an Cu in der Wurzel beobachtet werden.

Eine Beziehung zwischen den Cu-Gesamtgehalten in den Böden und ihrer Verteilung innerhalb der Versuchspflanzen schien nicht gegeben.

Die auf allen Böden durchweg höheren Cu-Entzüge von Weizen durch die ober- und unterirdischen Pflanzenteile liegen in der gegenüber Feldsalat und Spinat deutlich höheren TM-Ertrag begründet. Dies erklärt auch, warum Spinat im Vergleich mit Feldsalat trotz niedrigerer Gehalte nach Kultivierung auf MEC1 und BON1 einen größeren Entzug hat. Die sehr niedrigen Entzüge der beiden dikotylen Arten auf BON1 stehen in Zusammenhang mit der größeren Sensitivität dieser Pflanzen gegenüber niedrigen pH-Werten. Gramineen zeigen eine größere Toleranz, selbst bei Kultivierung auf Böden, die nach ackerbaulichen Maßstäben eher ungeeignet sind. Die bereits bei den Cu-Pflanzengehalten angesprochene Sonderstellung von MEC2 wird auch bei den Entzügen noch einmal deutlich. Zeigte der Weizen hier neben absolut höchsten Sprossentzügen auch einen um fast das Doppelte vergrößerten prozentualen Sprossanteil, verglichen mit den anderen Böden, so gilt dies umgekehrt auch für den Spinat. Beim Feldsalat waren diese Verhältnisse nicht zu erkennen. Der hohe Cu-Anteil und -Entzug beim Weizen auf MEC2 ließe sich mit Beobachtungen von Minnich *et al.* (1987) erklären. Sie fanden, dass die Cu-Konzentration im Spross von Bohnen mit steigenden Cu-Gaben durch aufgebrauchten Schlamm linear anstieg, während die der Wurzeln deutlich verringert wurden. Zudem stellten Grupe und Kuntze (1988) an Untersuchungen mit Gerste fest, dass anthropogen zugeführtes Cu im größeren Maße für diese Graminee verfügbar war als das aus pedogenen Quellen. Hierzu in Einklang steht, dass der MEC2-Boden langjährig mit Kompost

gedüngt wurde, auch wenn die Bodengehalte nur das Doppelte des mineralisch gedüngten Bodens MEC1 betragen und sich noch in einem nicht-toxischen Bereich befinden. Dem stehen aber die beim Spinat und in geringerem Ausmaß auch beim Feldsalat gemachten Beobachtungen konträr gegenüber. Dies lässt den Schluß zu, dass neben einem bodenspezifischen Effekt in starkem Maße auch Unterschiede in pflanzenphysiologischen Prozessen bei der Aufnahme und Verteilung eine Rolle spielen.

Die Cu-Verteilung innerhalb der jeweiligen Pflanzen war auch auf den unterschiedlichen Böden relativ einheitlich ausgeprägt. Dies geht konform mit Aussagen von Scheffer *et al.* (1979), die beobachten konnten, dass die Verteilung von Cu in Gerstebältern relativ uniform ausgeprägt war, bei jeweils gleichen Wachstumsstadien. Nach Loneragan (1981) finden sich die höchsten Konzentrationen an Cu im Spross bei einer Luxusversorgung mit diesem Element und in Phasen intensiven Wachstums. Die in den nur drei Wochen alten Pflanzen gefundenen Verteilungen stimmen mit diesen Beobachtungen gut überein.

Blei

Die Pb-Entzüge durch den Spross lagen bei allen Pflanzen deutlich unter denen der Wurzel, wobei sie durchschnittlich um das 10- bis 20-fache erniedrigt waren (Tab. 2.10). Die absolut höchsten Entzüge durch Spross und Wurzeln wurden beim Pb wiederum bei Boden HEN1 (Ausnahme Spinatwurzel und BON2) realisiert, dem Boden mit dem deutlich höchstem Pb-Gehalt. Auffällig war, dass die Pb-Entzüge in ober- und unterirdischer Pflanzenmasse bei MEC1 deutlich über denen von MEC2 lagen, obwohl letzterer einen mehr als doppelt so hohen *aqua regia*-extrahierbaren Pb-Gehalt aufweist. Bei den beiden Bonner Böden konnten nahezu gleiche Entzüge bei allen Pflanzen beobachtet werden, wobei es einen Trend zu höheren Entzügen in Verbindung mit BON2 gab. Spinat, der im allgemeinen als guter Akkumulator für Schwermetalle im Spross gilt, konnte nur bei den am stärksten versauerten Böden (BON1 und 2) höhere Entzüge im Spross realisieren als Feldsalat. Die Spross- und Wurzel-Entzüge des monokotylen Weizens lagen dabei deutlich über denen der Dikotylen. Das Verhalten der Pflanzen bezüglich des Pb-Entzugs durch die Wurzeln verlief konform zu den oben bereits getätigten Aussagen über den Entzug durch die Spross-TM. Einzige Ausnahme hierzu bildete der stark voneinander abweichende Pb-Entzug von Spinat bei BON1 und BON2.

Bei Feldsalat und Weizen konnten nahezu keine Unterschiede bezüglich des Anteils von Pb im Spross gefunden werden. Unabhängig vom Boden entsprachen sie im Gegenteil

Tab. 2.10: Pb-Entzüge durch Wurzel- und Spross-TM der jeweiligen Versuchspflanzen (% = prozentualer Pb-Anteil in Wurzeln bzw. im Spross; n = Anzahl der Wdh.; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Feldsalat										
Boden	Pb-Wurzel ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)					Pb-Spross ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)				
	MW	Min	Max	%	n	MW	Min	Max	%	n
MEC1	75,6 ^a	46,0	121,0	94,9	4	4,3 ^a	1,9	8,5	5,1	4
MEC2	11,1 ^b	7,6	17,7	86,6	3	1,7 ^a	1,2	2,4	13,4	3
HEN1	50,6 ^{a,b}	37,1	64,1	90,0	2	5,2 ^a	4,9	5,6	10,0	2
BON1	23,2 ^b	12,3	30,7	93,9	4	1,3 ^a	0,98	1,8	6,1	4
BON2	29,9 ^b	25,3	36,3	93,9	4	1,5 ^a	0,001	4,2	6,1	4

Spinat										
Boden	Pb-Wurzel ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)					Pb-Spross ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)				
	MW	Min	Max	%	n	MW	Min	Max	%	n
MEC1	33,3 ^a	4,9	79,7	97,4	3	2,3 ^a	0,001	6,8	2,6	3
MEC2	12,4 ^a	11,1	13,7	95,4	2	0,56 ^a	0,10	1,0	4,6	2
HEN1	39,6 ^a	14,8	96,6	90,5	5	3,8 ^a	1,1	10,3	9,5	5
BON1	15,0 ^a	9,9	22,1	85,8	4	2,4 ^a	1,6	4,1	14,2	4
BON2	96,0	96,0	96,0	96,9	1	3,0	3,0	3,0	3,1	1

Weizen										
Boden	Pb-Wurzel ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)					Pb-Spross ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)				
	MW	Min	Max	%	n	MW	Min	Max	%	n
MEC1	321,8 ^a	187,8	472,2	95,4	4	16,0 ^{a,b}	7,7	26,4	4,6	4
MEC2	146,8 ^{a,b}	15,8	380,7	85,4	6	13,1 ^{a,b}	4,8	26,5	14,6	6
HEN1	241,8 ^{a,b}	129,9	406,5	90,1	5	26,0 ^a	2,0	46,7	9,9	5
BON1	86,8 ^b	11,9	271,2	92,9	9	7,3 ^b	0,41	29,3	7,1	9
BON2	92,2 ^b	16,8	397,6	94,0	11	8,3 ^b	0,01	27,6	6,0	11

einander fast vollständig. Die höchsten und niedrigsten prozentualen Pb-Anteile im Spross fanden sich bei MEC2 bzw. MEC1, die anderen Böden nahmen einen mittleren Bereich ein, wobei HEN1 größenordnungsmäßig noch deutlich über den Bonner Böden lag. Erstaunlicherweise wiesen diese beiden Pflanzen durchweg höhere Sprossanteile auf als dies beim Spinat beobachtet werden konnte. Einzige Ausnahme bildete BON1, dort lagen die Sprossanteile des Spinats deutlich über denen von Feldsalat und Weizen, während sie sich bei HEN1 in etwa entsprachen. Auch bei den beiden Bonner Böden zeigten sich deutliche

Unterschiede; so war der Anteil des Pb im Spinatspross bei BON2 drastisch gegenüber BON1 vermindert.

Es ließ sich keine Abhängigkeit zwischen den Pb-Gesamtgehalten im Boden und einer Veränderung in der Verteilung des Pb in Spross und Wurzel erkennen.

Die vorliegenden Entzüge zeigen klar eine Limitierung des Pb bezüglich einer Verlagerbarkeit von der Wurzel in den Spross. Angaben von Zimdahl (1975), dass nur 3 % des in den Wurzeln befindlichen Pb in den Spross transloziert wird, können aber nicht bestätigt werden. Gerade auf dem am stärksten belasteten HEN1-Boden steigen die Sprossanteile bei allen Pflanzen auf etwa 10 % an. Der gleiche Autor wies nach Auswertung von Translokations- und Aufnahmestudien von Pb aber auch darauf hin, dass Pb unter bestimmten Bedingungen offenbar auch in der Pflanze mobiler sein kann (Zimdahl und Koepe, 1977). Malone *et al.* (1974) konnten das in den Zellwänden außerhalb des Plasmalemmas abgelagerte Pb als Pb-Prezipitate und Pb-Kristalle identifizieren. Sie fanden zudem, dass ähnliche Depots neben den Wurzeln auch in Stängel und Blättern zu finden waren und schlossen daraus, dass Pb auf immer der gleichen Weise innerhalb der Pflanze transportiert und deponiert wird. Warum dennoch die Verteilung in den einzelnen Pflanzen auf den jeweiligen Böden, scheinbar ohne Zusammenhang mit der Konzentration in Wurzeln oder Spross, so deutlich differiert, kann mit den vorliegenden Untersuchungen nicht erklärt werden. Zumindest für einzelne Pflanze/Boden-Kombinationen (Feldsalat und Weizen auf MEC2) kann angenommen werden, dass die Unterschiede auf unterschiedlicher Düngung beruhen (siehe Düngungs-Kapitel). Neben der für Pb oft angenommenen Wurzel/Spross-Barriere in Form eines vermuteten Sperrmechanismus (Simon und Ibrahim, 1987) postulieren Chaney *et al.* (1981) eine Boden/Pflanze-Barriere für die Aufnahme dieses Metalls. Dabei wird davon ausgegangen, dass das Pb an der Wurzeloberfläche komplexiert oder in einer sonstigen Form (z.B. Bindung an Mucilage) adsorbiert wird und dann für eine Aufnahme nicht mehr zur Verfügung steht. Vergleicht man die enormen Unterschiede im Wurzel- und Sprossentzug des Weizens mit denen der dikotylen Pflanzen, so kann diese Hypothese zumindest für die monokotyle Pflanze nicht unbedingt abgelehnt werden.

Dass der Feldsalat gegenüber dem sonst stärker akkumulierenden Spinat durchweg höhere Entzüge aufweist - mit Ausnahme der Bonner Böden, dort aber wohl durch Unterschiede in der TM bedingt - deckt sich mit Untersuchungen von Roberts *et al.* (1974) und Lehoczky (2002). Der erstgenannte Autor zeigte dabei, dass von allen Blattgemüsen die

in der Nähe einer Nicht-Eisen verarbeitenden Gießerei kultiviert wurden, der Salat am meisten Pb (bis zu 0,15 % in der TM) akkumulierte.

Zink

Die höchsten Entzüge durch die Spross-TM konnten erneut beim Spinat beobachtet werden (eine Ausnahme bildete Weizen auf MEC2). Dieser entzog zudem deutlich mehr Zn durch den Spross als durch die Wurzel und unterschied sich auch darin von Feldsalat und Weizen (Tab. 2.11). Die höchsten Zn-Entzüge durch ober- und unterirdische Biomasse konnten nach einer Kultivierung auf dem HEN1-Boden gefunden werden. Bei den Bonner Böden konnten die Dikotylen bei BON2 höhere Sprossentzüge als bei BON1 realisieren, während beim Weizen das Verhältnis genau entgegengesetzt war. Bei den ackerbaulich genutzten Böden (MEC1 und 2) resultierten höhere Entzüge nur bei der monokotylen Pflanze aus dem Boden mit höherem Zn-Gehalt (MEC2), bei Feldsalat und Spinat verhielt es sich genau gegenläufig. Die Differenzierung in der Aufnahme der Wurzeln auf den jeweiligen Versuchsböden unterschied sich außer in der Höhe nicht von dem des Sprosses, bis auf die Tatsache, dass die höchsten Entzüge durch Weizen erfolgten.

Der Spinat erzielte als einzige Versuchspflanze Zn-Anteile, die zu einem größeren Ausmaß im Spross - und zwar deutlich - als in den Wurzeln vorlagen. Bei den dikotylen Arten wurden die niedrigsten Sprossanteile bei MEC2 gefunden, der Boden auf dem der Weizen umgekehrt den größten Zn-Anteil im Spross aufwies. Ein genau gegenteiliger Effekt zeigte sich bei den Bonner Böden, wenngleich auch für BON2 nicht so deutlich ausgeprägt. Generell fanden sich die höchsten Zn-Anteile im Spross bei Spinat, gefolgt von Feldsalat und Weizen.

Ein Trend zwischen *aqua regia*-extrahierbaren Zn-Gehalten im Boden und einer Verteilung des Zn innerhalb der jeweiligen Versuchspflanzen konnte nicht festgestellt werden.

Die bereits bei den Zn-Gehalten angesprochene lineare Beziehung zwischen *aqua regia*-extrahierbaren Boden- und den Pflanzengehalten, lässt sich auch bei den Entzügen deutlich erkennen. Dabei wird auch hier der pH-Einfluss deutlich. Kalkulationen von Baumeister und Ernst (1978), wonach bis zu 75 % des aufgenommenen Zn in oberirdischen Teilen junger Pflanzen, aber nur noch 20 bis 30 % in älteren Pflanzen aufgefunden werden, entsprechen nicht den hier vorliegenden Ergebnissen. Lässt man den Spinat vorerst unberücksichtigt, so

ergeben sich Zn-Anteile im Spross von etwa 20 bis 40 %. Es kann aber angenommen werden, dass eine dreiwöchige Anzuchtdauer bereits ausreichend ist für eine Etablierung der Pflanzen auf den jeweiligen Böden. Die scheinbar niedrigsten Entzüge des Feldsalats durch den Spross relativieren sich im Vergleich mit dem Weizen, wenn man berücksichtigt, dass die TM von Feldsalat 3- bis 5-mal niedriger ist als die des Weizens. Die Fähigkeit des Salats, hohe Entzüge zu erreichen, wird auch in der Literatur erwähnt. So ergaben Untersuchungen von Henry und Harrison (1992) folgende Reihung für die Zinkaufnahme-geschwindigkeit der verwendeten Pflanzen: Salat > Gras > Möhren > Tomaten.

Tab. 2.11: Zn-Entzüge durch Wurzel- und Spross-TM der jeweiligen Versuchspflanzen (% = prozentualer Zn-Anteil in der Pflanze; n = Anzahl der Wdh.; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, P < 0,05).

Feldsalat										
Boden	Zn-Wurzel ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)					Zn-Spross ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)				
	MW	Min	Max	%	n	MW	Min	Max	%	n
MEC1	73,6 ^{a,b}	33,7	159,7	66,1	4	38,8 ^a	13,3	88,0	33,9	4
MEC2	80,8 ^a	67,0	88,9	74,5	3	27,2 ^a	25,0	31,0	25,5	3
HEN1	254,3 ^c	169,7	338,9	64,9	2	149,4 ^b	73,7	225,1	35,1	2
BON1	26,5 ^b	22,5	29,8	60,4	4	18,5 ^a	13,4	32,0	39,6	4
BON2	89,9 ^a	74,4	112,0	68,6	4	44,0 ^a	25,3	68,0	31,4	3
Spinat										
Boden	Zn-Wurzel ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)					Zn-Spross ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)				
	MW	Min	Max	%	n	MW	Min	Max	%	n
MEC1	76,4 ^a	45,9	117,2	26,8	3	254,5 ^a	132,9	435,2	73,2	3
MEC2	51,3 ^a	38,6	64,0	43,9	2	64,0 ^b	57,4	70,6	56,1	2
HEN1	159,6 ^b	134,0	220,1	34,9	5	348,6 ^a	90,2	517,9	65,1	5
BON1	77,1 ^a	23,0	114,9	29,2	4	173,3 ^a	83,4	212,2	70,8	4
BON2	131,2	131,2	131,2	35,5	1	238,6	238,6	238,6	64,5	1
Weizen										
Boden	Zn-Wurzel ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)					Zn-Spross ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)				
	MW	Min	Max	%	n	MW	Min	Max	%	n
MEC1	235,0 ^a	148,9	301,6	77,2	4	74,0 ^a	44,1	159,5	22,8	4
MEC2	399,8 ^{a,b}	159,9	567,4	74,9	6	109,6 ^a	78,2	184,7	25,1	6
HEN1	682,9 ^{a,b}	365,7	1180,7	77,0	5	263,4 ^a	80,1	807,5	23,0	5
BON1	847,6 ^b	87,9	1466,6	83,8	9	115,0 ^a	53,6	152,0	16,2	9
BON2	610,1 ^b	199,2	837,6	86,3	11	96,9 ^a	50,4	271,8	13,7	11

Die extrem hohen Entzüge an Zn durch Weizenwurzeln ebenso wie der unverhältnismäßig hohe prozentuale Anteil in diesen, deuten auf einen physiologischen Unterschied dieser Pflanze im Vergleich zu den dikotylen Arten hin. Da der Entzug durch die Spross-TM ebenfalls als nicht gering angesehen werden kann, ist die Annahme einer wenn auch nur gedanklichen Wurzel/Spross-Barriere zu verwerfen. Die Fähigkeit von Getreidepflanzen, unter Zn-Mangel verstärkt aktiv organische Säuren zu exudieren, ist bekannt (Zhang *et al.*, 1989) und könnte auch hierfür eine Erklärung bieten. Zwar ist auf keinem der Böden eine Unterversorgung mit Zn zu erwarten, dennoch kann davon ausgegangen werden, dass die wohl genetisch bedingte stärkere Exudation des Weizens auch in einer größeren Bioverfügbarkeit des Zn resultiert. Dabei würden gerade die niedermolekularen Säuren eine organische Komplexierung des Zn bewirken und somit den Anteil des in der Bodenlösung verfügbaren Metalls vergrößern. Zum Spinat ist anzumerken, dass neben der schon für die anderen Schwermetalle - Ausnahme Pb - prognostizierten vermutlich fehlenden Wurzel/Spross-Barriere noch weitere physiologische Unterschiede für den hohen Sprossentzug verantwortlich sind. Zwar berichten Ensminger *et al.* (1995), dass Spinat unter allen untersuchten Gemüsepflanzen die höchsten Zn-Entzüge hatte, doch wäre dies nur eine Bestätigung der vorliegenden Ergebnisse. Tinker (1981) berichtet jedoch von einer bevorzugten Speicherung des Zn in den Chloroplasten von Spinat. Ob der Spinat auch in diesem Fall eine Präferenz zur Akkumulation in diesen pflanzlichen Organellen aufwies, konnte in den Untersuchungen nicht geklärt werden.

2.1.2.4 Einfluss von mobilisierenden Agenzien auf Schwermetalle in Pflanzen

2.1.2.4.1 Düngung

Abweichend von dem bisher üblichen Verfahren werden im Folgenden die Ergebnisse einer unterschiedlichen Düngungsstrategie (siehe auch Material und Methoden-Teil) nach Pflanzen geordnet vorgestellt und anschließend gemeinsam diskutiert. Dies ist erforderlich, da eine Datenbasis nicht für alle Pflanzen/Boden-Kombinationen gegeben ist. Da viele Versuche in einer ersten Screening-Phase konzipiert wurden, ist eine statistische Verrechnung der Daten nicht möglich (häufig $n = 1$).

Feldsalat

Eine Düngerzufuhr resultierte beim Feldsalat erwartungsgemäß in höheren Wurzel- und Spross-TM-Erträgen (Tab. 2.12). Bei der reinen N-Düngung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (HEN1) wurden

Tab. 2.12: Einfluss einer Düngung auf Gehalt, Entzug, TM-Ertrag und Verteilung von SM in Feldsalat (sauer 100: 100 mg N als $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ohne P und K; neutral 100: 100 mg N als NH_4NO_3 , sowie 50 mg P als $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ und 150 mg K als K_2SO_4 ; %: prozentualer SM-Anteil in Wurzeln bzw. im Spross).

		Feldsalat							
		Wurzel				Spross			
		Cd	Cu	Pb	Zn	Cd	Cu	Pb	Zn
HEN1 ungedüngt	Gehalt (mg kg^{-1})	2,5	51,4	137,5	628,3	0,17	36,3	16,8	223,3
	Entzug ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)	0,68	13,9	37,1	169,7	0,06	12,0	5,6	73,7
	Trockenmasse (g)			0,27			0,33		
	%	92,5	53,7	87,0	69,7	7,5	46,3	13,0	30,3
HEN1 sauer 100	Gehalt (mg kg^{-1})	3,6	54,8	123,3	651,7	0,28	45,1	10,2	469,1
	Entzug ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)	1,9	28,5	64,1	338,9	0,13	21,6	4,9	225,1
	Trockenmasse (g)			0,52			0,48		
	%	93,4	56,8	92,9	60,1	6,6	43,2	7,1	39,9
BON2 ungedüngt	Gehalt (mg kg^{-1})	2,4	36,1	104,6	386,2	0,1	66,3	15,1	242,9
	Entzug ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)	0,71	10,5	30,3	112,0	0,03	18,6	4,2	68,0
	Trockenmasse (g)			0,29			0,28		
	%	96,2	36,1	87,8	62,2	3,8	63,9	12,2	37,8
BON2 neutral 100	Gehalt (mg kg^{-1})	1,0	17,0	41,2	119,5	0,05	14,3	1,7	57,2
	Entzug ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)	0,72	7,0	30,8	81,2	0,03	7,9	0,93	32,0
	Trockenmasse (g)			0,81			0,55		
	%	96,3	60,6	97,0	28,2	3,7	39,4	3,0	71,8

in der Wurzel SM-Gehalte erzielt, die in ihrer quantitativen Ausbildung denen der ungedüngten Variante entsprachen, einzig der Cd-Gehalt war bei der sauren N-Form erhöht. Auch die SM-Entzüge entsprachen einander, berücksichtigt man die um die Hälfte erniedrigte TM des ungedüngten HEN1-Bodens. Diese Verhältnisse konnten beim Spross nicht beobachtet werden. Hier fanden sich bei der physiologisch sauren Variante deutlich höhere Gehalte für Cd (1,5-fach) und Zn (2-fach), geringfügig höhere für Cu (1,2-fach) sowie eine deutliche Abnahme der Pb-Gehalte (ca. 40 %). Dieses Bild ließ sich auch auf die Entzüge übertragen, wobei sogar absolut weniger Pb durch den Spross der sauer gedüngten Variante entzogen wurde, trotz 1,5-facher Biomasse. Eine physiologisch neutrale Düngung (NPK, mit N als NH_4NO_3) bei BON2 hingegen führte, verglichen mit der ungedüngten Variante, zu einer drastischen Verringerung der SM-Gehalte in Wurzel und Spross, wobei diese im Spross deutlicher ausgeprägt war. Die Gehalte sanken in der Wurzel um etwa die Hälfte, dies konnte im Spross nur bei Cd beobachtet werden. Bei Cu, Zn und Pb lagen im Spross des

ungedüngten BON2-Bodens ca. 4-, 5- und 8-fach höhere Gehalte vor. Diese Differenzierung konnte dann auch bei den jeweiligen Entzügen gefunden werden.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ führte bei Cd, Cu und Pb zu geringeren prozentualen Anteilen im Spross (HEN1), wobei dies besonders bei Pb (- 54 %) gut zu beobachten war. Die Zn-Anteile im Spross stiegen dagegen um etwa ein Drittel an. Eine neutral wirkende NPK-Düngung bei BON2 veränderte die Cd-Verteilung in Spross und Wurzel nicht, wohl aber die der anderen Metalle. Konform zur sauren Düngung verringerten sich die Sprossanteile an Cu und Pb, während sich die Menge an Zn, die im Spross vorlag, erhöhte. Die quantitative Veränderung war dabei aber deutlich stärker ausgeprägt, mit etwa - 60 % (Cu), -76 % (Pb) und + 48 % (Zn).

Spinat

Der erwartete Anstieg der pflanzlichen Biomasse nach einer Düngung der jeweiligen Versuchsböden konnte auch bei Spinat beobachtet werden (Tab. 2.13). Spinat erzielte in allen Düngungsvarianten stets höhere Schwermetallgehalte im Spross als in der Wurzel. In Relation dazu verringerte SM-Gehalte in Spross und Wurzel wurden mit einer neutralen Düngung erreicht. Dies galt jedoch nicht für Cd bei HEN1 und BON1, hier fanden sich höhere Gehalte in ober- und unterirdischer Biomasse. Dieser Effekt wurde auch bei Zn in Verbindung mit BON1 gefunden. Das moderate Ausmaß der Verringerung - aber auch eines Anstiegs - der SM-Gehalte an Cd, Cu und Zn betrug dabei im Schnitt selten mehr als das 3-fache, wobei die Unterschiede in den Wurzeln und beim Zn etwas stärker ausgeprägt waren. Die stärkste Abnahme der pflanzlichen SM-Gehalte wurde beim Pb beobachtet, wo die Werte teilweise weniger als ein Zehntel betragen und im Falle von MEC1 zu einer nahezu vollständigen Eliminierung von Pb im Spross führten. Generell ergab sich eine Reihung der Böden mit abfallenden SM-Gehalten im Spinat von BON1 über HEN1 zu MEC1. Eine physiologisch saure Düngung von HEN1 resultierte in SM-Gehalten, die für Cd und Zn in etwa denen der neutral gedüngten Variante entsprachen. Die Pb-Gehalte nach einer sauren Düngung verhielten sich ähnlich wie ohne Düngung, wobei sie im Spross leicht erhöht und in der Wurzel etwas geringfügiger ausgeprägt waren. Die Cu-Gehalte bewegten sich zwischen denen der beiden anderen, mit folgender Reihung: neutral gedüngt (Wurzel: 10,2 mg kg⁻¹/ Spross: 20,3 mg kg⁻¹) < sauer 100 (27,1/ 34,7) < ungedüngt (40,3/ 49,0). Die aus den Versuchen erhaltenen SM-Entzüge lassen sich auf die besprochenen Ergebnisse der SM-Gehalte übertragen, wobei erwähnenswert ist, dass die Pb-Entzüge durch die Wurzeln von

ungedüngtem Spinat trotz eines verringerten TM-Ertrags diejenigen der gedüngten Variante meist deutlich überstiegen.

Tab. 2.13: Einfluss einer Düngung auf Gehalt, Entzug, TM-Ertrag und Verteilung von SM in Spinat (sauer 100: 100 mg N als $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ohne P und K; neutral 100: 100 mg N als NH_4NO_3 , sowie 50 mg P als $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ und 150 mg K als K_2SO_4 ; %: prozentualer SM-Anteil in Wurzeln bzw. im Spross).

		Spinat							
		Wurzel				Spross			
		Cd	Cu	Pb	Zn	Cd	Cu	Pb	Zn
MEC1 ungedüngt	Gehalt (mg kg^{-1})	0,38	21,3	106,3	156,3	0,88	35,3	9,1	260,6
	Entzug ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)	0,28	16,0	79,7	117,2	0,66	26,5	6,8	195,5
	Trockenmasse (g)			0,75				0,75	
	%	30,0	37,6	92,1	37,5	70,0	62,4	7,9	62,5
MEC1 neutral 100	Gehalt (mg kg^{-1})	0,50	11,0	9,0	55,5	1,3	21,0	0,001	196,8
	Entzug (μg)	0,52	11,2	10,1	56,1	1,6	27,2	0,002	284,1
	Trockenmasse (g)			1,04				1,35	
	%	25,7	30,6	100	21,4	74,3	69,4	0,001	78,6
HEN1 ungedüngt	Gehalt (mg kg^{-1})	1,3	40,3	181,3	582,5	1,7	49,0	8,8	751,7
	Entzug ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)	0,29	9,3	41,7	134,0	0,20	5,9	1,1	90,2
	Trockenmasse (g)			0,23				0,12	
	%	58,9	61,2	97,5	59,8	41,1	38,8	2,5	40,2
HEN1 neutral 100	Gehalt (mg kg^{-1})	0,68	10,2	15,8	116,8	1,5	20,3	2,8	463,5
	Entzug ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)	0,86	12,8	20,0	148,0	1,36	18,4	7,4	424,0
	Trockenmasse (g)			1,45				1,10	
	%	38,8	41,4	88,2	26,0	61,2	58,6	11,8	74,0
HEN1 sauer 100	Gehalt (mg kg^{-1})	0,70	27,1	138,1	314,5	1,2	34,7	13,8	507,5
	Entzug ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)	0,49	18,9	96,6	220,1	0,92	26,0	10,3	380,2
	Trockenmasse (g)			0,70				0,75	
	%	34,9	42,1	90,4	36,6	65,1	57,9	9,6	63,4
BON1 ungedüngt	Gehalt (mg kg^{-1})	0,63	21,9	130,0	135,0	1,1	34,9	14,3	287,5
	Entzug ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)	0,11	3,7	22,1	23,0	0,33	10,1	4,1	83,4
	Trockenmasse (g)			0,17				0,29	
	%	24,5	26,9	84,2	21,6	75,5	73,1	15,8	78,4
BON1 neutral 100	Gehalt (mg kg^{-1})	2,1	26,4	31,0	248,4	3,6	38,2	7,9	862,1
	Entzug ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)	0,77	10,6	12,7	95,1	0,86	9,1	1,9	203,3
	Trockenmasse (g)			0,47				0,24	
	%	46,7	53,5	86,3	31,7	53,2	46,5	13,7	68,3

Die prozentualen Cd-, Cu- und Zn-Anteile im Spross von Spinat wurden nach einer neutralen Düngung bei MEC1 (Ausnahme bei Cd) und HEN1 erhöht, wobei der Effekt bei letzterem Boden stärker ausgeprägt war. Bei BON1 war hingegen genau Gegenläufiges zu beobachten, zudem war hier die Veränderung in der Verteilung innerhalb der Pflanze am extremsten. Wurde das Pb bei Kultivierung an MEC1 nach einer neutralen Düngung nahezu vollständig in der Wurzel wiedergefunden, so verringerten sich die Sprossanteile bei BON1 nur geringfügig. Bei HEN1 hingegen konnte ein deutlicher Anstieg des Pb-Anteils im Spross nach neutraler N-Gabe beobachtet werden, die der sauren N-Applikation lag nur geringfügig darunter. Ansonsten entsprach die Verteilung der Schwermetalle denen der neutralen Düngung, bei etwas niedrigeren Zn-Anteilen im Spross.

Weizen

Mit Weizen wurden, neben den auch mit Feldsalat und Spinat durchgeführten Experimenten zum Verhalten von Pflanzen auf ungedüngtem und gedüngtem Boden, zusätzlich noch zwei N-Steigerungsversuche und ein Experiment als N-Formenversuch konzipiert.

Auch beim Weizen resultierte eine Düngung auf allen Böden in einem Anwachsen der pflanzlichen Biomasse (Tab. 2.14). Die Gehalte an Cu, Pb und Zn wurden durch eine neutrale Düngung gegenüber einer ungedüngten Variante in Spross und Wurzel erniedrigt. Beim Cd hingegen stiegen die Gehalte in der ober- und unterirdischen Biomasse (Ausnahme Spross bei MEC1) an, wobei dieser Effekt bei HEN1 am deutlichsten ausgeprägt war. Bei Cu und Zn sanken die Sprossgehalte überproportional stark ab, verglichen mit der jeweiligen Abnahme in der Wurzel. Beim Pb verhielt es sich entgegengesetzt, wobei die Verringerung im Spross von HEN1 allenfalls als marginal bezeichnet werden kann. Trotz teils sehr großer Unterschiede in der TM lagen die Entzüge für Pb und Zn durch Wurzel und Spross der ungedüngten Böden meist deutlich über denen mit Düngerapplikation. Für Cu traf dies nur auf den Entzug durch den Spross zu, bei den Wurzeln war dies wegen der meist größeren TM der gedüngten Varianten nicht der Fall. Weizen entzog nach einer Düngung durchweg mehr Cd durch die pflanzliche Biomasse als auf Böden ohne Düngung. Die alleinige Zugabe von 100 mg $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zu HEN1 führte beim Zn zu absolut höchsten Gehalten und Entzügen in der Pflanze. Beim Cu wurden zwar die niedrigsten Wurzelgehalte ermittelt, dafür lagen die Gehalte im Spross deutlich über denen der neutral gedüngten, aber noch unterhalb der ungedüngten Varianten. Diese Reihung trifft auch auf die Wurzelgehalte von Pb zu, während

bei diesem Metall im Spross die niedrigsten Gehalte aufzufinden waren, wenn auch nur in einem sehr gering verminderten Ausmaß. Beim Cd stiegen die Sprossgehalte bei ‘‘sauer 100‘‘ gegenüber der ungedüngten Variante an, erreichten aber nicht die Höhe wie nach einer neutralen Düngung. Die Wurzelgehalte waren aber mit Abstand die niedrigsten.

Tab. 2.14: Einfluss einer Düngung auf Gehalt, Entzug, TM-Ertrag und Verteilung von SM in Weizen (sauer 100: 100 mg N als $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ohne P und K; neutral 100: 100 mg N als NH_4NO_3 , sowie 50 mg P als $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ und 150 mg K als K_2SO_4 ; %: prozentualer SM-Anteil in Wurzeln bzw. im Spross).

		Weizen							
		Wurzel				Spross			
		Cd	Cu	Pb	Zn	Cd	Cu	Pb	Zn
MEC1 ungedüngt	Gehalt (mg kg^{-1})	0,75	20,1	441,3	240,0	0,13	38,4	15,6	94,4
	Entzug ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)	0,80	21,5	472,0	257,0	0,21	64,9	26,4	160,0
	Trockenmasse (g)			1,07				1,69	
	%	79,2	24,9	94,7	61,7	20,8	75,1	5,3	38,3
MEC1 neutral 100	Gehalt (mg kg^{-1})	0,96	10,1	107,1	87,3	0,09	7,9	8,7	32,3
	Entzug ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)	2,5	37,1	272,0	228,0	0,12	11,2	12,5	45,5
	Trockenmasse (g)			2,57				1,42	
	%	93,4	76,7	95,6	17,6	6,6	23,3	4,4	82,4
HEN1 ungedüngt	Gehalt (mg kg^{-1})	1,9	35,7	348,1	581,9	0,25	70,6	25,1	241,3
	Entzug ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)	1,7	32,1	313,0	523,7	0,27	76,3	27,1	260,6
	Trockenmasse (g)			0,90				1,08	
	%	86,2	29,6	92,0	66,8	13,8	70,4	8,0	33,2
HEN1 neutral 100	Gehalt (mg kg^{-1})	3,0	25,7	62,5	226,8	0,67	12,3	24,0	70,8
	Entzug ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)	7,4	63,8	153,7	570,0	0,76	14,6	27,2	83,0
	Trockenmasse (g)			2,47				1,19	
	%	90,5	81,2	84,9	86,2	9,5	18,8	15,1	13,8
HEN1 sauer 100	Gehalt (mg kg^{-1})	0,84	21,6	246,4	715,6	0,45	44,4	22,5	388,2
	Entzug ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)	1,4	35,6	407,0	1181,0	0,94	92,3	46,7	807,5
	Trockenmasse (g)			2,08				1,65	
	%	59,4	27,8	89,7	59,4	40,6	72,2	10,3	40,6
BON2 ungedüngt	Gehalt (mg kg^{-1})	1,3	26,8	337,0	666,3	0,13	55,0	17,7	174,2
	Entzug ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)	1,5	31,6	398,0	786,3	0,21	85,8	27,6	272
	Trockenmasse (g)			1,18				1,56	
	%	88,0	26,9	93,5	74,3	12,0	73,1	6,5	25,7
BON2 neutral 100	Gehalt (mg kg^{-1})	1,8	11,6	9,2	289,6	0,15	7,9	0,91	45,1
	Entzug ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)	3,3	21,1	16,8	527,0	0,17	8,9	1,0	51,0
	Trockenmasse (g)			1,82				1,13	
	%	95,1	70,4	94,2	91,2	4,9	29,6	5,8	8,8

Die prozentualen SM-Anteile im Spross verringerten sich für Cd, Cu und Zn (hier: Ausnahme MEC1) teils drastisch nach einer neutralen Düngung. Bei Pb war die Abnahme schwach ausgeprägt und bei HEN1 konnte sogar ein deutlicher Anstieg des Pb-Gehalts im Spross beobachtet werden. Die saure Düngung bei HEN1 veränderte die Verteilung in der Pflanze für Cu und Pb verglichen mit der ungedüngten Variante kaum. Für Zn war ein schwaches und beim Cd ein dafür um so stärkeres Ansteigen der Cd-Anteile im Spross zu vermerken.

Ein N-Steigerungsversuch wurde mit MEC2 und BON1 durchgeführt, wobei zu MEC2 ausschließlich $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in den jeweiligen Abstufungen (Tab. 2.15) und bei BON1 zusätzlich auch P und K appliziert wurde.

Bei MEC2 resultierte die N-Steigerung in durchweg höheren SM-Gehalten im Spross, verglichen mit der ungedüngten Variante. Dies traf nur bedingt auf das Cd zu, da sich hier die Gehalte nur wenig änderten und bei "sauer 150" sogar zu den geringsten Gehalten führten. Die Gehalte in den Wurzeln verminderten sich mit Ausnahme von Pb, bei dem ein exzessiver Anstieg zu verzeichnen war. Die höchsten Gehalte im Spross waren bei "sauer 100" zu beobachten, wiederum mit Ausnahme von Pb, das dort die niedrigsten Gehalte innerhalb der Steigerung hatte. Auffällig war auch, dass die Pb-Gehalte der Wurzeln bei der ungedüngten Variante sehr gering waren und daher von allen anderen untersuchten Böden stark abwichen. Bei BON1 sanken nach einer Düngung die SM-Gehalte im Spross unabhängig von der zugegebenen Düngerform, wobei Cd- und Cu-Gehalte sich als wenig variabel erwiesen und auch geringfügig unter denen der neutralen Düngung lagen. Steigende Gaben von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ korrespondierten mit anwachsenden Zn- und abnehmenden Pb-Gehalten im Spross. In den Wurzeln von auf BON1 kultiviertem Weizen zeigten Cd und Zn ansteigende Gehalte nach einer Düngung, hier erwiesen sich die Cu- und Pb-Gehalte als wenig variabel. Allerdings zeigten die Pb-Gehalte verglichen mit denen ohne Düngung eine drastische Absenkung. Auch hier zeigte sich die sauer 100-Variante als diejenige, welche die höchsten Gehalte - mit kleinen Ausnahmen - innerhalb der Varianten mit Düngerapplikation realisieren konnte.

Die Verteilung der SM in der Pflanze betreffend waren die Unterschiede zwischen gedüngten und ungedüngten Böden deutlicher, als dass sich eine Differenzierung innerhalb der N-Steigerungen erkennen ließ. Wurde das Cd bei MEC2 durch "sauer 50" noch verstärkt im Spross gespeichert, so führten höhere Gaben zu einer Angleichung bzw. leichten Reduzierung der Cd-Anteile bezogen auf die ungedüngte Variante. Bei BON1 hingegen lagen bei letztgenannter Variante über 50 % des Cd im Spross vor. Dieser Anteil wurde auf etwa 10 % nach Düngung verringert, wobei die saure N-Form noch leicht geringere Anteile als die

Tab. 2.15: Einfluss einer Düngung auf Gehalt, Entzug, TM-Ertrag und Verteilung von SM in Weizen (bei MEC2: sauer 50: 50mg N als (NH₄)₂SO₄, kein P und K; bei BON1: neutral 100 bzw. sauer 50: 100 mg N als NH₄NO₃ bzw. 50 mg N als (NH₄)₂SO₄, beide mit 50 mg P als Ca(H₂PO₄)₂ und 150 mg K als K₂SO₄; %: prozentualer SM-Anteil in Wurzeln bzw. im Spross).

		Weizen							
		Wurzel				Spross			
		Cd	Cu	Pb	Zn	Cd	Cu	Pb	Zn
MEC2 ungedüngt	Gehalt (mg kg ⁻¹)	0,76	74,2	19,0	553,1	0,05	28,8	3,2	54,4
	Entzug (µg Wdh ⁻¹)	0,74	72,7	18,6	542,0	0,07	42,6	4,7	80,5
	Trockenmasse (g)			0,98			1,48		
	%	91,4	63,0	79,8	87,1	8,6	37,0	20,2	12,9
MEC2 sauer 50	Gehalt (mg kg ⁻¹)	0,42	17,0	380,7	175,7	0,07	38,5	13,0	89,4
	Entzug (µg Wdh ⁻¹)	0,45	18,2	407,3	188,0	0,10	56,6	19,1	131,4
	Trockenmasse (g)			1,07			1,47		
	%	79,9	22,7	95,1	56,7	20,1	77,3	4,1	43,3
MEC2 sauer 100	Gehalt (mg kg ⁻¹)	0,71	23,5	147,5	403,8	0,06	52,4	17,7	123,2
	Entzug (µg Wdh ⁻¹)	0,75	24,7	154,9	424,0	0,09	74,4	25,1	175,1
	Trockenmasse (g)			1,05			1,42		
	%	89,2	23,0	84,7	68,6	10,8	77,0	15,3	31,4
MEC2 sauer 150	Gehalt (mg kg ⁻¹)	0,46	19,4	295,6	159,9	0,02	29,9	12,1	62,7
	Entzug (µg Wdh ⁻¹)	0,47	20,0	304,5	164,7	0,03	45,1	18,3	94,7
	Trockenmasse (g)			1,03			1,51		
	%	93,3	30,2	94,2	63,0	6,7	69,8	5,8	37,0
BON1 ungedüngt	Gehalt (mg kg ⁻¹)	0,46	19,4	493,1	159,9	0,19	44,4	19,0	70,6
	Entzug (µg Wdh ⁻¹)	0,25	10,7	271,2	87,9	0,29	68,4	29,3	109,0
	Trockenmasse (g)			0,55			1,54		
	%	46,5	13,5	90,3	44,7	53,5	86,5	9,7	55,3
BON1 neutral 100	Gehalt (mg kg ⁻¹)	0,89	16,6	9,9	253,2	0,23	11,8	2,20	60,1
	Entzug (µg Wdh ⁻¹)	2,4	53,6	28,5	734,9	0,38	21,1	3,6	102,8
	Trockenmasse (g)			2,98			1,63		
	%	86,8	71,6	88,6	88,1	13,2	28,4	11,4	11,9
BON1 sauer 50	Gehalt (mg kg ⁻¹)	1,1	23,7	7,1	397,5	0,17	9,7	0,71	86,5
	Entzug (µg Wdh ⁻¹)	2,0	43,0	12,9	723,4	0,20	11,2	0,82	99,5
	Trockenmasse (g)			1,82			1,15		
	%	91,1	79,4	94,1	87,9	8,9	20,6	5,9	12,1
BON1 sauer 100	Gehalt (mg kg ⁻¹)	1,9	22,2	8,8	606,1	0,17	9,7	0,59	111,3
	Entzug (µg Wdh ⁻¹)	2,6	30,6	12,2	836,4	0,19	10,7	0,65	122,5
	Trockenmasse (g)			1,38			1,10		
	%	93,2	74,2	94,9	87,2	6,8	25,8	5,1	12,8
BON1 sauer 150	Gehalt (mg kg ⁻¹)	1,5	18,9	8,7	562,7	0,19	10,3	0,37	129,9
	Entzug (µg Wdh ⁻¹)	2,1	25,9	11,9	770,9	0,21	11,5	0,41	145,5
	Trockenmasse (g)			1,37			1,12		
	%	90,8	69,2	96,6	84,1	9,2	30,8	3,4	15,9

neutrale erzielte. Wurde bei diesem Boden der Anteil des Cu nach Düngung verringert, wobei innerhalb der sauren N-Form die prozentualen Anteile mit der Steigerung anwuchsen, so zeigte sich bei MEC2 ein gegenläufiges Bild. Pb variierte in seinem Sprossanteil bei MEC2 nur wenig und erreichte bei "sauer 100" sein Maximum. Dafür fielen die Sprossanteile bei BON1 entsprechend den Gehalten in gleichmäßiger Reihung ab. Die umgekehrte Abfolge konnte bei letztgenanntem Boden auch für das Zn beobachtet werden, wenngleich die Anteile im Spross deutlich unter die der ungedüngten Variante abfielen. Bei MEC2 hingegen wurde mehr Zn im Spross eingelagert, allerdings ließ die Höhe keinen Bezug zur N-Steigerung erkennen.

Die Differenzierung in den SM-Gehalten und der Verteilung waren bei dem N-Formenversuch bei weitem nicht so stark ausgeprägt, wie dies zwischen gedüngtem und ungedüngtem Boden zu erkennen war. Die auf dem BON2-Boden in wechselseitigen Anteilen ausgebrachten Mengen an $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und NH_4NO_3 (bei gleichbleibenden P- und K-Gaben) beeinflussten nur Pb und Zn in einem größeren Ausmaß (Tab. 2.16). Die Pb-Gehalte lagen leicht unterhalb des Wertes, der ohne Zugabe von N erzielt wurde und folgten einem schwach ausgeprägten Trend. Mit steigenden Anteilen an $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sanken die Gehalte im Spross ab, bis Pb in der letzten Variante (200/0) nahezu nicht mehr im Spross nachweisbar war, wobei anzumerken ist, dass zwischen den Varianten 150/50 und 200/0 ein dramatischer Rückgang zu verzeichnen war. Die Wurzelgehalte folgten dem nur bedingt, sie erreichten ihr Maximum bei 100/100 und lagen ansonsten erkennbar unter denen dieser und der 0/0-Variante, wobei größere Anteile an NH_4NO_3 auch eine stärkere Reduzierung bedingten. Letztgenannte N-Form bewirkte in der alleinigen Gabe (0/200) eine Verringerung der Zn-Wurzelgehalte um 25 % gegenüber der 0/0-Variante, steigende $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Anteile führten zu einem proportional ansteigenden Zuwachs. Im Spross konnte dies für das Zn nicht bestätigt werden. Dort sanken die Gehalte, bezogen auf die Variante ohne N, deutlich um ca. 20 mg kg^{-1} ab. Einzig bei 150/50 konnten ähnlich hohe Zn-Gehalte im Spross von Weizen realisiert werden. Cu zeigte in den Sprossgehalten praktisch keine Reaktion auf wechselnde N-Formen. Die Cu-Gehalte lagen allerdings im Vergleich zur 0/0-Gabe alle leicht erhöht vor. In den Wurzeln schienen steigende $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Anteile auch höhere Gehalte zu bedingen, der Trend war jedoch nicht eindeutig. Cd erzielte die höchsten Sprossgehalte bei größeren Anteilen an NH_4NO_3 , jedoch waren auch hier Unterschiede nur sehr gering ausgeprägt. Für die Cd-Gehalte in Wurzeln gelten die auch für das Cu getroffenen Aussagen, mit der Ausnahme, dass der höchste Gehalt an Cd neben der 0/0- auch in der 100/100-Variante vorlag.

Bezüglich der SM-Verteilung in der Pflanze lässt sich anmerken, dass unabhängig von den Anteilen an $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und NH_4NO_3 beim BON2-Boden, die SM-Anteile im Spross gegenüber der 0/0-Variante anwuchsen. Erst bei 200 mg $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ kg}^{-1}$ Boden fielen diese wieder auf das Niveau des nicht mit N gedüngten Bodens zurück.

Tab. 2.16: Gehalte, Entzug, TM-Ertrag und Verteilung von SM bei Weizen nach dreiwöchiger Kultivierung auf BON2 (0/0 ... 200/0: 0 mg $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und 0 mg $\text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ kg}^{-1}$ Boden ... 200 mg $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und 0 mg $\text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ kg}^{-1}$ Boden sowie 50 mg P als $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ und 150 mg K als K_2SO_4 ; %: prozentualer SM-Anteil in Wurzeln bzw. im Spross).

		Weizen							
		Wurzel				Spross			
		Cd	Cu	Pb	Zn	Cd	Cu	Pb	Zn
BON2	Gehalt (mg kg^{-1})	1,4	19,2	20,5	415,5	0,18	10,6	1,1	97,2
	Entzug ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)	2,7	37,3	39,9	810,0	0,18	10,6	1,1	97,2
0/0	Trockenmasse (g)			1,95				1,00	
	%	93,7	78,0	97,4	89,3	6,3	22,0	2,6	10,3
BON2	Gehalt (mg kg^{-1})	0,90	18,4	15,3	307,6	0,20	12,7	0,84	71,7
	Entzug ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)	1,8	36,2	30,1	606,0	0,27	17,1	1,1	96,0
0/200	Trockenmasse (g)			1,97				1,34	
	%	86,9	68,0	96,4	86,3	13,1	32,0	3,6	13,7
BON2	Gehalt (mg kg^{-1})	0,82	16,3	14,2	346,8	0,20	12,1	1,0	75,1
	Entzug ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)	1,5	29,1	25,3	617,2	0,24	14,3	1,2	89,4
50/150	Trockenmasse (g)			1,78				1,19	
	%	86,0	67,0	95,5	87,4	14,0	33,0	4,5	12,6
BON2	Gehalt (mg kg^{-1})	1,3	23,4	22,1	463,4	0,14	12,0	0,93	71,4
	Entzug ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)	2,3	40,9	38,7	810,9	0,21	17,8	1,4	105,7
100/100	Trockenmasse (g)			1,75				1,48	
	%	91,8	69,7	96,6	88,5	8,2	30,3	3,4	11,5
BON2	Gehalt (mg kg^{-1})	1,1	20,0	17,5	441,7	0,18	11,6	0,78	91,9
	Entzug ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)	1,8	32,5	28,5	720,0	0,22	14,2	0,95	112,1
150/50	Trockenmasse (g)			1,63				1,22	
	%	89,3	69,6	96,8	86,5	10,7	30,4	3,2	13,5
BON2	Gehalt (mg kg^{-1})	1,1	26,5	18,1	526,8	0,14	12,3	0,01	74,3
	Entzug ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)	1,7	42,1	28,7	837,6	0,14	12,6	0,01	76,6
200/0	Trockenmasse (g)			1,59				1,03	
	%	92,3	76,9	100,0	91,6	7,7	23,1	0,0	8,4

Eine differenzierte Applikation von Düngern zeigte pflanzen- und bodenspezifische Auswirkungen auf die Aufnahme und Verlagerung von **Cadmium**. Bei den sehr sauren

(BON1 und 2) und eher neutralen Böden (MEC1 und 2) kommt es nach Zugabe von Düngern zu einem Anstieg der Cd-Gehalte in ober- und unterirdischen Pflanzenteilen. Dieser Anstieg resultiert dann auch in höheren Entzügen. Ursache hierfür dürfte neben einem allgemein besser entwickelten Wurzelsystem - und der hieraus folgenden besseren Nähr-/Schadstoffakquisition - auch eine Steigerung der Produktion der auf Aminosäuren basierenden Schwermetallkomplexbildner sein. Nach Höfner (1967), White *et al.* (1981) sowie Zaurov *et al.* (1999) übernehmen Aminosäuren den Transport von SM im Xylem. Die Unterschiede im Gehaltszuwachs waren bei Weizen ausgeprägter als bei den beiden anderen Pflanzen. Dies mag mit der mengenmäßig größeren Synthese von Aminosäuren zusammenhängen. Allerdings wäre erwartet worden, dass die dikotylen Pflanzen dies anderweitig ausgleichen könnten. So zeigte Römheld (1986), dass Gramineen den pH-Wert in der Rhizosphäre aufgrund der bevorzugten Aufnahme von Anionen eher anheben, während dikotyle Pflanzen ein Absinken bewirken. Durch ein sinkendes pH sollte aber die Löslichkeit und damit die Bioverfügbarkeit des Cd wieder ansteigen. Offenbar ist dieser Effekt aber nicht ausreichend und/oder wird durch andere Einflüsse überdeckt. Auf dem HEN1-Boden zeigt sich jedoch ein gegenläufiges Bild. Hier wurden die höchsten Gehalte bei der Variante ohne Düngerezufuhr beobachtet. Dies stimmt mit Ergebnissen von Zaurov *et al.* (1999) überein, die bei einem Versuch mit Schwarzsensf und unterschiedlichen Düngergaben bei unterschiedlichem Boden-pH fanden, dass Behandlungen ohne N-Applikation bei pH 5,5 in maximalen Cd-Konzentrationen in der oberirdischen Biomasse resultierten. Die Autoren erklärten dies mit einem Verdünnungseffekt, was aber in den hier vorliegenden Untersuchungen nicht bestätigt werden kann, da der Entzug teilweise größer ist und die Unterschiede nicht allein durch TM-Differenzen erklärt werden können. Da dies auch bei den anderen untersuchten SM beobachtet wurde, kann dies vielleicht auf einen grundlegenden physiologischen Effekt zurückgeführt werden. So verwenden Pflanzen auf nicht ausreichend mit Nährstoffen versorgten Böden ein "high affinity-system" (HATS), um so Aufnahme und Mobilisierung der essentiellen Elemente sicherzustellen. Bei Applikation von Dünger ist dies nicht nötig, und die Pflanze befindet sich im "low affinity-system" (LATS). Dabei wird HATS in der Pflanze bei Konzentrationen von $< 1 \text{ mM NO}_3^-$ bzw. NH_4^+ im Boden aktiv (Wang *et al.*, 1993; Crawford und Glass, 1998). Ob dies im vorliegenden Fall tatsächlich eine Rolle spielt, muss jedoch unbeantwortet bleiben.

Der im N-Steigerungs- und N-Formenversuch beobachtete teilweise größere Cd-Entzug durch die physiologisch neutrale Düngung steht im Zusammenhang mit dem Ausgangs-pH der verwendeten Böden. Da beide Bonner Böden sehr niedrige pH-Werte

aufweisen (4,4 bzw. 4,9), dürfte hier die Pflanzenverfügbarkeit des Ammoniums gegenüber der des Nitrats stark herabgesetzt sein (Blair *et al.*, 1970). Dies resultiert dann in einem größeren TM-Ertrag und einem damit verbundenen Anwachsen des Entzugs in der Nitrat-Variante. Zudem kommt es zumindest im N-Formenversuch bei der reinen Applikation von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ offenbar auch zu physiologischen Schäden beim Weizen durch Ammoniumtoxizität. So weisen Tills und Alloway (1981) auf TM-Reduzierung und Toxizitätssymptome bei Weizen und Gerste hin, die in ihren Versuchen bei einer Konzentration von 100 und 150 $\mu\text{g N/ml}$ Bodenlösung auftraten - als Ammoniumquelle diente dabei $\text{NH}_4(\text{CO}_3)_2$. Die von den Autoren beschriebenen Toxizitätssymptome konnten bei dem N-Formenversuch nicht beobachtet werden, jedoch wurde hier der geringste TM-Ertrag erzielt.

Dass auf einzelnen Böden (z.B. Weizen auf HEN1) die neutrale N-Gabe ähnliche oder sogar höhere Entzüge bewirkt wie die versauernd wirkende, dürfte auch an dem bei ersterer N-Form zusätzlich applizierten Phosphat liegen. Zwar weisen die meisten Autoren auf eine erhöhte Cd-Adsorption im Boden nach P-Düngung hin (Ahumada und Schalscha, 1995; Kabata-Pendias, 2001), doch konnten bereits Poletschny und Kick (1981) einen Einfluss der Cd-Verfügbarkeit in Abhängigkeit von der P-Düngerform durch die damit bedingte Veränderung des Boden-pH aufzeigen. Das hier verwendete Dihydrogenphosphat sollte bei seiner chemischen Umwandlung im Boden durch Protonenabgabe den pH-Wert absenken.

Die Tatsache, dass nach Zufuhr von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ die prozentualen Anteile an Cd im Spross erhöht wurden, während dies beim $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-N}$ eher auf die Wurzeln zutrifft, verglichen mit einer ungedüngten Kontrolle, kann durch physiologische Prozesse erklärt werden. Zwar überwiegt in Pflanzen aufgrund der Nitrifikation im Boden die Aufnahme von Nitrat-Ionen, dennoch besteht zwischen beiden N-Formen hinsichtlich der zeitlichen Aufnahme kein Unterschied. Allerdings muss Nitrat nach der Aufnahme erst unter Energieaufwand zu NH_3 reduziert werden, um dann in Form von Aminosäuren und Amiden in der Pflanze transportiert zu werden. Da dies beim Ammonium nicht erforderlich ist, stehen hier schneller Aminosäuren zur Komplexierung und für den Transport von SM zur Verfügung. Zudem kann die gegenüber dem Nitrat-Ion eingesparte Energie auch für aktive metabolische Prozesse der Translokation oder für den Aufbau neuer Biomasse genutzt werden.

Generell zeigten sich Spinat und Weizen in der Aufnahme und Verlagerung von Cd stärker durch unterschiedliche Düngung beeinflussbar, als dass beim Salat der Fall war.

Die beiden N-Formen - physiologisch sauer und neutral - beeinflussen die Gehalte an **Kupfer** in der Pflanze weniger als ihre Verteilung auf Wurzeln und Spross. Unabhängig auch von der Höhe der Düngung blieben die Cu-Gehalte im Spross nahezu unverändert. NH_4NO_3 führt dabei zu tendenziell leicht erhöhten Gehalten im Spross, während $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in einem leichten Anstieg der Cu-Wurzelgehalte resultiert. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch Cox und Reisenauer (1973), Tills und Alloway (1981), Hargrove *et al.* (1988), Kumar *et al.* (1990) und Padeken (1998). Die ersten drei Autoren berichten aber über deutlich stärkere Unterschiede in den erzielbaren pflanzlichen Cu-Gehalten, wenn als NO_3^- -Quelle nicht wie hier NH_4NO_3 , sondern $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ genutzt wird. Dies resultierte stets in signifikant erhöhten Sprossgehalten. Auffällig ist die sehr hohe Konzentration an Cu im pflanzlichen Gewebe, wenn die Versuchspflanzen auf ungedüngtem Boden wuchsen. Nach einer Düngung kam es stets zu einer Verringerung der Cu-Gehalte, wobei dies in den Wurzeln stärker ausgeprägt war. Ein Verdünnungseffekt scheint hierbei aber wohl keine Rolle zu spielen, da die Entzüge trotz meist deutlich verringerter TM erkennbar größer sind. Zwar ist nach Kabata-Pendias (2001) der Cu-Gehalt im Spross aufgrund der Bildung von stabilen Cu-Protein-Komplexen eng mit dessen N-Gehalt korreliert, doch würde dies eher gegen hohe Gehalte in den Pflanzen sprechen, da weniger N für diese zur Verfügung steht. Es ist daher wohl mit einer Inhibierung der Aufnahme aufgrund des Einwirkens der Düngung auf Bodeneigenschaften zu rechnen. Neben einer Veränderung der Kationen-Anionen-Balance und einer verstärkten Konkurrenz um Kationen-Bindungsstellen an der Wurzeloberfläche (Kirkby und Mengel, 1967) muss nach Cox und Reisenauer (1977) mit einer verminderten Kationen-Aufnahme durch NH_4^+ -N ausgegangen werden. Die letztgenannten Autoren führen dies auf einen höheren Anteil an langsam diffundierenden organischen Anionen und dem damit verbundenen geringeren "Chelat-sink" zurück.

Padeken (1998) weist darauf hin, dass eine N-Düngung die Cu-Verteilung zwischen Wurzeln und Spross von Mais nicht beeinflusst. Dies kann in den vorliegenden Untersuchungen nicht bestätigt werden, da zum Teil erhebliche Differenzen beobachtet wurden. Aber auch in der Literatur gibt es zumindest bezüglich der Höhe der Düngergabe auf die Konzentration und Verteilung unterschiedliche Angaben (Ebert *et al.*, 1971; Schnug, 1982; Brennan, 1993). Im Gegensatz zu den Konzentrationen weist die prozentuale Verteilung deutliche boden- und pflanzenspezifische Unterschiede auf. So zeigten sich die dikotylen Arten auf MEC1 nahezu unbeeinflusst, während es auf den sauren Böden (BON 1 und 2) zu einer deutlichen Abnahme des Sprossanteils nach einer neutralen Düngung kam. Dies ist vermutlich auf die oben besprochene Einwirkung auf die Bodeneigenschaften

zurückzuführen. Auf HEN1 stiegen jedoch die prozentualen Cu-Anteile im Spross nach einer Düngung an, wobei dies im Zusammenhang mit Beobachtungen von Loneragan (1981) steht. Dieser Autor weist darauf hin, dass bei einer Luxusversorgung der Pflanzen mit Kupfer - HEN1 hat die höchsten absoluten Cu-Bodengehalte - die Mobilität in der Pflanze am größten ist. Der monokotyle Weizen zeigte auf MEC2 eine Vergrößerung des Sprossanteils nach Düngung - allerdings hat MEC2 auch doppelt so hohe Cu-Bodengehalte wie MEC1. Auf BON1 war das Verhalten des Weizens konform zu dem der Dikotylen, lediglich auf BON2 verhielt es sich genau entgegengesetzt. Bei dem auf diesem Boden durchgeführten N-Formenversuch steigt der Sprossanteil an Cu schwach, aber erkennbar an. Es mag sein, dass der Unterschied im pH der beiden Bonner Böden (0,5 Einheiten) bereits ausreichend ist, um unterschiedliche Cu-Spezies zu generieren, da die Bindung von Cu im Boden durch die Bildung von organischen Komplexen im hohen Maße vom Boden-pH abhängig ist (Studenikina, 1999). Auf dem HEN1-Boden sind bezüglich der Verteilung keine Unterschiede zwischen saurer und keiner Düngung zu erkennen, während die neutrale Düngung in stark erhöhten Wurzelanteilen resultiert. Dies kann auf das nur in der neutralen Gabe applizierte Phosphat beruhen, da dieses das Cu in Wurzelnähe festlegen kann (Kabata-Pendias, 2001).

Beim **Blei** fällt zunächst der deutliche Konzentrationsunterschied in den Pflanzen nach einer Düngung auf. Auf ungedüngten Böden beträgt der Pb-Gehalt der Wurzel oft ein vielfaches der gedüngten Varianten, aber auch im Spross lassen sich höhere Gehalte finden. Dies ist eindeutig kein Verdünnungseffekt, sondern scheint vor allem auf die bekannte Inhibierung des Pb durch Phosphat zurückzuführen sein (Hettiarichchi *et al.*, 1997). Dafür spricht auch, dass bei der reinen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Gabe die Gehalte in den Wurzeln und im Spross nur geringfügig sinken. Das Absinken der Pb-Sprossgehalte ist beim NH_4NO_3 aber etwas schwächer ausgeprägt als bei der sauren N-Form. Möglicherweise ist für diese Beobachtung bei letztgenannter N-Form das gleichfalls applizierte Sulfat verantwortlich, da Schwefel den Transport des Pb von den Wurzeln in den Spross inhibieren soll. So fanden Jones *et al.* (1973) bei Versuchen mit Weidelgras, dass Schwefelmangel zu einem deutlichen Anstieg der Pb-Gehalte im Spross führte. Dazu passen auch die Ergebnisse des Steigerungsversuchs und bedingt die des N-Formenversuchs. Sie zeigen, dass steigende Gaben an $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zu einer Reduktion der Sprossgehalte führen. Bezüglich der Verteilung des Pb in den Pflanzen ließ sich eine Entsprechung zu den jeweils erzielten Gehalten erkennen.

Bei der Aufnahme und Verteilung des Pb scheinen also weder boden- noch pflanzenspezifische Unterschiede eine größere Rolle zu spielen. Das Verhalten von Pb wird

offenbar stärker durch antagonistische Effekte der zugegebenen Dünger auf dieses Metall gesteuert.

Beim **Zink** ist festzustellen, dass der Einfluss einer Düngung auf die Aufnahme und Verteilung eher boden- als pflanzenspezifisch ist. Die sehr hohen Zn-Gehalte bei den ungedüngten Varianten sind wohl auf den auch von Olsen (1972) in diesem Zusammenhang propagierten Verdünnungseffekt zurückzuführen. Die Entzüge - Wurzeln und Spross - liegen bei der reinen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Gabe erkennbar über denen der ungedüngten Varianten. Neben der allgemein besseren Biomasseausbildung dürfte dies vor allem auf der dominierenden Rolle von Proteinen und Aminosäuren bei der Verlagerung von Zn im Xylem beruhen (Van Goor und Wiersma, 1974; Tiffin, 1977). Die physiologisch neutrale N-Gabe führt zu Zn-Gehalten in den Pflanzen, die unterhalb denen einer sauren N-Gabe liegen. Diese Verringerung ist stärker ausgeprägt auf HEN1 und den beiden Bonner Böden. Sie beruht prinzipiell auf der bekannten Festlegung von Zn durch Phosphat, wobei in der Rhizosphäre von stark mit Zn belasteten Böden das stabile Zn-Pyromorphit gebildet werden kann (Cotter-Howells und Caporn, 1996). Dies würde aber die gefundenen Unterschiede nicht hinreichend erklären, jedoch könnten Beobachtungen von Norvell *et al.* (1987) hierfür einen Ansatz bieten. Sie fanden, dass die spezifischen Effekte von Phosphat auf Zn^{2+} nur gering waren und nur dann stärkeren Einfluss hatten, wenn hohe lösliche Zn-Gehalte im Boden - hier durch einen Zn-Dünger - erreicht wurden. Zwar wurde in den hier durchgeführten Versuchen dem Boden kein Zn zugegeben, aber HEN1 und die Bonner Böden (BON1 und 2) zeichnen sich durch hohe mobile Bodengehalte aus (Abb. A1.6 und Tab. A1.6). HEN1 verfügt zudem über die höchsten absoluten Bodengehalte an Zn. BON1 und 2 haben zwar die geringsten Gehalte an Zn, jedoch muss auch hier die deutlich größere Mobilität, bedingt durch das extrem niedrige pH berücksichtigt werden (Herms und Brümmer, 1984).

Eine Düngung führte auch zu höheren prozentualen Zn-Anteilen im Spross. Dies wird von Olsen (1972) mit der Tatsache erklärt, dass mehr Zn durch Aminosäuren und Proteinen gebunden und transportiert werden kann. Warum allerdings auf den beiden Bonner Böden die Tendenz genau gegenläufig ist, kann nicht erklärt werden.

2.1.2.4.2 Mobilisierende Agenzien

Der im folgenden dargestellte Versuch wurde konzipiert, um für bereits durchgeführte Experimente zur Phytosanierung (siehe Kapitel 3) einen räumlich stärker differenzierten Einblick in die pflanzliche Rhizosphäre zu erhalten. Hierfür wurden dem Boden

Wirkstoffkombinationen zugegeben, bei denen größere Veränderungen in der Bioverfügbarkeit und Pflanzenaufnahme erwartet werden konnten und bei denen das Risiko einer Seneszenz minimiert sein sollte.

Die Konzentration der zugesetzten Agenzien betrug dabei 1 mmol kg⁻¹ für EDTA, 10 mmol kg⁻¹ für Citronensäure und jeweils 1 mmol bzw. 10 mmol kg⁻¹ für die kombinierte Anwendung von EDTA und Citronensäure.

2.1.2.4.2.1 Pflanzliche Trockenmasse

Die Auswirkungen der applizierten Agenzien auf die pflanzliche Biomasse variierte stark, sowohl zwischen den Varianten als auch innerhalb der verwendeten Böden.

Tab. 2.17: TM-Erträge für Wurzel und Spross von Sonnenblume (n = Anzahl der Wdh.; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, P < 0,05).

Boden	TM-Wurzel (g)				TM-Spross (g)			
	MW	Min	Max	n	MW	Min	Max	n
HEN2								
Kontrolle	2,93 ^a	2,57	3,17	3	2,04 ^a	2,02	2,07	3
EDTA	4,19 ^a	3,62	4,89	3	1,72 ^a	1,45	1,95	3
EDTA + Citro	3,78 ^a	3,45	4,41	3	2,08 ^a	1,75	2,25	3
HAG								
Kontrolle	2,34 ^{a,b}	1,95	2,62	3	1,89 ^a	1,76	2,03	3
EDTA	2,86 ^a	2,13	3,78	3	2,28 ^b	2,06	2,47	3
Citro	1,34 ^b	1,18	1,49	3	1,71 ^a	1,70	1,72	3
AAC								
Kontrolle	4,52 ^a	4,45	4,58	3	2,38 ^a	2,27	2,52	3
EDTA	2,60 ^a	1,78	3,27	3	1,79 ^a	1,30	2,07	3
EDTA + Citro	3,12 ^a	2,25	4,47	3	2,11 ^a	2,09	2,13	3

Die höchsten Spross-TM-Erträge (Tab. 2.17) wurden dabei auf AAC realisiert (Ausnahme bei HAG und EDTA), wobei Unterschiede zwischen den Böden geringer ausfielen als innerhalb der Varianten. Die Gabe von EDTA resultierte bei HEN2 und AAC, verglichen mit der jeweiligen Kontrolle in dem niedrigsten TM-Ertrag, wohingegen bei dem Boden HAG die größte und auch signifikant unterscheidbare oberirdische Biomasse

ausgebildet wurde. Die kombinierte Gabe führte bei HEN zu vergleichbarer und bei AAC zu leicht erniedrigter Spross-TM bezogen auf die Kontrolle. Die reine Applikation von Citronensäure erbrachte bei HAG eine gleichfalls geringfügig unter dem Niveau der Kontrolle liegende TM. Die Ausbildung der Wurzel-TM entsprach der des Sprosses, nur fielen die Unterschiede hier deutlich stärker aus.

Die teils nur sehr schwach ausgeprägten Unterschiede zwischen den Böden dürften auf die geringe Wachstumsdauer von nur drei Wochen sowie auf das in den Rhizoboxen limitierte Platzangebot zurückzuführen sein. Die teils deutliche Verringerung der ober- und unterirdischen Biomasse durch die chemischen Agenzien geht konform mit Beobachtungen zum pflanzlichen Habitus. So zeigten durchweg alle auf behandelten Böden wachsenden Pflanzen nekrotische Flecken und eine gelbliche Aufhellung der Blätter vom Rand her, was auf physiologische Schäden durch erhöhte SM-Gehalte zurückzuführen sein dürfte. Das bei HAG nach Zugabe von EDTA dennoch die höchsten TM-Erträge erzielt wurden, könnte durch eine bessere Nährstoffversorgung - die Applikation von EDTA erhöht allgemein die Ionenkonzentration in der Bodenlösung - bei gleichzeitig noch tolerablen SM-Gehalten - der HAG-Boden hat mit Ausnahme des Cd deutlich geringere *aqua regia*-extrahierbare SM-Gehalte - in der Bodenlösung erklärt werden.

2.1.2.4.2.2 Schwermetallgehalte in Sonnenblume

Cadmium

Erstaunlicherweise lagen alle Cd-Gehalte im Spross, auch die der unbeeinflussten Kontrolle, über denen der Wurzel (Tab. 2.18). Einzig beim HAG-Boden resultierte die Applikation chemischer Agenzien in höheren Wurzelgehalten. Die Sprossgehalte folgten dabei für die unterschiedlichen Versuchsböden keinem einheitlichem Trend, sondern schienen stark von den Eigenschaften des Bodens abzuhängen. Waren die Gehalte bei HEN2 im Spross etwa doppelt so hoch wie die in der Wurzel, betrug bei HAG nur noch ca. die anderthalbfache Menge bzw. entsprachen sich sogar bei AAC. Nach Zufuhr von EDTA hingegen verschoben sich diese Verhältnisse. HEN2 realisierte hier dreimal so hohe Spross- wie Wurzelgehalte, bei HAG entsprachen sie sich bzw. waren leicht erniedrigt, während sie bei AAC um das anderthalbfache erhöht waren. Ähnliches gilt auch für die Anwendung mit Citronensäure, wobei hier die Vergleichbarkeit eingeschränkt ist, da bei HAG keine kombinierte Gabe zur

Anwendung kam. Die Verteilung der Gehalte in den Wurzeln entsprach dabei denen des Sprosses, bis auf die erwähnten Ausnahmen, wobei noch anzumerken ist, dass beim Boden HAG nach Zugabe von Citronensäure zwar die Cd-Gehalte in der Wurzel, verglichen mit der Kontrolle, erhöht waren, jedoch nicht die des Sprosses.

Tab. 2.18: Cd-Gehalte in Wurzel- und Spross-TM von Sonnenblume (n = Anzahl der Wdh.; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, P < 0,05).

Sonnenblume								
Boden	Cd-Wurzel (mg kg ⁻¹)				Cd-Spross (mg kg ⁻¹)			
	MW	Min	Max	n	MW	Min	Max	n
HEN2								
Kontrolle	0,46 ^a	0,33	0,59	3	1,1 ^a	1,0	1,2	3
EDTA	1,1 ^b	1,0	1,2	3	2,9 ^b	2,7	3,3	3
EDTA + Citro	0,71 ^a	0,53	0,88	3	1,6 ^a	1,4	1,7	3
HAG								
Kontrolle	3,3 ^a	2,3	4,3	3	4,6 ^a	4,1	5,5	3
EDTA	10,8 ^b	9,4	12,6	3	9,9 ^b	9,3	10,6	3
Citro	5,0 ^a	4,7	5,2	3	3,0 ^c	2,9	3,1	3
AAC								
Kontrolle	2,8 ^a	2,3	3,4	3	2,8 ^a	2,5	3,1	3
EDTA	6,4 ^b	6,0	7,2	3	9,2 ^b	8,6	9,7	3
EDTA + Citro	4,5 ^{a,b}	3,0	6,0	3	6,9 ^c	6,1	7,4	3

Zwischen den Gesamt-Cd-Gehalten im Boden und denen in der Pflanze bestand eine Beziehung, so resultierten hohe Bodengehalte auch in hohen Cd-Gehalten in der Sonnenblume. Die Gehalte bei Kultivierung auf dem HAG-Boden lagen allerdings deutlich über denen des Bodens AAC, obwohl letzterer um die Hälfte höhere *aqua regia*-lösliche Cd-Gehalte aufwies.

Die Höhe der Cd-Gehalte im Spross der Sonnenblume (Kontrolle) stimmt mit Angaben von Padeken (1998) und von Liphadzi *et al.* (2003) überein. Lediglich nach einer Kultivierung auf HAG finden sich Gehalte, die über den Angaben der genannten Autoren liegen. Neben den

schon häufig erwähnten pflanzenartspezifischen Unterschieden in der SM-Aneignung können der erhöhte Cd-Gehalt im Spross und die teils deutlich geringeren Wurzelgehalte auch mit dem Gesamtgehalt des Bodens an Cd erklärt werden. So berichten Alloway (1999) und Kabata-Pendias (2001) übereinstimmend von einem linearen Zusammenhang zwischen den Cd-Gehalten in der Pflanze und den Cd-Gesamtgehalten des Bodens. Ergänzend hierzu berichten Kabata-Pendias und Wiacek (1985) von einem relativ zu den Wurzelgehalten überproportionalen Anstieg der Cd-Sprossgehalte von Trespel bei steigenden Cd-Gehalten in Nährlösung. Die Verdreifachung der Gehalte - Spross und Wurzeln - nach Zugabe von EDTA deckt sich mit Ergebnissen von Liphadzi *et al.* (2003). Dass die Gehalte in ober- und unterirdischer Biomasse bei AAC, trotz deutlich höherem *aqua regia*-extrahierbaren Cd, dennoch unter denen von HAG liegen, lässt sich mit den weiteren Bodeneigenschaften erklären. So zeichnet sich der AAC-Boden nicht nur durch das höhere Boden-pH aus, sondern auch durch den größten Anteil an organischer Substanz. Dieser Boden besitzt damit eine allgemein höhere Pufferkapazität und dürfte im Vergleich zu den anderen Böden Cd verstärkt in organischer Form binden (Abb. A1.1 und Tab. A1.1). Vor diesem Hintergrund muss auch die Applikation von Citronensäure kritisch betrachtet werden. Offensichtlich wurde die Säurewirkung des Agens durch die organische Substanz innerhalb kürzerer Zeit neutralisiert, so dass eine Mobilisierung des Cd nur durch den EDTA-Anteil der kombinierten Gabe erfolgt. Unklar bleibt jedoch warum bei HAG nach Zugabe reiner Citronensäure nur der Cd-Gehalt der Wurzeln ansteigt, der Sprossgehalt sich aber im Vergleich mit der entsprechenden Kontrolle signifikant verringert.

Kupfer

Eine Applikation von EDTA und Citronensäure resultierte in höheren Gehalten in der ober- und unterirdischen Biomasse verglichen mit denen der jeweiligen Kontrolle (Tab. 2.19). Die höchsten Cu-Gehalte im Spross waren dabei nach einer Behandlung des Bodens mit EDTA zu beobachten, welche sich durchweg signifikant von denen der Kontrolle unterschieden. Die Sprossgehalte betragen bei HEN2 etwa das Doppelte der unbehandelten Variante und lagen bei den beiden anderen Böden in einer Größenordnung, die etwa das Anderthalbfache betrug. Die Sprossgehalte nach kombinierter Applikation der Agenzien bzw. als reine Citronensäuregabe entsprachen denen der Kontrolle bzw. lagen nur geringfügig darunter (HEN2) oder darüber (HAG). Einzige Ausnahme bildet AAC, auf dem die Sprossgehalte signifikant in Richtung eines höheren Cu-Gehalts von denen der Kontrolle abwichen. War die

Variationsbreite in den Cu-Gehalten des Sprosses - vor allem bei den jeweiligen Kontrollen - als eher gering einzustufen, so zeigten die Wurzelgehalte deutlich größere Schwankungen. Sie folgten zwar generell dem Trend, der bezüglich der Applikationen auch bei den Sprossen erkennbar war, dennoch waren die Unterschiede innerhalb der verwendeten Versuchsböden sehr ausgeprägt. So differierten bei nahezu identischen Sprossgehalte auf HAG und AAC die Wurzelgehalte extrem. Bei AAC konnten noch zwei- bzw. anderthalbfach höhere Cu-Gehalte in den Wurzeln der Sonnenblume bei der Kontrolle bzw. der Citronensäuregabe erzielt werden. Bei Zugabe von EDTA betragen diese nur noch etwa 40 % von HAG. Bemerkenswert war auch, dass einzig bei HAG die EDTA-Gabe zu deutlich höheren Wurzelgehalten führte.

Die Gehalte in der ober- wie unterirdischen Biomasse standen dabei offenbar nicht in direktem Zusammenhang mit den in den Böden vorliegenden Cu-Gesamtgehalten. Die Cu-Bodengehalte von HAG betragen so nur ein Drittel bis ein Viertel von HEN2 und AAC, dennoch wurden, bezogen auf den Spross, ähnliche Gehalte realisiert, während in den Wurzeln in Kombination mit EDTA sogar die absolut höchsten Cu-Gehalte beobachtet wurden.

Die Cu-Gehalte im Spross der jeweiligen Kontrollen liegen um das Doppelte bis Dreifache über den von Horak *et al.* (1998) und Padeken (1998) gefundenen Werten. Allerdings müssen Unterschiede zwischen den einzelnen Varietäten berücksichtigt werden. Zudem wuchsen bei den hier vorliegenden Untersuchungen die Sonnenblumen nur über einen Zeitraum von drei Wochen. In diesem juvenilen Stadium sind die Gehalte an Nährstoffen häufig noch relativ hoch, und ein Verdünnungseffekt durch Biomassezuwachs kommt noch nicht zum tragen. Dieser Sachverhalt wird auch von Egli (2003) bei Versuchen mit 30 bzw. 42 Tage alten Lupinen und Weidelgras geschildert.

Ergebnisse von Albasel und Cottenie (1985) bei Versuchen mit Weidelgras bzw. von Luo *et al.* (2001) mit Schwarzsensf bezüglich einer Verdoppelung bzw. Verdreifachung der Cu-Sprossgehalte nach EDTA-Applikation können durch die vorliegenden Beobachtungen bestätigt werden. Dass bei den Böden mit der höchsten Belastung an Cu - HEN2 und AAC - nur ein geringer Anstieg der Cu-Gehalte, vor allem bezogen auf die Wurzeln, verglichen mit dem relativ gering belasteten HAG-Boden zu beobachten ist, dürfte in den Bodeneigenschaften begründet sein. Die stärkere Cu-Akkumulation in ober- und unterirdischer Biomasse auf HEN2, verglichen mit AAC, beruht wohl auf dem um 1,1

Einheiten niedrigerem pH des letztgenannten Bodens und der damit einhergehenden höheren Mobilität des Metalls. Der starke Anstieg der Cu-Gehalte nach EDTA-Gabe bei HAG - 1,5-fach im Spross bzw. 5-fach in den Wurzeln - steht vermutlich in Zusammenhang mit dem größeren mobilen Anteil des Cu in diesem Boden (Abb. A1.2 und Tab. A1.2) und dem gleichfalls niedrigerem Anteil organisch gebundenem Cu. Dieser beträgt für HEN2 und AAC etwas über 50 bzw. 60 %, während er bei HAG nur ca. 40 % umfasst. Auf letzterem Boden steht also wahrscheinlich mehr leicht komplexierbares Cu zur Verfügung, welches auch verstärkt aufgenommen werden kann.

Tab. 2.19: Cu-Gehalte in Wurzel- und Spross-TM von Sonnenblume (n = Anzahl der Wdh.; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Sonnenblume								
Boden	Cu-Wurzel (mg kg ⁻¹)				Cu-Spross (mg kg ⁻¹)			
	MW	Min	Max	n	MW	Min	Max	n
HEN2								
Kontrolle	12,8 ^a	9,6	14,9	3	32,3 ^a	30,3	34,3	3
EDTA	41,2 ^b	29,9	53,8	3	67,4 ^b	47,4	86,9	3
EDTA + Citro	15,5 ^a	11,8	19,2	3	31,1 ^a	28,8	33,9	3
HAG								
Kontrolle	16,6 ^a	12,8	21,1	3	25,9 ^a	22,5	29,3	3
EDTA	80,7 ^b	48,8	100,3	3	40,9 ^b	35,0	47,5	3
Citro	25,0 ^a	24,6	25,5	3	26,8 ^a	25,7	28,0	3
AAC								
Kontrolle	34,3 ^a	28,5	42,5	3	25,8 ^a	24,5	27,1	3
EDTA	29,6 ^a	27,4	31,9	3	36,3 ^b	35,5	37,8	3
EDTA + Citro	40,9 ^a	33,4	54,7	3	32,6 ^b	30,5	34,3	3

Der sehr geringe Einfluss der kombinierten Gabe auf die Aufnahme verwundert, da Citronensäure aufgrund der hohen Affinität des Citrats zum Cu die Löslichkeit erhöhen sollte (Mench *et al.*, 1988; Gerke, 1995). Die trotzdem geringe Pflanzenaufnahme kann mit Ergebnissen von Egli (2003) erklärt werden. Dieser fand, dass bei Zugabe von Citronensäure zu einer Nährlösung die Konzentration an Cu²⁺-Ionen drastisch zu Gunsten von Cu-Citrat-

Komplexen verringert wurde. Dies und die hohe Stabilität der Citrat-Komplexe (Nomoto *et al.*, 1987) resultiert dann in einer niedrigeren Aufnahme.

Blei

Die Pb-Gehalte im Spross lagen erkennbar unter denen der Wurzel (Tab. 2.20), wobei die niedrigsten Sprossgehalte bei den unbehandelten Kontrollen beobachtet werden konnten. Die höchsten Sprossgehalte waren bei EDTA festzustellen, gefolgt von der kombinierten Applikation. Den deutlich höchsten Gehalt verzeichneten bei beiden Behandlungen die auf dem AAC-Boden gewachsenen Pflanzen, nicht jedoch bei der Kontrolle, wo der Pb-Gehalt unterhalb dem von HEN2 lag. Die Zunahme im Spross beim erstgenannten Boden betrug dabei nach Applikation von EDTA, bezogen auf die jeweils entsprechende Kontrolle, das 100-fache, während der Pb-Gehalt bei HAG um das 15-fache und bei HEN2 um ca. das 8-fache anwuchs. Die Zunahme des Pb-Gehalts im Spross war bei der kombinierten Gabe weniger drastisch (zwei- bzw. dreifach bei HEN2 und HAG); die einzige Ausnahme bildete wiederum der AAC-Boden, bei dem eine Erhöhung um das 28-fache zu vermerken war. Die Entwicklung der Gehalte in den Wurzeln folgte denen des Sprosses, waren jedoch geringer in Bezug auf eine Erhöhung der Pb-Gehalte ausgeprägt. Einzige Ausnahme hiervon bildete erneut der Boden AAC, hier folgten auch die Wurzelgehalte der Zunahme der Pb-Gehalte im Spross, wenn auch nicht ganz so extrem. Die Variante mit EDTA wies dabei einen um das 6,5-fach ansteigenden Pb-Gehalt auf, während dieser bei der kombinierten Gabe im Vergleich mit der Kontrolle nur in einer zweifach erhöhten Größenordnung lag. Innerhalb der beiden anderen Böden waren die Unterschiede deutlich schwächer ausgeprägt.

Die Pb-Gehalte des Bodens stehen recht gut mit der Aufnahme durch den Spross im Einklang. So lagen die *aqua regia*-extrahierbaren Pb-Gehalte im HEN2- (443 mg kg^{-1}) und im AAC-Boden (1045 mg kg^{-1}) um das 6- bzw. 15-fache über denen des HAG-Bodens mit 71 mg kg^{-1} . Dieses Verhältnis lässt sich auch in den Pb-Gehalten im Spross der auf diesen Böden kultivierten Sonnenblume wiederfinden. Dies gilt zumindest für die Kontrolle und in leicht abgeschwächtem Maß auch für die mit EDTA behandelte Variante.

Die in der Literatur (Allaway, 1968; Cannon, 1976) angegebenen Werte für Pb-Gehalte im Spross unterschiedlicher Pflanzen entsprechen mit $0,1$ bis 10 mg kg^{-1} in der Trockenmasse den hier beobachteten Gehalten der jeweiligen Kontrolle (Tab. 2.20). Aussagen von Warren

(1978) und Kovalevskiy (1979) im Zusammenhang mit geochemischer Prospektion, dass der Pb-Gehalt in Pflanzen allgemein gut mit dem Ausgangsgehalt des Bodens korreliert ist, können im vorliegenden Fall aber nicht bestätigt werden. Eine derartige Beziehung lässt sich nur bei den EDTA-Varianten beobachten. Eine Vielzahl von Autoren (Blaylock *et al.*, 1997; Huang *et al.*, 1997; Salt *et al.*, 1998; Grčman *et al.*, 2001) weist auf die verstärkte Aufnahme und Translokation von Pb nach Zugabe von EDTA zum Boden hin. Diese Ergebnisse können durch die eigenen Untersuchungen gestützt werden.

Tab. 2.20: Pb-Gehalte in Wurzel- und Spross-TM von Sonnenblume (n = Anzahl der Wdh.; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, P < 0,05).

Sonnenblume									
Boden	Pb-Wurzel (mg kg ⁻¹)				Pb-Spross (mg kg ⁻¹)				
	MW	Min	Max	n	MW	Min	Max	n	
HEN2									
Kontrolle	13,1 ^a	10,1	16,5	3	1,9 ^a	1,7	2,1	3	
EDTA	20,6 ^a	15,8	25,1	3	15,7 ^b	12,8	18,1	3	
EDTA + Citro	14,7 ^a	12,7	16,8	3	2,6 ^a	1,8	3,5	3	
HAG									
Kontrolle	15,2 ^a	12,0	21,3	3	0,28 ^a	0,15	0,44	3	
EDTA	13,6 ^a	13,1	14,1	3	3,9 ^b	1,9	5,3	3	
Citro	17,1 ^a	14,8	19,3	3	1,3 ^a	1,3	1,3	3	
AAC									
Kontrolle	16,6 ^a	14,4	20,2	3	0,78 ^a	0,57	1,1	3	
EDTA	109,0 ^b	97,1	118,8	3	79,7 ^b	79,1	80,9	3	
EDTA + Citro	31,8 ^a	23,0	40,8	3	21,6 ^c	18,2	23,9	3	

Die Pb-Gehalte in ober- und unterirdischer Biomasse steigen im Vergleich zur jeweiligen Kontrolle - abweichend vom Verhalten der anderen untersuchten Schwermetalle - nach einer kombinierten Gabe an. Selbst die reine Citronensäuregabe auf HAG resultiert in anwachsenden Pb-Gehalten in Wurzeln (hier sogar noch höher als bei reiner EDTA-Applikation) und Spross. Dennoch scheint diese Kombination weniger effektiv zu sein als die einzeln applizierten Agenzien. Dass dies nicht immer der Fall sein muss, zeigen Blaylock *et al.* (1997). In ihren Untersuchungen konnte die Pb-Akkumulation im Spross von Schwarzsensf

mit EDTA um das 28-fache gesteigert werden; wurde dem Boden zusätzlich noch Essigsäure zugegeben, so stieg der Sprossgehalt im Vergleich mit einer unbehandelten Kontrolle um etwa das 55-fache an.

Zink

Die im Spross gefundenen Zn-Gehalte lagen stets über denen der Wurzel, mit Ausnahme nach EDTA-Applikation bei HAG (Tab. 2.21). Die höchsten Zn-Gehalte wurden im Spross nach Zugabe von EDTA gefunden, einzige Ausnahme bildete der AAC-Boden, bei dem diese Werte noch von denen der kombinierten Gabe übertroffen wurden. Die Zn-Gehalte bei letztgenannter Applikation lagen bis auf den AAC-Boden auch durchweg unter denen, die in der Kontrolle ermittelt wurden. Die Sprossgehalte der jeweiligen Kontrolle unterschieden sich nicht bzw. nur in einem geringen Ausmaß (HAG). Allgemein ist die Erhöhung der Zn-Gehalte im Spross durch mobilisierende Agenzien geringer ausgeprägt als dies bei den anderen Schwermetallen der Fall war. So konnten beim Vergleich von Kontrolle und EDTA bei HEN2 immerhin noch doppelt so hohe Zn-Gehalte realisiert werden, während bei HAG der Zn-Gehalt nicht ganz um das Anderthalbfache anstieg und bei AAC schließlich noch nicht einmal 10 % betrug. Die Zn-Gehalte der Wurzel folgten zwar prinzipiell denen des Sprosses unter Berücksichtigung der genannten Ausnahme, jedoch waren sie deutlich größeren Schwankungen unterworfen. Entsprachen sich die Gehalte bei AAC noch relativ, wobei die kombinierte Gabe deutlich abwich, so differierten diese bei den beiden anderen Böden in einem stärkeren Maße. Hier betrugen die Zn-Gehalte der EDTA-Variante in etwa das drei- bis fünffache der jeweiligen Kontrolle. Auch die Wurzelgehalte in den Kontrollen wichen verstärkt voneinander ab. Waren bei HAG gegenüber HEN2 um 40 % erhöhte Gehalte zu beobachten, so stiegen diese im Vergleich mit AAC um 400 bzw. 280 % an.

Eine direkte Beziehung der Zn-Gehalte in den jeweiligen Böden und den Gehalten in ober- und unterirdischer Biomasse ließ sich nicht erkennen.

Die Zinkgehalte der Sonnenblume in diesem Versuch lagen um mehr als das Doppelte über den Werten, die Kayser *et al.* (2000) für diese Pflanze angeben. Allerdings handelt es sich bei den dabei durchgeführten Versuchen um Feldexperimente mit Zugabe von NTA und elementarem Schwefel. Diese Autoren weisen aber darauf hin, dass im Feld nur etwa 20 % der in Gefäßversuchen ermittelten Werte erzielt werden konnten. Die in den jeweiligen

Kontrollen erzielten Zn-Gehalte in der oberirdischen Biomasse entsprechen aber Angaben von Faber und Niezgodá (1982) für Pflanzen, die auf mit Zn kontaminierten Böden gewachsen sind.

Tab. 2.21: Zn-Gehalte in Wurzel- und Spross-TM von Sonnenblume (n = Anzahl der Wdh.; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, P < 0,05).

Sonnenblume								
Boden	Zn-Wurzel (mg kg ⁻¹)				Zn-Spross (mg kg ⁻¹)			
	MW	Min	Max	n	MW	Min	Max	n
HEN2								
Kontrolle	72,0 ^a	57,1	86,6	3	363,9 ^a	342,4	377,7	3
EDTA	257,0 ^b	230,9	304,6	3	703,5 ^b	630,4	820,6	3
EDTA + Citro	90,7 ^a	65,0	116,1	3	341,3 ^a	339,5	343,2	3
HAG								
Kontrolle	102,3 ^a	72,8	128,7	3	311,3 ^a	295,5	338,0	3
EDTA	493,6 ^b	438,2	565,8	3	430,2 ^b	374,8	487,7	3
Citro	142,0 ^a	120,7	163,3	3	240,4 ^a	219,8	260,9	3
AAC								
Kontrolle	285,6 ^a	227,4	320,7	3	357,9 ^a	324,5	384,9	3
EDTA	235,1 ^a	192,4	276,0	3	388,1 ^a	346,8	412,1	3
EDTA + Citro	343,2 ^a	287,4	439,9	3	426,3 ^a	399,6	440,7	3

Dass die Zugabe von EDTA nur in einem schwach ausgeprägten Ansteigen der Zn-Gehalte in der Pflanze resultiert, dürfte mit der geringeren Effektivität dieses Agens, mit Zn Komplexe zu bilden, zusammenhängen (Hong und Pintauro, 1996; Wu *et al.*, 1999). Auch Schmidt (2003) weist in einer Literaturlauswertung auf diesen Zusammenhang hin. Der nur marginale Anstieg der Gehalte nach der kombinierten Gabe bzw. die beobachtete Verringerung bei der reinen Citronensäuregabe auf HAG kann mit der Stabilität der gebildeten Zn-Citrat-Komplexe erklärt werden. Diese ist nach Martell und Smith (1989) sowie Meyer *et al.* (1994) für Cu deutlich höher als für Zn und Cd. Bei Untersuchungen von Egli (2003) zur Komplexierung, Freisetzung und Aufnahme von Zn nach Applikation von 10⁻³ M Citronensäure zu einer Schwermetalllösung, stellte dieser eine deutliche Hemmung der Aufnahme aus Zn-Citratlösungen fest. In seinen Versuchen wurden 98,94 % der freien Zn²⁺-

Ionen nach Zusatz von Citrat komplexiert. Die verwendeten Pflanzen - Lupinen - setzten während des Versuchs die Ausgangskonzentration der Schwermetalllösungen auf 60 - 92 % herab. Wird Zn aus der Lösung aufgenommen, stört dies das Gleichgewichtsverhältnis zwischen Zn^{2+} -Ionen und Zn-Citrat-Komplexen, wodurch es zu einer Nachlieferung aus der Fraktion der organisch komplexierten Zn^{2+} -Ionen kommt. Die Freisetzung erfolgt dabei allerdings langsamer als die Aufnahme durch die Pflanze. Ähnliche Ergebnisse fanden auch Parker *et al.* (1992) mit Tomaten.

2.1.2.4.2.3 Schwermetallentzug und -verteilung in Sonnenblume

Cadmium

Der mengenmäßig größte Entzug durch Wurzel und Spross wurde bei der Variante mit EDTA beobachtet (Tab. 2.22). Die Entzüge durch den Spross entsprachen dabei einem gleichmäßigem Trend, nämlich dem eines steigenden Cd-Entzugs nach Applikation mobilisierender Agenzien, wobei die EDTA-Gabe den größten Entzug bewirkte, gefolgt von der kombinierten Gabe und der Kontrolle. Einzige Ausnahme hiervon bildete die reine Citronensäuregabe bei HAG; diese resultierte in einem Entzug, welcher signifikant unter dem der Kontrolle lag. Allgemein betrug der bei dem jeweiligen Boden maximal erzielte Sprossentzug - durch EDTA - nur ca. das 2,5-fache der Kontrolle. Auffällig war zudem, dass der durch den Spross realisierte Cd-Entzug meist nur geringfügig über dem der Wurzel lag, mit Ausnahme des bereits angesprochenen HAG-Bodens, wo der Entzug durch den Spross bei EDTA deutlich unter dem der Wurzel lag. Eine weitere Ausnahme bildete die Kontrolle bei AAC, hier betrug der Entzug durch die Wurzel das Doppelte des im Spross vorliegenden Cd. Die Entzüge durch die Wurzel entsprachen dabei allgemein denen des Sprosses, wobei anzumerken ist, dass die Wurzelentzüge bei AAC zumindest für EDTA signifikant von der Kontrolle abwichen, sich aber insgesamt nicht so deutlich unterschieden wie dies bei den beiden anderen Böden der Fall war.

Ein direkter Bezug zwischen den Entzügen durch die Pflanze und den Cd-Gesamtgehalten der jeweiligen Böden ließ sich nicht direkt erkennen. So wurden bei HEN2 (3,1 mg Cd kg⁻¹ Boden) die deutlich geringsten Entzüge durch Spross und Wurzel beobachtet, jedoch zeigte sich bei HAG (7,9 mg Cd kg⁻¹ Boden) und AAC (11,9 mg Cd kg⁻¹ Boden) ein etwas differenziertes Bild. Erreichten die Pflanzen auf AAC bei der Kontrolle durch den Cd-Entzug von ober- und unterirdischer Biomasse noch einen Wert, der klar über dem des HAG-Bodens lag, so fand sich dieses Verhältnis bei der EDTA-Variante nicht wieder, da hier

bereits der Wurzelentzug an Cd dem Entzug durch die gesamte Sonnenblume bei AAC entsprach. Auch konnte bei AAC nur in der Wurzel ein deutlich höherer Entzug als bei HAG beobachtet werden, im Sproß ergaben sich gegenläufige Resultate.

Tab. 2.22: Cd-Entzüge durch Wurzel- und Spross-TM von Sonnenblume (% = prozentualer Cd-Anteil in Wurzeln bzw. im Spross; n = Anzahl der Wdh.; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Boden	Sonnenblume									
	Cd-Wurzel ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)					Cd-Spross ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)				
	MW	Min	Max	%	n	MW	Min	Max	%	n
HEN2										
Kontrolle	1,4 ^a	0,85	1,8	37,0	3	2,2 ^a	2,1	2,4	63,0	3
EDTA	4,6 ^b	3,8	5,8	48,0	3	5,0 ^b	3,9	5,8	52,0	3
EDTA + Citro	2,7 ^a	1,8	3,2	44,9	3	3,3 ^a	2,4	3,8	55,1	3
HAG										
Kontrolle	7,4 ^a	5,7	8,3	45,9	3	8,7 ^a	7,2	10,3	54,1	3
EDTA	30,4 ^b	22,3	35,3	56,9	3	22,7 ^b	19,2	24,6	43,1	3
Citro	6,6 ^a	6,2	7,1	56,3	3	5,1 ^c	4,9	5,4	43,7	3
AAC										
Kontrolle	12,6 ^a	10,4	15,3	65,0	3	6,8 ^a	5,7	7,9	35,0	3
EDTA	16,8 ^b	10,7	20,1	49,9	3	16,7 ^b	11,2	19,5	50,1	3
EDTA + Citro	13,1 ^{a,b}	9,6	15,9	46,8	3	14,6 ^c	12,9	15,7	53,2	3

Die prozentuale Verteilung von Cd in der Pflanze wurde bei allen Böden von einer Applikation mit mobilisierenden Agenzien stark beeinflusst. Die Ausprägung war jedoch differenziert zwischen den Böden und schien abhängig von den Ausgangsgehalten zu sein. Es wurde innerhalb der Böden keine Gleichverteilung zwischen dem im Spross und dem in der Wurzel befindlichen Cd gefunden. Den größten Anteil im Spross wurde bei Sonnenblume auf HEN2 beobachtet; dieser fiel über HAG zu AAC hin auf einen Wert ab, der nur noch knapp die Hälfte ausmachte. Dennoch verhielten sich HEN2 und HAG ähnlich; bei beiden fiel der Anteil des im Spross befindlichen Cd, unabhängig von der Applikation, zugunsten des durch die Wurzel entzogenen Cd ab. Einzig der AAC-Boden zeigte einen deutlich ausgeprägten gegenläufigen Trend.

Es ergab sich zudem eine gute Reihung abnehmender Cd-Anteile im Spross in Relation zu steigenden Cd-Gehalten in den Böden.

Bei den Cd-Entzügen verwundern zunächst die, mit Ausnahme von HEN2, recht hohen Cd-Anteilen im Spross (Tab. 2.22). Dies kann zum einen auf den noch juvenilen Entwicklungsstand der Pflanzen, zum anderen aber auch auf sortenspezifische Unterschiede zurückgeführt werden.

Interessant ist der pflanzliche Entzug nach Applikation von EDTA zu den Böden. Der in diesem Experiment beobachtete zwei- bis dreifache Anstieg des Cd-Entzugs - im Spross - steht in Übereinstimmung mit Angaben von Albasel und Cottenie (1985) sowie von Blaylock *et al.* (1997). Betrachtet man jedoch die Cd-Entzüge nach Kultivierung auf den jeweils verwendeten Böden genauer, so lässt sich eine Differenzierung bezüglich der Bodeneigenschaften erkennen. Der höchste Entzug an Cd durch ober- und unterirdischer Biomasse wurde auf HAG ermittelt; zudem war auf diesem Boden auch der Unterschied im Entzug zwischen Kontrolle und EDTA-Variante am größten. Bei dem AAC- und HEN2-Boden war die Differenzierung nicht so ausgeprägt, wobei dies zumindest für AAC so nicht erwartet worden war, da dieser Boden am stärksten mit Cd belastet ist. Bei den beiden letztgenannten Böden scheint die starke Belastung mit anderen Schwermetallen zu einem antagonistischen Effekt bezüglich des Entzugs geführt zu haben. Zwar berichten Kitagishi und Yamane (1981) von einem synergistischen Effekt von Cd und Zn bei der Aufnahme durch Reispflanzen, allerdings zeigten Lagerwerff und Biersdorff (1972) einen Antagonismus dieser Kationen bezüglich des Aufnahme- und Transportprozesses. Es scheint, dass unabhängig von anderen Faktoren das Verhältnis von Cd und Zn in der Pflanze entscheidend für die Ausprägung eines Synergismus oder Antagonismus ist. Für die Interaktion von Cu und Cd scheint ähnliches zu gelten wie für Cd und Zn (Kabata-Pendias, 2001). Neben eventuell direkt hemmenden Aufnahme- und Verlagerungsprozessen kann ein sekundärer Effekt durch Schädigung der Wurzeln und einem damit unmittelbar verbundenen Rückgang der pflanzlichen TM nicht ausgeschlossen werden. Dies würde aber nicht unbedingt den geringeren Entzug auf AAC erklären. Wahrscheinlich ist, dass hier auch noch andere Faktoren eine Rolle spielen. Der enorm hohe Anteil an C_{org} sowie die Ergebnisse aus der Sequentiellen Extraktion (Abb. A1.1 und Tab A1.1) lassen eine bevorzugte Bildung von Cd-Organo-Komplexen vermuten. Diese werden offenbar in einem geringeren Ausmaß durch die

Sonnenblume aufgenommen und können wohl auch in der Pflanze nur schlecht verlagert werden.

Dass die prozentualen Cd-Anteile im Spross nach Gabe von EDTA im Vergleich zur jeweiligen Kontrolle absinken, dürfte darin begründet sein, dass in diesem Teil der Pflanze bereits hohe multiple SM-Anteile gespeichert sind. Dies führt dann offenbar zu einer verstärkten Akkumulation in den Wurzeln. Der relativ starke Anstieg des Cd-Sprossanteils auf AAC steht mit der bereits erwähnten schlechteren Verlagerbarkeit von organischen Cd-Komplexen in Zusammenhang. Nach Zugabe von EDTA wurde das von diesem Agens komplexierte Cd dann auch verstärkt in den Spross transloziert.

Der geringe Entzug nach Applikation der kombinierten Gabe kann nur durch eine schnelle Biodegradation der Citronensäure sowie die guten Puffereigenschaften der verwendeten Böden erklärt werden.

Kupfer

Der höchste Entzug an Cu wurde bei allen Böden jeweils durch die Wurzel erzielt (Tab. 2.23). Die Entzüge durch die Spross-TM erreichten bei der Applikation mit EDTA den maximalen Wert; dies trifft jedoch nicht auf AAC zu, da hier der Entzug nach der kombinierten Gabe höher war, wenn auch nicht signifikant. Bei diesem Boden ließen die Cu-Entzüge durch den Spross kaum Unterschiede erkennen und bewegten sich auf nahezu gleichem Niveau. Dies traf bei den beiden anderen Böden nur im Vergleich zwischen jeweiliger Kontrolle und kombinierter bzw. reiner Citronensäuregabe zu. Der Sprossentzug war bei HAG durch die niedrigsten Werte gekennzeichnet, während der von HEN2 und AAC einander fast entsprach. Ausgenommen davon ist jedoch die EDTA-Variante, welche bei HEN2 im stärksten Cu-Entzug resultierte, gefolgt von HAG und mit deutlichem Abstand von AAC. Die Entzüge durch die Wurzel-TM folgten denen des Sprosses in keiner Weise und wiesen auch deutlichere Unterschiede zwischen den Varianten auf. Es lagen zwar bei allen drei Böden die Entzüge in den Wurzeln nach Zugabe von EDTA über denen des Sprosses, doch resultierte dies nur bei HEN2 und HAG auch in den absolut höchsten Entzügen. Beim AAC-Boden lagen die Cu-Entzüge nach EDTA um die Hälfte niedriger als die der beiden anderen Varianten, wobei die kombinierte Gabe noch etwas weniger entzog als die Kontrolle. Letztgenannte Beobachtung traf auch auf HAG zu, wohingegen die Entzüge bei HEN2 nach kombinierter Gabe deutlich aber nicht signifikant über denen der Kontrolle lagen. Auch die Relation des mengenmäßigen Ausmaßes verschob sich, vergleicht man den Entzug von

Kontrolle und EDTA durch Wurzel und Spross. Verdoppelten sich in etwa die Cu-Entzüge im Spross zwischen beiden Varianten, so stiegen sie in der Wurzel bei HEN2 um etwa das 4,5- und bei HAG um ca. das 5,5-fache an.

Tab. 2.23: Cu-Entzüge durch Wurzel- und Spross-TM von Sonnenblume (% = prozentualer Cu-Anteil in Wurzeln bzw. im Spross; n = Anzahl der Wdh.; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Sonnenblume										
Boden	Cu-Wurzel ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)					Cu-Spross ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)				
	MW	Min	Max	%	n	MW	Min	Max	%	n
HEN2										
Kontrolle	38,0 ^a	24,5	45,2	36,1	3	66,0 ^a	62,8	69,9	63,9	3
EDTA	170,3 ^b	121,3	195,1	59,8	3	112,7 ^b	92,4	126,0	40,2	3
EDTA + Citro	58,6 ^a	40,9	68,1	47,2	3	64,1 ^a	59,4	68,8	52,8	3
HAG										
Kontrolle	38,1 ^a	31,3	42,0	43,8	3	48,6 ^a	45,6	51,5	56,2	3
EDTA	216,3 ^b	184,3	266,9	69,7	3	92,9 ^b	81,1	99,6	30,3	3
Citro	33,4 ^a	30,0	36,7	42,1	3	45,9 ^a	44,2	47,6	57,9	3
AAC										
Kontrolle	155,3 ^a	127,0	194,7	71,3	3	61,6 ^a	57,7	68,3	28,7	3
EDTA	77,6 ^a	48,8	96,7	53,9	3	64,7 ^a	49,1	73,6	46,1	3
EDTA + Citro	123,9 ^a	77,9	149,2	63,2	3	68,8 ^a	63,7	73,1	36,8	3

Ein Zusammenhang zwischen den Cu-Entzügen und den Cu-Gesamtgehalten der jeweiligen Versuchsböden war nur in den Sprossentzügen der Kontrollen zu erkennen. So erzielte die Sonnenblume bei HEN2 und AAC annähernd gleiche Entzüge, während HAG deutlich darunter lag. Dies würde die Verhältnisse im Boden widerspiegeln, da HEN2 (118 mg Cu kg⁻¹) und AAC (155 mg Cu kg⁻¹) ähnliche Gehalte aufweisen und die von HAG (34 mg Cu kg⁻¹) erkennbar darunter lagen. Die Verhältnisse in den Wurzeln zeigten dann aber widersprüchliche Entzüge von Cu.

Die Zugabe mobilisierender Agenzien führte fast immer auch zu deutlichen Umverteilungen innerhalb der Pflanze. Eine Ausnahme dazu bildete die reine Citronensäuregabe bei HAG, bei der sich die Verteilung des Cu nicht von der Kontrolle unterschied. Das Cu wurde in den Kontrollvarianten, bis auf AAC, überwiegend im Spross

gespeichert. Eine Applikation von Agenzien verschob die prozentualen Cu-Gehalte aber in Richtung der Wurzel, wobei der Effekt bei der reinen EDTA-Gabe am ausgeprägtesten war. Dies traf insoweit auch auf AAC zu, nur war hier eine Verlagerung in Richtung des Sprosses zu erkennen.

Die *aqua regia*-extrahierbaren Bodengehalte schienen dabei in keinem Zusammenhang mit der Verteilung des Cu in der Sonnenblume zu stehen. So fand sich der niedrigste Cu-Anteil im Spross bei AAC, während der von HEN2 geringfügig über dem von HAG lag. Einzig bei der EDTA-Variante entsprechen die Sprossanteile von Cu einer Reihung hin zu höheren Bodengehalten.

Die Tatsache, dass der Cu-Sprossentzug der jeweiligen Kontrolle über dem der Wurzeln liegt (Ausnahme AAC), dürfte auf das Alter der Pflanzen zurückzuführen sein. Die geringe Translokation in den Spross nach Zusatz von EDTA - so erhöht sich bei HEN2 und HAG der Entzug im Spross um etwa das Doppelte, während der Wurzelentzug um etwa das 4,5- bis 5,5-fache ansteigt - dürfte mit einer schlechteren Verlagerung des Cu im Zusammenhang stehen. Dieses Verhalten des Metalls in Pflanzen wurde auch schon von Marschner (1995) und Kabata-Pendias (2001) bei Cu-Überschuss im Boden - hier induziert durch EDTA - beschrieben. Unklar bleibt, ob es sich hierbei um einen Schutzmechanismus der Sonnenblume handelt, um toxische Konzentrationen im pflanzlichen Gewebe zu vermeiden oder ob antagonistische Effekte durch die multiple Belastung der Böden mit Schwermetallen eine Rolle spielen. Der bereits erwähnte AAC-Boden ist in zweifacher Hinsicht bemerkenswert. Zum einen liegt nur auf diesem Boden der Wurzelentzug der Kontrolle deutlich über dem des Sprosses. Dies könnte auf das Vorhandensein einer differenzierten Cu-Spezies hindeuten, im Vergleich mit den beiden anderen Böden. Diese ist offenbar in der Pflanze weniger gut verlagerbar, so dass eine größere Menge an Cu aufgenommen werden muss, um den "sink"-Bedarf des Sprosses zu decken. Dass zweitens die Pflanze nach Applikation des Chelats praktisch keine Veränderung im Entzug erfährt, berücksichtigt man die verminderte Trockenmasse, könnte mit den zuvor getroffenen Ausführungen erklärt werden. Durch die Bildung von Cu-EDTA-Komplexen könnte mehr Cu für die Aufnahme und die Verlagerung in der Pflanze bereitgestellt werden, als dies bei überwiegendem Vorliegen von Cu-Organokomplexen möglich wäre.

Die geringe Steigerung des Entzugs durch die kombinierte Gabe steht wohl in Zusammenhang mit der bereits erwähnten Bildung stabiler Cu-Citrat-Komplexe, die zwar die

Löslichkeit im Boden, nicht aber die Aufnahme durch die Pflanze vergrößern. Dies wird besonders deutlich bei der reinen Citronensäuregabe auf HAG, die in nahezu identischen Sprossentzügen resultiert, verglichen mit der entsprechenden Kontrolle. Dass bei HEN2 und AAC die zusätzliche Applikation von EDTA keinen größeren Zuwachs im Entzug bewirkt, kann neben der größeren Affinität des Cu zum Citrat und der höheren Stabilität der daraus gebildeten Komplexe auch durch die in der Literatur beschriebene geringere Fähigkeit des EDTA, Cu zu mobilisieren, erklärt werden (Hong und Pintauro, 1996; Wu *et al.*, 1999).

Blei

Die höchsten Pb-Entzüge in ober- und unterirdischer Biomasse waren nach Applikation von EDTA zu beobachten, wobei allgemein der mengenmäßig größte Entzug durch die Wurzel-TM erfolgte (Tab. 2.24). Der mit Abstand höchste Entzug durch den Spross konnte bei AAC und EDTA festgestellt werden, er lag um das 5,5- bzw. 16-fache über den Pb-Entzügen der entsprechenden Varianten bei HEN2 und HAG. Dieses Verhältnis konnte bei der Kontrolle nicht wiedergefunden werden, dort lag der Sprossentzug von AAC zwar deutlich über dem von HAG, betrug aber nur etwa die Hälfte von HEN2. Eine kombinierte Gabe resultierte ebenfalls in höheren Pb-Entzügen durch den Spross verglichen mit der Kontrolle, wobei wiederum das Verhältnis bei AAC am extremsten ausgeprägt war. Der Entzug durch die Wurzel folgte dabei den für den Spross beschriebenen Trends, mit Ausnahme der reinen Citronensäuregabe bei HAG. Diese führte zu Pb-Entzügen die verglichen mit denen der Kontrolle signifikant erniedrigt waren. Die absolut höchsten Entzüge fanden sich erneut nach Applikation von EDTA bei AAC, gefolgt von HEN2 und HAG.

Die unterschiedlichen Pb-Bodengehalte korrelierten bei der EDTA-Variante mit den Pb-Entzügen durch den Spross. Bei der Kontrolle war dies wegen des unter dem von HEN2 liegenden Entzugs von AAC nicht unbedingt gegeben.

Eine Zugabe mobilisierender Agenzien führte vor allem bei EDTA zu teils drastischen Umverlagerungen des Pb in den ober- und unterirdischen Pflanzenteilen. Generell lag in den unbehandelten Böden nur ein verschwindend geringer Anteil des Pb im Spross vor, einzig bei HEN2 betrug dieser fast 10 %. Bei Zugabe von EDTA stiegen die im Spross befindlichen Pb-Anteile bei HEN2, HAG und AAC um das 2,5-, 14- bzw. 13-fache an. Den prozentual größten Anteil hatte AAC, wo fast ein Drittel des Pb in den Spross eingelagert wurde. Die kombinierte Gabe zeigte bei HEN2 verglichen mit der Kontrolle nahezu keine Auswirkung, sondern war sogar geringfügig erniedrigt. Bei dem AAC-Boden hingegen kam es zu

Verlagerungen, die denen der EDTA-Variante entsprachen. Die reine Citronensäuregabe bei HAG führte zu einem etwa 6-fachen Anstieg des Pb im Spross verglichen mit denen der Kontrolle.

Wie bei den Entzügen war auch bei der Verteilung des Pb in der Sonnenblume nur die EDTA-Variante mit den Bodengehalten verbunden. So standen der Reihung HAG (19,7 % Sprossanteil), HEN2 (23,9 %) und AAC (33,9 %) gleichfalls steigende Pb-Bodengehalte von 71, 443 und 1045 mg kg⁻¹ gegenüber.

Tab. 2.24: Pb-Entzüge durch Wurzel- und Spross-TM von Sonnenblume (% = prozentualer Pb-Anteil in Wurzeln bzw. im Spross; n = Anzahl der Wdh.; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, P < 0,05).

Boden	Sonnenblume									
	Pb-Wurzel (µg Wdh ⁻¹)					Pb-Spross (µg Wdh ⁻¹)				
	MW	Min	Max	%	n	MW	Min	Max	%	n
HEN2										
Kontrolle	38,8 ^a	26,0	50,1	90,4	3	3,8 ^a	3,3	4,3	9,6	3
EDTA	85,0 ^b	76,2	101,8	76,1	3	26,7 ^b	22,6	31,4	23,9	3
EDTA + Citro	56,1 ^{a,b}	43,7	73,9	91,3	3	5,5 ^a	3,2	7,8	8,7	3
HAG										
Kontrolle	34,4 ^a	30,5	41,5	98,6	3	0,53 ^a	0,26	0,83	1,4	3
EDTA	39,0 ^{a,b}	29,0	53,2	80,3	3	8,8 ^a	4,5	10,9	19,7	3
Citro	23,2 ^b	17,5	28,8	91,1	3	2,2 ^a	2,2	2,2	8,9	3
AAC										
Kontrolle	74,7 ^a	66,0	89,9	97,4	3	1,9 ^a	1,3	2,7	2,6	3
EDTA	280,2 ^a	197,6	325,5	66,1	3	142,7 ^b	105,1	163,9	33,9	3
EDTA + Citro	93,9 ^a	71,2	107,7	66,8	3	45,7 ^b	38,4	49,9	33,2	3

Die Angaben von Zimdahl (1977), dass nur 3 % des in den Wurzeln eingelagerten Pb in den Spross transloziert wird, können für zwei Böden (HAG und AAC) bestätigt werden. Elless und Blaylock (2000) sowie Kirkham (2000) weisen auf eine bessere Mobilisierung von Pb nach EDTA-Applikation aus direkt austauschbaren und an Carbonat gebundenen Bodenfraktionen hin, während oxidisch und organisch gebundenes Pb weniger beeinflusst wird. Wie man den Ergebnissen der Sequentiellen Extraktion (Abb. A1.5 und Tab. A1.5) entnehmen kann, sind bei HAG und AAC etwa 60 bzw. 70 % des Pb organisch gebunden, bei

HEN2 lassen sich nur etwa 40 % des gesamten Pb dieser Fraktion zuordnen. Dem widerspricht auch nicht der scheinbar höhere Wurzelentzug von AAC, da dieser lediglich auf TM-Unterschiede zurückzuführen ist. Unklar bleibt dennoch, warum das aufgenommene Pb bei HEN2 verstärkt in den Spross eingelagert wird.

Die enorme Steigerung des Entzugs nach Gabe von EDTA wird von Hamon *et al.* (1995) und Vassil *et al.* (1998) bestätigt. Diese Autoren verweisen darauf, dass nach Aufnahme der SM-Chelate diese nahezu vollständig über den Xylemstrom von den Wurzeln in den Spross transloziert werden. Durch die Komplexbildung wird offenbar die Retention des Pb an den Zellwänden vermindert, was zu einer besseren Verlagerbarkeit innerhalb der Pflanze führt (Blaylock *et al.*, 1997).

Die kombinierte Gabe ist der reinen EDTA-Gabe in Bezug auf Aufnahme und Pb-Sprossanteil unterlegen. Dennoch zeigt die reine Citronensäuregabe auf HAG, dass eine Versauerung durch organische Säuren geeignet ist, die Aufnahme und Translokation von Pb in den Spross zu erhöhen.

Zink

Die mengenmäßig größten Zn-Entzüge in ober- und unterirdischer Biomasse waren nach Applikation von EDTA zu beobachten (Tab. 2.25). Dies gilt jedoch nicht für den AAC-Boden; hier ließen sich die höchsten Entzüge durch die Wurzeln der Kontrolle bzw. durch den Spross nach kombinierter Gabe finden. Die sich bei den Kontrollen durch die ansteigenden Sprossentzüge ergebende Reihung von HAG > HEN2 > AAC ließ sich zwar auch bei der kombinierten Gabe wiederfinden, nicht aber bei der Behandlung mit EDTA (AAC > HAG > HEN2). Der Zn-Entzug nach EDTA-Gabe stieg, verglichen mit der Kontrolle, bei HEN2 um ca. 60 %, betrug bei HAG etwa 80 %, während er sich bei AAC um knapp 20 % erniedrigte. Die kombinierte Gabe führte zu meist leicht (HEN2) bis stärker (HAG; hier aber nur Citronensäure) erniedrigten Zn-Entzügen im Spross, als dies in der Kontrolle der Fall war. Bei AAC hingegen konnten leicht erhöhte Werte beobachtet werden. Bei den Wurzelentzügen zeigte sich, dass ein höherer Entzug des Zn in drei von neun Fällen durch die Wurzel erfolgte (HAG und EDTA, sowie AAC und EDTA und kombinierte Gabe). Den absolut höchsten Entzug durch pflanzliche Biomasse realisierte die EDTA-Applikation bei HAG. Fielen die Zn-Wurzelentzüge durch die kombinierte Gabe stets unter die der Kontrolle ab, mit Ausnahme von HEN2, wo sich ein gegenläufiges Bild ergab. Die Unterschiede zwischen der HEN2-Kontrolle und der EDTA-Variante waren deutlich stärker ausgeprägt, als dies bei den

zugehörigen Sprossentzügen der Fall war. So stiegen sie bei HEN2 und HAG in der Wurzel um etwa das 5- bis 6-fache an, wohingegen sich der Zn-Entzug bei AAC nahezu halbierte.

Ein Zusammenhang zwischen *aqua regia*-extrahierbarem Zn im Boden und den Entzügen durch Wurzel oder Spross ergab sich nicht.

Tab. 2.25: Zn-Entzüge durch Wurzel- und Spross-TM von Sonnenblume (% = prozentualer Zn-Anteil in Wurzeln bzw. im Spross; n = Anzahl der Wdh.; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, P < 0,05).

Boden	Sonnenblume									
	Zn-Wurzel ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)					Zn-Spross ($\mu\text{g Wdh}^{-1}$)				
	MW	Min	Max	%	n	MW	Min	Max	%	n
HEN2										
Kontrolle	213,2 ^a	146,8	263,4	22,0	3	743,7 ^a	698,5	781,9	78,0	3
EDTA	1093,1 ^b	852,2	1489,4	47,1	3	1209,9 ^b	956,2	1444,3	52,9	3
EDTA + Citro	343,3 ^a	224,3	403,9	32,1	3	708,5 ^a	600,6	763,9	67,9	3
HAG										
Kontrolle	235,1 ^a	178,4	276,1	28,4	3	588,0 ^a	528,5	635,5	71,6	3
EDTA	1413,4 ^b	933,4	1801,8	58,3	3	987,1 ^b	772,0	1131,5	41,7	3
Citro	192,9 ^a	142,4	243,4	31,6	3	411,2 ^a	373,6	448,8	68,4	3
AAC										
Kontrolle	1290,5 ^a	1029,9	1426,9	60,1	3	853,1 ^a	736,6	918,2	39,9	3
EDTA	624,6 ^a	342,4	774,9	46,3	3	706,2 ^a	450,8	839,5	53,7	3
EDTA + Citro	1053,2 ^a	646,7	1351,5	52,8	3	899,8 ^a	835,1	938,8	47,2	3

Die Veränderungen in der Verteilung von Zn auf ober- und unterirdische Pflanzenteile zeigten wiederum bei EDTA den stärksten Einfluss. Da die auf dem AAC-Boden kultivierte Sonnenblume in ihren Veränderungen bezüglich der prozentualen Verteilung des Zn sehr stark von denen von HEN2 und HAG differierte, werden letztgenannte getrennt vom ersten besprochen. Bei beiden ließen sich die größten Anteile im Spross der Kontrolle finden, wobei HEN2 einen noch etwas höheren Wert aufwies. Die EDTA-Gabe resultierte bei beiden Böden in einer deutlichen Umverteilung des Zn in Richtung der Wurzel, wies HEN2 dabei noch leicht höhere Anteil im Spross auf, so lag dieser bei HAG erkennbar unter dem der Wurzel. Bei der kombinierten Gabe entsprachen sich die Verhältnisse bei beiden Böden, und es ließ sich eine deutlich schwächere Verlagerung in Richtung der Wurzel feststellen. Der Effekt war

bei der reinen Citronensäuregabe bei HAG schwächer ausgeprägt als dies bei HEN2 zu beobachten war. Bei AAC wurde wie oben erwähnt zwar der deutlichste Effekt bezüglich einer Verlagerung gefunden, doch verlief er hier in die entgegengesetzte Richtung, nämlich zum Spross hin. Auch lagen hier bei der unbehandelten Kontrolle die größten Zn-Anteile in der Wurzel vor. Der Einfluss der kombinierten Gabe folgte dem Trend zur Einlagerung größerer Anteile im Spross, war jedoch ebenfalls schwächer ausgeprägt.

Ein Einfluss der Zn-Gesamtgehalte der Böden auf die Verteilung des Metalls innerhalb der Sonnenblume konnte nicht festgestellt werden.

Die Angaben von Baumeister und Ernst (1978), dass in jungen Pflanzen bis zu 75 % des Zn im Spross konzentriert sind, kann auch für die hier vorliegenden Untersuchungen bestätigt werden. Einzig bei AAC verhielt es sich genau umgekehrt. Dieses differierende Verhalten lässt sich durch mehrere Faktoren erläutern. Zum einen liegt das Zn in diesem Boden wohl verstärkt als Zn-Organo-Komplex vor, zum anderen weist, wie aus der Sequentiellen Extraktion hervorgeht (Abb. A1.6 und Tab. A1.6), gerade der AAC-Boden nur äußerst geringe mobile Anteile auf. Mehrere Autoren (Tiffin, 1972; Loneragan, 1975; Egli, 2003) berichten von Ungeklärtheiten bezüglich des Umfangs, in dem organisch komplexiertes Zn für die Aufnahme in die Pflanze zur Verfügung steht. Ein weiterer wichtiger Faktor für die Aufnahme ist der pH-Wert der jeweils verwendeten Böden. Der im Vergleich zu den anderen Böden relativ hohe Entzug nach EDTA-Applikation auf HEN2 steht damit in Zusammenhang, da hier der Ausgangs-pH um 0,6 bzw. 1,1 Einheiten unter dem von HAG bzw. AAC liegt. Die Löslichkeit und damit die Pflanzenverfügbarkeit des Zn werden besonders stark auch durch geringe pH-Absenkungen erhöht (Herms und Brümmer, 1984). Eine verstärkte Anreicherung von Zn in den Wurzeln ist nach Kabata-Pendias (2001) besonders auf Böden mit sehr hohen Zn-Gehalten zu beobachten, wobei die zugrunde liegenden Mechanismen noch ungeklärt sind.

Der nur geringe Anstieg des Entzugs bzw. die Verringerung auf HEN2 bzw. HAG nach Applikation der kombinierten bzw. reinen Citronensäuregabe ist wohl auf die bereits angesprochene größere Stabilität der gebildeten Zn-Citrat-Komplexe zurückzuführen, welche nur eine vergleichsweise langsame Nachlieferung gewährleisten können. Dem stehen jedoch die Ergebnisse auf AAC konträr gegenüber. Hier wurden mit der kombinierten Gabe höhere Entzüge erzielt als bei alleiniger Anwendung von EDTA. Über die möglichen Gründe können nur Vermutungen angestellt werden. Beim Mechanismus der Zn-Mobilisierung wird nach

Schindler und Stumm (1987) durch organische Komplexbildner ein Zn-Komplex mit dem an der Bodenfestphase adsorbierten Zn gebildet. Da dieser geringere Adsorptionseigenschaften aufweist als das freie Ion, gehen die Zn-Organo-Komplexe dann verstärkt in Lösung. Auf AAC werden diese wegen des geringen Anteils an freien Zn^{2+} -Ionen vermutlich auch schneller freigesetzt und können durch die Pflanze aufgenommen werden. Zudem scheint das EDTA hier nur geringe mobilisierende Eigenschaften aufzuweisen, bedingt vermutlich durch Stabilitätskonstanten des im Boden sorbierten Zn, die größer als die komplexierende Wirkung des EDTA sein dürften.

2.1.2.5 Rhizosphärenprofile

Im Folgenden werden nur die Ergebnisse der Versuchsreihen ohne Zugabe mobilisierender Agenzien dargestellt. Die Resultate nach einer Applikation von Agenzien werden in einem entsprechenden Kapitel besprochen. Aus Gründen einer bei einzelnen Boden/Pflanze-Kombinationen zu geringen Datenbasis werden die Ergebnisse der Versuche mit und ohne Düngung zusammengefasst. Dies führt scheinbar zu einer unterschiedlich hohen Mobilität der untersuchten SM vor allem im Nicht-Rhizosphärenboden (nRb; > 5 mm). Da jedoch zunächst nur der Verlauf der Rhizosphärenprofile von Interesse ist, kann dies vernachlässigt werden. Auf einzelne Aspekte, die sich durch eine unterschiedliche Düngung ergaben, wird ebenfalls in einem gesonderten Kapitel eingegangen.

2.1.2.5.1 H₂O-Extraktion

Cadmium

Die nach einer H₂O-Extraktion erhaltenen Cd-Rhizosphärenprofile zeigten nur eine geringfügige Differenzierung nach Pflanzen und Böden (Abb. A2.02).

Besonders auffällig war, dass es zur Ausbildung einer Verarmung in unmittelbarer Wurzelnähe kam, wenn die extrahierbaren Cd-Gehalten im nRb niedriger als $0,003 \text{ mg kg}^{-1}$ waren. Lagen die mittleren Cd-Gehalte des nRb aber oberhalb dieses Wertes, so konnte eine Anreicherung beobachtet werden. Dies schien dabei relativ unabhängig von der verwendeten Pflanze/Boden-Kombination zu sein. In keinem Fall wurde im Rhizosphärenboden (Rb; ≤ 5 mm) eine Veränderung des erzielten Profils beobachtet, die ein Ausmaß von etwa 2,5 mm Entfernung zur Wurzeloberfläche überschritt.

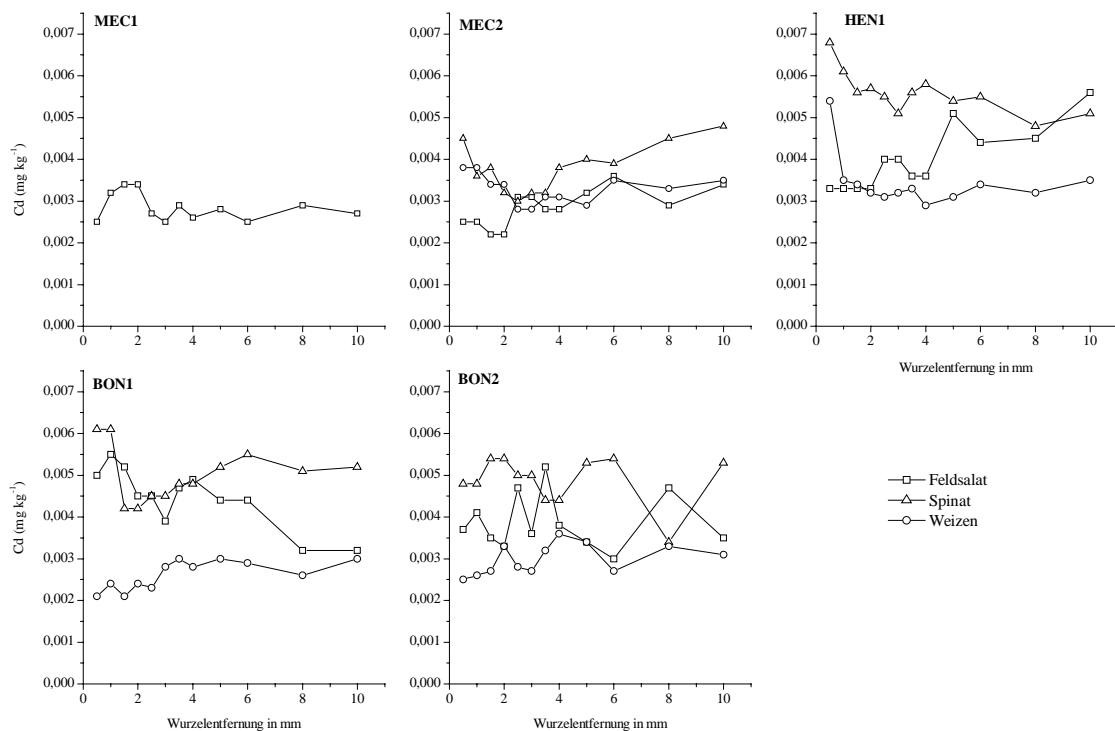


Abb. 2.02: Nach H₂O-Extraktion gewonnene Cd-Rhizosphärenprofile der entsprechenden Pflanze/Boden-Kombination (*: Werte unterscheiden sich signifikant vom wurzelnächsten Wert, P < 0,05).

Von einer unterschiedlichen Ausbildung der Rhizosphärenprofile in Abhängigkeit vom Gehalt an austauschbarem Mg berichtet Seggewiß (1986). Der Autor konnte einen deutlichen Einfluss des Mg-Gehalts des Bodens auf die Konzentrationsverteilung von Mg in der Rhizosphäre von Raps nachweisen. Die Ausbildung einer Verarmung oder Anreicherung wird dabei entscheidend von zwei Faktoren beeinflusst, nämlich dem Transport durch Massenfluss und die pflanzliche Aufnahmekinetik. Der Transport durch Diffusion unterliegt dabei dem 1. Fickschen Gesetz: $F_D = -DA \cdot \delta C / \delta x$. Es besagt, dass der Fluss durch Diffusion (F_D) proportional zum Konzentrationsgradienten $\delta C / \delta x$ und dem Querschnitt der Diffusionsfläche (A) ist. Die Proportionalitätskonstante ist der Diffusionskoeffizient (D). Das Negativzeichen berücksichtigt die Konvention, dass nur ein Fluss in Richtung einer zunehmenden Entfernung (x) als positiv bezeichnet wird. Häufig wird auch noch ein Tortuositätsfaktor (F) angegeben, dieser berücksichtigt den Widerstand des Diffusionsweges sowie mögliche Wechselwirkungen des Ions mit der festen Phase. Übersteigt der durch den Diffusionsgradienten ausgelöste Antransport also die pflanzliche Elementaufnahme, so

kommt es zur Anreicherung des Ions im wurzelnahen Boden. Zu ähnlichen Ergebnissen - allerdings in Bezug auf eine Verarmung - kamen auch Claasen *et al.* (1981) bzw. Kaselowsky (1985) bei Untersuchungen mit Rb bzw. P.

Die Tatsache, dass in keinem Fall eine Absenkung der Cd-Konzentration beobachtet wurde, die zu einer vollständigen Entleerung der Bodenlösung führte, lässt sich auf zwei Faktoren zurückführen. So kann zum einen aufgrund der Versuchsdauer eine eventuelle Nachlieferung aus anderen Fraktionen weder erkannt noch berücksichtigt werden. Ein weiterer Erklärungsansatz beruht auf der nur eingeschränkten Gültigkeit der Michaelis-Menten-Kinetik für die Nährstoffaufnahme. Theoretisch sollten Wurzeln die in einer Nährlösung wachsen die Konzentration dieser Elemente kontinuierlich bis zu ihrer vollständigen Ausnutzung absenken. Claasen und Barber (1974) sowie Jungk (1974) zeigten, dass dies für K bzw. P auch tatsächlich beobachtet werden kann, jedenfalls bis zu einer gewissen Minimalkonzentration C_{\min} . Dieser Wert ist meist extrem gering und beruht auf der Tatsache, dass neben einem Influx auch stets ein sehr geringer Efflux vorherrscht. Dieser Efflux wurde bereits von Mengel (1964) sowie Johansen *et al.* (1970) nachgewiesen. Im Bereich der Minimalkonzentration entsprechen Influx und Efflux einander, so dass der Netto-Influx gleich Null ist.

Kupfer

Die nach einer H₂O-Extraktion erhaltenen Cu-Rhizosphärenprofile differierten kaum, sowohl innerhalb der Böden als auch zwischen den Pflanzen (Abb. 2.03).

Unabhängig von der extrahierbaren Höhe der Cu-Gehalte wiesen die Profile im Rb einen leicht ansteigenden Verlauf auf. Diese Anreicherung war meist nur schwach ausgeprägt und konnte nur innerhalb der ersten zwei mm Wurzelentfernung beobachtet werden. Einzige Ausnahme hiervon war Feldsalat auf HEN1, hier war ein drastischer Anstieg innerhalb des ersten mm Entfernung zur Wurzeloberfläche zu erkennen.

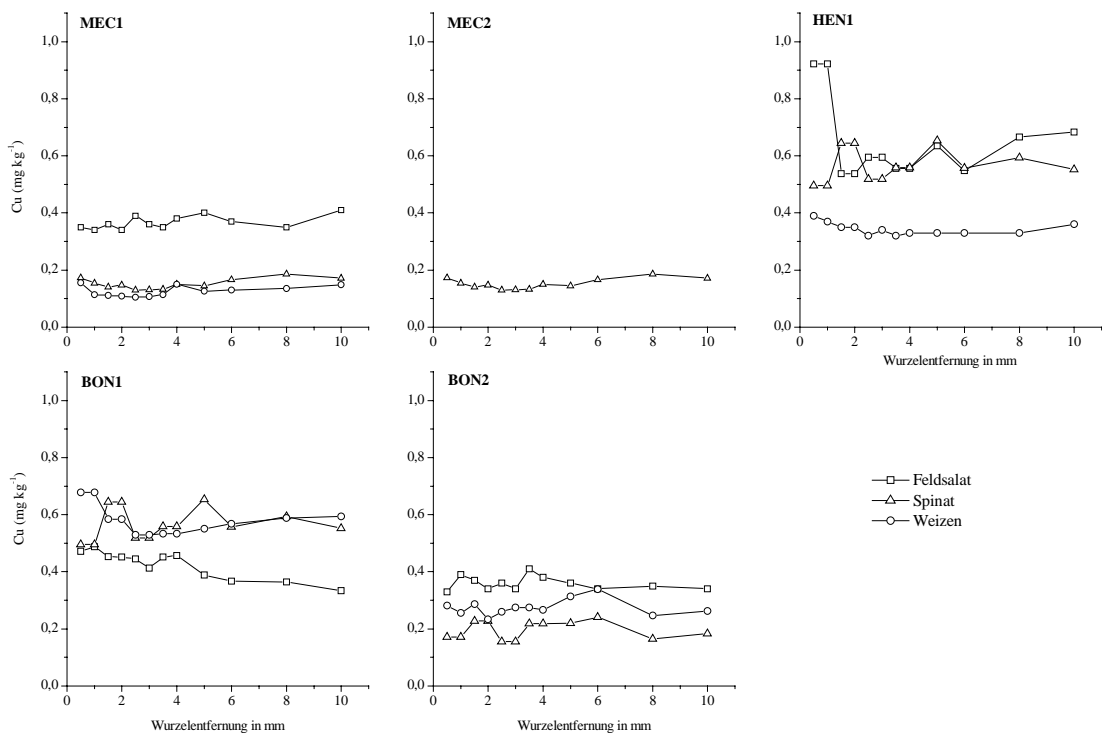


Abb. 2.03: Nach H₂O-Extraktion gewonnene Cu-Rhizosphärenprofile der entsprechenden Pflanze/Boden-Kombination (*: Werte unterscheiden sich signifikant vom wurzelnächsten Wert, P < 0,05).

Die Tatsache, dass ausschließlich Anreicherungen beobachtet wurden, spricht für einen die pflanzliche Aufnahme übersteigenden Antransport von Cu. Die in der Bodenlösung vorliegende Menge an Cu reicht offenbar in allen Fällen bereits aus, um den nur geringen Bedarf der jungen Pflanzen an diesem Mikronährstoff zu decken. Die extreme Erhöhung des Cu-Gehalts in unmittelbarer Wurzelnähe von Feldsalat auf dem HEN1-Boden kann jedoch nicht erklärt werden.

Blei

Bei den nach H₂O-Extraktion gewonnenen Pb-Rhizosphärenprofilen war eine Differenzierbarkeit bezüglich der verwendeten Pflanzen und Böden nicht gegeben (Abb. 2.04).

Unabhängig von der Höhe der extrahierbaren Pb-Gehalte konnte bei allen Profilen eine Verarmung in Wurzelnähe beobachtet werden. Die Ausbildung des Profils schien dabei

unabhängig von der Höhe der extrahierbaren Pb-Gehalte zu sein. Das räumliche Ausmaß der Verarmungszone betrug dabei etwa zwei mm. Als einzige Ausnahme hiervon muss der Spinat auf MEC2 genannt werden; hier ließ sich eine Anreicherung in unmittelbarer Nähe zur Wurzel erkennen.

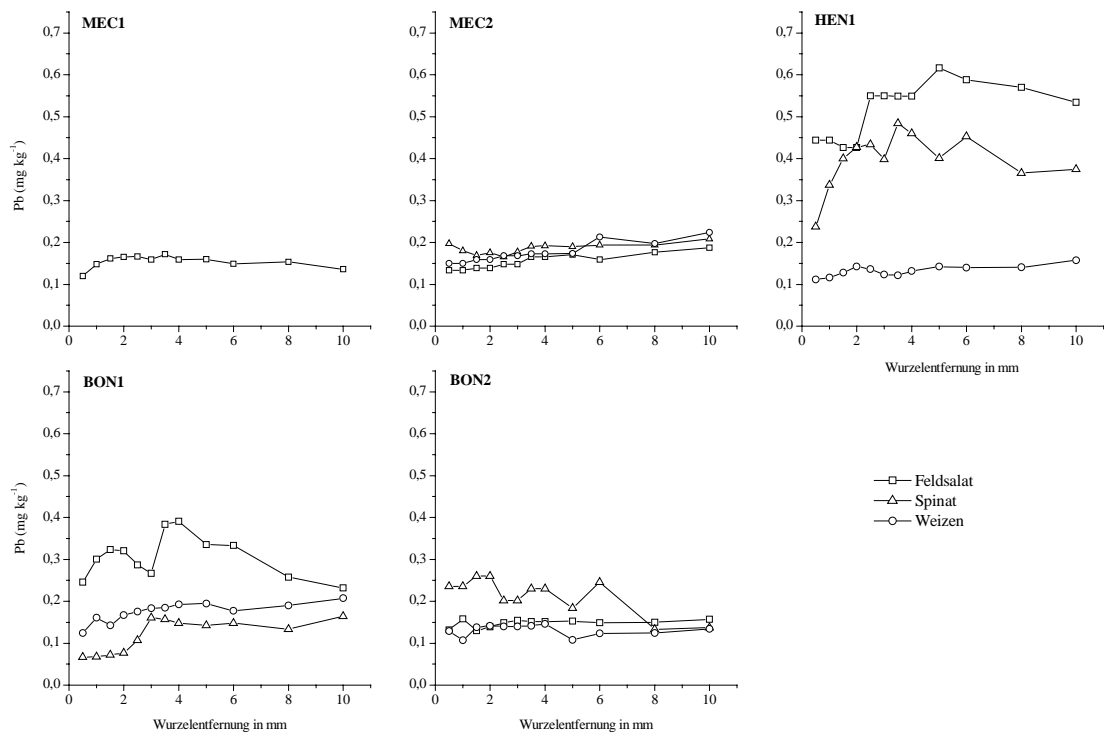


Abb. 2.04: Nach H₂O-Extraktion gewonnene Pb-Rhizosphärenprofile der entsprechenden Pflanze/Boden-Kombination (*: Werte unterscheiden sich signifikant vom wurzelnächsten Wert, P < 0,05).

Dass im Gegensatz zum Cd beim Pb nahezu ausschließlich Verarmungsprofile erhalten wurden, steht wohl im Zusammenhang mit der relativ schlechten Mobilität und Löslichkeit von Pb im Boden. So sind trotz deutlich höherer Pb-Gesamtgehalte der Böden die löslichen Anteile stets sehr gering. Sie betragen in den vorliegenden Untersuchungen im nRb etwa 0,2 - 0,5 % des gesamten Boden-Pb und lagen damit etwas über den von Gregson und Alloway (1984) angegebenen Pb-Anteilen in der Bodenlösung von 0,005 - 0,13 %. Erstaunlicherweise wurde auf dem HEN1-Boden durch Spinatwurzeln die stärkste Ausprägung einer Verarmung beobachtet. Dies verwundert, da dieser Boden im Vergleich mit den anderen verwendeten Böden aufgrund seiner Textur als "schwerer" angesehen werden muss. Somit wäre eigentlich

die Pufferung, d.h. das Verhältnis zwischen desorbierter Menge und der Veränderung der Bodenlösungskonzentration größer. Damit verringert sich der Diffusionskoeffizient und somit auch die räumliche Ausdehnung der Verarmung (Claassen *et al.*, 1981). Da dies aber nur bei dieser Pflanze/Boden-Kombination beobachtet wurde und sich die Böden in der Textur nur wenig unterscheiden (Tab. 2.02), kann dieser Aspekt im vorliegenden Fall vernachlässigt werden. Die Anreicherung beim Spinat auf MEC2 könnte in Zusammenhang mit der vorliegenden Pb-Spezies stehen. Verglichen mit den anderen verwendeten Böden liegen auf dem MEC2-Boden die höchsten prozentualen organisch gebundenen Pb-Anteile am Pb-Gesamtgehalt vor (Abb. A1.5 und Tab. A1.5). Offenbar ist der Spinat im Gegensatz zu den anderen Pflanzen nicht in der Lage organisch komplexiertes Pb aufzunehmen. Dafür sprechen auch die geringsten Gehalte in Spross und Wurzel sowohl beim Vergleich mit den anderen Böden als auch in Bezug zu den übrigen verwendeten Pflanzen (Tab. 2.06). Unklar bleibt jedoch, ob es sich um einen reinen Sorteneffekt handelt oder ob physiologische Unterschiede bestehen.

Zink

Bei den nach H₂O-Extraktion erzielten Zn-Rhizosphärenprofilen war eine Differenzierbarkeit zumindest zwischen den Böden gegeben (Abb. 2.05).

Befanden sich die extrahierbaren Zn-Gehalte unterhalb etwa 0,6 mg kg⁻¹, so konnte eine Anreicherung in unmittelbarer Wurzelnähe beobachtet werden. Bei Zn-Gehalten oberhalb dieses Wertes konnte nahezu keine Beeinflussung des Profils festgestellt werden. Allerdings erschwerte der oftmals unruhige Verlauf der Profile auch deren Bewertung. Eine Ausnahme von den eben aufgeführten Beobachtungen stellt der HEN1-Boden dar. Zwar gelten die getroffenen Aussagen grundsätzlich auch für diesen Boden, allerdings scheint hier der für die Ausbildung eines Anreicherungsprofils kritische Zn-Gehalt hin zu höheren Zn-Konzentrationen verschoben. Erst ab einer Höhe von etwa 1,6 - 1,7 mg Zn kg⁻¹ Boden schien keine Veränderung im Profilverlauf vorzuliegen. Allgemein war das räumliche Ausmaß einer Anreicherung geringer als bei den andern untersuchten SM und betrug meist nur einen mm (maximal zwei mm) Entfernung zur Wurzeloberfläche.

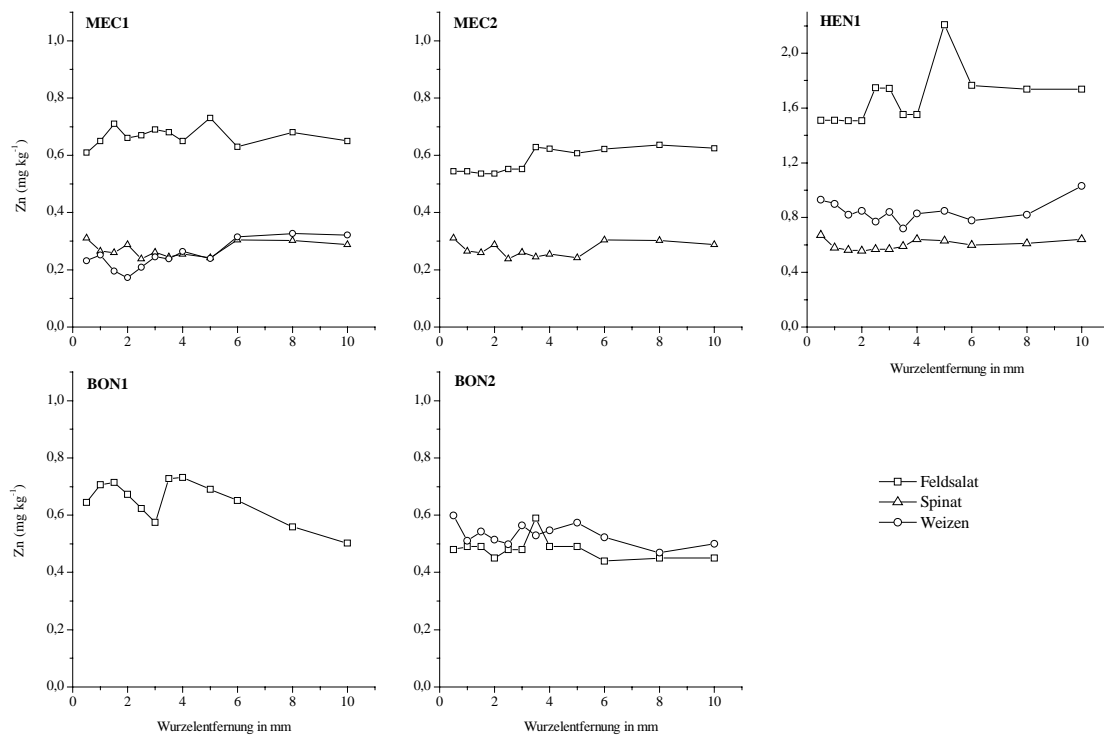


Abb. 2.05: Nach H₂O-Extraktion gewonnene Zn-Rhizosphärenprofile der entsprechenden Pflanze/Boden-Kombination (*: Werte unterscheiden sich signifikant vom wurzelnächsten Wert, P < 0,05).

Dass beim Zn nahezu ausschließlich Anreicherungsprofile erhalten wurden, deutet zunächst auf eine verminderte Aufnahme bei gleichzeitig erhöhtem Antransport hin. Für sich allein betrachtet würde dies dem Verhalten des Cd entsprechen. Allerdings sollte es dann bei steigenden Zn-Gehalten in der Bodenlösung auch zu einer noch stärkeren Ausbildung einer Anreicherungszone kommen; dies ist aber nicht der Fall. Ergebnisse von Hodgson *et al.* (1966) und Brümmer *et al.* (1986) bieten hierfür jedoch einen möglichen Erklärungsansatz. Diese Autoren fanden, dass bei hohen pH-Werten häufig organische Zn-Komplexe in der Bodenlösung dominieren, wobei unklar ist, ob diese von der Pflanze aufgenommen werden können (Egli, 2003). Da der pflanzliche Entzug meist die durch H₂O-Extraktion charakterisierte Zn-Menge übersteigt, müssen neben dieser Fraktion noch weitere direkt an der pflanzlichen Aufnahme beteiligt sein. Bei Zn-Gehalten über 0,6 mg kg⁻¹ scheint dann aber genügend bioverfügbares Zn vorzuliegen, wobei offenbar gleichzeitig ein relatives Gleichgewicht zwischen Aufnahme und Antransport durch Diffusion besteht. Denkbar wäre aber auch, dass es bereits zu einer Nachlieferung aus anderen Bodenfraktionen und somit zur

Ausbildung eines Anreicherungsprofils gekommen ist. Unklar bleibt jedoch die Verschiebung der kritischen Zn-Menge hin zu höheren Gehalten auf dem HEN1-Boden.

2.1.2.5.2 Citronensäure-Extraktion

Da die Citronensäure-Extraktion erst im Verlauf der Untersuchungen validiert wurde und als Standard-Extraktion zur Anwendung kam, konnten nicht für alle Pflanze/Boden-Kombinationen Rhizosphärenprofile gewonnen werden.

Cadmium

Die nach Citronensäure-Extraktion gewonnenen Cd-Rhizosphärenprofile wiesen in ihrem Verlauf eine Abhängigkeit bezüglich der Höhe der extrahierten Cd-Gehalte im nRB auf (Abb. 2.06).

Auch hier ließ sich eine Anreicherung im Rb erkennen, wenn die extrahierbaren Cd-Gehalte im nRb höher als etwa $0,003 \text{ mg kg}^{-1}$ waren. Lagen sie unterhalb dieses Wertes, so konnte eine Verarmung beobachtet werden. Einzige Ausnahme hiervon ist auf BON2 kultivierter Weizen. Hier wurde ein Profil gewonnen, dass trotz Cd-Gehalten von circa $0,0055 \text{ mg kg}^{-1}$ im nRb eine deutlich ausgeprägte Verarmungszone aufwies. Bei dieser Pflanze/Boden-Kombination war auch das räumliche Ausmaß der Verarmung am größten und betrug etwa drei mm. Bei allen anderen Versuchen konnte unabhängig von der Ausbildung des Profils nur ein Einfluss von etwa zwei mm Entfernung zur Wurzeloberfläche beobachtet werden.

Ein Vergleich der Citronensäure-Extraktion mit den H_2O -extrahierbaren Cd-Gehalten zeigt, dass nach beiden Extraktionen nahezu identische Rhizosphärenprofile erhalten werden. Offenbar können unabhängig von der untersuchten Pflanze/Boden-Kombination - mit einer Ausnahme - keine anderen Cd-Fractionen erfasst werden. Dass für Weizen auf BON2 ein Profil gewonnen wurde, welches im Vergleich mit der H_2O -Extraktion in Richtung höherer Cd-Gehalte verschoben war, lässt sich aus den hier vorliegenden Ergebnissen nicht schlüssig erklären.

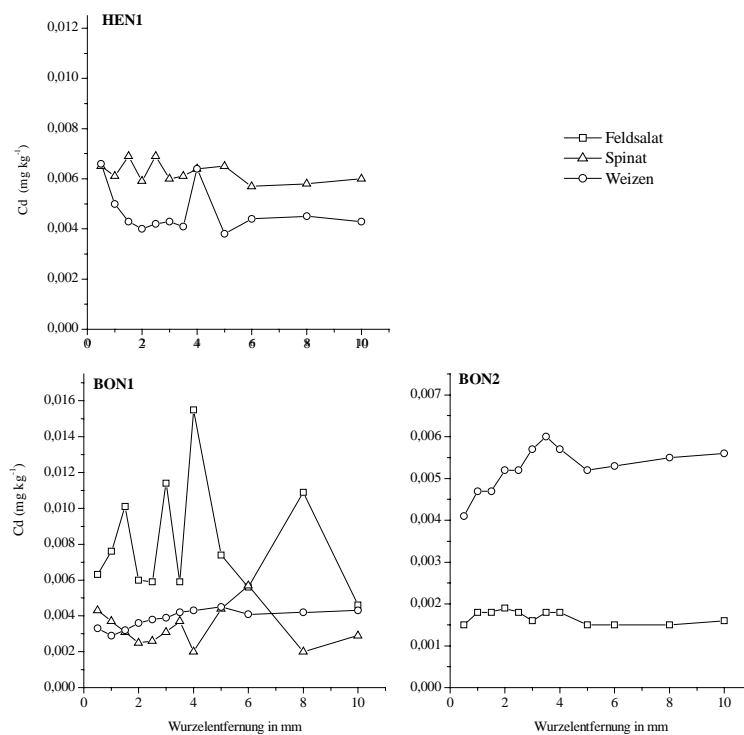


Abb. 2.06: Nach Citronensäure-Extraktion gewonnene Cd-Rhizosphärenprofile der entsprechenden Pflanze/Boden-Kombination (*: Werte unterscheiden sich signifikant vom wurzelnächsten Wert, $P < 0,05$).

Kupfer

Die aus den Citronensäure-extrahierbaren Cu-Gehalten gewonnenen Rhizosphärenprofile wiesen deutliche Unterschiede vor allem zwischen den Pflanzen auf (Abb. 2.07).

Bei den Profilen ließ sich meist kein Einfluss durch die Wurzeloberfläche erkennen. Allerdings sind hier eine Reihe von Ausnahmen zu nennen. So wiesen alle Pflanzen auf dem MEC1-Boden eine Anreicherung in unmittelbarer Nähe zur Wurzel auf. Spinat auf dem HEN1-Boden zeigte eine deutliche Verarmung an Cu in den ersten drei mm Entfernung zur Wurzel. Das Profil des Weizen auf dem HEN1-Boden ließ keinerlei Einfluss erkennen, trotz identischer extrahierbarer Cu-Gehalte im nRb der beiden letztgenannten Pflanzen auf den entsprechenden Böden. Auf dem BON1-Boden hingegen zeigte sich trotz annähernd gleicher Cu-Gehalte im nRb ein deutliche Verarmung bei Weizen, während das Profil des Feldsalats scheinbar unbeeinflusst blieb.

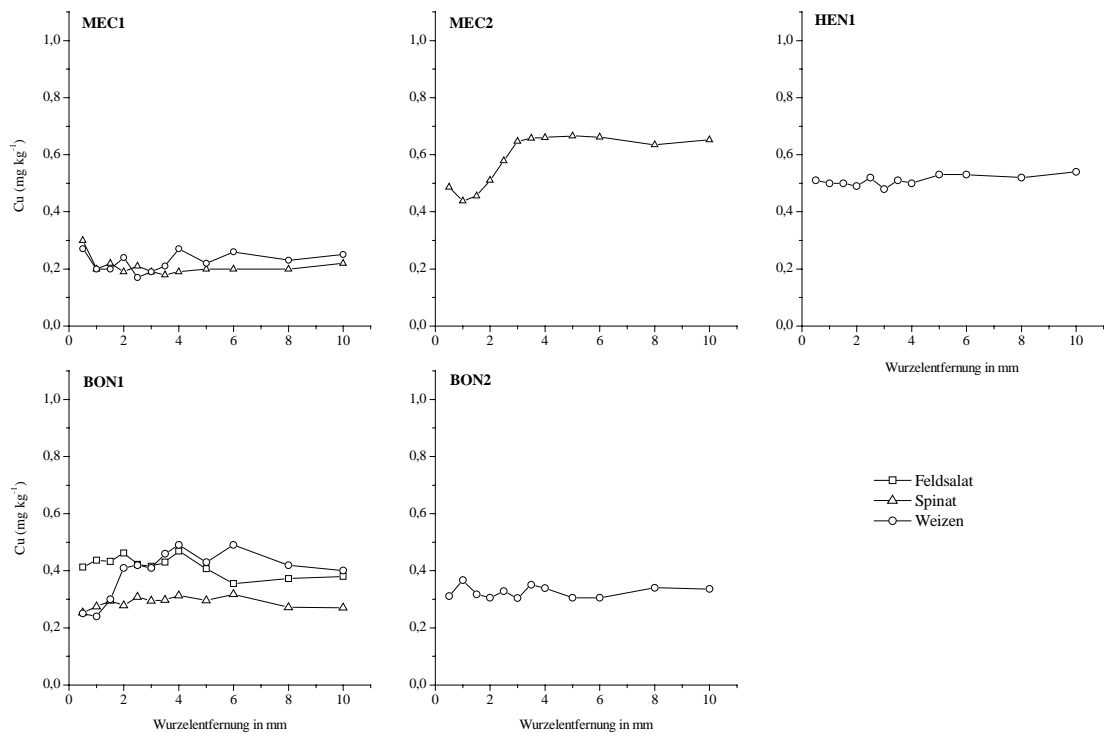


Abb. 2.07: Nach Citronensäure-Extraktion gewonnene Cu-Rhizosphärenprofile der entsprechenden Pflanze/Boden-Kombination (*: Werte unterscheiden sich signifikant vom wurzelnächsten Wert, $P < 0,05$).

Auch beim Cu entsprechen die nach einer Citronensäure-Extraktion erhaltenen Rhizosphärenprofile weitgehend den Ergebnissen einer H_2O -Extraktion. Es können allerdings für einzelne Pflanze/Boden-Kombinationen Unterschiede vermerkt werden, die sich mit der Affinität des Cu zum Citrat erklären lassen. Dass auf dem MEC2- bzw. dem BON1-Boden bei Weizen eine deutliche Verarmung zu erkennen ist, kann durch die hohen mobilen Cu-Gehalte dieser Böden begründet werden (Abb. A1.2 und Tab. A1.2). Nach Kabata-Pendias (2001) wird Cu vermutlich bevorzugt in dissoziierter Form - also als freies Ion - in die Pflanze aufgenommen. Zugleich werden aber Cu^{2+} sowie Cu-Hydroxid-Spezies in stärkerem Ausmaß als alle anderen untersuchten SM durch Citrat komplexiert (Martell und Smith, 1989; Gerke, 1995; Egli, 2003). Da diese Spezies aber bei der Aufnahme durch die Pflanzen bevorzugt werden, können sie auch nur in geringeren Gehalten extrahiert werden und es ergibt sich eine Verarmung im wurzelnahen Boden. Bei allen anderen Böden wurde aufgrund der präferentiellen Bindung von Cu an die organische Substanz und der nur sehr geringen mobilen Anteile dieser Effekt offenbar überdeckt. Dass er zudem nur bei Weizen und nicht

oder nur in sehr geringem Ausmaß bei den anderen Pflanzen beobachtet werden konnte, lässt sich mit dem TM-Ertrag der Pflanzen erklären. Weizen bildete im Vergleich mit Feldsalat und Spinat die größte Biomasse - vor allem in Bezug auf die Wurzeln - aus (Tab. 2.03). Dadurch kommt es zu einer verstärkten Aufnahme sowie zu einer stärkeren Beeinflussung des Antransport von Cu im Boden. Hieraus ergibt sich, dass den freien Cu-Ionen eine größere Bedeutung für die pflanzliche Ernährung zukommt als dies für komplexierte Cu-Spezies gilt.

Blei

Die nach Citronensäure-Extraktion gewonnenen Pb-Rhizosphärenprofile entsprachen in Ausbildung und Höhe denen der H₂O-Extraktion (Abb. 2.08).

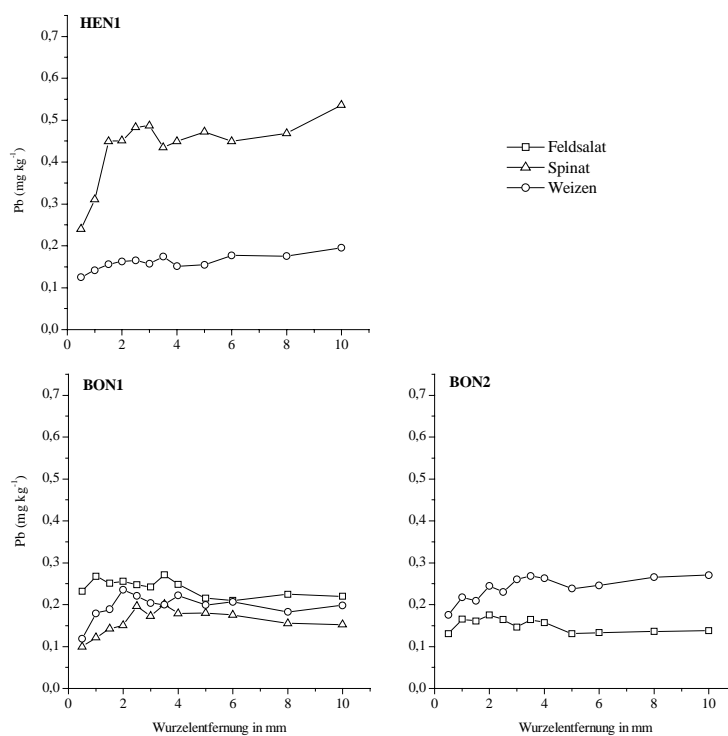


Abb. 2.08: Nach Citronensäure-Extraktion gewonnene Pb-Rhizosphärenprofile der entsprechenden Pflanze/Boden-Kombination (*: Werte unterscheiden sich signifikant vom wurzelnächsten Wert, P < 0,05).

Alle Profile wiesen eine meist deutliche Verarmung in Wurzelnähe auf. Beim Feldsalat konnte nur in den ersten 0,5 mm ein Einfluss der Wurzel beobachtet werden. Im

Vergleich hierzu betrug das räumliche Ausmaß der Verarmung bei Weizen und Spinat etwa das 4-fache. Die stärkste Verarmung wurde bei Spinat auf HEN1 beobachtet, hier lagen in unmittelbarer Nähe zur Wurzeloberfläche nur noch halb so hohe extrahierbare Pb-Gehalte vor als im nRb gefunden wurden.

Die Analogie zwischen den nach Citronensäure- und H₂O-Extraktion gewonnenen Pb-Rhizosphärenprofilen gibt einen Hinweis darauf, dass durch erstgenannte Extraktion keine weiteren Pb-Fractionen im Boden erfasst werden können. Dies wird vermutlich bedingt durch eine im Vergleich zum Cu geringere Affinität zu Citrat (Martell und Smith, 1989). Weiterhin dürfte die nur sehr geringe Konzentration des Extraktionsmittel nicht ausgereicht haben, um Pb aus organischen Komplexen zu chelatisieren.

Zink

Die nach Citronensäure-Extraktion gewonnenen Zn-Rhizosphärenprofile zeigten Unterschiede bezüglich der verwendeten Versuchspflanzen (Abb. 2.09).

Leider zeigten die erhaltenen Profile sehr oft einen unruhigen Verlauf, so dass eine sichere Beschreibung und Interpretation der Daten sich als schwierig erwies. Zumindest in Kombination mit dem BON1-Boden ergaben sich gute Resultate. So zeigten alle drei Pflanzen eine - wenn auch unterschiedliche - Beeinflussung des Zn-Profiles in Wurzelnähe. Bei Weizen und Spinat konnte eine Verarmung beobachtet werden, die bei Weizen stärker ausgeprägt war. Feldsalat hingegen zeigte trotz Zn-Gehalten im nRb, die denen des Weizen entsprachen, eine deutliche Anreicherung in den ersten vier mm Entfernung zur Wurzeloberfläche.

Auch beim Zn ergaben sich im Vergleich zur H₂O-Extraktion keine Hinweise auf die Erfassung anderer Zn-Fractionen oder Spezies durch eine Citronensäure-Extraktion. Die unterschiedlichen Zn-Rhizosphärenprofile der verwendeten Versuchspflanzen auf dem BON1-Boden lassen sich auf Unterschiede in der Ertragsbildung und physiologische Unterschiede zurückführen. So war die Aufnahmekapazität des Feldsalat auf dem sehr sauren Boden durch den hierdurch verminderten TM-Ertrag (Tab. 2.03) schnell erschöpft und der Antransport überstieg dann die Aufnahme. Prinzipiell wurde auch beim Spinat der TM-Ertrag stark verringert, allerdings wurde Zn bei dieser Pflanze verstärkt in den Spross transloziert.

Dadurch blieb aber die Aufnahme- und Speicherkapazität der Wurzeln über einen längeren Zeitraum erhalten. Beim Weizen dürfte der Effekt ähnlich dem Cu auf die im Vergleich mit den anderen Pflanzen stark erhöhte (Wurzel-)Biomasse zurückzuführen sein.

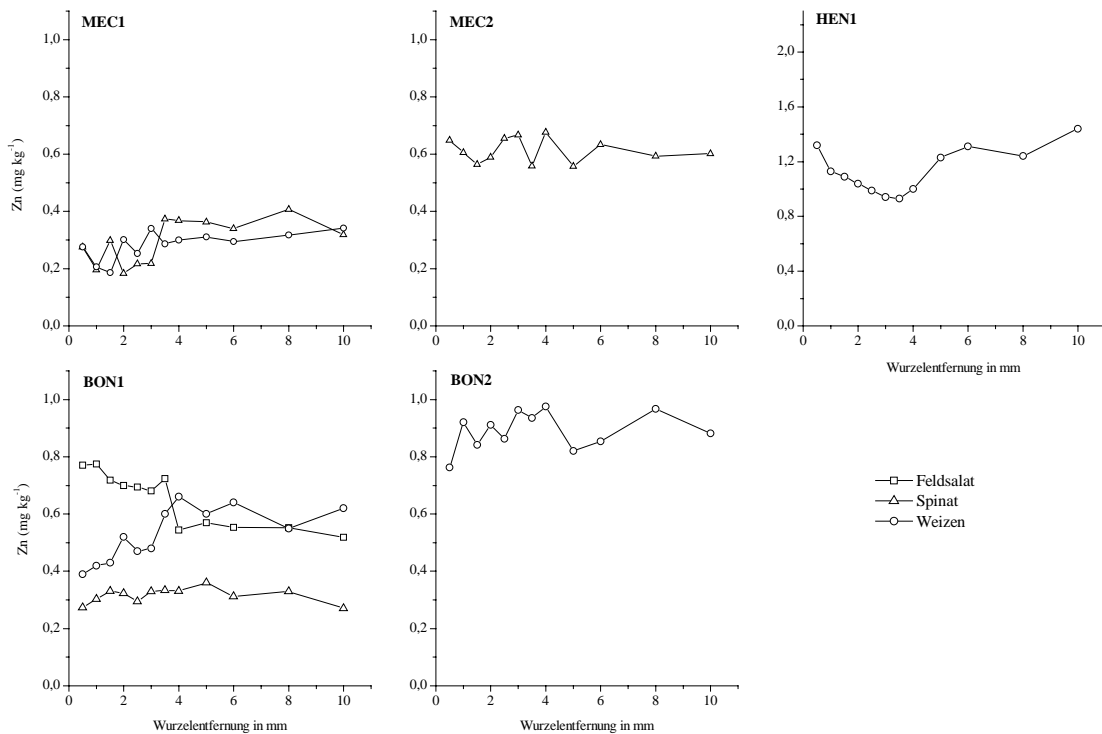


Abb. 2.09: Nach Citronensäure-Extraktion gewonnene Zn-Rhizosphärenprofile der entsprechenden Pflanze/Boden-Kombination (*: Werte unterscheiden sich signifikant vom wurzelnächsten Wert, $P < 0,05$).

2.1.2.5.3 NH_4NO_3 -Extraktion

Cadmium

Die nach NH_4NO_3 -Extraktion gewonnenen Cd-Rhizosphärenprofile zeigten einen meist einheitlichen Verlauf unabhängig von der verwendeten Pflanze/Boden-Kombination (Abb. 2.10).

Bei den Cd-Rhizosphärenprofilen ist eine meist nur schwach ausgeprägte Anreicherung zur Wurzeloberfläche zu erkennen. Einzig die Kultivierung von Feldsalat auf dem MEC2-Boden führte zu einem Cd-Profil mit sinkenden Cd-Gehalten in Wurzelnähe. Unabhängig von der Ausbildung des Profils konnte ein Einfluss der Wurzeln auf die NH_4NO_3 -extrahierbaren Cd-Gehalte nur innerhalb der ersten ein bis zwei mm Entfernung zur

Wurzeloberfläche beobachtet werden. War eine Anreicherung im Profilverlauf zu erkennen, so war diese für Feldsalat und Spinat stärker und steiler ausgeprägt als es beim Weizen der Fall war.

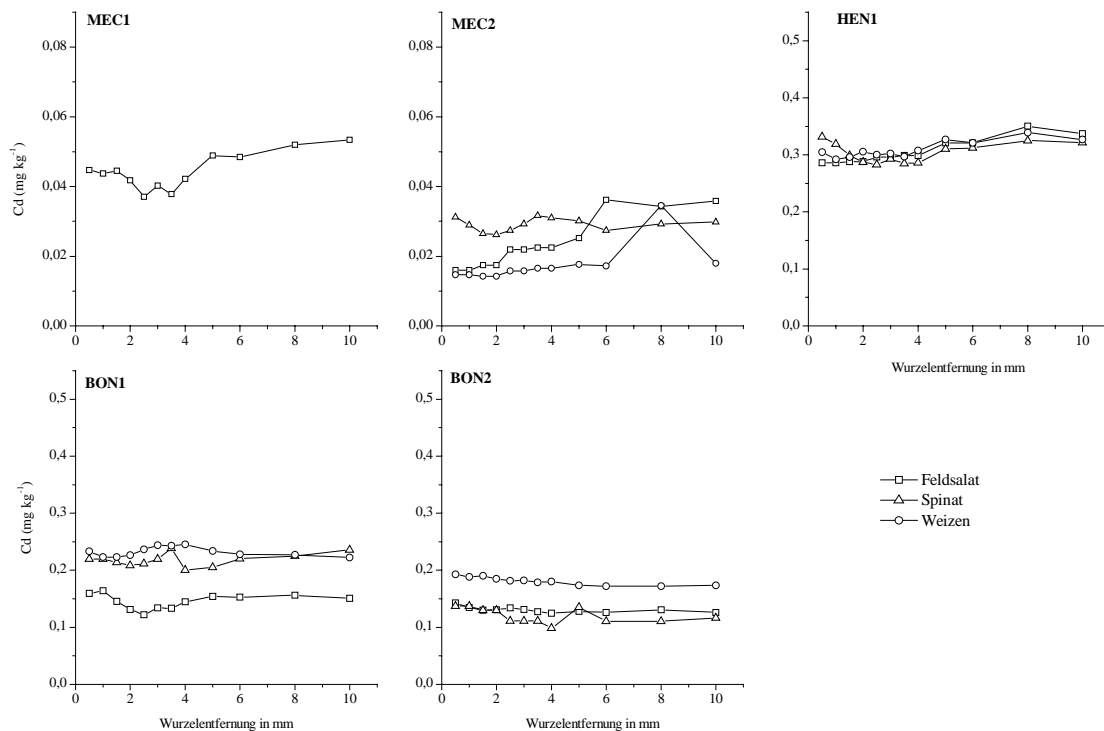


Abb. 2.10: Nach NH_4NO_3 -Extraktion gewonnene Cd-Rhizosphärenprofile der entsprechenden Pflanze/Boden-Kombination (*: Werte unterscheiden sich signifikant vom wurzelnächsten Wert, $P < 0,05$).

Der Verlauf der Cd-Rhizosphärenprofile deutet aufgrund der im wurzelnahen Boden ansteigenden NH_4NO_3 -extrahierbaren Cd-Gehalte auf einen Antransport durch Massenfluss hin, der über der pflanzlichen Aufnahme liegt. Dass viele Profile in unmittelbarer Wurzelnähe einen deutlichen Anstieg in den extrahierbaren Gehalten aufweisen (z.B. Spinat auf MEC2 und HEN1), deutet darauf hin, dass Änderungen im pH-Wert das Profil in einem stärkeren Maße beeinflussen als dies bei den anderen Extraktionsmitteln beobachtet werden konnte. So wurde in den vorliegenden Untersuchungen meist eine Abnahme des pH in Nähe der Wurzeloberfläche festgestellt. Ein sinkender pH-Wert resultiert aber beim Cd stets in einer höheren Mobilität und Verfügbarkeit. Wäre also ein reiner Massenfluss Grund für die gewonnenen Anreicherungsprofile, so müsste ein mehr linearer Anstieg der Cd-Profile in

Richtung der Wurzel zu erkennen sein. Allerdings erschwert der nur geringe pflanzliche Cd-Entzug eine genauere Charakterisierung der Prozesse, da mit der NH_4NO_3 -Extraktion bereits um den Faktor 10 bis 100 höhere Cd-Gehalte gewonnen werden.

Kupfer

Die nach NH_4NO_3 -Extraktion gewonnenen Cu-Rhizosphärenprofile weisen einen meist einheitlichen Verlauf auf (Abb. 2.11).

Bei den Cu-Gehalten war eine deutliche Anreicherung zur Wurzel hin zu erkennen. Einzige Ausnahme hiervon war Spinat auf dem BON2-Boden, hier schien eine leichte Verarmung vorzuliegen. Das räumliche Ausmaß einer Profiländerung kann dabei mit drei bis vier mm als recht groß angesehen werden.

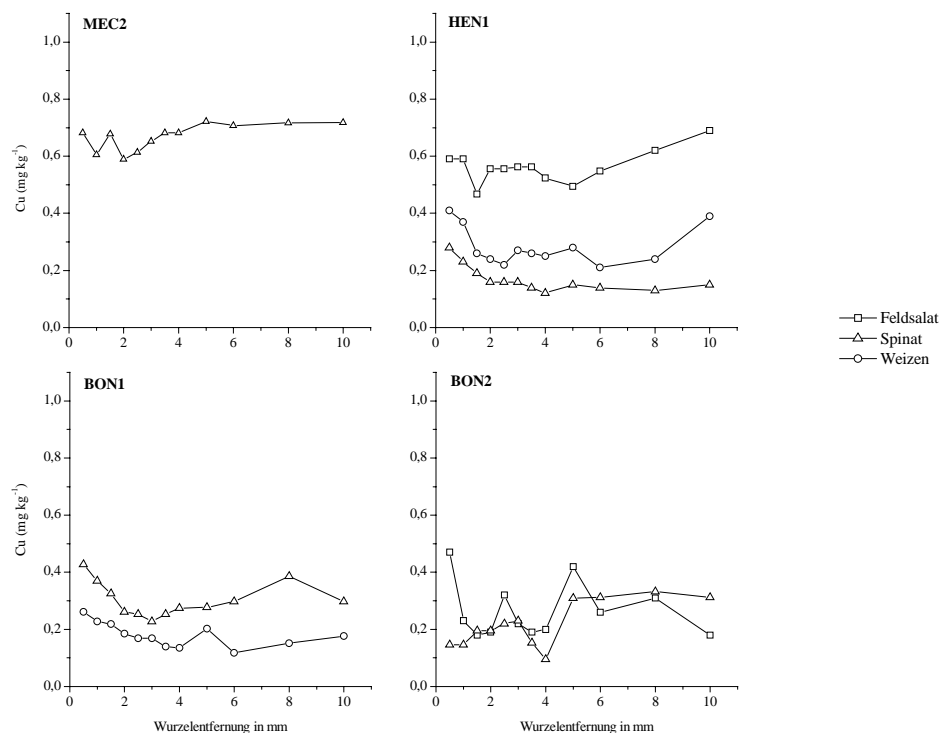


Abb. 2.11: Nach NH_4NO_3 -Extraktion gewonnene Cu-Rhizosphärenprofile der entsprechenden Pflanze/Boden-Kombination (*: Werte unterscheiden sich signifikant vom wurzelnächsten Wert, $P < 0,05$).

Bei den NH_4NO_3 -extrahierbaren Cu-Gehalten fiel zunächst auf, dass sie in etwa in der gleichen Größenordnung wie nach einer H_2O -Extraktion lagen. Dass die Anreicherungen bei dem erstgenannten Extraktionsmittel dabei deutlicher ausgeprägt sind, hängt dabei wohl von mehreren Faktoren ab. Da das in der Bodenlösung enthaltene Cu in direktem Zusammenhang mit der mittels NH_4NO_3 -Extraktion charakterisierten mobilen Fraktion steht (Welp *et al.*, 1999), wäre denkbar, dass es durch Umkomplexierung und anschließender Adsorption zu einer Erhöhung der NH_4NO_3 -extrahierbaren Cu-Gehalte im wurzelnahen Boden gekommen ist. Schließlich wurde auch bei den H_2O -extrahierbaren Cu-Gehalten eine Anreicherung beobachtet, die auf einen die pflanzliche Aufnahme übersteigenden Antransport hindeutet. Das pH dürfte in diesem Fall nur einen geringen Einfluss haben, da nach Hornburg und Brümmer (1993) erst bei deutlich niedrigeren pH-Werten mit einer steigenden Cu-Mobilität zu rechnen wäre. Das von den letztgenannten Autoren angegebene Grenz-pH für Cu von weniger als 4,5 wurde in den vorliegenden Untersuchungen aber in keinem Fall erreicht.

Blei

Die nach NH_4NO_3 -Extraktion gewonnenen Pb-Rhizosphärenprofile waren unabhängig von verwendeter Pflanze oder Boden sehr einheitlich ausgeprägt (Abb. 2.12).

Besonders auffällig war die Tatsache, dass mit diesem Extraktionsmittel nahezu durchweg weniger Pb extrahiert wurde als mit einer H_2O - oder Citronensäure-Extraktion. Dies führte häufig zu extrem unruhigen Pb-Profilen, deren Interpretation daher häufig schwierig war. Bei nahezu allen verwendeten Pflanze/Boden-Kombinationen lässt sich eine Anreicherung zur Wurzel hin erkennen. Der größte Anstieg bei den extrahierbaren Pb-Gehalten kann dabei in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche der Wurzeln beobachtet werden. Dort finden sich etwa doppelt so hohe Pb-Gehalte wie im nRb. Als einzige Ausnahme muss der Feldsalat auf dem BON1-Boden angesehen werden. Hier lässt sich eine deutlich ausgeprägte Verarmung zur Wurzel hin erkennen.

Die nur sehr geringe räumliche Ausdehnung der Anreicherungen vermitteln zunächst einmal einen guten Eindruck von der relativen Unbeweglichkeit von Pb in Böden. Die NH_4NO_3 -extrahierbaren Pb-Gehalte werden aufgrund des niedrigen Grenz-pH von $< 4 - 4,5$ (Hornburg und Brümmer, 1993) offenbar kaum durch den in Wurzelnähe meist absinkenden pH-Wert beeinflusst. Die Erhöhung der Pb-Gehalte, die meist nur im ersten mm Entfernung zur

Wurzeloberfläche zu beobachten war, könnte aber auch auf physiologische Prozesse an der Wurzel selbst zurückgeführt werden. So stehen an der Wurzeloberfläche pflanzliche Chelatoren zur Verfügung, die für die Aufnahme essentieller Mikronährstoffe benötigt werden (Marschner, 1995). Es wäre denkbar, dass diese auch vermögen Pb zu komplexieren. Die Beweglichkeit von Pb im Boden steigt offenbar in deutlich saureren Böden an. So vergrößert sich das räumliche Ausmaß der Anreicherung/Abreicherung auf dem BON1-Boden - der Boden mit dem niedrigsten pH - deutlich auf bis zu 3,5 mm Entfernung zur Wurzeloberfläche. Unklar bleibt warum beim Feldsalat abweichend zu den anderen gewonnenen Pb-Profilen eine Abreicherung zu beobachten ist. So soll nach Roberts *et al.* (1974) und Lehoczky (2002) Salat am meisten von allen Feldgemüsen Pb akkumulieren. Es scheint als ob zumindest auf sauren Böden die mobile Pb-Fraktion erheblich zur Aufnahme in die Pflanze beiträgt. Dies ist vermutlich auf physiologische Unterschiede im Vergleich mit den anderen verwendeten Pflanzen zurückzuführen.

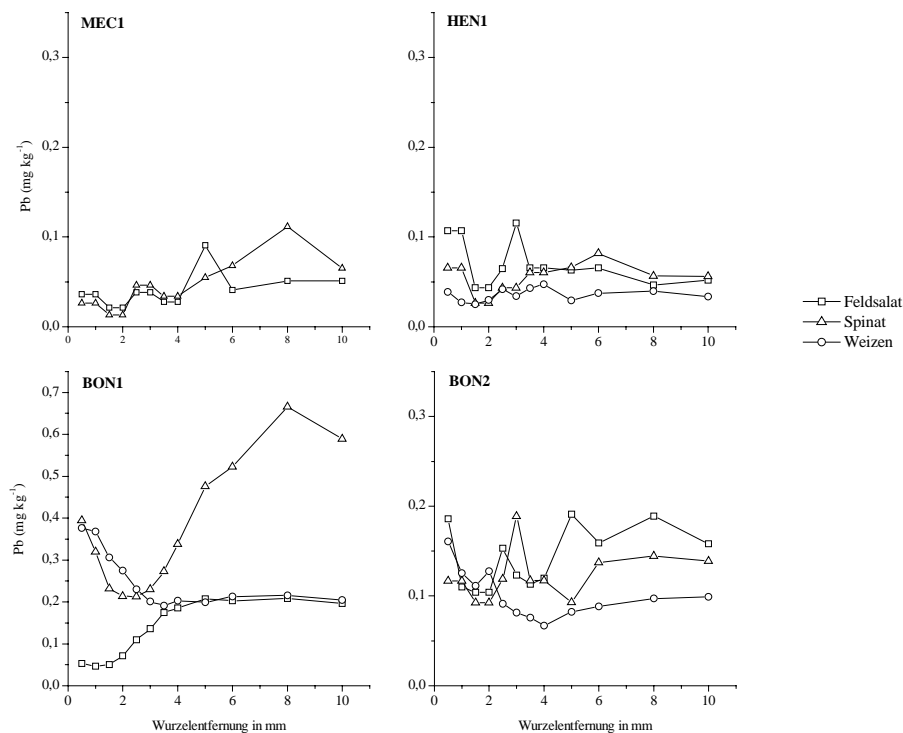


Abb. 2.12: Nach NH_4NO_3 -Extraktion gewonnene Pb-Rhizosphärenprofile der entsprechenden Pflanze/Boden-Kombination (*: Werte unterscheiden sich signifikant vom wurzelnächsten Wert, $P < 0,05$).

Zink

Bei den nach NH_4NO_3 -Extraktion gewonnenen Zn-Rhizosphärenprofilen waren auf den jeweiligen Böden für die unterschiedlichen Pflanzen relativ einheitlich ausgeprägt (Abb. 2.13).

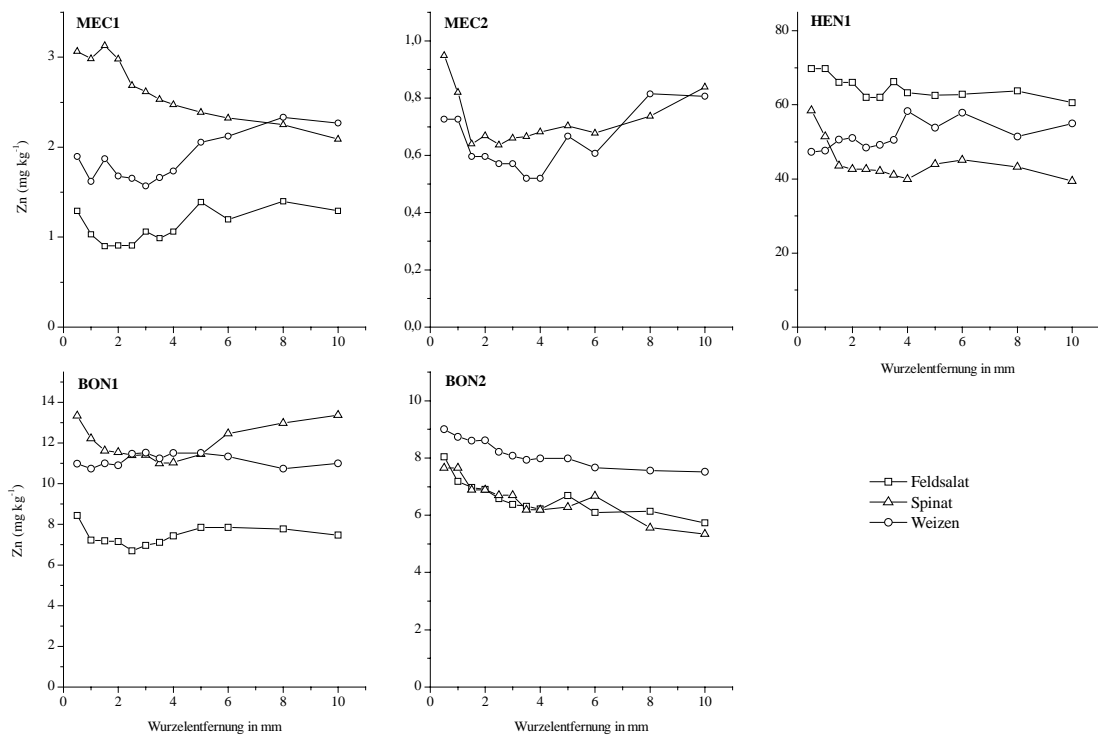


Abb. 2.13: Nach NH_4NO_3 -Extraktion gewonnene Zn-Rhizosphärenprofile der entsprechenden Pflanze/Boden-Kombination (*: Werte unterscheiden sich signifikant vom wurzelnächsten Wert, $P < 0,05$).

Alle erhaltenen Profile wiesen eine Anreicherung in Wurzelnähe auf. Die Ausprägung dieser Anreicherung war auf den verschiedenen Böden allerdings unterschiedlich. So war auf allen Böden mit Ausnahme des BON2-Bodens in unmittelbarer Wurzelnähe (maximal 1,5 mm) ein sehr steiler Anstieg der extrahierbaren Zn-Gehalte zu beobachten. In größerer Entfernung zur Wurzeloberfläche war dann ein paralleler Verlauf der Zn-Gehalte zur Abzisse zu erkennen. Auf dem BON2-Boden und bei vereinzelter Pflanze/Boden-Kombinationen (z.B. Spinat auf MEC1) war der Verlauf des Zn-Profiles nahezu linear zur Wurzel hin ansteigend.

Die Zn-Rhizosphärenprofile verhielten sich ähnlich denen des Cd. Der teilweise lineare Anstieg zur Wurzel hin, deutet auf einen deutlichen Einfluss durch Massenflussprozesse hin. Gleichzeitig scheinen dabei pH-Änderungen in der Rhizosphäre ein auslösendes Moment für eine Bewegung entlang der Bodenfestphase zu sein. Analog zum Cd ließ sich auch hier in unmittelbarer Wurzelnähe die größte Steigerung der Gehalte erkennen, die zudem bezogen auf den gesamten Verlauf des Zn-Profiles überproportional war. Am Beispiel des Spinats lässt sich außerdem noch ein vermutlich physiologischer Unterschied in der Mobilisierung des Zn erkennen. Auf nahezu allen Böden steigen die Zn-Gehalte im wurzelnahen Boden deutlich an. Eine denkbare Erklärung wäre die beim Spinat auftretende verstärkte Exudation von Oxalsäure. Diese könnte das Zn zunächst chelatisieren, da aber der log K-Wert (für 1:1 SM-Ligand-Komplexe bei 25° C und einer Ionenstärke von 0,1; diese Bedingungen gelten auch für andere genannte Bildungskonstanten, sofern nicht ausdrücklich anders vermerkt) mit 3,88 (Martell und Smith, 1989) relativ niedrig ist, wäre eine Umkomplexierung mit anschließender Adsorption im Boden denkbar.

2.1.2.5.4 Verdrängungsmethode nach Sanders

Um ein möglichst reales Abbild der in der Bodenlösung vorliegenden SM-Gehalte zu erzielen, wurde die in diesen Untersuchungen standardmäßig verwendete H₂O-Extraktion mit einer Verdrängungsmethode nach Sanders (1982) verglichen. Bei dieser Methode wird zunächst die Bodenprobe auf eine Bodenfeuchte eingestellt, die den im Versuch realisierten Bedingungen entspricht. Dann wird dem Boden über einen Zeitraum von meist 4 h weiter tropfenweise Wasser zugesetzt. Aus der so verdrängten Bodenlösung wird erwartet, dass sie relativ gut die natürliche Zusammensetzung der Bodenlösung widerspiegelt.

Der Verlauf der mit beiden Methoden gewonnenen Rhizosphärenprofile unterschied sich - abgesehen von der Höhe der SM-Gehalte - nur für das Zn (Abb. 2.14). Bei allen anderen untersuchten SM konnte ein nahezu ähnlicher Verlauf beobachtet werden. Dabei lagen die H₂O-extrahierbaren Cd- und Cu-Gehalte des nRb etwa 5-fach über denen der Verdrängungslösung. Für Zn bzw. Pb waren die Unterschiede noch deutlicher mit etwa 10-fach bzw. 500-fach höheren Gehalten im H₂O-Extrakt.

Die Verdrängungsmethode nach Sanders (1982) ist für größere Mengen an Bodenmaterial konzipiert worden. So musste im vorliegenden Fall der Boden aus drei Wiederholungen zu

einer Probe vereinigt werden, damit ausreichend Material für die Verdrängung zur Verfügung stand. Da die hierdurch erzielten Werte aber keinesfalls eine bessere Aussage erlauben als dies mit einer H₂O-Extraktion möglich war, wurde wegen des erheblichen Arbeitsaufwand auf weitere Untersuchungen verzichtet (eine H₂O-Extraktion benötigt nur etwa 2,5 h Zeit).

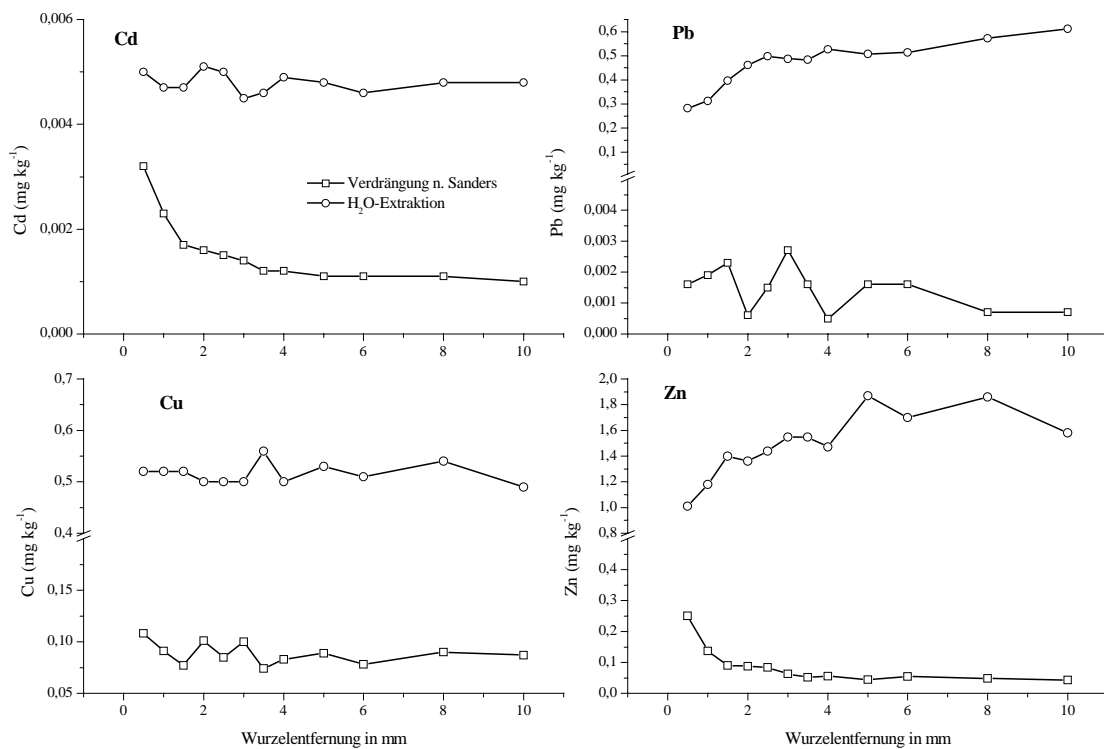


Abb. 2.14: Nach Verdrängungsmethode nach Sanders und H₂O-Extraktion gewonnene SM-Rhizosphärenprofile von auf dem BON1-Boden kultiviertem Weizen.

Die sehr niedrigen SM-Gehalte im verdrängten Eluat stellen zudem eine weitere Schwierigkeit dar, aussagekräftige Rhizosphärenprofile zu erzielen. Besonders am Beispiel des Pb kann dies verdeutlicht werden, da sich die Gehalte der Verdrängungslösung nahe der Nachweisgrenze befinden und der Profilverlauf damit sehr unruhig und schwierig zu interpretieren wird.

Dass bei den Zn-Profilen einmal eine Verarmung (H₂O), dann aber eine Anreicherung (Verdrängung) zu beobachten ist, könnte auf eine Erfassung unterschiedlicher Zn-Fractionen im Boden hindeuten. Leider lässt sich auch in der Literatur nichts vergleichbares finden, so dass diese Frage unbeantwortet bleiben muss.

2.1.2.5.5 Einfluss von Agenzien auf Rhizosphärenprofile

2.1.2.5.5.1 Düngung

Abweichend von dem bisher üblichen Verfahren und analog zu Kapitel 2.1.2.4.1 werden im Folgenden die Ergebnisse einer unterschiedlichen Düngungsstrategie nach Versuchspflanzen geordnet vorgestellt und anschließend gemeinsam diskutiert. Die Notwendigkeit hierzu ergibt sich aus einer häufig unzureichenden Datenbasis. Eine statistische Verrechnung der Daten ist nicht möglich, da häufig $n = 1$ ist.

2.1.2.5.5.1.1 H₂O-Extraktion

Feldsalat

Jegliche Düngierzufuhr resultierte beim Feldsalat in teils deutlich differierenden Rhizosphärenprofilen (Abb. 2.15). Die reine $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Gabe auf dem HEN1-Boden führte im Vergleich mit der ungedüngten Variante bei allen untersuchten SM zu unterschiedlichen Resultaten bezüglich der Mobilität. So war bei Cd und Cu nach physiologisch saurer Düngung eine Verringerung der H₂O-extrahierbaren Gehalte zu erkennen, die für das Cd stärker ausgeprägt war. Entsprachen die Cu-Gehalte des nRb bei beiden Varianten noch einander, so galt dies nicht für den Rb, hier konnte eine deutliche Verarmung beobachtet werden. Dies gilt auch für Cd, allerdings war hier die Gehaltsabnahme in Wurzelnähe geringer ausgeprägt. Beim Pb entsprachen die beiden Varianten auf dem HEN1-Boden einander in der Höhe. In unmittelbarer Wurzelnähe zeigte sich aber ein differierendes Verhalten. War bei der ungedüngten Variante eine deutliche Anreicherung zu erkennen, so ergab sich für die "sauer 100"-Variante eine noch deutlicher ausgeprägte Verarmung. Keinen erkennbaren Einfluss auf den Verlauf, wohl aber auf die Höhe des Zn-Rhizosphärenprofils hatte die Applikation von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Die ungedüngte Variante führte zu niedrigeren H₂O-extrahierbaren Zn-Gehalten in Rb und nRb. Bei dem BON2-Boden ließ sich für die "neutral 100"-Variante einzig für Cd keine Veränderung in der Mobilität belegen. Alle anderen untersuchten SM wiesen im Vergleich zur ungedüngten Variante niedrigere H₂O-extrahierbare Gehalte im nRb auf.

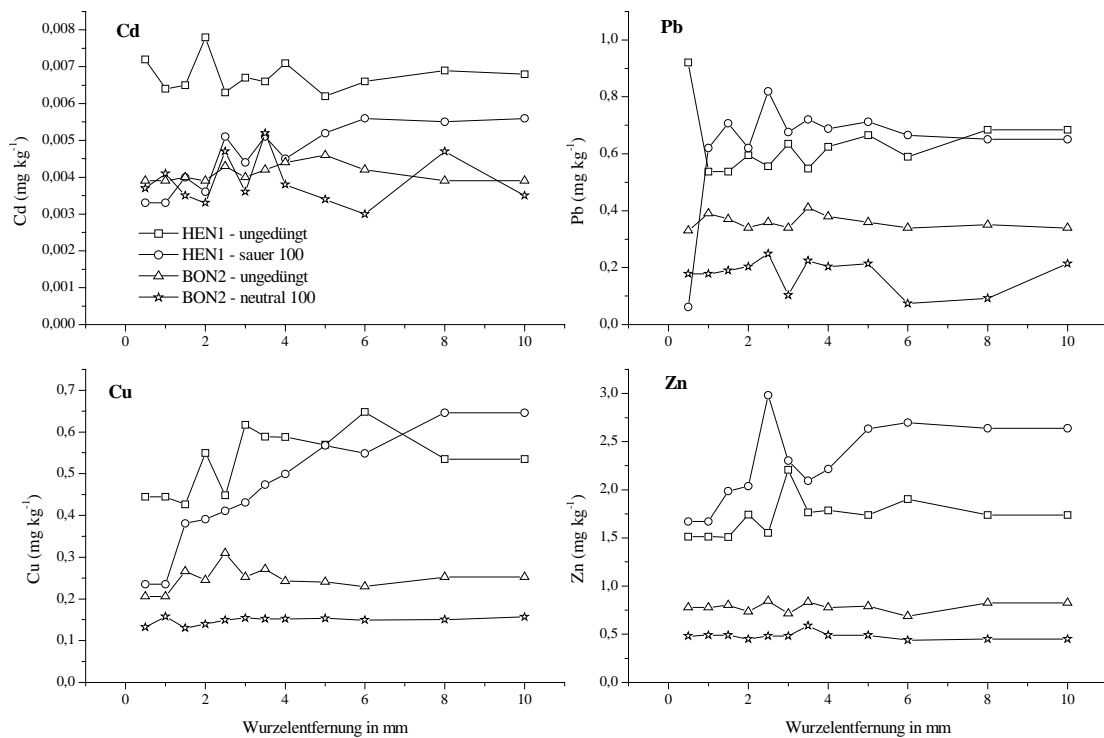


Abb. 2.15: Einfluss einer Düngung auf die nach H₂O-Extraktion erhaltenen SM-Rhizosphärenprofile von Feldsalat nach Kultivierung auf dem HEN1- bzw. BON2-Boden (sauer 100: 100 mg N als (NH₄)₂SO₄, kein P und K; neutral 100: 100 mg N als NH₄NO₃, 50 mg P als Ca(H₂PO₄)₂ und 150 mg K als K₂SO₄; ungedüngt: ohne Düngung).

Spinat

Auch beim Spinat führten die ungedüngte Variante im Vergleich mit der vollen Düngung auf dem HEN1-Boden zu einer meist deutlich erhöhten SM-Mobilität (Abb. 2.16). Dieser Effekt war bei Pb und Cu schwächer ausgeprägt als für Cd und Zn. Bei beiden Varianten ließ sich kein Einfluss der Wurzel bezüglich einer An- bzw. Abreicherung erkennen. Die "sauer 100"-Variante führte im Vergleich zur ungedüngten Variante zu höheren H₂O-extrahierbaren Pb- und Zn-Gehalten. Bei den letztgenannten SM ließ sich zudem eine Verarmung in Wurzelnähe beobachten. Zeigte das Pb-Profil dabei einen fast linear abfallenden Verlauf hin zur Wurzeloberfläche, so war beim Zn nur innerhalb der ersten zwei mm eine Verarmungszone zu erkennen. Bei Cd und Cu hingegen entsprach die Höhe der extrahierbaren SM-Gehalte denen der voll gedüngten Variante. Das Cd-Profil zeigte nach physiologisch saurer Düngung eine Anreicherung in unmittelbarer Wurzelnähe. Beim Cu ließen sich aufgrund des unruhigen Profilverlaufs keine weiteren Aussagen bezüglich einer An- oder Abreicherung treffen.

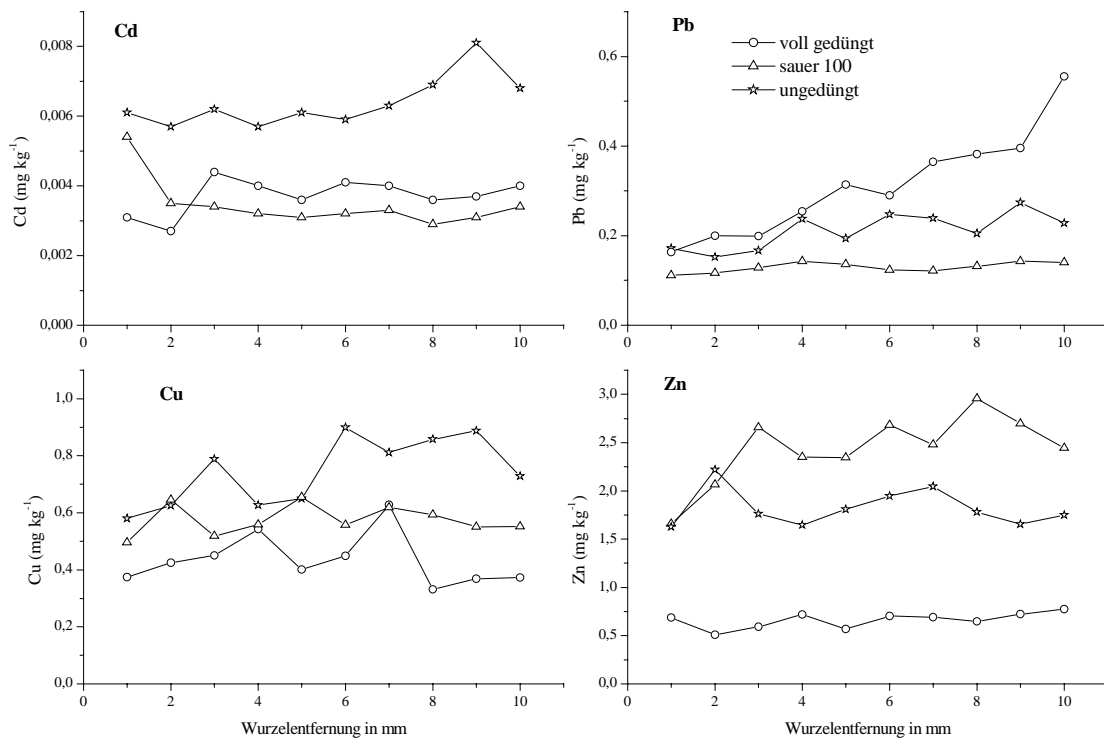


Abb. 2.16: Einfluss einer Düngung auf die nach H₂O-Extraktion erhaltenen SM-Rhizosphärenprofile von Spinat nach Kultivierung auf dem HEN1-Boden (voll gedüngt: 100 mg N als NH₄NO₃, 50 mg P als Ca(H₂PO₄)₂ und 150 mg K als K₂SO₄; sauer 100: 100 mg N als (NH₄)₂SO₄, kein P und K; ungedüngt: ohne Düngung).

Bei weiteren Versuchen mit den MEC1- und BON1-Böden ergaben sich ebenfalls Unterschiede zwischen gedüngten und ungedüngten Varianten (Abb. 2.17). Diese entsprechen jedoch weitgehend den zuvor gemachten Aussagen. Deshalb soll nur noch auf einen weiteren Aspekt eingegangen werden. Beim Cu lassen sich Differenzen bezüglich des Verlaufs des Rhizosphärenprofils erkennen. So konnte bei den ungedüngten Varianten bei MEC1 eine Verarmung, bei BON1 hingegen eine Anreicherung in etwa zwei mm Wurzelentfernung beobachtet werden.

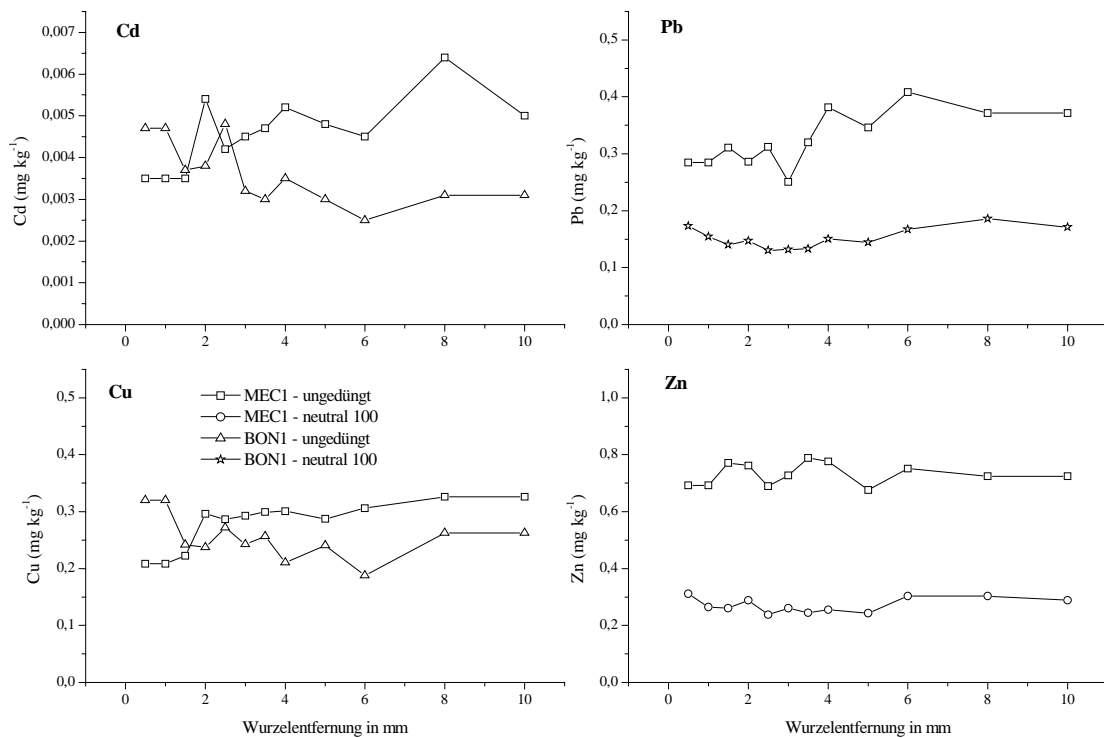


Abb. 2.17: Einfluss einer Düngung auf die nach H₂O-Extraktion erhaltenen SM-Rhizosphärenprofile von Spinat nach Kultivierung auf dem MEC1- bzw. BON1-Boden (neutral 100: 100 mg N als NH₄NO₃, 50 mg P als Ca(H₂PO₄)₂ und 150 mg K als K₂SO₄; ungedüngt: ohne Düngung).

Weizen

Auch beim Weizen zeigte sich ein deutlicher Einfluss einer Düngung auf die H₂O-extrahierbaren SM-Gehalte in der Rhizosphäre. So konnten bei einer rein physiologisch sauren Düngung auf dem MEC2-Boden (ohne P- und K-Düngung) Verarmungsprofile für Cd und Pb beobachtet werden, deren räumliches Ausmaß mit steigenden (NH₄)₂SO₄-Gaben anwuchs (Abb. 2.18). Eine Wiederholung dieses Versuchs auf dem BON1-Boden - diesmal mit P- und K-Düngung - führte zu ähnlichen Resultaten, jedoch mit einem Unterschied (Abb. 2.19). Generell lagen im Vergleich mit der ungedüngten Variante höhere H₂O-extrahierbare SM-Gehalte bei den sauer gedüngten Varianten vor. Dies trifft allerdings nicht auf Cu zu, hier wurden mit der ungedüngten Kontrolle tendenziell höhere Cu-Gehalte extrahiert. Bei allen erhaltenen SM-Profilen wurde unabhängig von einer Düngergabe eine Verarmung im Rb beobachtet. Die Verarmung war dabei auf den gedüngten Varianten deutlicher ausgeprägt. Einzig für Cd ließ sich bei der höchsten Gabe an (NH₄)₂SO₄-N ein deutlicher Anstieg der Cd-Gehalte in unmittelbarer Wurzelnähe zu erkennen.

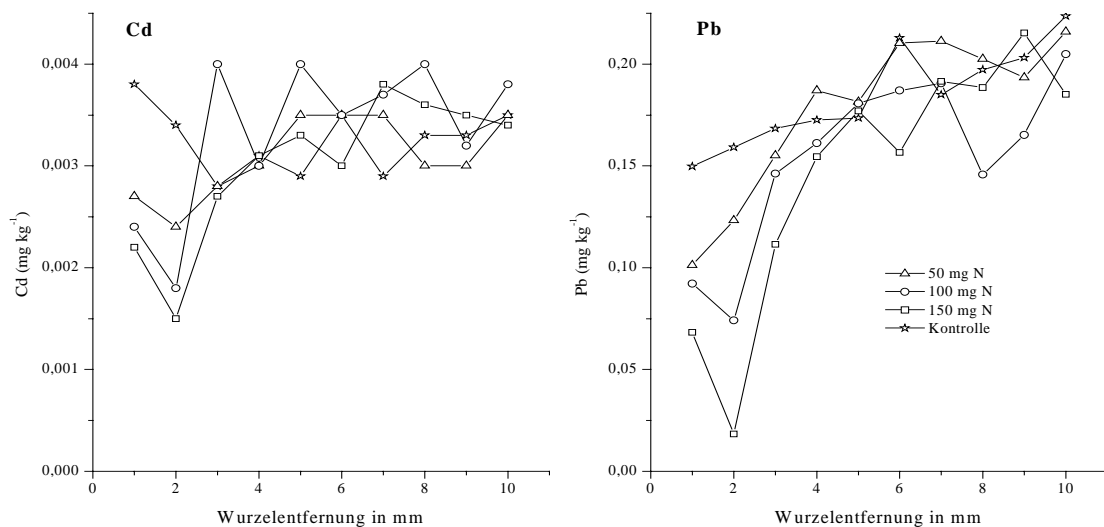


Abb. 2.18: Einfluss einer Düngung auf die nach H₂O-Extraktion erhaltenen SM-Rhizosphärenprofile von Weizen nach Kultivierung auf dem MEC2-Boden (50 mg N: 50 mg N als (NH₄)₂SO₄, kein P und K; Kontrolle: ohne Düngung).

Mit Ausnahme des eben genannten BON1-Bodens konnte aber für alle untersuchten SM ein stets gleichbleibendes Verhalten nach Applikation von Dünger beobachtet werden. So verringerten sich im Vergleich zur ungedüngten Kontrolle die H₂O-extrahierbaren SM-Gehalte nach einer neutralen Düngung. Der Effekt war dabei für Pb und Zn deutlich stärker ausgeprägt als für Cd und war am geringsten beim Cu (Abb. 2.20). Eine rein physiologisch saure Düngung führte auch auf dem MEC1-, HEN1- bzw. BON2-Boden im Vergleich zu einer ungedüngten Variante zu deutlich höheren extrahierbaren SM-Gehalten. Auch hier bildet Cu eine Ausnahme, bei diesem Metall ließ sich ein gegenläufiger Effekt beobachten. Zeigte sich bei Pb ein Anstieg der Gehalte zur Wurzel hin, so war dies bei Cd und Zn nicht zu erkennen. Hier zeigten sich die Rhizosphärenprofile relativ unbeeinflusst, wobei allerdings für Cd auf dem ungedüngten HEN1-Boden eine Akkumulation in direkter Nähe zur Wurzeloberfläche zu erkennen war. Für Cu ergaben sich mit Ausnahme des BON2-Bodens, der unbeeinflusst schien, deutlich zu erkennende Verarmungsprofile.

Bei den H₂O-extrahierbaren SM-Gehalten des N-Formenversuchs ließ sich nur schwer eine Differenzierbarkeit erkennen (Abb. 2.21). Steigende Anteile an (NH₄)₂SO₄-N führten dabei nicht immer auch zu höheren extrahierbaren Gehalten. Nahezu unabhängig von der applizierten N-Form kam es in diesem Versuch zu einer für das jeweilige SM typischen Ausbildung des Rhizosphärenprofils. Bei Cd und Zn konnten Anreicherungen in Wurzelnähe

gefunden werden, wobei dieser Effekt für Zn stärker ausgeprägt war. Ähnlich dem Pb war der deutlichste Effekt für Cd bei der rein sauren Gabe ("200/0") zu beobachten. So war beim Cd ein sehr deutlicher Anstieg in Wurzelnähe zu erkennen, während für Pb eine drastische Verringerung der extrahierbaren Gehalte verzeichnet werden konnte. Generell zeigten alle Varianten für dieses SM eine Verarmung in der Nähe zur Wurzeloberfläche. Bei Cu konnte für die Varianten ohne N bzw. in der rein neutralen N-Form ("0/0" bzw. "0/200") eine Anreicherung beobachtet werden, während steigende Anteile der sauren N-Form das Profil nicht oder nur marginal in Richtung einer Verarmung beeinflussten.

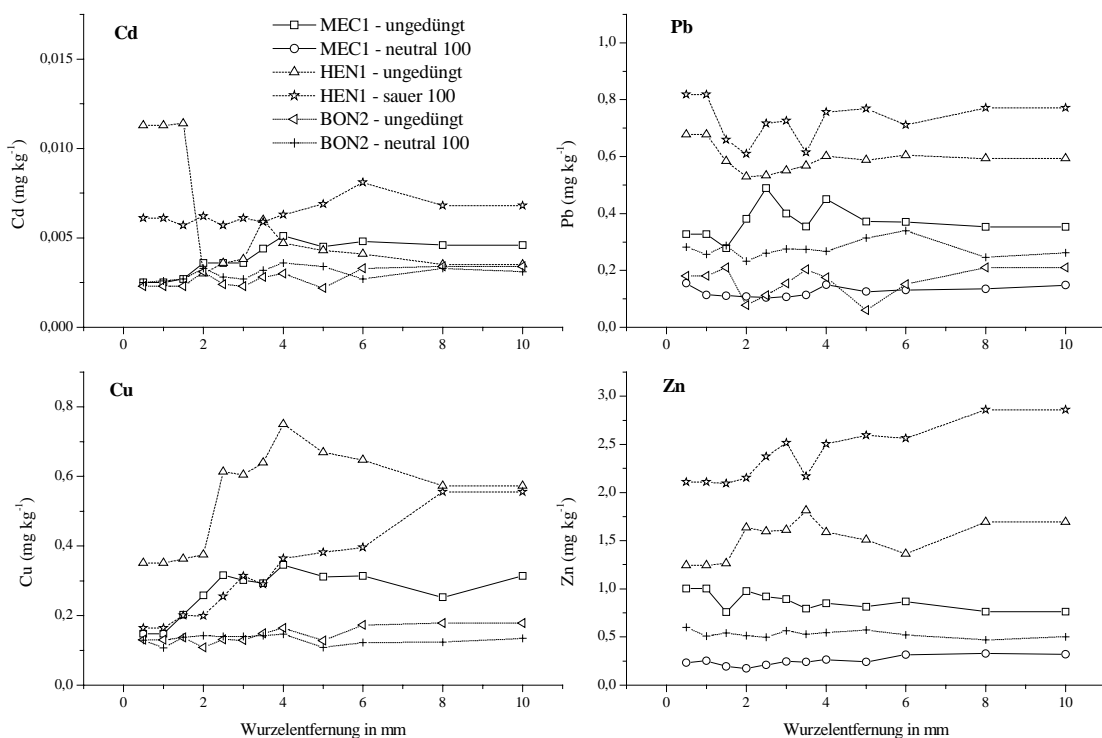


Abb. 2.19: Einfluss einer Düngung auf die nach H₂O-Extraktion erhaltenen SM-Rhizosphärenprofile von Weizen nach Kultivierung auf dem MEC1-, HEN1- bzw. BON2-Boden (neutral 100: 100 mg N als NH₄NO₃ sowie 50 mg P als Ca(H₂PO₄)₂ und 150 mg K als K₂SO₄; sauer 100: 100 mg N als (NH₄)₂SO₄, ohne P und K; ungedüngt: ohne Düngung).

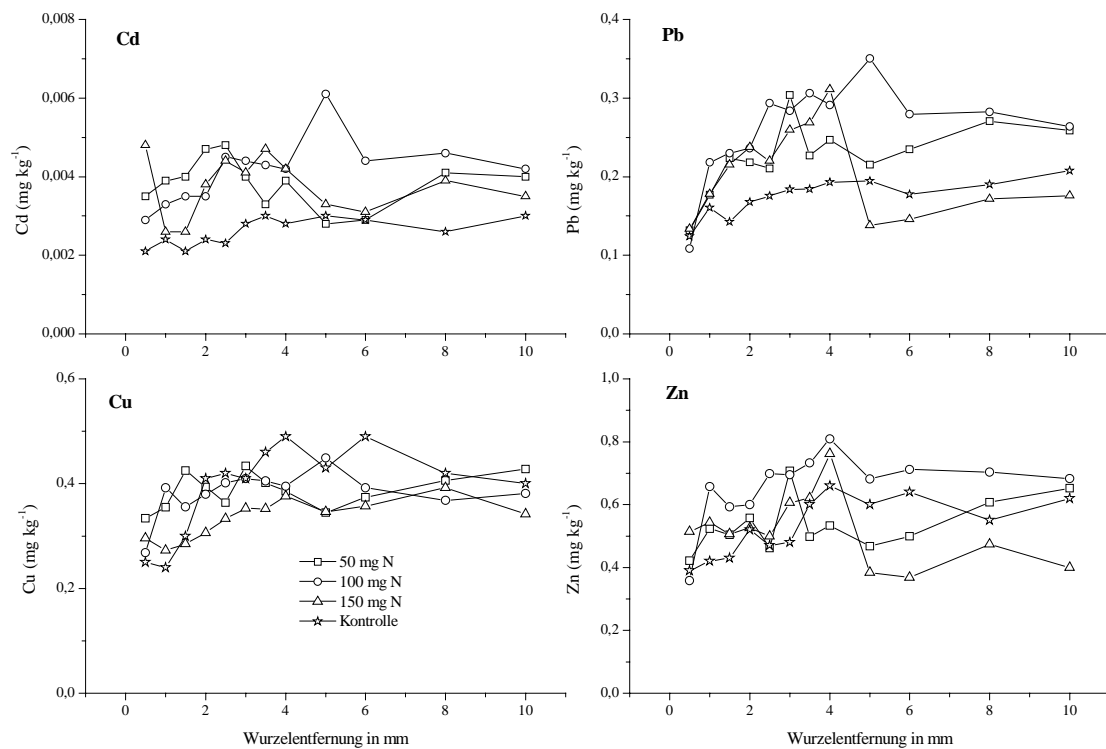


Abb. 2.20: Einfluss einer Düngung auf die nach H₂O-Extraktion erhaltenen SM-Rhizosphärenprofile von Weizen nach Kultivierung auf dem BON1-Boden (50 mg N: 50 mg N als (NH₄)₂SO₄ sowie 50 mg P als Ca(H₂PO₄)₂ und 150 mg K als K₂SO₄; Kontrolle: ohne Düngung).

Eine unterschiedliche Applikation von Düngern resultierte in einer stark differenzierten Mobilität von **Cadmium**. Unabhängig vom verwendeten Boden führte die in den Versuchen übliche NPK-Düngung im Vergleich mit den ungedüngten Varianten zu einer Verringerung der H₂O-extrahierbaren Cd-Gehalte im Boden. Dies beruht vor allem auf einer erhöhten Cd-Adsorption im Boden nach Applikation von Phosphat (Ahumada und Schalscha, 1995; Kabata-Pendias, 2001). Eine reine (NH₄)₂SO₄-Gabe hingegen erhöhte erwartungsgemäß die Cd-Gehalte der Bodenlösung im nRb. Im Rb kam es zur Ausbildung einer Verarmungszone, deren mengenmäßige und räumliche Intensität mit einer steigenden N-Gabe anwuchs. Die dabei manchmal auftretenden scheinbaren Anreicherungen in unmittelbarer Nähe zur Wurzel (Abb. 2.08) liegen in der verwendeten Methodik begründet. Durch die anfänglich verwendete Gaze mit 30 µm Maschenweite konnten Wurzelhaare und Feinwurzeln in den Boden hineinwachsen und waren dann nicht mehr von dem Bodenmonolithen zu trennen. Dies liefert aber zugleich einen Hinweis auf die Bedeutung der Wurzelhaare für die Aufnahme von SM in

die Pflanze. Nach Marschner (1995) und Mengel *et al.* (2001) muss die Pflanze bei Ernährung mit NH_4^+ zur Erhaltung der Kationen/Anionen-Balance eine äquivalente Menge an H^+ in die Rhizosphäre abgeben. Dies führt dann zu einer Senkung des pH-Wertes und damit zu erhöhter SM-Mobilität (Marschner und Römheld, 1983; Römheld, 1986; Gahoonia *et al.*, 1992; Imas *et al.*, 1997). Bei Applikation von P und K vermochte auch eine N-Düngung in physiologisch saurer Form nicht die Cd-Gehalte auf das Niveau einer ungedüngten Variante anzuheben. Der BON1-Boden bildet allerdings eine Ausnahme, hier verhielt es sich genau entgegengesetzt.

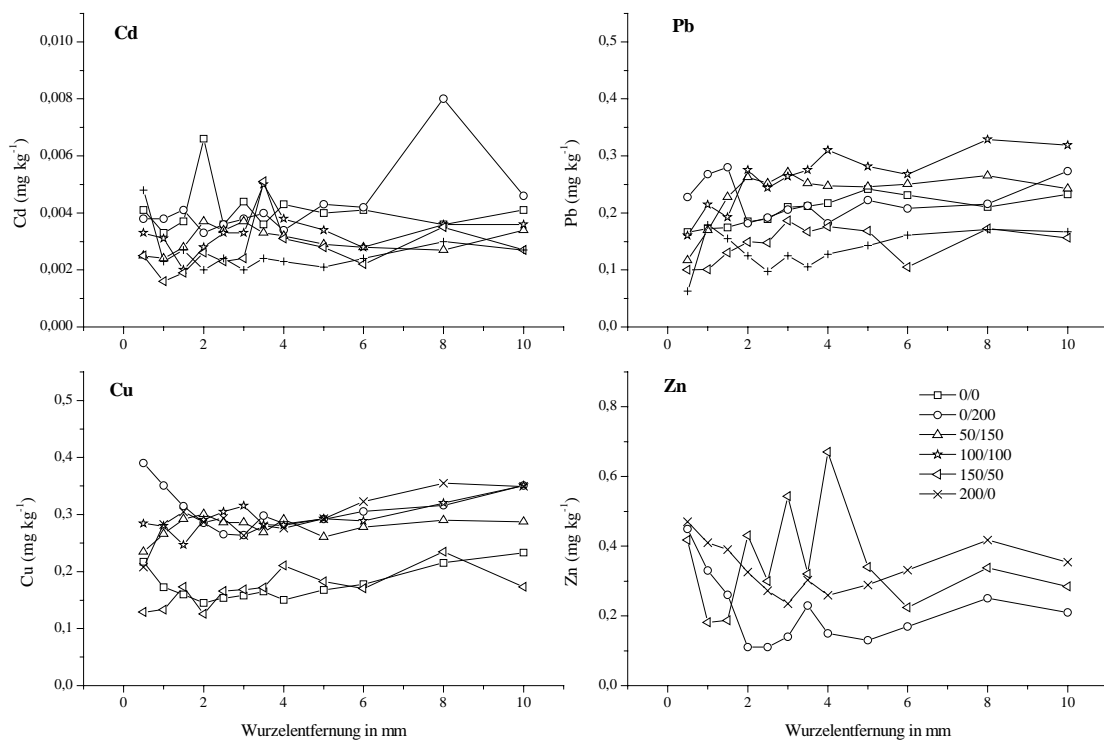


Abb. 2.21: Einfluss einer Düngung auf die nach H_2O -Extraktion erhaltenen SM-Rhizosphärenprofile von Weizen nach Kultivierung auf dem BON2-Boden (0/0 ... 200/0: 0 mg N als $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und 0 mg NH_4NO_3 ... 200 mg $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und 0 mg NH_4NO_3 sowie 50 mg P als $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ und 150 mg K als K_2SO_4).

Dieser Effekt lässt sich aber mit dem Boden-pH begründen. Auf dem sehr sauren BON1-Boden (pH 4,4) führte die Düngergabe vermutlich zu einer stärkeren Belebung der Mikroorganismenaktivität als dies eine ungedüngte Variante vermochte. Die durch die Mikroorganismen bedingten Ab- und Umbauprozesse bewirken dann eine erhöhte Cd-Mobilität. Dies kann als Hinweis auf die Wichtigkeit auch anderer als nur rein pflanzlicher

Faktoren auf die Bioverfügbarkeit von SM angesehen werden. Allgemein wurden in den Versuchen meist Abreicherungsprofile vorgefunden, wobei die Ausbildung einer Verarmung bzw. Anreicherung von der Höhe der H₂O-extrahierbaren Cd-Gehalte abhängig war.

Die verwendete N-Form beeinflusste die H₂O-extrahierbaren Gehalte an **Kupfer** stärker als die Zugabe von P und K. Zwar waren nach einer NPK-Düngung die Cu-Gehalte gegenüber einer ungedüngten Variante geringer, jedoch kann der beobachtete Einfluss als gering bezeichnet werden. Eine (NH₄)₂SO₄-Gabe - unabhängig von einer zusätzlichen Applikation von P und K - führte stets zu einer deutlichen Verringerung der extrahierbaren Cu-Gehalte. Cu wird zwar in Anwesenheit von Phosphat in Wurzelnähe festgelegt (Kabata-Pendias, 2001), jedoch sind Cu-Ammonium-Komplexe als deutlich stabiler anzusehen. Nach Martell und Smith (1989) hat letzterer Komplex einen log K-Wert von 4,12, während Cu-Phosphat-Komplexe nur einen log K-Wert von 3,3 (beide bei einer Ionenstärke von 1,0) aufweisen. Auch anhand des N-Formenversuchs (Abb. 2.21) lässt sich erkennen, daß eine N-Gabe in Nitrat-Form die Cu-Gehalte vor allem im Rb zu steigern mag. Mit einer physiologisch sauren N-Düngung werden also die H₂O-extrahierbaren Cu-Gehalte verringert, dennoch konnte für den BON1-Boden erneut eine Ausnahme gefunden werden. Auch beim Cu scheint auf sehr sauren Böden eine Düngung in erhöhter Mobilität zu resultieren, zurückzuführen vermutlich auf die anwachsende mikrobielle Aktivität.

Auch beim **Blei** ließen sich deutliche Effekte einer unterschiedlichen Düngung beobachten. Eine NPK-Gabe führte dabei im Vergleich zu einer ungedüngten Variante stets zu einer deutlichen Absenkung - stärker als bei allen anderen untersuchten SM - der H₂O-extrahierbaren Pb-Gehalte. Dies ist vor allem auf die bekannte Inhibierung des Pb durch Phosphat zurückzuführen (Hettiarichchi *et al.*, 1997). Ähnlich dem Cd ließ sich für die reine (NH₄)₂SO₄-Gabe eine mit der Höhe der N-Applikation ansteigende Verarmungszone belegen. Die auftretende Anreicherung in unmittelbarer Wurzelnähe (Abb. 2.08) ist dabei ebenfalls auf die verwendete Gaze zurückzuführen und nicht auf eine tatsächliche Erhöhung der Pb-Gehalte. Eine (NH₄)₂SO₄-Düngung führte dabei im Vergleich zur physiologisch neutralen N-Form meist zu höheren Pb-Gehalten in Rb und nRb. Der bereits mehrfach für den BON1-Boden beschriebene Effekt einer Steigerung der SM-Gehalte nach NPK-Düngung (mit saurer N-Form), konnte auch für das Pb beobachtet werden. Allgemein wurden für Pb Verarmungsprofile gewonnenen, unabhängig von der Höhe der H₂O-extrahierbaren Pb-Gehalte.

Auch für das **Zink** ergab sich ein deutlicher Einfluss einer Düngerapplikation auf die H₂O-extrahierbaren Zn-Gehalte des Bodens. Allgemein ist der Antagonismus zwischen

Phosphor und Zn eine der am besten bekannten Wechselwirkungen in der Pflanzenernährung (Alloway, 1999). Nach Norvell *et al.* (1987) sollten die spezifischen Effekte von Phosphat auf Zn relativ gering sein, sofern hohe lösliche Gehalte im Boden vorliegen. Demzufolge sollte die stärkste Verringerung der Zn-Gehalte nach NPK-Düngung auf dem HEN1-Boden sowie den beiden Bonner Böden beobachtet werden, die sich alle durch hohe mobile Gehalte auszeichnen (Abb. A1.6 und Tab. A1.6). Tatsächlich war der größte Effekt aber bei den Meckenheimer Böden zu erkennen. Farrah und Pickering (1977) sowie Wada und Abd-Elfattah (1978) weisen darauf hin, dass es anscheinend zwei unterschiedliche Mechanismen der Zn-Adsorption gibt. Dabei laufen unter eher sauren Bedingungen Prozesse ab, die überwiegend an Kationenaustauschpositionen gebunden sind, während es im alkalischen Bereich zur Chemisorption kommt, welche durch organische Liganden stark beeinflusst wird. Im alkalischen Bereich wird das Zn also stärker adsorbiert. Eine reine N-Düngung in physiologisch saurer Form, erhöht die H₂O-extrahierbaren Zn-Gehalte beträchtlich. Dieser Effekt ist dabei noch stärker als beim Cd ausgeprägt. Lediglich auf dem BON1-Boden verhält es sich anders; hier vermochte offenbar eine Düngergabe nicht - wie bei Cd und Pb - die extrahierbaren Zn-Gehalte deutlich über die einer ungedüngten Variante anzuheben. Möglicherweise konnte auf dem sehr sauren Boden keine weitere Erhöhung der Zn-Mobilität erreicht werden, trotz eines ansteigenden mikrobiellen Stoffumsatzes.

2.1.2.5.5.1.2 NH₄NO₃-Extraktion

Feldsalat

Für den Feldsalat konnten nur geringe Einflüsse einer Düngung auf die NH₄NO₃-extrahierbaren SM-Gehalte verzeichnet werden. So waren auf dem BON2-Boden für Cd, Pb und Zn nahezu keine Unterschiede zwischen einer ungedüngten und einer physiologisch neutral gedüngten (mit P- und K-Düngung) Variante gefunden werden (Abb. 2.22). Die ungedüngten Variante führten dabei tendenziell zu leicht höheren extrahierbaren SM-Gehalten. Zeigte sich das Cd-Profil noch relativ unbeeinflusst durch die Wurzel, so war für Zn ein leichter linearer Anstieg der NH₄NO₃-extrahierbaren Gehalte in Wurzelnähe erkennbar. Beim Pb zeigte nur die ungedüngte Variante einen deutlichen Anstieg der Pb-Gehalte in unmittelbarer Nähe zur Wurzeloberfläche. Beim Cu machte der unruhige Verlauf des Rhizosphärenprofils eine Interpretation schwieriger. In der ungedüngten Variante war ein größerer Anteil am gesamten Boden-Cu mit NH₄NO₃ extrahierbar als nach einer neutralen

Düngung. Letztgenannte Variante wies zudem eine Anreicherung in unmittelbarer Wurzelnähe auf.

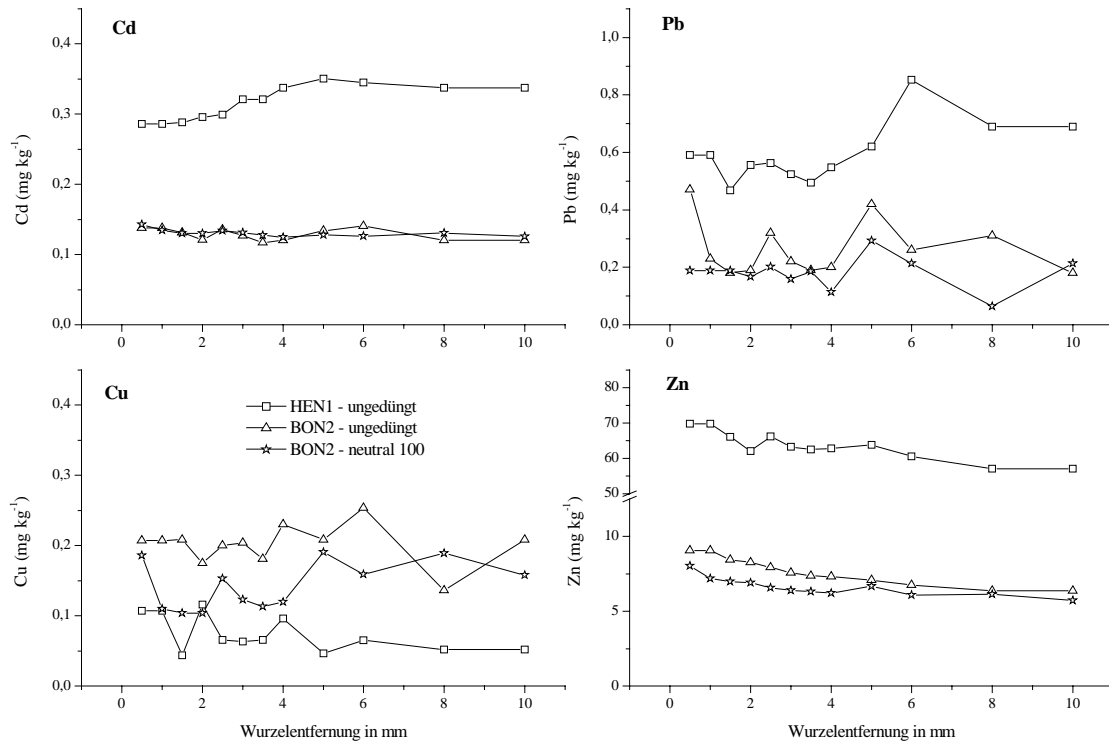


Abb. 2.22: Einfluss einer Düngung auf die nach NH_4NO_3 -Extraktion erhaltenen SM-Rhizosphärenprofile von Feldsalat nach Kultivierung auf dem HEN1- bzw. BON2-Boden (neutral 100: 100 mg N als NH_4NO_3 , 50 mg P als $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ und 150 mg K als K_2SO_4 ; ungedüngt: ohne Düngung).

Spinat

Beim Spinat zeigten die NH_4NO_3 -extrahierbaren SM-Gehalte nach Applikation von Dünger vor allem Unterschiede zwischen den Böden auf. So fanden sich auf dem HEN1-Boden höhere extrahierbare Cd-Gehalte bei einer ungedüngten Variante als nach neutraler Düngung (Abb. 2.23). Auf dem BON1-Boden hingegen verhielt es sich für dieses SM genau umgekehrt (Abb. 2.24). Der zuletzt beschriebene Effekt war auch für Zn auf dem MEC1-Boden zu beobachten. Eine physiologisch saure Düngung - ohne Applikation von P oder K - resultierte für Pb und Zn stets in drastisch höheren extrahierbaren Gehalten. Generell zeigten die erhaltenen Rhizosphärenprofile eine zumindest schwache Anreicherung der NH_4NO_3 -extrahierbaren SM-Gehalte in unmittelbarer Nähe zur Wurzel. Dieser Effekt war beim Zn am

stärksten ausgeprägt, sowie für Cu auf dem ungedüngten MEC1-Boden. Bei dem letztgenannten SM konnte für den neutral gedüngten BON1-Boden allerdings eine deutliche Verarmung zur Wurzel hin beobachtet werden.

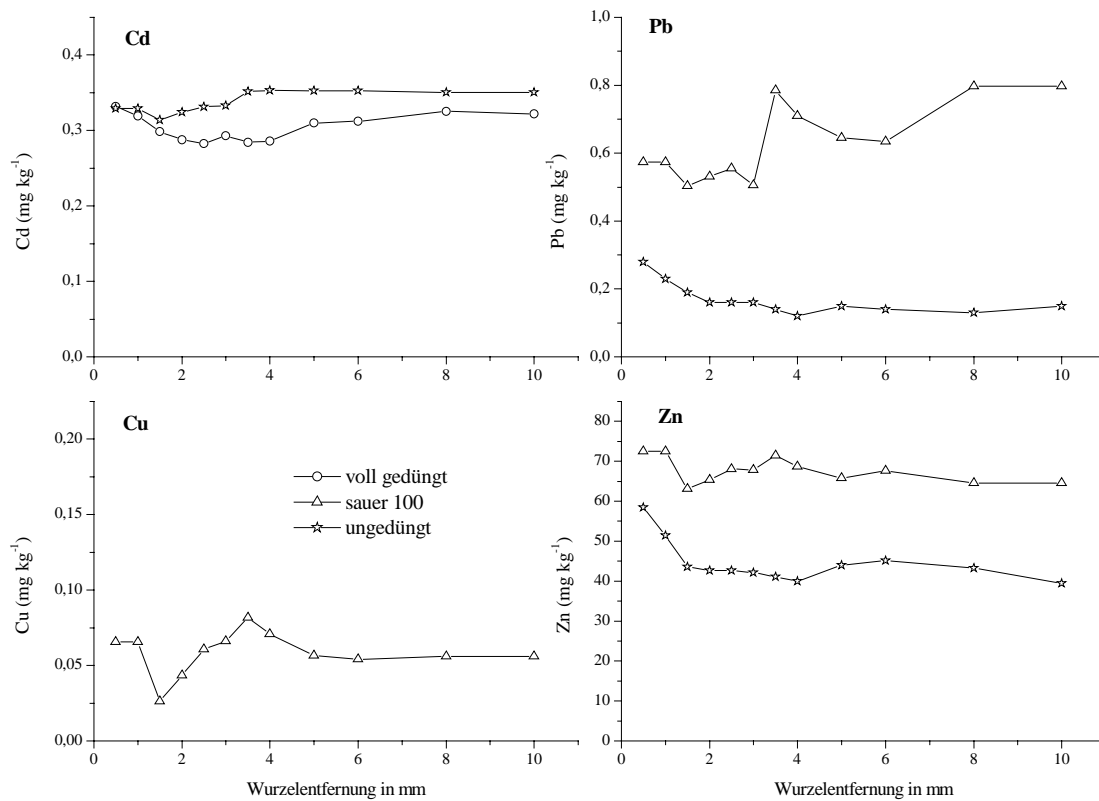


Abb. 2.23: Einfluss einer Düngung auf die nach NH_4NO_3 -Extraktion erhaltenen SM-Rhizosphärenprofile von Spinat nach Kultivierung auf dem HEN1-Boden (voll gedüngt: 100 mg N als NH_4NO_3 , 50 mg P als $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ und 150 mg K als K_2SO_4 ; sauer 100: 100 mg N als $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, kein P und K; ungedüngt: ohne Düngung).

Weizen

Beim Weizen lassen sich mit den NH_4NO_3 -extrahierbaren SM-Gehalten deutliche Unterschiede in der Mobilität belegen, die aus unterschiedlicher Düngung resultieren. Für die rein saure N-Gabe auf dem MEC2-Boden ergab sich im Vergleich zur ungedüngten Variante eine Erhöhung der extrahierbaren Cd- und Pb-Gehalte, die etwa das 2 - 2,5-fache betrug. Dabei schien ein Anwachsen der SM-Mobilität nicht linear zu der N-Steigerung zu sein,

allerdings zeigten die Rhizosphärenprofile - vor allem für Pb - einen unruhigen Verlauf, was die Interpretation der Daten schwierig gestaltete (Abb. 2.25).

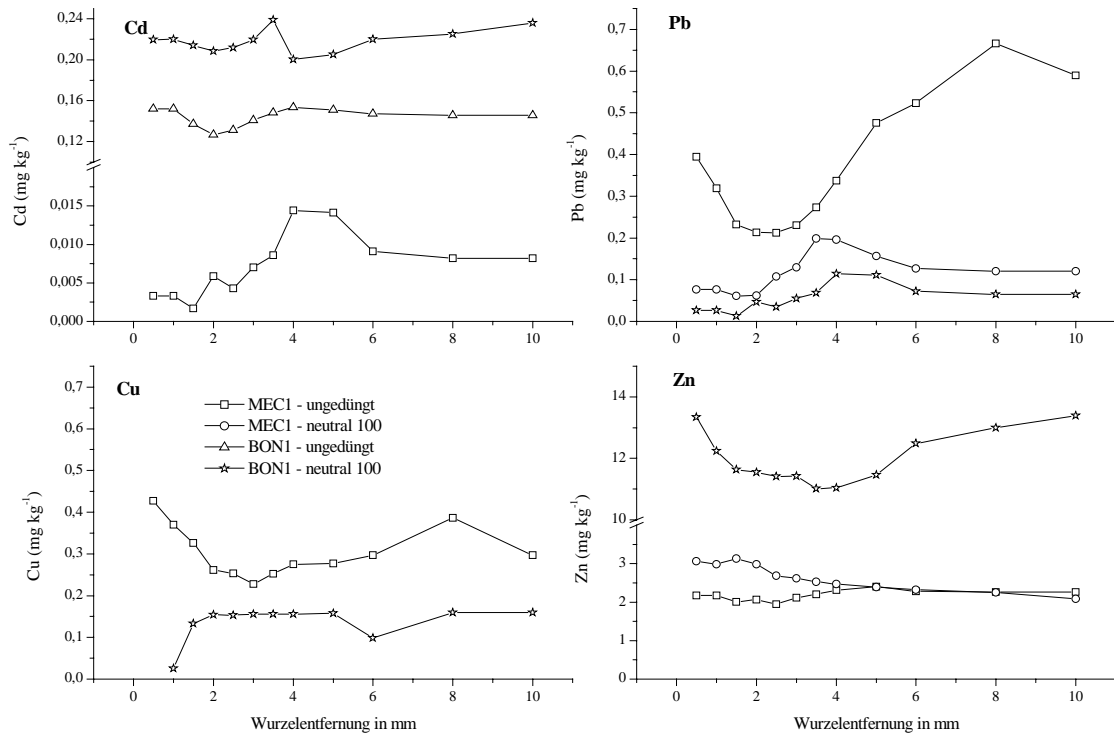


Abb. 2.24: Einfluss einer Düngung auf die nach NH_4NO_3 -Extraktion erhaltenen SM-Rhizosphärenprofile von Spinat nach Kultivierung auf dem MEC1- bzw. BON1-Boden (neutral 100: 100 mg N als NH_4NO_3 , 50 mg P als $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ und 150 mg K als K_2SO_4 ; ungedüngt: ohne Düngung).

Ein weiterer Steigerungsversuch auf dem BON1-Boden führte zu gegenläufigen Ergebnissen; allerdings wurde bei diesem Versuch auch P und K in den Boden appliziert (Abb. 2.26). Dies ergab SM-Profile, die deutlich unter denen einer ungedüngten Kontrolle lagen. Einzige Ausnahme hiervon ist Cu, hier waren die zu beobachtenden Unterschiede nur marginal. Höhere Gaben an $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -N führten auch stets zu höheren NH_4NO_3 -extrahierbaren SM-Gehalten. Erneut bildete Cu eine Ausnahme, da bei diesem SM ein genau gegenläufiger Effekt beobachtet werden konnte. Alle Rhizosphärenprofile wiesen eine deutliche bis zu vier mm breite Anreicherungszone zur Wurzeloberfläche hin auf. Für Pb und Cu entsprach der Verlauf des Profils der ungedüngten Kontrolle dem der gedüngten Varianten, während bei Cd und Zn kein Einfluss der Wurzel auf die Ausbildung des Profils erkennbar war.

Beim N-Formenversuch ließ sich kein größerer Einfluss der in unterschiedlichen Anteilen applizierten N-Dünger auf die NH_4NO_3 -extrahierbaren SM-Gehalte erkennen (Abb. 2.27). Auffällig war jedoch, dass die Variante ohne N ("0/0") einen sehr deutlichen Anstieg der extrahierbaren SM-Gehalte in unmittelbarer Nähe zur Wurzel bewirkte. Dieser Effekt war dabei für Pb am stärksten ausgeprägt und schwächte sich über Zn zum Cd hin ab. Alle erhaltenen Rhizosphärenprofile wiesen einen deutlichen Anstieg zur Wurzeloberfläche auf. Die räumliche Ausdehnung dieser Anreicherung unterschied sich dabei in Abhängigkeit vom untersuchten SM. So betrug die Anreicherungszone bei Cd und Zn etwa vier mm, während für Pb ein solcher Effekt nur in den ersten zwei mm Entfernung zur Wurzel beobachtet wurde.

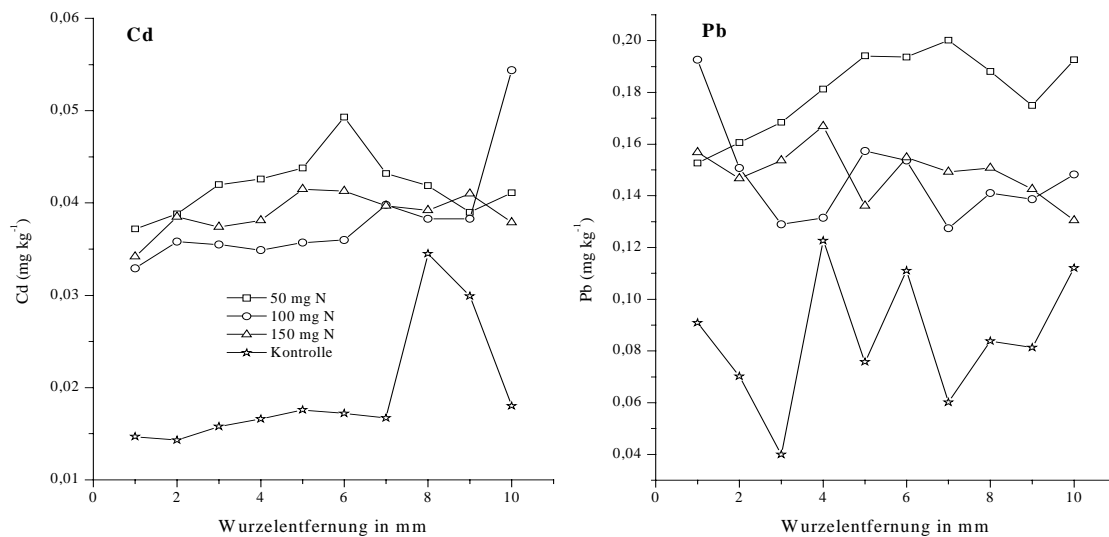


Abb. 2.25: Einfluss einer Düngung auf die nach NH_4NO_3 -Extraktion erhaltenen SM-Rhizosphärenprofile von Weizen nach Kultivierung auf dem MEC2-Boden (50 mg N: 50 mg N als $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, kein P und K; Kontrolle: ohne Düngung).

Eine Beeinflussung der Mobilität von **Cadmium** ließ sich auch mit der NH_4NO_3 -Extraktion nachweisen. Generell fanden sich im Vergleich zu einer NPK-Düngung höhere Cd-Gehalte in den ungedüngten Varianten. Die Verringerung der Cd-Gehalte steht dabei aber wohl nicht nur in Zusammenhang mit der komplexierenden Wirkung des Phosphats. Vielmehr dürfte es durch die Zufuhr von Ionen mit der Düngung zu einer Neueinstellung des chemischen Equilibriums im Boden gekommen sein. Durch die verstärkte Konkurrenz um Kationen-Bindungsstellen an der Bodenmatrix kommt es zu einer teilweisen Desorption der

gebundenen SM. Dabei stehen die SM der mittels NH_4NO_3 -Extraktion festgelegten mobilen Fraktion in direkter Wechselwirkung mit den Gehalten der Bodenlösung (Welp *et al.*, 1999).

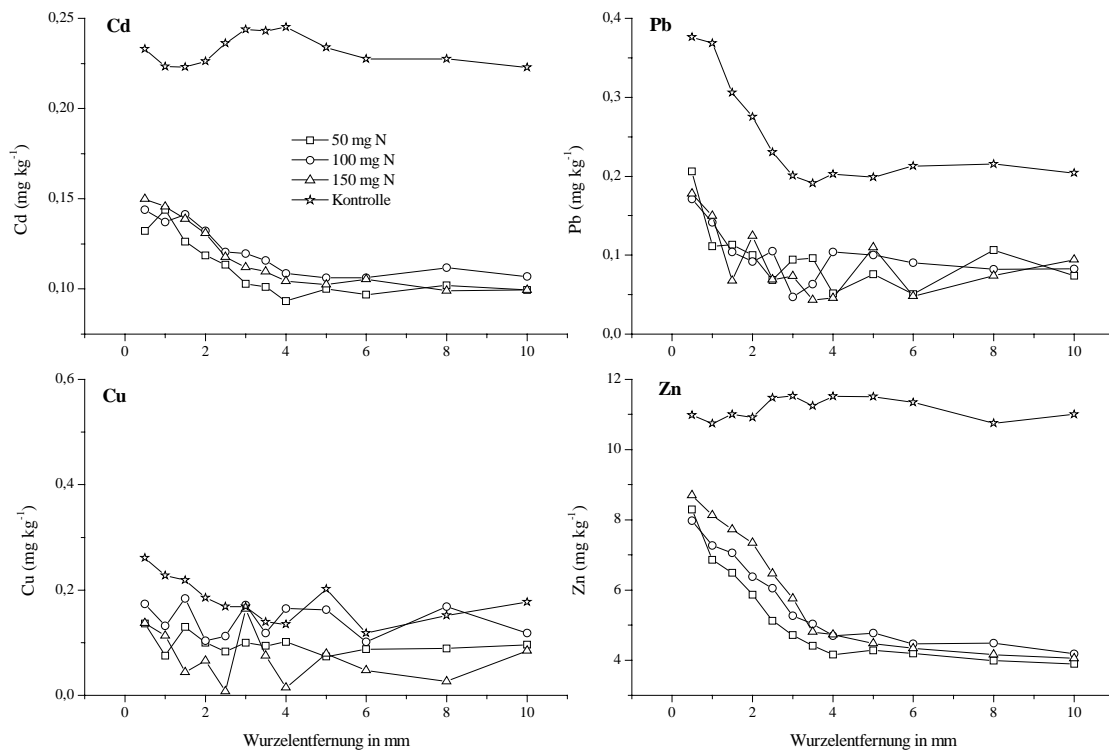


Abb. 2.26: Einfluss einer Düngung auf die nach NH_4NO_3 -Extraktion erhaltenen SM-Rhizosphärenprofile von Weizen nach Kultivierung auf dem BON1-Boden (50 mg N: 50 mg N als $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sowie 50 mg P als $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ und 150 mg K als K_2SO_4 ; Kontrolle: ohne Düngung).

Die desorbierten SM wurden allerdings nicht in der Bodenlösung freigesetzt, da ansonsten die Cd-Gehalte der H_2O -Extraktion auch ansteigen sollten. Dies ist aber nicht der Fall, es ist also zu vermuten, dass durch Umkomplexierung das Cd an andere Bindungspartner gebunden wurde. Die Abnahme der Cd-Gehalte steht also offenbar in einem direkten Zusammenhang mit der Menge und Art an applizierten Ionen. Diese These wird vor allem durch den N-Formenversuch gestärkt. Hier lassen sich unabhängig von den Anteilen der verabreichten N-Formen nahezu keine Unterschiede in der Mobilität von Cd erkennen. Dass das Phosphat dennoch eine nicht unwichtige Rolle in der Festlegung von Cd spielt, lässt sich aus den Versuchen mit reiner $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Gabe - ohne P und K - erkennen (z.B. Abb. 2.25). Hier steigen die Cd-Gehalte in äquivalentem Maß mit anwachsenden $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Gaben an. Interessant ist auch das Verhalten der Variante ohne N im N-Formenversuch. Hier steigen die

Cd-Gehalte in unmittelbarer Wurzelnähe deutlich an, dies könnte auf einem physiologischen Effekt der Pflanze bei mangelndem N-Angebot beruhen. Allgemein konnten Anreicherungen im wurzelnahen Boden beobachtet werden. Diese beruhen offenbar auf Massenfluss zur Wurzel hin, werden aber auch durch den meist sinkenden pH-Wert in Wurzelnähe verursacht.

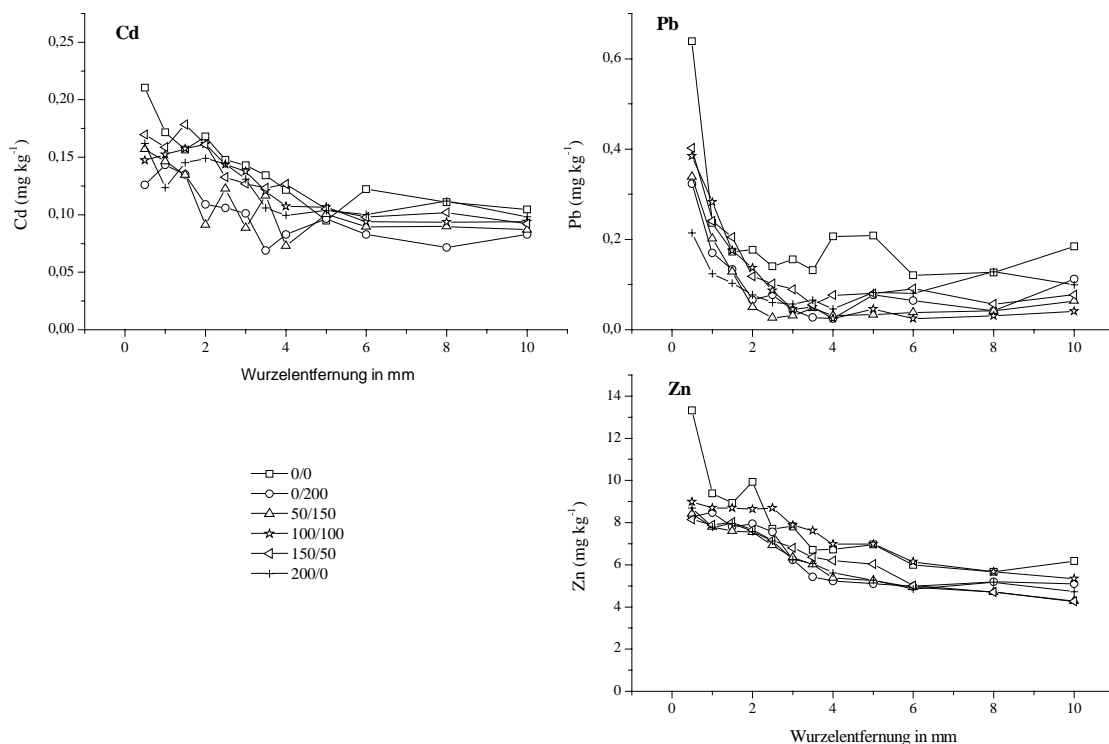


Abb. 2.27: Einfluss einer Düngung auf die nach NH_4NO_3 -Extraktion erhaltenen SM-Rhizosphärenprofile von Weizen nach Kultivierung auf dem BON2-Boden (0/0 ... 200/0: 0 mg N als $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und 0 mg NH_4NO_3 ... 200 mg $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und 0 mg NH_4NO_3 sowie 50 mg P als $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ und 150 mg K als K_2SO_4).

Beim **Kupfer** ließ sich die N-Form als der entscheidende Faktor für eine Beeinflussung der Mobilität im Boden ausmachen. Ein Vergleich zwischen voll gedüngter und ungedüngter Variante zeigte kaum einen Einfluss auf die Mobilität von Cu. Ein sehr deutlicher Einfluss ließ sich hingegen mit steigenden Gaben an $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ erkennen. Diese führten zu einer umgekehrt proportionalen Verringerung der NH_4NO_3 -extrahierbaren Cu-Gehalte. Das Ausmaß der Veränderung war dabei nur sehr gering ausgeprägt, was vermutlich in der Speziation des Cu begründet liegt. In Böden liegt Cu meist in organisch gebundener Form vor (Abb. A1.2 und Tab. A1.2), zudem werden sowohl mit der H_2O - als auch mit der

NH_4NO_3 -Extraktion nur sehr geringe Anteile vom Boden-Cu erfasst (2,4 bzw. 1,2 % im nRb des BON1-Boden). Neben der geringen Menge an Cu, die durch eine Düngung direkt betroffen wird, verhindern die meist sehr stabilen Cu-Organo-Komplexe einen deutlicheren Einfluss. Auch beim Cu wurde nahezu durchweg eine Anreicherung im wurzelnahen Boden beobachtet.

Blei zeigte bei den NH_4NO_3 -extrahierbaren Gehalten deutliche Einflüsse einer Düngung. Im wesentlichen stimmte das Verhalten von Pb mit dem des Cd überein. Eine Düngung mit Phosphat führte in allen Fällen zu einer Fixierung des Pb und somit zu verringerter Mobilität. Anhand des N-Formenversuchs lässt sich erkennen, dass wechselnde Anteile der N-Form bei Anwesenheit von P nur einen geringen Einfluss auf die Pb-Gehalte haben. Wobei auch hier bei der Variante ohne N eine deutlicher Anstieg der Pb-Gehalte in unmittelbarer Wurzelnähe beobachtet wurde. Wurde hingegen ausschließlich N in einer physiologisch sauren Form gegeben wurde, zeigte sich eine deutlich mobilisierende Wirkung. Auffällig war noch die Tatsache, dass mit NH_4NO_3 stets geringere Pb- (und Cu-)Gehalte extrahiert wurden als mit einer H_2O -Extraktion. Dies bestätigt aber Beobachtungen von Gerritse und van Driel (1984).

Für **Zink** gelten gleichfalls die für Cd und Pb getroffenen Aussagen mit nur zwei wesentlichen Ausnahmen. So sind die NH_4NO_3 -extrahierbaren Zn-Gehalte - bezogen auf den Gesamtgehalt der Böden - die größten im Vergleich mit den anderen untersuchten SM. Zudem wurde die Mobilität des Zn am stärksten von allen SM durch eine $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Gabe erhöht. Eine weitere Differenzierbarkeit ergab sich aus dem N-Formenversuch; der schon bei Cd und Pb beobachtete Anstieg der Gehalte in unmittelbarer Wurzelnähe bei alleiniger Applikation von P- und K-Dünger ist beim Zn am stärksten ausgeprägt. Es wurden dabei um etwa die Hälfte höhere Zn-Gehalte beobachtet als bei den Varianten mit N-Applikation. Da dies bei allen untersuchten SM der Fall war, scheint es eindeutig auf einen physiologischen Prozess zurückzuführen sein. Denkbar wäre eine Aktivierung des "high affinity-system" (HATS) bei mangelnder N-Konzentration im Boden (Wang *et al.*, 1993; Crawford und Glass, 1998).

2.1.2.5.2 Mobilisierende Agenzien

2.1.2.5.2.1 H₂O-Extraktion

Cadmium

Bei den nach H₂O-Extraktion erhaltenen Cd-Rhizosphärenprofilen zeigte sich ein deutlicher Einfluss der applizierten mobilisierenden Agenzien (Abb. 2.28). Die zugegebenen Agenzien erhöhten dabei nicht nur die extrahierbare Menge an Cd, sondern veränderten auch in nicht unerheblichen Maße die Ausbildung der Rhizosphärenprofile. So ließ sich bei der Kontrolle des AAC-Bodens eine schwach ausgeprägte Cd-Anreicherung erkennen, während beim HEN2-Boden eine ebenso schwach ausgeprägte Verarmung zu beobachten war. Nach Applikation mobilisierender Agenzien ergaben sich fast durchweg Anreicherungsprofile. Die kombinierte Gabe führte zu 2-fach (HEN2) bzw. 1,5-fach (AAC) höheren H₂O-extrahierbaren Cd-Gehalten im nRb. Nach einer EDTA-Gabe fiel diese Erhöhung noch drastischer aus. Im Vergleich mit der entsprechenden Kontrolle ergaben sich auf den beiden letztgenannten Böden etwa 5-fach bzw. 10-fach höhere Cd-Gehalte. Ließen sich nach EDTA-Gabe nur in unmittelbarer Wurzelnähe Anreicherungen beobachten, so nahm dieser Effekt bei der kombinierten Gabe ein wesentlich größeres räumliches Ausmaß ein.

Die Unterschiede im Profilverlauf der Kontrolle auf dem HEN2- und dem AAC-Boden werden offenbar durch die pflanzliche Aufnahme bedingt. Dabei liegt bei HEN2 die Cd-Aufnahme in die Pflanze über dem Antransport aus dem Boden, während es auf dem AAC-Boden zu einem genau gegenteiligen Effekt kommt. Durch Zufuhr von EDTA wurde erwartungsgemäß aufgrund seiner Komplexierungsstärke die H₂O-extrahierbare Cd-Menge der Böden erhöht (Norvell, 1991). Anhand der Unterschiede im Profilverlauf der letztgenannten Böden lassen sich Rückschlüsse auf das Vorhandensein unterschiedlicher Cd-Spezies ziehen. Auf dem HEN2-Boden liegen mehr als 50 % des Cd in Mn-Oxiden okkludiert vor, während auf dem AAC-Boden größere Anteile an organisch gebundenem Cd (circa 20 %) beobachtet wurden (Abb. A1.1 und Tab. A1.1). Letztere Spezies ist nach Chelatisierung mit EDTA mobiler. Dies ist um so erstaunlicher, als dass dieser Effekt auf dem saureren Boden eher erwartet worden wäre. Möglicherweise hängt dies mit der Eigenschaft dieses Agens bei niedrigeren pH-Werten bevorzugt H⁺-Ionen zu chelatisieren zusammen (Elliot und Denny, 1982). Die kombinierte Gabe bestätigt dabei die nach EDTA-Applikation beobachteten Effekte, lediglich die räumliche Ausdehnung der Anreicherungszone zeigte sich

vergrößert. Eine mögliche Erklärung bietet die Affinität des Cd zum Citrat (Egli, 2003). Das durch die Citronensäure komplexierte Cd^{2+} kann dann nach dessen Abbau wieder freigesetzt werden. Es unterliegt als freies Ion dann stärker Diffusionsprozessen. Die im Vergleich mit den anderen Böden geringere Steigerung der Cd-Gehalte (2-fach gegenüber 10-fach auf HEN2 bzw. AAC) auf dem HAG-Boden nach Applikation mobilisierender Agenzien ist vermutlich ebenfalls auf Speziesunterschiede zurückzuführen. Hier ist offenbar nur ein kleiner Pool verfügbar, aus dem heraus eine Mobilisierung erfolgen kann.

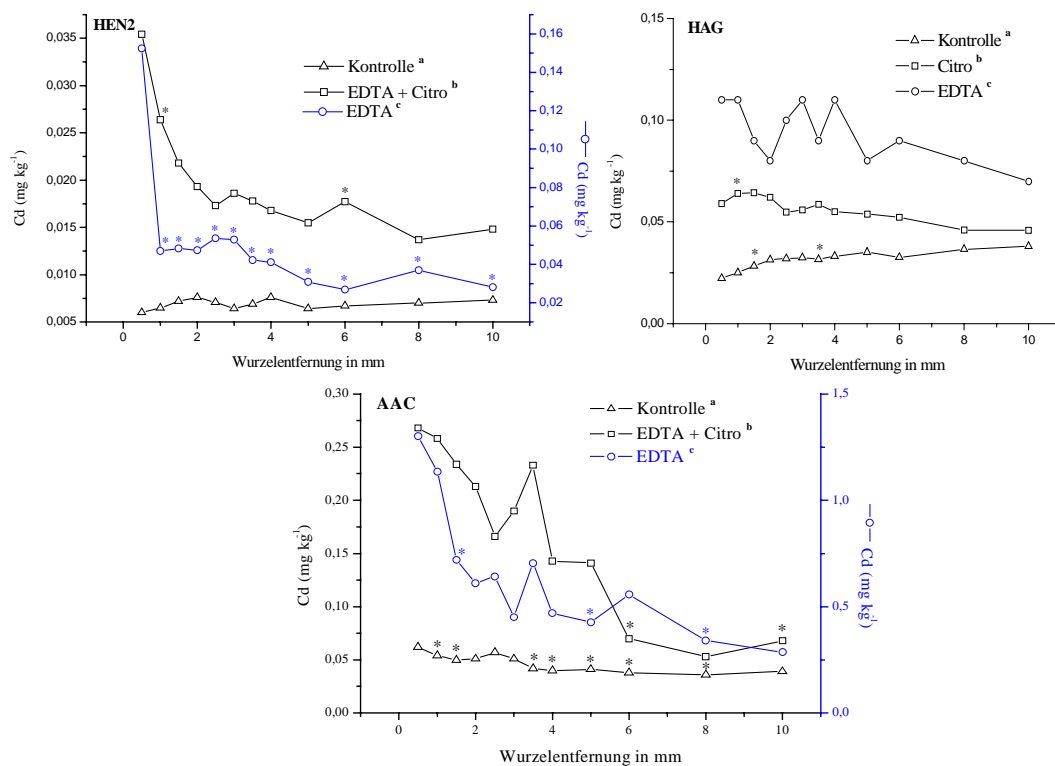


Abb. 2.28: Nach H₂O-Extraktion erhaltene Cd-Rhizosphärenprofile der entsprechenden Pflanze/Boden-Kombination (*: Werte unterscheiden sich signifikant vom wurzelnächsten Wert, P < 0,05; unterschiedliche Indizes in der Legende kennzeichnen signifikante Unterschiede zwischen den Varianten, P < 0,05).

Kupfer

Die nach H₂O-Extraktion gewonnenen Cu-Rhizosphärenprofile wiesen einen deutlichen Einfluss der verwendeten mobilisierenden Agenzien auf (Abb. 2.29). Alle Kontroll-Varianten ließen eine Anreicherung in Wurzelnähe erkennen, wobei diese auf dem AAC-Boden am stärksten ausgeprägt war. Die kombinierte Gabe bzw. die reine Citronensäuregabe auf HAG führte im Vergleich mit der jeweiligen Kontrolle zu einer Verdoppelung der Cu-Gehalte im nRb. Einzig bei dem AAC-Boden betrug dieser Zuwachs nur etwa das 0,5-fache. Die Applikation von EDTA ergab eine starke Differenzierung der Cu-Profile in Abhängigkeit vom verwendeten Boden. So wurde auf dem HAG-Boden im Vergleich zur Kontrolle nur eine

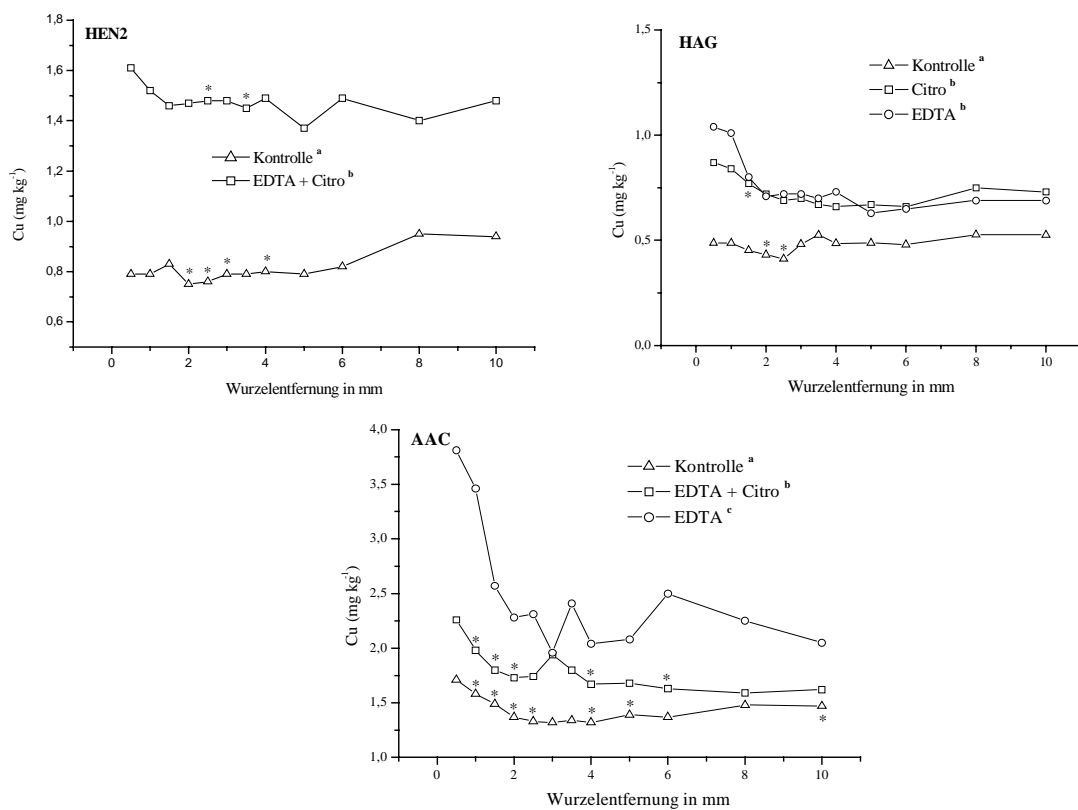


Abb. 2.29: Nach H₂O-Extraktion erhaltene Cu-Rhizosphärenprofile der entsprechenden Pflanze/Boden-Kombination (*: Werte unterscheiden sich signifikant vom wurzelnächsten Wert, P < 0,05; unterschiedliche Indizes in der Legende kennzeichnen signifikante Unterschiede zwischen den Varianten, P < 0,05).

Erhöhung der extrahierbaren Cu-Gehalte beobachtet, die der Citro-Gabe entsprach. Auf dem AAC-Boden hingegen kam es bezogen auf die entsprechende Kontrolle zu einer Verdoppelung der H₂O-extrahierbaren Cu-Menge. Unabhängig von der Zugabe von Agenzien zu den Böden betrug das räumliche Ausmaß der Anreicherung nur etwa 1,5 - 2 mm. Einzig bei der Applikation von EDTA auf dem AAC-Boden ergab sich ein auf etwa vier mm Entfernung zur Wurzeloberfläche vergrößertes räumliches Ausmaß der Anreicherung.

Die schwach (HEN2 bzw. HAG) bis stärker (AAC) ausgeprägten Anreicherungsprofile weisen auf eine die pflanzliche Aufnahme übersteigende Anlieferung hin. Generell stiegen die H₂O-extrahierbaren Cu-Gehalte mit zunehmenden Cu-Gesamtgehalten der Böden an. Der nur geringe Anstieg der Cu-Gehalte nach EDTA-Applikation deckt sich mit Ergebnissen aus der Literatur (Hong und Pintauro, 1996; Wu *et al.*, 1999) und beruht auf der nur schwachen Effektivität des EDTA, Cu zu komplexieren. Dennoch kann im Vergleich mit der entsprechenden Kontrolle gerade in unmittelbarer Wurzelnähe ein stärkerer Anstieg der Cu-Gehalte beobachtet werden. Auffällig sind auch die Ergebnisse des HAG-Bodens. Hier beträgt die Erhöhung der H₂O-extrahierbaren Cu-Menge im nRb nur etwa das 0,5-fache, während es auf den beiden anderen Böden zu einer Verdoppelung kam. Auch die Tatsache, dass sowohl die EDTA- als auch die Citronensäuregabe zu nahezu identischen Cu-Gehalten führte, spricht dafür, dass nur ein kleiner mobilisierbarer Pool vorliegt. Zudem sollte die Bindungsstärke dieser mobilisierbaren Cu-Spezies nicht über der von Cu-Citrat liegen. Ansonsten hätte durch die Applikation von EDTA ein größerer Cu-Anteil extrahiert werden müssen, da die log K-Werte für Cu mit Citrat bzw. EDTA 5,9 bzw. 18,7 betragen (Martell und Smith, 1989).

Blei

Bei den nach H₂O-Extraktion erhaltenen Pb-Rhizosphärenprofilen ließ sich nicht nur ein Einfluss der zugesetzten Agenzien sondern auch Unterschiede zwischen den verwendeten Böden erkennen (Abb. 2.30). Alle unbehandelten Kontrollen ergaben Verarmungsprofile, wobei diese auf HAG und AAC nur in direkter Nähe zur Wurzeloberfläche zu erkennen waren, während das räumliche Ausmaß der Verarmung auf dem HEN2-Boden immerhin gut drei mm betrug. Unabhängig von den applizierten Agenzien, zeigten sich auf dem HEN2- bzw. HAG-Boden keine Unterschiede bezüglich der Höhe der extrahierbaren Pb-Menge oder

in der Ausbildung der Rhizosphärenprofile. Im Vergleich mit der Kontrolle hingegen stieg die Menge an H₂O-extrahierbarem Pb erwartungsgemäß an. Besonders auffällig waren die Pb-Profile auf dem HEN2-Boden, sie entsprachen in ihrer Ausbildung nahezu vollkommen der entsprechenden Kontrolle, waren jedoch in Richtung eines höheren extrahierbaren Pb-Gehalts verschoben. Auf dem AAC-Boden ergab sich nach Applikation mobilisierender Agenzien eine stark ausgeprägte Pb-Anreicherung innerhalb der ersten knapp zwei mm Entfernung zur Wurzel. Auch hier verdoppelten sich verglichen mit der Kontrolle die Pb-Gehalte nach einer Kombi-Gabe. Die EDTA-Applikation hingegen führte zu etwa 10-fach höheren Pb-Gehalten im nRb.

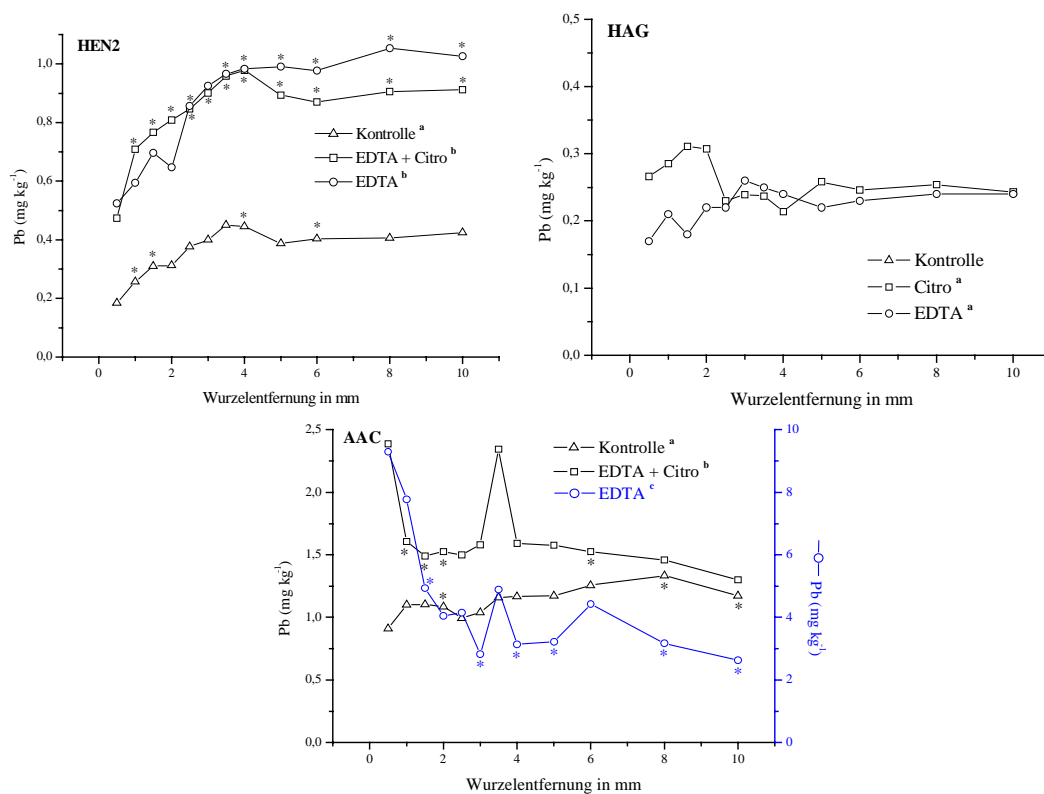


Abb. 2.30: Nach H₂O-Extraktion erhaltene Pb-Rhizosphärenprofile der entsprechenden Pflanze/Boden-Kombination (*: Werte unterscheiden sich signifikant vom wurzelnexten Wert, P < 0,05; unterschiedliche Indizes in der Legende kennzeichnen signifikante Unterschiede zwischen den Varianten, P < 0,05).

Die in den Kontrollen erzielten Verarmungsprofile geben den Hinweis, dass trotz sehr hoher Gesamtgehalte der Böden offenbar nur wenig Pb in der Bodenlösung vorliegt (Gregson und Alloway, 1984). Das Pb unterliegt dann im wurzelnahen Boden einer Verarmung, bedingt durch die Aufnahme in die Pflanze. Dabei übersteigt der Entzug stets den Antransport des SM im Boden. Die Applikation mobilisierender Agenzien wirkte sich unterschiedlich auf die Ausprägung der Pb-Rhizosphärenprofile aus. Während ihre Wirkung auf HEN2 bzw. HAG nahezu identisch war, übertraf die EDTA-Gabe auf dem AAC-Boden die kombinierte Gabe in Hinblick auf die extrahierbare Menge an Pb. Das auf diesem Boden überwiegend organisch komplexierte Pb steht offenbar in einem größeren Ausmaß für eine Chelatisierung und damit verbundener Mobilisierung zur Verfügung. Zudem führte es zu so hohen Gehalten, dass der Antransport an die Wurzeln die pflanzliche Aufnahme überstieg. Erneut wurden auf dem HAG-Boden die geringsten Effekte beobachtet. Es scheinen also auch hier Pb-Spezies vorzuliegen, die nur in einem geringen Umfang mobilisierbar sind. Auffällig ist jedoch die Profilausbildung auf dem HEN2-Boden. Das räumliche Ausmaß übersteigt mit bis zu vier mm das der anderen Böden deutlich. Zudem konnte auch nur hier eine größere mengenmäßige Verarmung belegt werden. Dies könnte damit zusammenhängen, dass Pb in sauren Böden überwiegend in kationischer Form vorliegt (Tills und Alloway, 1983; Gregson und Alloway, 1984). Offenbar ist diese Pb-Spezies generell für die Sonnenblume besser aufnehmbar.

Zink

Die nach H₂O-Extraktion erhaltenen Zn-Rhizosphärenprofile zeigten einen deutlichen Einfluss der applizierten Agenzien (Abb. 2.31). Bei allen Zn-Profilen der jeweiligen Kontrollen war eine schwach ausgeprägte Verarmung zu erkennen. Die einzige Ausnahme bildete der AAC-Boden, hier zeigte sich das Profil unbeeinflusst. Auch beim Zn war die Reaktion der einzelnen Böden bezüglich der applizierten Agenzien sehr verschieden. So verdoppelten sich bei HEN2 und AAC die Zn-Gehalte im nRb bei der Kombi-Gabe im Vergleich zur entsprechenden Kontrolle. Auf dem HAG-Boden ließ sich keine Erhöhung der Zn-Gehalte im nRb beobachten, es kam lediglich zu einer Anreicherung von wasserlöslichem Zn in unmittelbarer Wurzelnähe. Dieser Effekt war auf dem letztgenannten Boden auch bei der EDTA-Gabe zu vermerken. Auf dem AAC-Boden hingegen stiegen im Vergleich zur Kontrolle die Zn-Gehalte des nRb um das 3-fache an.

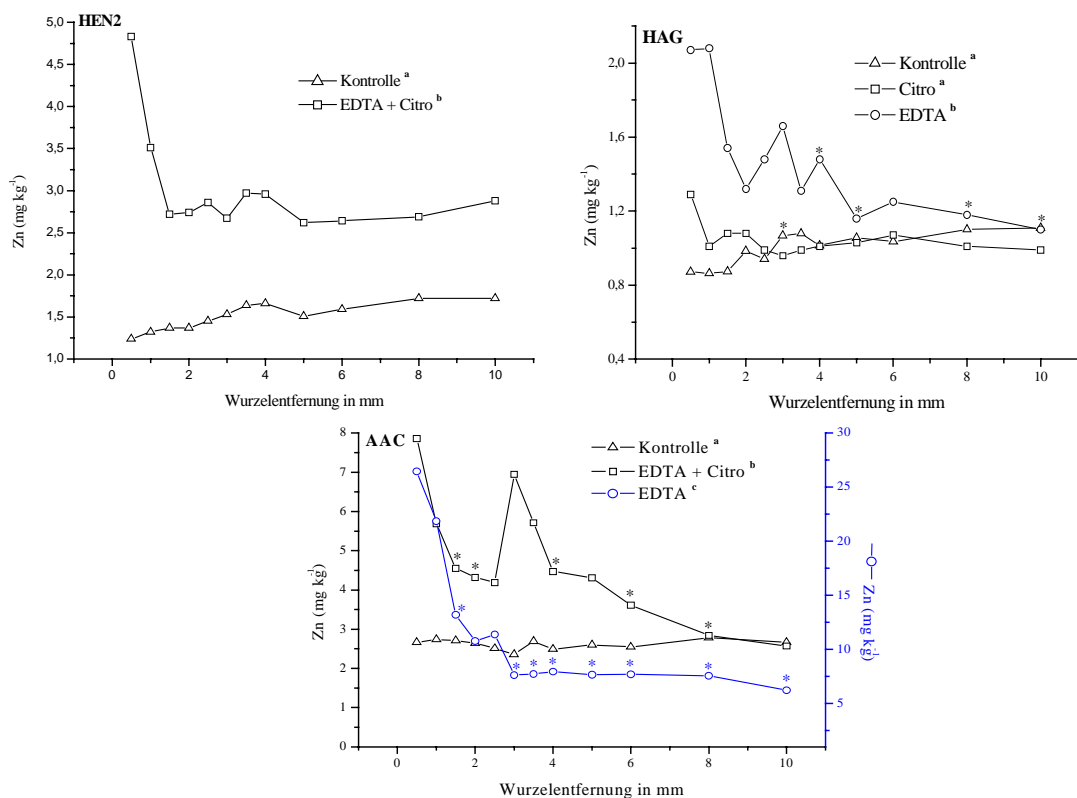


Abb. 2.31: Nach H₂O-Extraktion erhaltene Zn-Rhizosphärenprofile der entsprechenden Pflanze/Boden-Kombination (*: Werte unterscheiden sich signifikant vom wurzelnächsten Wert, P < 0,05; unterschiedliche Indizes in der Legende kennzeichnen signifikante Unterschiede zwischen den Varianten, P < 0,05).

Mittels der Kontrollen lässt sich ein offenbar konzentrationsabhängiger Verlauf der Zn-Rhizosphärenprofile erkennen. Ab etwa einem Zn-Gehalt von 2,5 mg kg⁻¹ Boden zeigte sich keine Beeinflussung des Profils, offenbar entsprach hier die pflanzliche Aufnahme dem Antransport im Boden. Bei niedrigeren Gehalten ergab sich ein Verarmungsprofil. Die unterschiedliche Wirkung der EDTA-Gabe auf den einzelnen Böden lässt sich durch unterschiedliche Zn-Spezies erläutern. Der Vergleich der Böden HEN2 und AAC zeigt, dass trotz annähernd gleicher Zn-Gesamtgehalte beim letztgenannten Boden mehr Zn in H₂O-extrahierbarer Form vorliegt. Bei niedrigem pH (< 6) liegt Zn - ähnlich dem Pb - vermehrt in kationischer Bindungsform vor und weniger in Form von Humatkomplexen (Verloo, 1974). Diese kationische Bindung wird überwiegend mit Mn-, Fe- und Al-(Hydr)Oxiden gebildet und kann als relativ stabil angesehen werden. So scheint offenbar das organisch gebundene

Zn einen Pool zu bilden, aus dem heraus eine Mobilisierung mit EDTA möglich ist. Gestützt wird dies von der Tatsache, dass mit einem steigenden Anteil an organisch gebundenem Zn in diesen beiden Böden auch die extrahierbare Zn-Menge anwächst (Abb. A1.6 und Tab. A1.6). Der HAG-Boden bestätigt seine Ausnahmestellung auch in Bezug auf das Zn. Erneut waren auf diesem Boden im Vergleich mit dem HEN2- bzw. AAC-Boden nur eine geringe Erhöhung der SM-Gehalte zu erkennen. Denkbar wäre auch hier eine unterschiedliche Zusammensetzung der organischen Substanz im Vergleich zu den anderen verwendeten Versuchsböden. Der Anstieg der Zn-Gehalte in unmittelbarer Wurzelnähe bei reiner Applikation von Citronensäure auf dem HAG-Boden kann mit Beobachtungen von Egli (2003) erklärt werden. Der Autor fand bei Aufnahmestudien, dass mit Citrat komplexiertes Zn in deutlich geringerem Umfang aufgenommen wurde als freies Zn^{2+} . Er erklärte dies mit einer langsameren Freisetzung von Zn^{2+} -Ionen aus den Zn-Citrat-Komplexen und einer dadurch gehemmten Zn-Aufnahme in die Pflanze.

2.1.2.5.5.2.2 Citronensäure-Extraktion

Da die nach Citronensäure-Extraktion erhaltenen SM-Rhizosphärenprofile meist denen der H_2O -Extraktion entsprechen, wird im Folgenden nur auf eventuelle Unterschiede eingegangen.

Cadmium

Die nach Citronensäure-Extraktion erhaltenen Cd-Rhizosphärenprofile entsprechen sowohl in der Profilausbildung als auch in der Höhe der extrahierbaren Cd-Gehalte denen einer H_2O -Extraktion (Abb. 2.32).

Die Citronensäure-Extraktion erwies sich im Vergleich zur H_2O -Extraktion als nicht geeignet, um eine weitere Differenzierbarkeit bezüglich der vorliegenden Cd-Spezies oder etwaiger spezifischer Effekte der mobilisierenden Agenzien zu belegen.

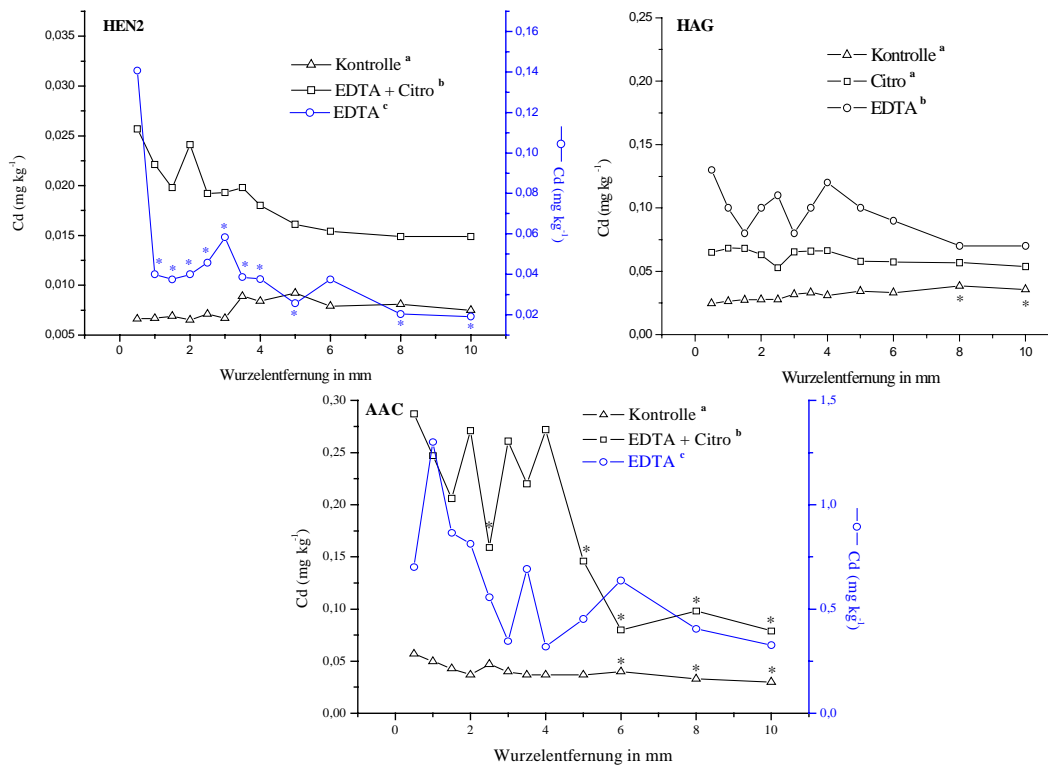


Abb. 2.32: Nach Citronensäure-Extraktion erhaltene Cd-Rhizosphärenprofile der entsprechenden Pflanze/Boden-Kombination (*: Werte unterscheiden sich signifikant vom wurzelnächsten Wert, $P < 0,05$; unterschiedliche Indizes in der Legende kennzeichnen signifikante Unterschiede zwischen den Varianten, $P < 0,05$).

Kupfer

Die nach Citronensäure-Extraktion gewonnenen Cu-Rhizosphärenprofile entsprechen denen der H₂O-Extraktion bezüglich der Ausbildung der Profile, aber nicht immer auch in der Höhe der Cu-Gehalte (Abb. 2.33). Besonders auffällig war, dass die EDTA-Gabe bei HEN2 und HAG zu extrahierbaren Cu-Gehalten führte, die denen einer unbehandelten Kontrolle zumindest im nRb entsprachen. So wurden auf den beiden letztgenannten Böden die höchsten Cu-Gehalte nach der kombinierten bzw. der reinen Citro-Gabe beobachtet. Dieser Effekt traf jedoch nicht für den AAC-Boden zu. Zudem waren die Cu-Gehalte der Kontrollen von HEN2 und HAG leicht erhöht, wobei dies auf dem HEN2-Boden deutlich ausgeprägter war.

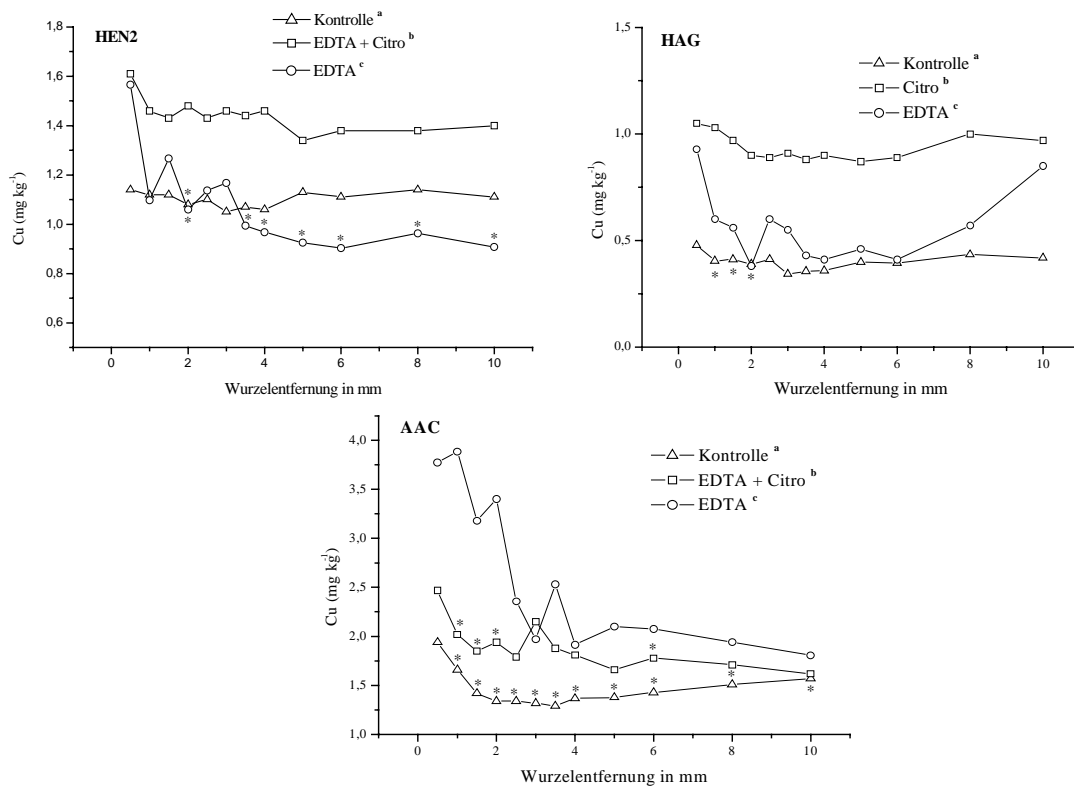


Abb. 2.33: Nach Citronensäure-Extraktion erhaltene Cu-Rhizosphärenprofile der entsprechenden Pflanze/Boden-Kombination (*: Werte unterscheiden sich signifikant vom wurzelnächsten Wert, $P < 0,05$; unterschiedliche Indizes in der Legende kennzeichnen signifikante Unterschiede zwischen den Varianten, $P < 0,05$).

Die im Vergleich zur H₂O-Extraktion häufig leicht höheren Mengen an Citronensäure-extrahierbarem Cu sind wahrscheinlich auf die starke Cu-Affinität des Citrats zurückzuführen (Martell und Smith, 1989; Egli, 2003). Unklar ist jedoch, warum auf dem HEN2- und dem HAG-Boden die extrahierbaren Cu-Gehalte im nRb auf etwa das Niveau der unbehandelten Kontrolle abgesunken sind. Da dies auf dem AAC-Boden nicht oder nur in geringerem Ausmaß erfolgte, wäre denkbar, dass der Anteil an organisch gebundenem Cu eine wichtige Rolle spielt. Dieser prozentuale Anteil ist zwar auf allen Böden als sehr hoch anzusehen (Abb. A1.2 und Tab. A1.2), aber auf den Böden HEN2 und - weniger stark ausgeprägt - HAG liegen auch größere Anteile in Mn-Oxiden gebunden vor. Eine genauere Klärung dieser Frage ist aus den vorliegenden Ergebnissen aber nicht möglich. Auffällig waren auch die Citronensäure-extrahierbaren Cu-Mengen nach der kombinierten bzw. reinen Citronensäuregabe auf HEN2

bzw. HAG. Diese lagen deutlich über denen der EDTA-Variante. Offenbar scheint im Gegensatz zum AAC-Boden hier ein Pool im Boden vorhanden zu sein, der eine Mobilisierung möglich macht. Dieser Effekt erwies sich für den HAG-Boden als ausgeprägter.

Blei

Auch die mittels Citronensäure-Extraktion erhaltenen Pb-Rhizosphärenprofile ließen im Vergleich zur H₂O-Extraktion Unterschiede erkennen (Abb. 2.34), wobei diese auf dem HEN2-Boden am deutlichsten ausgeprägt waren. Die Pb-Gehalte der Kontrolle waren erkennbar höher nach einer Citronensäure-Extraktion. Hingegen konnten nach der Applikation mobilisierender Agenzien Pb-Gehalte beobachtet werden, die zwar über der Kontrolle lagen, im Vergleich zur H₂O-Extraktion aber deutlich verringert waren. Zudem zeigte die EDTA-Variante eine intensivere Verarmung in Bezug auf die Pb-Menge, wobei es zu keinen Veränderungen in der räumlichen Ausdehnung dieser Zone - bezogen auf die Wurzeloberfläche - kam. Bei dem HAG-Boden konnten keine Veränderungen beobachtet werden. Gleiches gilt mit Ausnahme der kombinierten Gabe auch für den AAC-Boden. Hier ergaben sich nicht nur im nRb höhere Pb-Gehalte als nach einer H₂O-Extraktion, zudem war auch die Anreicherung in Wurzelnähe deutlicher und stärker ausgeprägt.

Da Veränderungen im Vergleich zur H₂O-Extraktion in den Pb-Rhizosphärenprofilen nach einer Citronensäure-Extraktion nur auf dem HEN2 - und in sehr schwachen Ausmaß auch auf dem AAC-Boden - beobachtet wurden, scheinen die vorherrschenden Pb-Bindungspartner einen entscheidenden Einfluss auf die Pb-Mobilität auszuüben. Denn nur auf dem HEN2- bzw. dem AAC-Boden sind größere prozentuale Anteile vom Pb-Gesamtgehalt der Böden in Mn-Oxiden okkludiert. Es wäre denkbar, dass diese Pb-Spezies verstärkt durch organische Säuren mobilisiert werden können. Die deutlich stärkere Ausprägung der mengenmäßigen Verarmung deutet darauf hin, dass mit der H₂O-Extraktion offenbar auch lösliche organische Verbindungen erfasst werden, während Citrat bevorzugt die freien Pb²⁺-Ionen komplexiert. Nur wenn diese bevorzugt in die Pflanze aufgenommen werden, würde sich eine stärkere Entleerung des Rb ergeben.

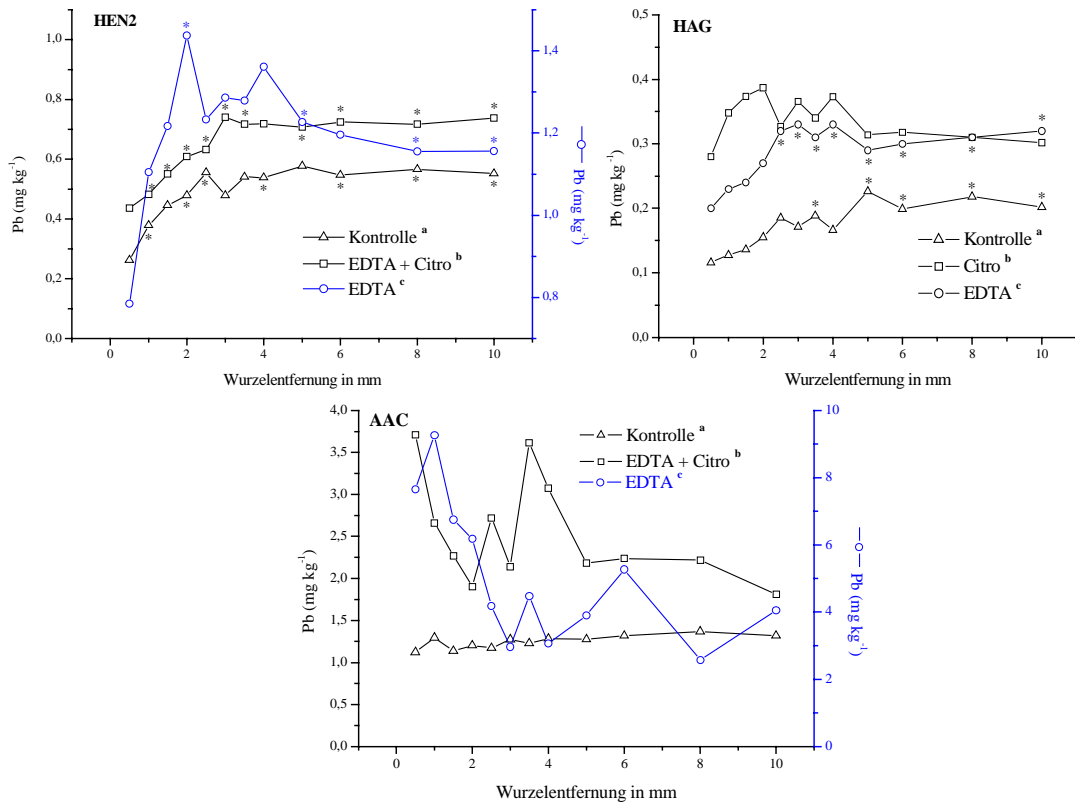


Abb. 2.34: Nach Citronensäure-Extraktion erhaltene Pb-Rhizosphärenprofile der entsprechenden Pflanze/Boden-Kombination (*: Werte unterscheiden sich signifikant vom wurzelnächsten Wert, $P < 0,05$; unterschiedliche Indizes in der Legende kennzeichnen signifikante Unterschiede zwischen den Varianten, $P < 0,05$).

Zink

Bei den mittels Citronensäure-Extraktion erhaltenen Zn-Rhizosphärenprofilen ergaben sich nur wenige Unterschiede im Vergleich zur H₂O-Extraktion (Abb. 2.35). Beim HEN2-Boden ließen sich bei der Kombi-Gabe höhere Zn-Gehalte beobachten als nach einer H₂O-Extraktion. Zudem konnte man die bei letztgenannter Extraktion stark ausgeprägte Anreicherung in Wurzelnähe nicht mehr erkennen. Auf dem HAG-Boden waren nach einer Citronensäure-Extraktion vor allem die Zn-Gehalte der Kontrolle im Rb und nRb um etwa ein Viertel verringert. Auf dem AAC-Boden konnte bei der kombinierten Gabe eine deutliche

Verringerung der Zn-Gehalte beobachtet werden, allerdings ist unklar ob diese Differenz tatsächlich besteht, da der Profilverlauf bei der Citronensäure-Extraktion extrem unruhig ist.

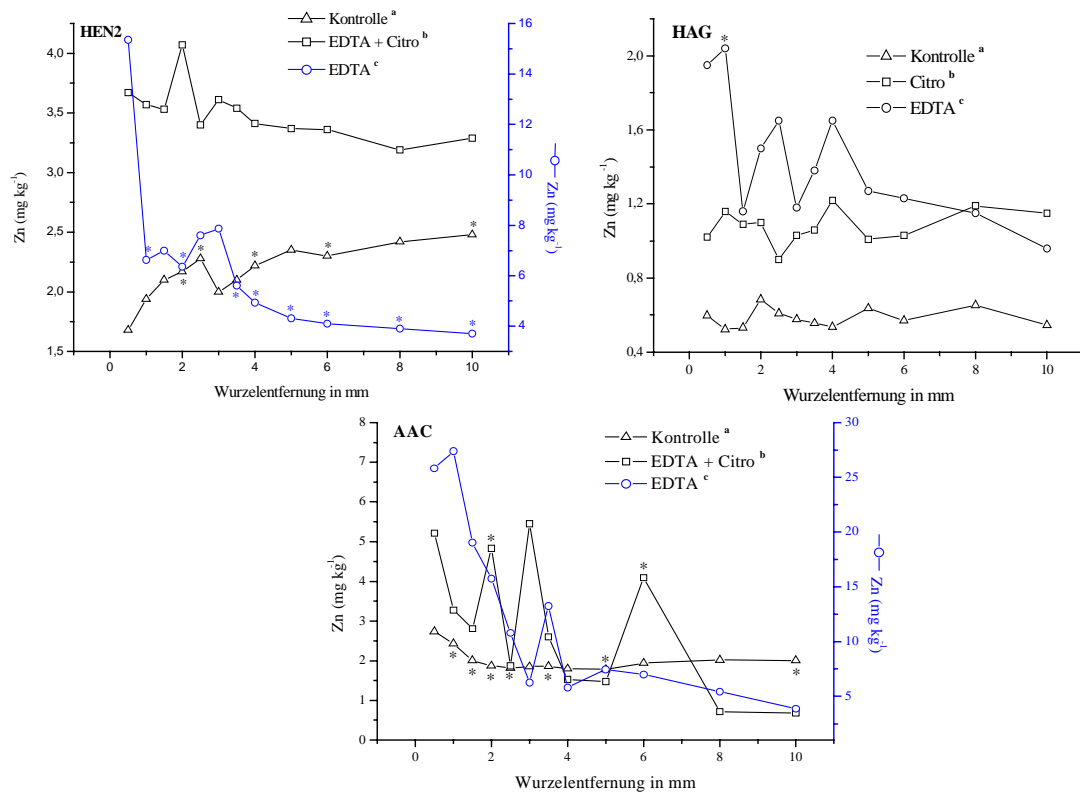


Abb. 2.35: Nach Citronensäure-Extraktion erhaltene Zn-Rhizosphärenprofile der entsprechenden Pflanze/Boden-Kombination (*: Werte unterscheiden sich signifikant vom wurzelnächsten Wert, $P < 0,05$; unterschiedliche Indizes in der Legende kennzeichnen signifikante Unterschiede zwischen den Varianten, $P < 0,05$).

Auch für Zn scheint - ähnlich dem Cd - zu gelten, dass sich mit einer Citronensäure-Extraktion im Vergleich zur H_2O -Extraktion nur wenig zusätzliche Information gewinnen lässt. Die beobachteten Unterschiede lassen sich dabei scheinbar keiner Bodeneigenschaft oder möglicherweise vorhandenen Zn-Spezies zuordnen. Als einzige Ausnahme hiervon ist die kombinierte Gabe auf dem HEN2-Boden zu nennen. Dass im Gegensatz zur H_2O -Extraktion eine starke Anreicherung nicht mehr zu erkennen ist, deutet auf unterschiedliche Zn-Spezies hin. Dabei dürfte bei letztgenannter Extraktion noch ein größerer Anteil an organisch gebundenem Zn miterfasst worden sein. Citronensäure komplexiert aber bevorzugt

freie Zn^{2+} -Ionen. Da diese aber auch präferentiell in die Pflanze aufgenommen werden, kann vermutet werden, dass die Rhizosphäre in unmittelbarer Wurzelnähe an diesem Ion verarmt ist. Diese Beobachtung bestätigt Zweifel über die Verfügbarkeit von organisch gebundenem Zn für die pflanzliche Ernährung (Egli, 2003).

2.1.2.5.5.2.3 NH_4NO_3 -Extraktion

Cadmium

Bei den nach NH_4NO_3 -Extraktion gewonnenen Cd-Rhizosphärenprofilen ließen sich deutliche Unterschiede zwischen den Agenzien erkennen (Abb. 2.36). Unabhängig von der Applikation mobilisierender Agenzien wiesen alle Cd-Profile eine Anreicherung zur Wurzeloberfläche hin auf. Die geringsten Unterschiede zwischen den Varianten wurden auf dem HEN2-Boden beobachtet. Auf dem HAG-Boden unterschieden sich die Citro-Gabe und die EDTA-Variante vor allem in der Ausbildung des Cd-Profils. War nach Applikation von EDTA keine Beeinflussung des Profils zu erkennen, so kam es bei der reinen Citronensäuregabe zu einer - auch räumlich - stark ausgeprägten Anreicherung. Diese beiden letztgenannten Varianten führten auch auf dem AAC-Boden im Vergleich zu der unbehandelten Kontrolle zu einer deutlichen Erhöhung der NH_4NO_3 -extrahierbaren Cd-Gehalte in direkter Nähe zur Wurzeloberfläche.

Eine Erhöhung des NH_4NO_3 -extrahierbaren Cd nach Applikation mobilisierender Agenzien fanden auch Puschenreiter *et al.* (2001a). Dass dieser Effekt dabei auf den verschiedenen verwendeten Böden unterschiedlich stark ausgeprägt ist, kann anhand der Bodeneigenschaften erläutert werden. Die nur geringe Steigerung der Cd-Gehalte auf dem HEN2-Boden stimmt mit Beobachtungen von Elliot und Denneny (1982) überein. Diese Autoren fanden, dass sich mit steigendem Säuregehalt der Bodenlösung die SM-Komplexierung vermindert, da die Liganden dann bevorzugt H^+ binden. Aber auch der jeweils dominierende Cd-Bindungspartner der entsprechenden Böden scheint für das Ausmaß einer Steigerung der Cd-Mobilität von Bedeutung zu sein. So liegt Cd auf dem HEN2-Boden überwiegend in Mn-Oxiden okkludiert vor, während bei den beiden anderen Böden die organische Substanz einen großen Anteil des Cd bindet. Offenbar vermag EDTA ebenso wie die kombinierte Gabe in besonderem Maße organisch gebundenes Cd zu mobilisieren. Dieser Effekt schwächt sich mit steigenden Mn-Gehalten eines Bodens ab. Dass Cd mit EDTA aus organischen Bindungen

chelatisiert werden kann, konnte auch auf dem HAG-Boden gezeigt werden. Dort stiegen die Cd-Gehalte nach EDTA-Applikation im wurzelnahen Raum deutlich an, während dies bei einer reinen Citronensäuregabe nicht beobachtet wurde. Letzteres Agens komplexiert bevorzugt freies Cd^{2+} , welches aber in Wurzelnähe nicht oder nur in geringem Umfang vorzuliegen scheint, da der Verlauf des Cd-Rhizosphärenprofils relativ unbeeinflusst blieb. Bei der EDTA-Variante ist auf diesem Boden hingegen ein deutlicher Anstieg der Cd-Gehalte zur Wurzel hin zu beobachten.

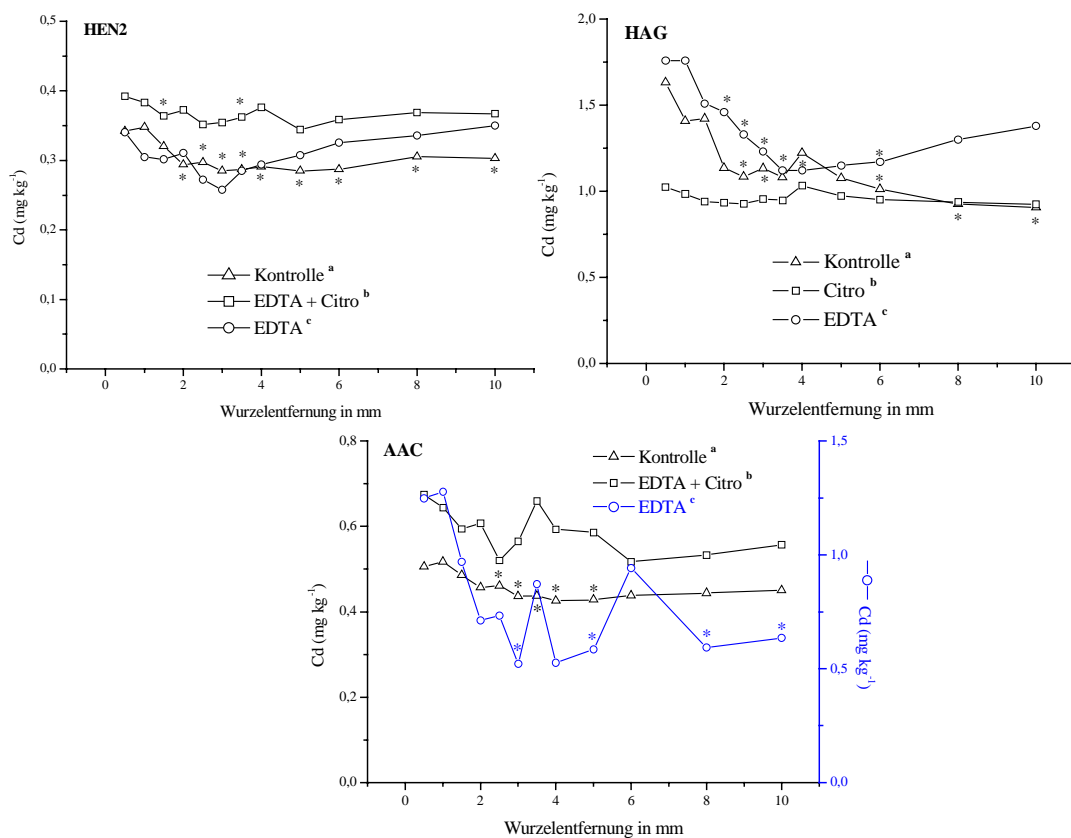


Abb. 2.36: Nach NH_4NO_3 -Extraktion erhaltene Cd-Rhizosphärenprofile der entsprechenden Pflanze/Boden-Kombination (*: Werte unterscheiden sich signifikant vom wurzelnächsten Wert, $P < 0,05$; unterschiedliche Indizes in der Legende kennzeichnen signifikante Unterschiede zwischen den Varianten, $P < 0,05$).

Die Tatsache, dass ausschließlich Anreicherungsprofile gefunden wurden, lässt auf zweierlei schließen. So unterliegt offenbar auch das mittels NH_4NO_3 -Extraktion erfassbare Cd

im Boden Massenflussprozessen. Des weiteren scheint das NH_4NO_3 -extrahierbare Cd einen Pool für eine Nachlieferung in die Bodenlösung zu bilden, was Ergebnisse von Welp *et al.* (1999) bestätigt. Die oftmals sehr große räumliche Ausdehnung der Cd-Anreicherung im wurzelnahen Raum kann als Indiz für eine gute Mobilität dieses SM im Boden angesehen werden.

Kupfer

Bei den nach NH_4NO_3 -Extraktion erhaltenen Cu-Rhizosphärenprofilen ergaben sich deutliche Unterschiede bezüglich der verwendeten Agenzien (Abb. 2.37). Die Kontrolle der jeweiligen Böden wies stets eine Anreicherung in Wurzelnähe auf. Die EDTA-Gabe führte stets zu signifikant höheren Cu-Gehalten im nRb, zudem stiegen die Werte in unmittelbarer Wurzelnähe drastisch an. Die kombinierte Gabe bzw. die reine Citronensäuregabe führten im Vergleich zur entsprechenden Kontrolle zu höheren Cu-Gehalten, die aber meist noch deutlich unter der EDTA-Variante lagen (Ausnahme AAC). Die erstgenannten Varianten unterschieden sich auch in der Ausbildung des Cu-Profiles auf den jeweiligen Böden. So war auf HEN2 eine deutliche Anreicherung in Wurzelnähe zu erkennen. Dieser Effekt konnte in stark abgeschwächter Form auch beim HAG-Boden beobachtet werden, während das Cu-Profil des AAC-Bodens nahezu unbeeinflusst war.

Auffällig war zunächst, dass mit einer NH_4NO_3 -Extraktion Cu-Gehalte beobachtet wurden, die denen einer H_2O -Extraktion entsprachen bzw. leicht darunter lagen. Die Applikation mobilisierender Agenzien bewirkte aber im Vergleich zu einer unbehandelten Kontrolle - entsprechend den Ergebnissen von Puschenreiter *et al.* (2001a) - eine Steigerung der NH_4NO_3 -extrahierbaren Cu-Mengen. Auch hier ließen sich Unterschiede erkennen, die auf unterschiedliche Bodeneigenschaften zurückzuführen sind. So war die steigernde Wirkung auf dem AAC-Boden am schwächsten, trotz höchster Cu-Gesamtgehalte des Bodens. Es wäre daher denkbar, dass die hier vorliegenden Cu-Organo-Komplexe von einer so hohen Stärke sind, dass sie selbst EDTA nicht zu chelatisieren und damit auch nicht zu mobilisieren vermag. Dies gilt aber offenbar nicht für die beiden anderen Böden. Bei der kombinierten Gabe bzw. der reinen Applikation von Citronensäure ergab sich im Vergleich zur jeweiligen Kontrolle trotz der bekannten Affinität des Citrats zu Cu nur eine geringe steigernde Wirkung.

Einzig auf dem HEN2-Boden scheint ein Pool vorhanden zu sein, aus dem heraus Cu mobilisiert werden kann.

Das meist nur geringe räumliche Ausmaß einer Anreicherung von 1-2 mm Entfernung zur Wurzeloberfläche deutet auf eine im Vergleich zum Cd geringere Mobilität im Boden hin.

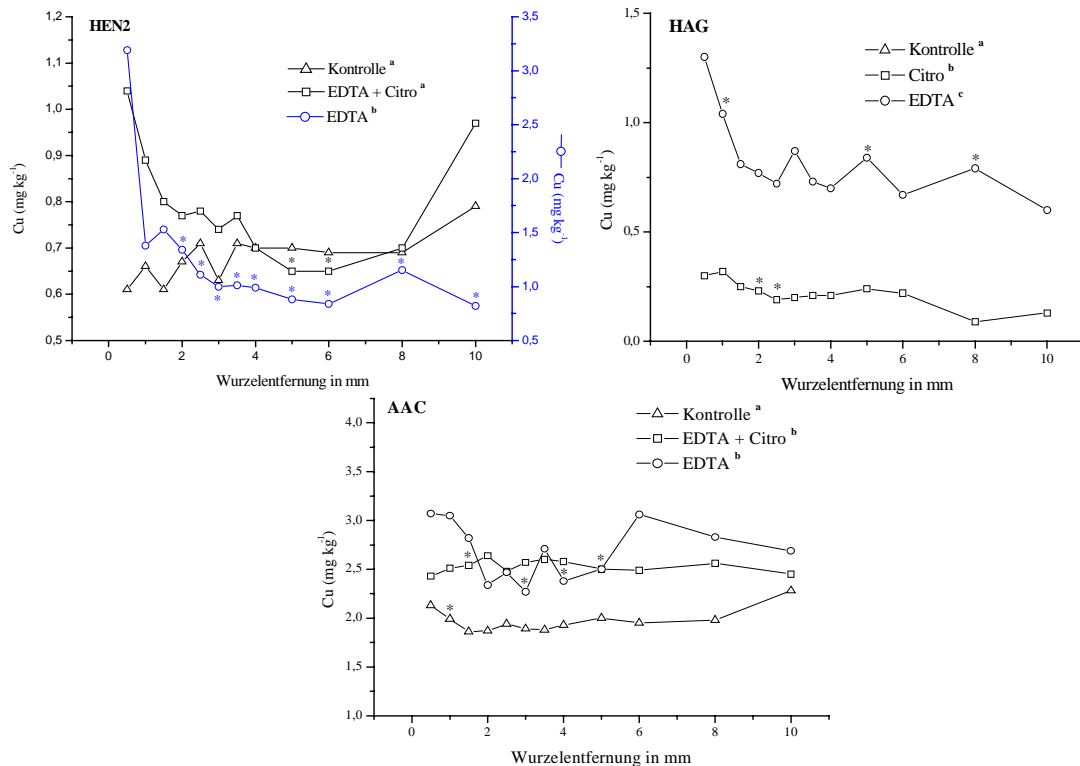


Abb. 2.37: Nach NH_4NO_3 -Extraktion erhaltene Cu-Rhizosphärenprofile der entsprechenden Pflanze/Boden-Kombination (*: Werte unterscheiden sich signifikant vom wurzelnächsten Wert, $P < 0,05$; unterschiedliche Indizes in der Legende kennzeichnen signifikante Unterschiede zwischen den Varianten, $P < 0,05$).

Blei

Die nach NH_4NO_3 -Extraktion gewonnenen Pb-Rhizosphärenprofile unterschieden sich bezüglich der applizierten Agenzien (Abb. 2.38), wobei alle eine deutliche Anreicherung in Wurzelnähe aufwiesen. Durch die Applikation mobilisierender Agenzien wurde die Menge an extrahierbaren Pb des nRb nicht oder nur in geringem Umfang erhöht. Die einzige Ausnahme hiervon bildete der AAC-Boden, hier erhöhten sich die Mengen an NH_4NO_3 -extrahierbaren

Pb um das 5-fache bzw. das 2,5-fache im Vergleich mit der unbehandelten Kontrolle bzw. der kombinierten Gabe. Nach Zugabe von Agenzien war zudem bei allen verwendeten Böden eine drastische Erhöhung der Pb-Gehalte innerhalb der ersten zwei bis drei mm Entfernung zur Wurzeloberfläche zu erkennen (Ausnahme Citro-Gabe auf HAG).

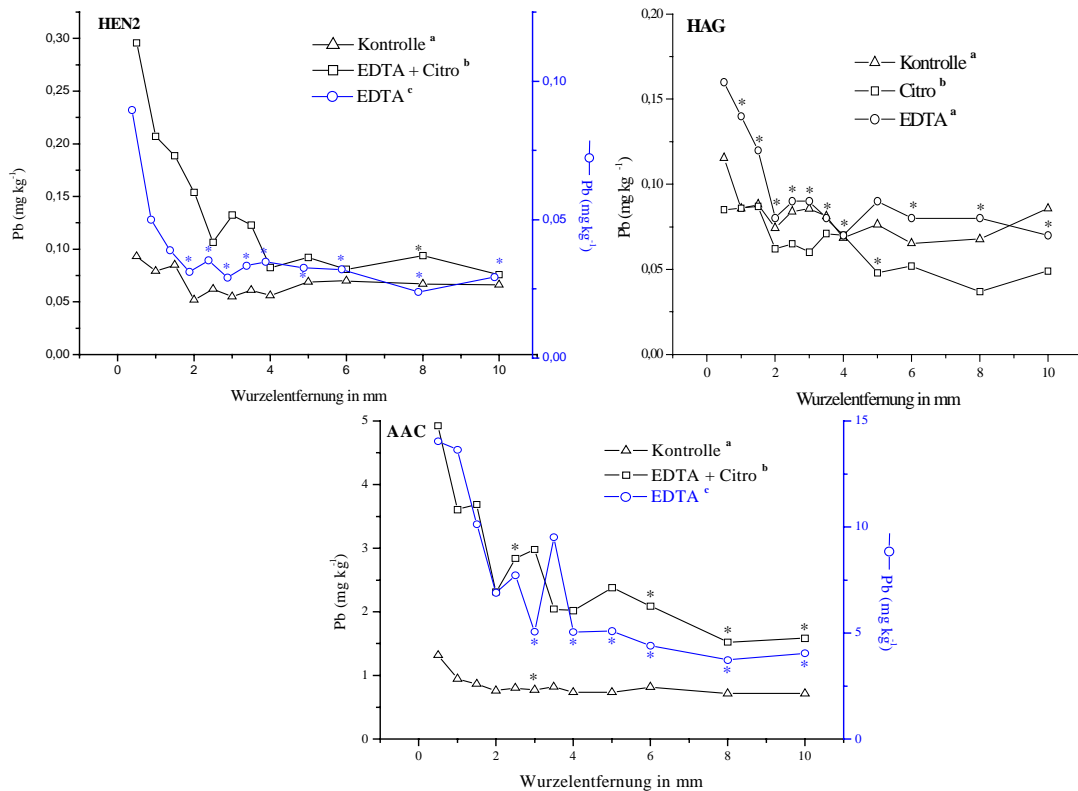


Abb. 2.38: Nach NH_4NO_3 -Extraktion erhaltene Pb-Rhizosphärenprofile der entsprechenden Pflanze/Boden-Kombination (*: Werte unterscheiden sich signifikant vom wurzelnächsten Wert, $P < 0,05$; unterschiedliche Indizes in der Legende kennzeichnen signifikante Unterschiede zwischen den Varianten, $P < 0,05$).

Ähnlich dem Cu ließ sich auch beim Pb beobachten, dass die Menge an NH_4NO_3 -extrahierbarem Pb meist unter der einer H_2O -Extraktion lag. Dies deckt sich mit Ergebnissen von Gerritse und van Driel (1984). Ebenfalls bestätigt werden können Beobachtungen von Puschenreiter *et al.* (2001a), die ebenfalls höhere Mengen an NH_4NO_3 -extrahierbarem Pb nach Applikation mobilisierender Agenzien fanden. Im Vergleich zu der unbehandelten Kontrolle war die Erhöhung der Pb-Gehalte auf dem HAG- bzw. AAC-Boden deutlicher

ausgeprägt. Offenbar wird dies ebenfalls durch die bevorzugt organische Komplexierung des Pb begünstigt. Das auf dem HEN2-Boden hingegen eher kationisch an Mn-Oxide gebundene Pb steht eher nicht für eine Chelatisierung zur Verfügung. Die deutlich stärkere Ausprägung der Pb-Anreicherung - sowohl in räumlicher als auch in mengenmäßiger Hinsicht – bei der kombinierten Gabe auf HEN2 lässt vermuten, dass hier ein Pool zur Verfügung steht, aus dem heraus eine Mobilisierung möglich ist.

Der Verlauf der Pb-Rhizosphärenprofile lässt eine Anlieferung durch Massenfluss vermuten. Die Mobilität des Pb scheint dabei der des Cu zu entsprechen, mit Ausnahme des AAC-Bodens wo eine größere Pb-Mobilität im Boden beobachtet wurde.

Zink

Die nach NH_4NO_3 -Extraktion gewonnenen Zn-Rhizosphärenprofile zeigten einen deutlichen Einfluss der verwendeten Agenzien sowie eine Differenzierbarkeit auch zwischen den Böden (Abb. 2.39). Bei allen erhaltenen Zn-Profilen konnte eine Anreicherung zur Wurzel hin beobachtet werden, die ein räumliches Ausmaß von etwa 4 mm einnahm. Die Zn-Gehalte im nRb bei der kombinierten Gabe bzw. der reinen Citronensäuregabe waren im Vergleich zur Kontrolle meist signifikant verringert. Als Ausnahme muss der AAC-Boden angesehen werden, hier entsprachen sich die Werte einander. Auch bezüglich der EDTA-Gabe ließen sich Unterschiede zwischen den Böden erkennen. Dabei entsprachen die gewonnenen Zn-Profile der letztgenannten Varianten auf den Böden HEN2 und HAG denen einer unbehandelten Kontrolle. Ein erneut abweichendes Verhalten konnte auf dem AAC-Boden beobachtet werden. Hier lagen die extrahierbaren Zn-Gehalte im nRb um etwa das 3-fache über denen der entsprechenden Kontrolle. Zudem wurde verglichen mit den beiden anderen Varianten in direkter Wurzelnähe ein deutlich stärker ausgeprägter Anstieg der Zn-Gehalte verzeichnet.

Die Beobachtung von Puschenreiter *et al.* (2001a), dass mobilisierende Agenzien die Menge an NH_4NO_3 -extrahierbarem Zn erhöhen, scheint zunächst nur für den AAC-Boden bestätigt werden zu können. Dass dies für die beiden anderen Böden scheinbar nicht zutrifft, lässt sich jedoch mit den Bodeneigenschaften sowie dem verwendeten Extraktionsmittels erläutern. Auf dem HEN2- und HAG-Boden liegt Zn vorwiegend kationisch gebunden vor. Diese Bindungen - meist an Mn-, Fe- und Al-(Hydr)Oxiden - können als relativ stabil angesehen

werden, was die Effektivität der Komplexierung durch EDTA herabsetzt. Zudem scheint es aufgrund der sehr hohen Zn-Konzentrationen im NH_4NO_3 -Extrakt zu einem Aussalzeffekt gekommen zu sein. Dabei definiert Breuer (1994) Aussalzen als das Verdrängen eines Stoffes aus seiner Lösung durch Zugabe eines festen oder gelösten Salzes (hier 1 M NH_4NO_3 -Lösung). Die Salze müssen dabei eine gute temperaturunabhängige Löslichkeit besitzen, dürfen mit dem abzuscheidenden Stoff nicht reagieren bei gleichzeitig guter Trennung und sie dürfen das pH nur wenig beeinflussen. Der reine Aussalzeffekt hat dabei verschiedene Ursachen. So kann beispielsweise die Löslichkeit dadurch verringert werden, dass durch den Aufbau von Hydrathüllen der Ionen des zugesetzten Salzes Lösungsmittelmoleküle verbraucht werden. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf eine Limitierung der NH_4NO_3 -Extraktion in der Charakterisierung von Mobilitätsprozessen bei gleichzeitiger Applikation

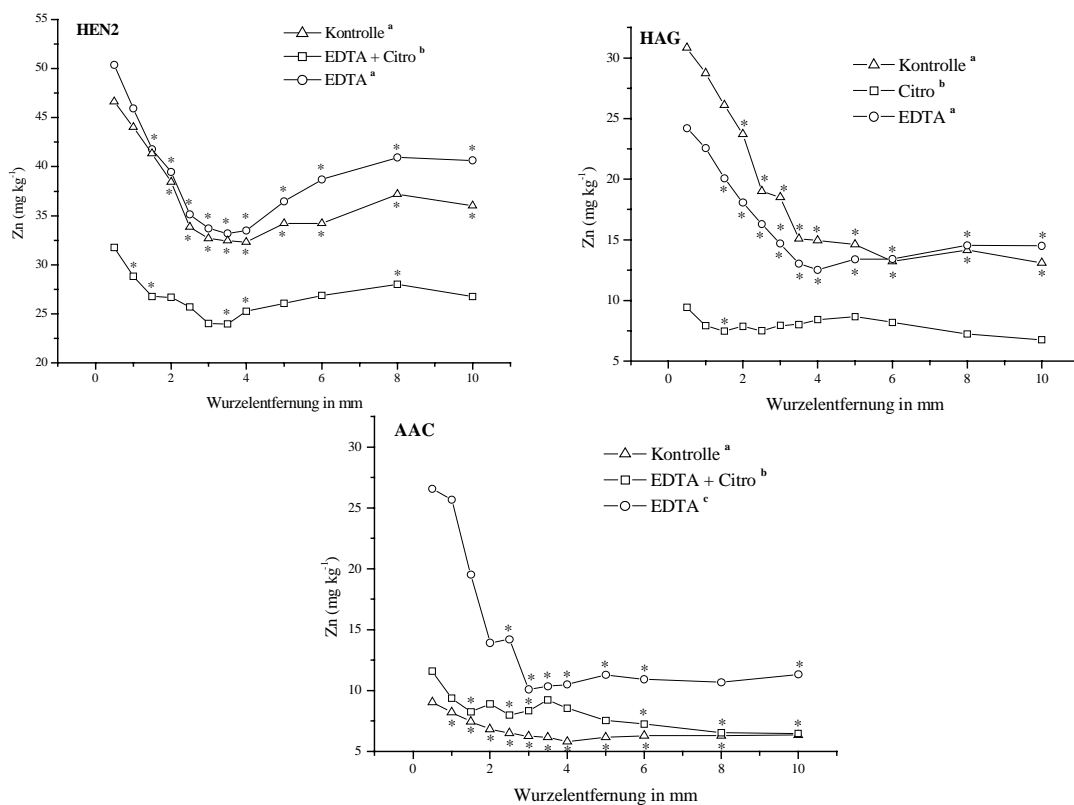


Abb. 2.39: Nach NH_4NO_3 -Extraktion erhaltene Zn-Rhizosphärenprofile der entsprechenden Pflanze/Boden-Kombination (*: Werte unterscheiden sich signifikant vom wurzelnächsten Wert, $P < 0,05$; unterschiedliche Indizes in der Legende kennzeichnen signifikante Unterschiede zwischen den Varianten, $P < 0,05$).

starker Komplexbildner. Dies gilt insbesondere für Böden, auf denen eine bevorzugt kationische Bindung des Zn erwartet werden kann. Unklar bleibt die im Vergleich zur jeweiligen Kontrolle deutliche Verringerung der extrahierbaren Zn-Gehalte nach der kombinierten Gabe auf den Böden HEN2 bzw. HAG.

Die sehr deutlich ausgeprägten Anreicherungsprofile deuten auf Massenfluss als vorherrschenden Prozess des Antransports hin. Die große räumliche Ausdehnung von bis zu vier mm Entfernung zur Wurzel belegt die große Mobilität, der Zn im Boden unterliegt.

2.1.2.6 pH-Werte

Die aus den Rhizobox-Versuchen erhaltenen pH-Rhizosphärenprofile wiesen meist ein niedrigeres pH in Wurzelnähe auf (Abb. 2.40 und 2.41). Dabei konnten allerdings Unterschiede bei einzelnen Pflanze/Boden-Kombinationen beobachtet werden. So weist der Feldsalat bei den Böden HEN1 und BON1 eine leichte Anhebung des pH-Werts in unmittelbarer Nähe zur Wurzel auf, während bei den anderen Böden ein Absinken des pH-Werts zu erkennen war. Spinat senkte unabhängig vom verwendeten Boden das pH in direkter Nähe zur Wurzeloberfläche ab. Auch beim Weizen wurde nahezu durchweg ein Absinken des pH-Werts zur Wurzel hin verzeichnet.

Die Sonnenblume verhielt sich ähnlich den anderen verwendeten Pflanzen und senkte das pH in der Nähe zur Wurzeloberfläche ab. Bezüglich der verwendeten applizierten Agenzien lässt sich sagen, dass die EDTA-Gabe stets zu einer Absenkung des pH-Werts unter den der entsprechenden Kontrolle führte (maximal um 0,5 Einheiten). Die kombinierte Gabe hob das pH auf dem HEN2-Boden leicht über das der Kontrolle hin an, während auf dem AAC-Boden ein genau gegenläufiges Verhalten beobachtet wurde. Einzig auf dem HAG-Boden erhöhte sich der pH-Wert deutlich, zudem war auch die Zone, in der pH-Änderungen beobachtet wurden sowohl von der Intensität als auch vom räumlichen Ausmaß geringer als dies bei der entsprechenden Kontrolle zu erkennen war.

Der pH-Wert in der Rhizosphäre hat entscheidenden Einfluss auf die Löslichkeit, Mobilität und Bioverfügbarkeit von SM (Herms und Brümmer, 1980; Hornburg und Brümmer, 1993). Das pH im wurzelnahen Boden kann sich dabei deutlich von dem im nRb unterscheiden. Römheld (1986) führt dabei folgende Ursachen für pH-Wert-Änderungen an:

- durch Wurzelatmung und Mikroorganismen bedingte Freisetzung von CO₂

- aktive Protonenabgabe bei der Zellstreckung in der Wurzelspitze (“acid-growth-theory“)
- unterschiedliches Kationen/Anionen-Verhältnis bzw. der dadurch bedingten aktiven Protonenabgabe bei der Nährstoffaufnahme
- Exudation organischer Säuren.

Darüber hinaus spielt aber auch die Pufferkapazität des Bodens eine entscheidende Rolle (Hinsinger *et al.*, 2003). Dabei nimmt mit steigender Pufferung - also mit z.B. steigendem CaCO₃-Gehalt der Böden - der pH-Gradient um die Wurzel ab (Nye, 1981). Generell können mit der hier verwendeten Methodik keine pH-Änderungen einzelner Wurzeln oder Wurzelteile belegt werden, sondern nur durch die gesamte Wurzeloberfläche bedingte Veränderungen.

Bei der in diesen Untersuchungen üblicherweise vorliegenden physiologisch neutralen N-Düngung sollte durch die Abgabe äquivalenter Mengen an H⁺ und OH⁻ bzw. HCO₃⁻ der Rhizosphären-pH unverändert bleiben (Marschner, 1995; Mengel *et al.*, 2001). Untersuchungen von Claasen *et al.* (1981) zeigen aber auch, dass eine Veränderung des Rhizosphären-pH außer von der N-Form auch von der Höhe der N-Düngung abhängt. Die nur sehr schwachen Veränderungen im pH-Wert des wurzelnahen Bodens im Vergleich mit dem pH des nRb in der vorliegenden Untersuchung stimmen mit den Ergebnissen der letztgenannten Autoren überein. Spinat und Feldsalat neigen dabei zur Absenkung des pH-Werts in unmittelbarer Nähe zur Wurzel. Weizen hingegen erhöhte das pH im Rb, was allerdings als typisch für Gramineen zu bezeichnen ist (Römheld, 1986). Wird der Boden nicht gedüngt, so steigt der pH-Wert im wurzelfernen Boden leicht an, sinkt aber in direkter Nähe zur Wurzel ab (Spinat auf MEC2). Dieses Ergebnis bestätigt Beobachtungen von Claasen *et al.* (1981).

Der versauernde Effekt einer EDTA-Gabe wird auch in Zusammenhang mit den Versuchen zur induzierten Phytosanierung besprochen (Kapitel 3). An dieser Stelle wird lediglich auf das abweichende Verhalten der reinen Citronensäuregabe auf dem HAG-Boden eingegangen. Diese erhöhte im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle das pH deutlich, was nicht erwartet wurde, allerdings mit Beobachtungen von Gerke (1995) erklärt werden kann. Auch dieser Autor fand bei Applikation von Citrat in manchen Böden einen Anstieg des pH-Werts. Dabei soll das Citrat an der Festphase gegen OH⁻ von Fe- bzw. Al-Hydroxiden ausgetauscht werden. Dadurch kommt es zu verstärkter Freisetzung von OH⁻, woraus ein Anstieg des pH-Werts resultiert.

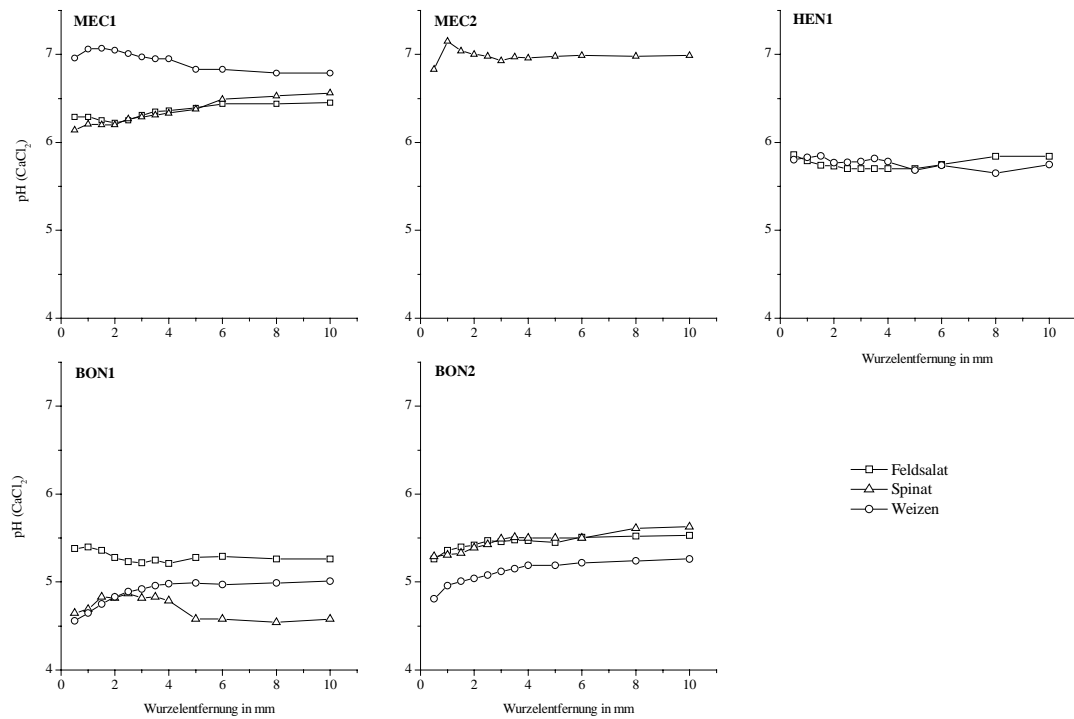


Abb. 2.40: pH-Rhizosphärenprofile der entsprechenden Pflanze/Boden-Kombination.

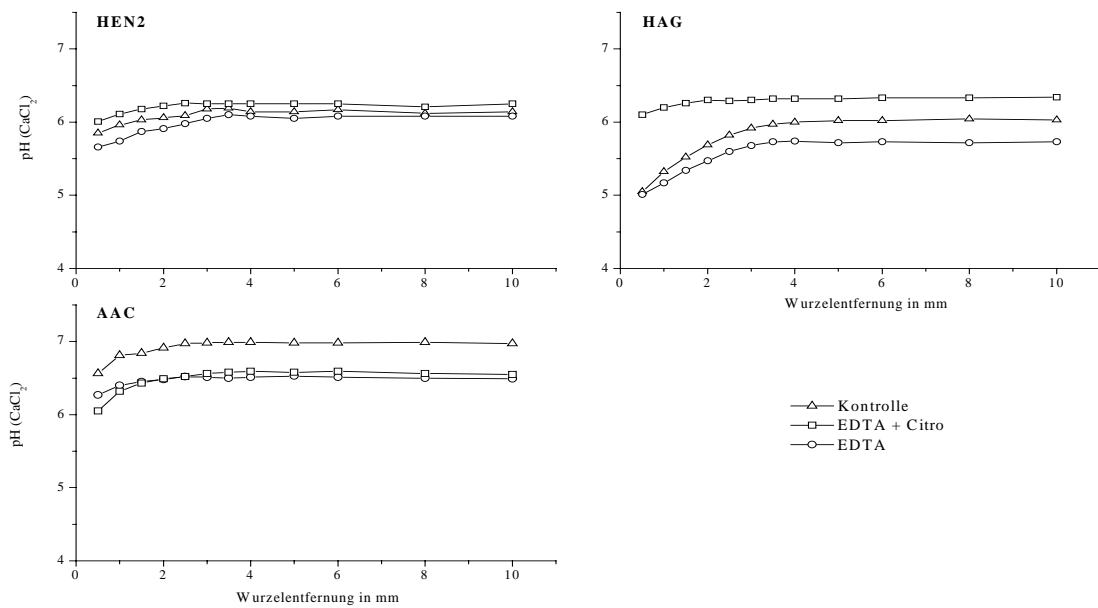


Abb. 2.41: pH-Rhizosphärenprofile der entsprechenden Sonnenblumen/Boden-Kombination nach Zugabe mobilisierender Agenzien.

2.1.2.7 DOC-Gehalte

Bei den aus den Rhizobox-Versuchen erhaltenen DOC-Rhizosphärenprofilen zeigte sich eine starke Differenzierung bezüglich der verwendeten Pflanze/Boden-Kombinationen (Abb. 2.42). Beim Feldsalat wurden nahezu durchgängig die niedrigsten DOC-Gehalte sowohl im Rb als auch im nRb beobachtet. Eine Beeinflussung durch die Wurzel ließ sich in keinem Fall erkennen. Beim Spinat hingegen fanden sich nicht nur höhere DOC-Gehalte, sondern es ließ sich auch eine Erhöhung der Gehalte in unmittelbarer Nähe zur Wurzeloberfläche erkennen. Der DOC-Gehalt schien dabei nur wenig durch den jeweils verwendeten Boden beeinflusst zu werden und lag im nRb mit etwa 40 mg l^{-1} ungefähr doppelt so hoch wie beim Feldsalat. Der Weizen erwies sich am variabelsten bezüglich der gewonnenen DOC-Profile. Allgemein lagen die Gehalte über denen der anderen Pflanzen (Ausnahme MEC2) und wiesen zudem eine meist deutlich erkennbare Erhöhung in der Nähe zur Wurzel auf. Allgemein erschwerte der oftmals sehr unruhige Verlauf der DOC-Rhizosphärenprofile eine Interpretation der Daten.

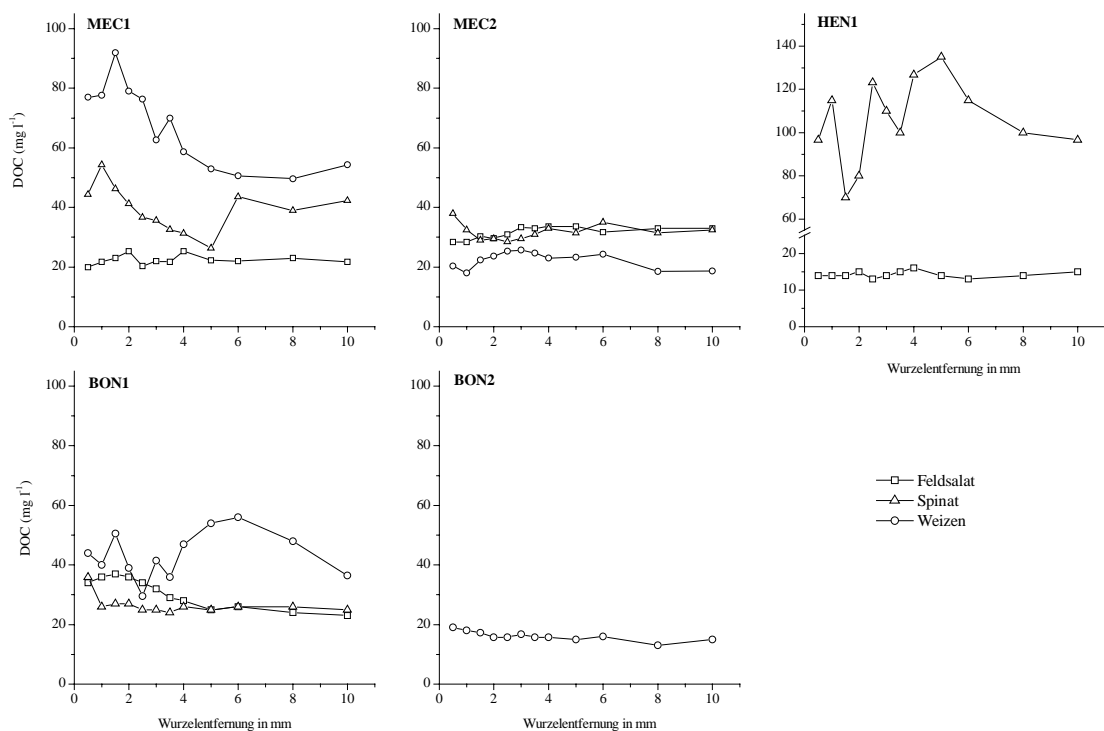


Abb. 2.42: DOC-Rhizosphärenprofile der entsprechenden Pflanze/Boden-Kombination.

Aus den Ergebnissen der Versuche mit mobilisierenden Agenzien lässt sich nur ein geringer Einfluss auf die erhaltenen DOC-Rhizosphärenprofile ableiten (Abb. 2.43). Die DOC-Gehalte der Böden HEN2 und HAG entsprachen einander in Höhe und Profilverlauf. Die Unterschiede zwischen den Varianten können auf den beiden Böden nur als marginal bezeichnet werden. Auf dem AAC-Boden konnten DOC-Gehalte beobachtet werden, die um etwa ein Viertel über dem der anderen Böden lagen. Zudem war bei diesem Boden nach einer EDTA-Gabe eine deutliche Erhöhung der DOC-Konzentration innerhalb der ersten vier mm Entfernung zur Wurzeloberfläche zu erkennen, während die Gehalte des nRb dem der anderen Varianten entsprachen.

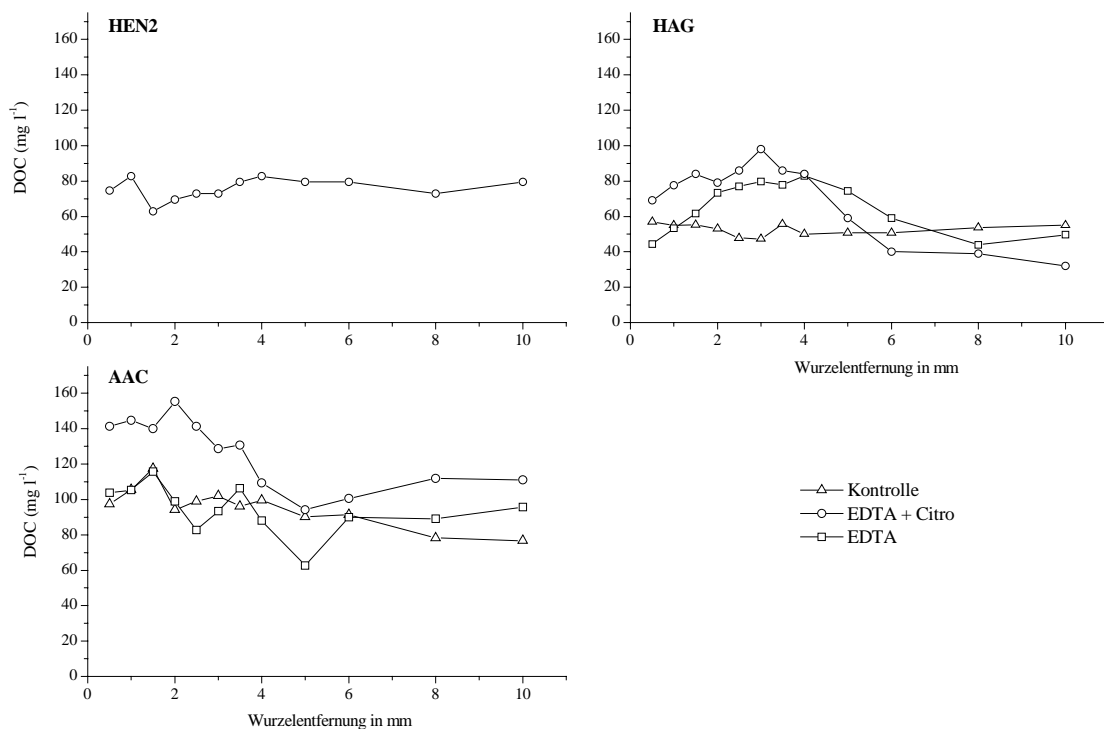


Abb. 2.43: DOC-Rhizosphärenprofile der entsprechenden Sonnenblumen/Boden-Kombination nach Zugabe mobilisierender Agenzien.

Die häufig zu beobachtende Tatsache, dass im Rb im Vergleich zum nRb höhere DOC-Gehalte zu finden sind, hängt mit der größeren Anzahl und Aktivität der Mikroorganismen in der Rhizosphäre zusammen (Baudelier *et al.*, 1997). Die größere Menge an DOC im Rb von Spinat im Vergleich zum ebenfalls dikotylen Feldsalat, lässt sich mit der stärkeren Exudation niedermolekularer Säuren erstgenannter Pflanze erläutern (Marschner, 1995). Dass beim

Weizen noch größere Mengen an DOC vorliegen, kann zwei Ursachen haben. So ist nach Kuzyakov und Schneckenberger (2004) die Translokationsrate von Kohlenstoff in unterirdische Depots für mehrjährige Weidepflanzen größer als bei Getreide. Zudem ergaben Untersuchungen von Lambers *et al.* (1981), Steingroever (1981), Keith *et al.* (1986) sowie Swinnen *et al.* (1994), dass es im Verlauf der pflanzlichen Entwicklung zu einer Verringerung der Mengen an C kommt, die in Richtung der Wurzeln transportiert werden. Denkbar wäre aber auch, dass beim Weizen die relativen Anteile zwar verringert wurden, aber durch die deutlich größere Wurzel-TM es insgesamt zu einer Steigerung der C-Exudation gekommen ist. Auch die mineralische Düngung hat einen Einfluss auf die DOC-Gehalte des Rb. Diese sinken nach Applikation von Dünger sowohl bei Weizen (Liljeroth *et al.*, 1990) als auch bei gärtnerisch genutzten Pflanzen (Siniakina und Kuzyakov, 2002).

2.1.2.8 Beziehung zwischen Pflanzen- und Bodengehalten

Zur Erstellung von Regressionsgleichungen zwischen Pflanzen- und Bodengehalten wurden alle Pflanze/Boden-Kombinationen der Rhizobox-Versuche mit in die Berechnung einbezogen. Einzig die Ergebnisse aus den Versuchen mit mobilisierenden Agenzien wurden nicht berücksichtigt und in einem gesonderten Kapitel betrachtet. Zudem wurden lediglich die beobachteten nRb-Werte in Bezug zu den pflanzlichen Gehalten gesetzt, da die SM-Gehalte des Rb einer zu großen Dynamik unterliegen und somit in diesem Zusammenhang nur eine geringe Aussagekraft beinhalten.

Eine Analyse der Regressionen zeigt, dass keine der verwendeten Extraktionen eine sichere Prognose der oberirdischen Pflanzengehalte erlaubt (Tab. 2.26). Einzig die H₂O- bzw. die Citronensäure-extrahierbaren Zn- bzw. Cu-Gehalte des nRb weisen eine gute Anpassung auf. Von allen verwendeten Extraktionsmitteln ergab sich nur bei NH₄NO₃ - unabhängig vom untersuchten SM - eine signifikante Regression (Ausnahme Pb). Der in der Literatur (Alloway, 1999; Kabata-Pendias, 2001) häufig angeführte starke Zusammenhang zwischen Gesamtbodengehalten und SM-Gehalten in oberirdischer Biomasse können für diese nur mäßig belasteten Böden nicht bestätigt werden.

Verwendet man statt der Gehalte den Entzug durch die Pflanzen und den SM-Entzug durch chemische Extraktionsmittel im nRb, so ergeben sich meist noch ungünstigere Regressionskoeffizienten (Tab. 2.27). Es lässt sich nun mit der NH₄NO₃-Extraktion aber eine bessere Prognose des Sprossentzugs ableiten. Einzig für Cu sinkt die Aussagekraft der Regressionsgleichung; zudem weist sie auch keine Signifikanz mehr auf.

Tab. 2.26: Regressionsgleichungen und -koeffizienten der Beziehung zwischen SM-Pflanzen- und Bodengehalten (y: SM-Gehalt des Sprosses der Pflanzen; x: die mit dem jeweiligen Extraktionsmittel erhaltenen SM-Gehalte des nRb; *: die angegebene Regressionsgleichung ist signifikant mit *: $P < 0,05$; **: $P < 0,01$; ***: $P < 0,001$; n = 54).

SM	Cd	Cu	Pb	Zn
Extraktion				
H ₂ O	$y = -266,241 \cdot x + 1,592$	$y = 36,619 \cdot x + 13,651$	$y = 8,706 \cdot x + 7,03$	$y = 232,614 \cdot x - 27,355$
	$R^2 = 0,06$	$R^2 = 0,07$	$R^2 = 0,03$	$R^2 = 0,41^{***}$
Citronensäure	$y = -49,454 \cdot x + 1,242$	$y = -46,219 \cdot x + 36,747$	$y = -8,601 \cdot x + 9,449$	$y = -309,691 \cdot x + 368,39$
	$R^2 = 0,01$	$R^2 = 0,32^*$	$R^2 = 0,02$	$R^2 = 0,15$
NH ₄ NO ₃	$y = 3,776 \cdot x + 0,039$	$y = -0,437 \cdot x + 36,376$	$y = -15,776 \cdot x + 14,305$	$y = 5,416 \cdot x + 143,849$
	$R^2 = 0,18^{**}$	$R^2 = 0,18^*$	$R^2 = 0,12$	$R^2 = 0,18^{**}$
Aqua regia	$y = 0,205 \cdot x + 0,479$	$y = 0,025 \cdot x + 25,003$	$y = 0,016 \cdot x + 6,921$	$y = 0,283 \cdot x + 132,052$
	$R^2 = 0,01$	$R^2 = 0,001$	$R^2 = 0,02$	$R^2 = 0,05$

Tab. 2.27: Regressionsgleichungen und -koeffizienten der Beziehung zwischen SM-Spross- und Bodenentzug (y: SM-Entzug des Sprosses der Pflanzen; x: der mit dem jeweiligen Extraktionsmittel erhaltene SM-Entzug des nRb; *: die angegebene Regressionsgleichung ist signifikant mit *: $P < 0,05$; **: $P < 0,01$; ***: $P < 0,001$; n = 54).

SM	Cd	Cu	Pb	Zn
Extraktion				
H ₂ O	$y = 0,52 \cdot x + 0,417$	$y = -0,118 \cdot x + 25,551$	$y = -0,028 \cdot x + 8,953$	$y = 0,212 \cdot x + 47,928$
	$R^2 = 0,001$	$R^2 = 0,03$	$R^2 = 0,01$	$R^2 = 0,03$
Citronensäure	$y = -0,063 \cdot x + 0,829$	$y = -0,039 \cdot x + 13,994$	$y = -0,52 \cdot x + 9,508$	$y = -0,399 \cdot x + 134,132$
	$R^2 = 0,001$	$R^2 = 0,04$	$R^2 = 0,02$	$R^2 = 0,06$
NH ₄ NO ₃	$y = 0,016 \cdot x - 0,015$	$y = -0,001 \cdot x + 24,054$	$y = -0,172 \cdot x + 15,538$	$y = 0,018 \cdot x + 79,155$
	$R^2 = 0,33^{***}$	$R^2 = 0,02$	$R^2 = 0,18^*$	$R^2 = 0,23^{**}$
Aqua regia	$y = 0,002 \cdot x + 0,268$	$y = 0,0001 \cdot x + 17,518$	$y = 0,0001 \cdot x + 6,104$	$y = 0,002 \cdot x + 56,204$
	$R^2 = 0,04$	$R^2 = 0,01$	$R^2 = 0,01$	$R^2 = 0,16^{**}$

Von besonderem Interesse für diese Arbeit war, ob sich die relative Differenz im Entzug durch Extraktionsmittel (also ohne Berücksichtigung einer An- oder Abreicherung) zwischen Rb und nRb im pflanzlichen Entzug (Wurzel und Spross) widerspiegelt. Es konnte jedoch nur für Cu bei H₂O bzw. NH₄NO₃ eine Signifikanz des Zusammenhangs belegt werden. Aber auch hier ließen sich nur maximal 20 % der Beobachtungen mit den angegebenen Regressionsgleichungen erklären. Bei allen anderen untersuchten SM (Ausnahme Cd und Citronensäure) fand sich kein Zusammenhang. Dies mag vor allem damit zusammenhängen, dass die Menge an SM, die mit dem jeweiligen Extraktionsmittel extrahiert wurde, nicht unbedingt der durch die Pflanze aufgenommenen SM-Menge entspricht (siehe dazu auch Abb. 2.42-2.45 der Versuche mit mobilisierenden Agenzien). So wird mit einer H₂O- bzw. Citronensäure-Extraktion der pflanzliche Entzug häufig unterschätzt, mit einer NH₄NO₃-Extraktion hingegen überschätzt.

Tab. 2.28: Regressionsgleichungen und -koeffizienten der Beziehung zwischen SM-Pflanzenentzug und der relativen Differenz im Entzug des Rb zum nRb (y: SM-Entzug durch Wurzeln und Spross der Pflanzen; x: die relative Differenz des mit dem jeweiligen Extraktionsmittel erhaltenen SM-Entzugs des Rb zum nRb; *: die angegebene Regressionsgleichung ist signifikant mit *: P < 0,05; **: P < 0,01; ***: P < 0,001; n = 54).

SM	Cd	Cu	Pb	Zn
Extraktion				
H ₂ O	y = -11,558·x + 3,293 R ² = 0,07	y = -1,488·x + 51,53 R ² = 0,16*	y = 4,119·x + 75,321 R ² = 0,04	y = -0,316·x + 277,623 R ² = 0,001
Citronensäure	y = -18,202·x + 5,786 R ² = 0,16	y = -0,762·x + 52,641 R ² = 0,02	y = -2,599·x + 87,664 R ² = 0,02	y = 5,48·x + 370,83 R ² = 0,03
NH ₄ NO ₃	y = 0,423·x + 1,556 R ² = 0,04	y = 0,061·x + 37,649 R ² = 0,20*	y = -2,239·x + 148,979 R ² = 0,07	y = 0,204·x + 359,481 R ² = 0,01

Bezüglich der Ausbildung von SM-Rhizopshärenprofilen lässt sich anmerken, dass die unterschiedlichen Extraktionsmittel auch zu unterschiedlichen Profilverläufen führten. So wurden bei der H₂O-Extraktion vorwiegend Verarmungsprofile beobachtet; die Ausbildung des jeweiligen Profils hängt dabei aber von der jeweiligen extrahierbaren SM-Menge und der pflanzlichen -Aufnahme ab. Bei der NH₄NO₃-Extraktion konnte überwiegend die Ausbildung

von Anreicherungsprofilen beobachtet werden. Als wichtige Ausnahme hiervon muss der Feldsalat angeführt werden; diese Pflanze verarmte NH_4NO_3 -extrahierbares Pb auf sehr sauren Böden (BON1).

Allgemein lässt sich sagen, dass auf diesen mäßig bis wenig belasteten Böden mit der NH_4NO_3 -Extraktion - unabhängig vom untersuchten SM - noch die beste und sicherste Prognostizierung der oberirdischen SM-Gehalte der Pflanzen gewährleistet werden konnte.

2.1.2.8.1 Mobilisierende Agenzien

Zur Erstellung von Regressionsgleichungen zwischen Pflanzen- und Bodengehalten wurden alle Varianten der Rhizobox-Versuche mit mobilisierenden Agenzien mit in die Berechnung einbezogen. Die Ergebnisse aus den Versuchen zum Einfluss unterschiedlicher Düngungsstrategien wurden nicht verrechnet, da die Datenbasis meist zu gering war. Im Anschluss werden noch einmal exemplarisch die Pflanzenentzüge und die mittels verschiedener Extraktionsmittel extrahierbaren SM-Mengen der Böden gegenübergestellt, um so auf einzelne Aspekte genauer eingehen zu können.

Tab. 2.29: Regressionsgleichungen und -koeffizienten der Beziehung zwischen SM-Pflanzen- und Bodengehalten (y: SM-Gehalt des Sprosses der Pflanzen; x: die mit dem jeweiligen Extraktionsmittel erhaltenen SM-Gehalte des nRb; *: die angegebene Regressionsgleichung ist signifikant mit *: $P < 0,05$; **: $P < 0,01$; ***: $P < 0,001$; $n = 26$).

SM	Cd	Cu	Pb	Zn
Extraktion				
H ₂ O	$y = 17,994 \cdot x + 3,273$ $R^2 = 0,43^{***}$	$y = 1,753 \cdot x + 29,54$ $R^2 = 0,03$	$y = 24,7 \cdot x - 11,863$ $R^2 = 0,88^{***}$	$y = 8,882 \cdot x + 339,12$ $R^2 = 0,08$
Citronensäure	$y = 15,266 \cdot x + 3,347$ $R^2 = 0,42^{**}$	$y = 5,096 \cdot x + 29,451$ $R^2 = 0,03$	$y = 20,029 \cdot x - 10,212$ $R^2 = 0,84^{***}$	$y = 35,191 \cdot x + 309,015$ $R^2 = 0,17^*$
NH_4NO_3	$y = 7,457 \cdot x + 0,191$ $R^2 = 0,55^{***}$	$y = -2,678 \cdot x + 40,892$ $R^2 = 0,03$	$y = 17,924 \cdot x + 0,51$ $R^2 = 0,90^{***}$	$y = 5,5 \cdot x + 300,476$ $R^2 = 0,29^{**}$

Die mittels H₂O-Extraktion erhaltenen Regressionsgleichungen bzw. -koeffizienten (Tab. 2.29) entsprechen denen der Versuche zur induzierten Phytosanierung (vergleiche Tab. 3.37).

Einzig für Cu und Zn trifft dies nicht zu; hier wurde eine ungünstigere Anpassung bezüglich einer Prognose der pflanzlichen SM-Gehalten erhalten. Bei den anderen Extraktionsmitteln ergab sich für Cd und Pb eine gute und meist höchst signifikante Beziehung zwischen extrahierbaren nRb-Gehalten und SM-Sprossgehalten. Beim Zn nahm die Güte der Anpassung mit der Stärke des Extraktionsmittel zu, nicht aber beim Cu.

Dies bestätigt noch einmal die gute Eignung sogenannter “milder“ Extraktionsmittel zur Prognostizierung pflanzlicher SM-Gehalte auf als belastet geltenden Böden.

Cadmium

Beim Cd lässt sich erkennen, dass der Pflanzenentzug aller Varianten noch über der H₂O- bzw. Citronensäure-extrahierbaren Cd-Menge in Rb und nRb liegt (Abb. 2.42). Dies trifft aber nicht auf die EDTA- bzw. Kombi-Gabe bei dem AAC-Boden zu.

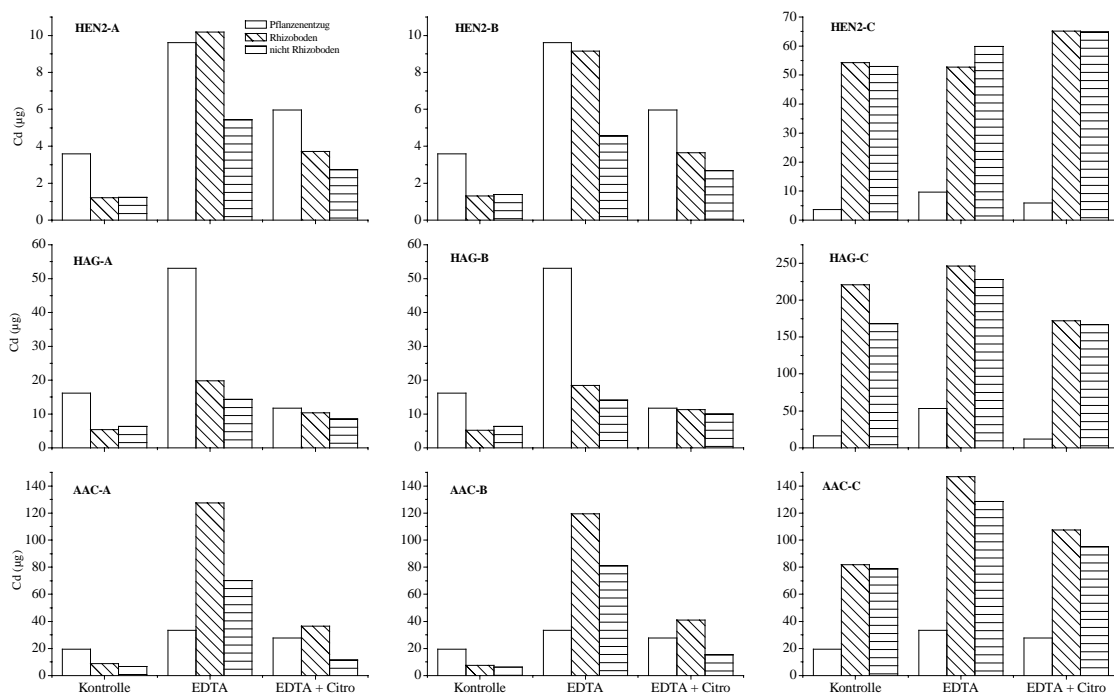


Abb. 2.42: Pflanzenentzug (Wurzeln und Spross) und berechneter Cd-Entzug von Rb und nRb nach Extraktion mit verschiedenen chemischen Extraktionsmitteln der entsprechenden Pflanze/Boden-Kombination nach Zugabe mobilisierender Agenzien (A: H₂O-Extraktion; B: Citronensäure-Extraktion; C: NH₄NO₃-Extraktion).

Die NH_4NO_3 -extrahierbaren Cd-Mengen hingegen betragen etwa das 4-fache (AAC) bis 10-fache (HEN2) des Entzugs durch Wurzeln und Spross von Sonnenblume. Die Unterschiede im verfügbaren Cd zwischen Rb und nRb - wobei im Rb stets mehr Cd gefunden wurde - reichen nicht aus, um den Entzug durch die Pflanzen abzudecken. Es erscheint daher wahrscheinlich, dass eine Nachlieferung aus der NH_4NO_3 -extrahierbaren Fraktion erfolgte. Dies beruht nicht nur auf der Tatsache, dass auch bei diesem Extraktionsmittel deutliche Unterschiede zwischen Rb und nRb festgestellt wurden. So fanden Welp *et al.* (1999) ansteigende SM-Gehalte in Weizenkörnern bei gleichzeitig anwachsenden NH_4NO_3 -extrahierbaren SM-Gehalten. Die Autoren führten dies auf die Tatsache zurück, dass hohe Metallgehalte in der mobilen Fraktion - gekennzeichnet durch die NH_4NO_3 -Extraktion - auch in hohen Konzentrationen in der Bodenlösung resultieren.

Kupfer

Beim Cu fällt zunächst auf, dass der pflanzliche Entzug stets geringer war als die durch das jeweils verwendete Extraktionsmittel charakterisierte Cu-Menge in Rb und nRb (Abb. 2.43).

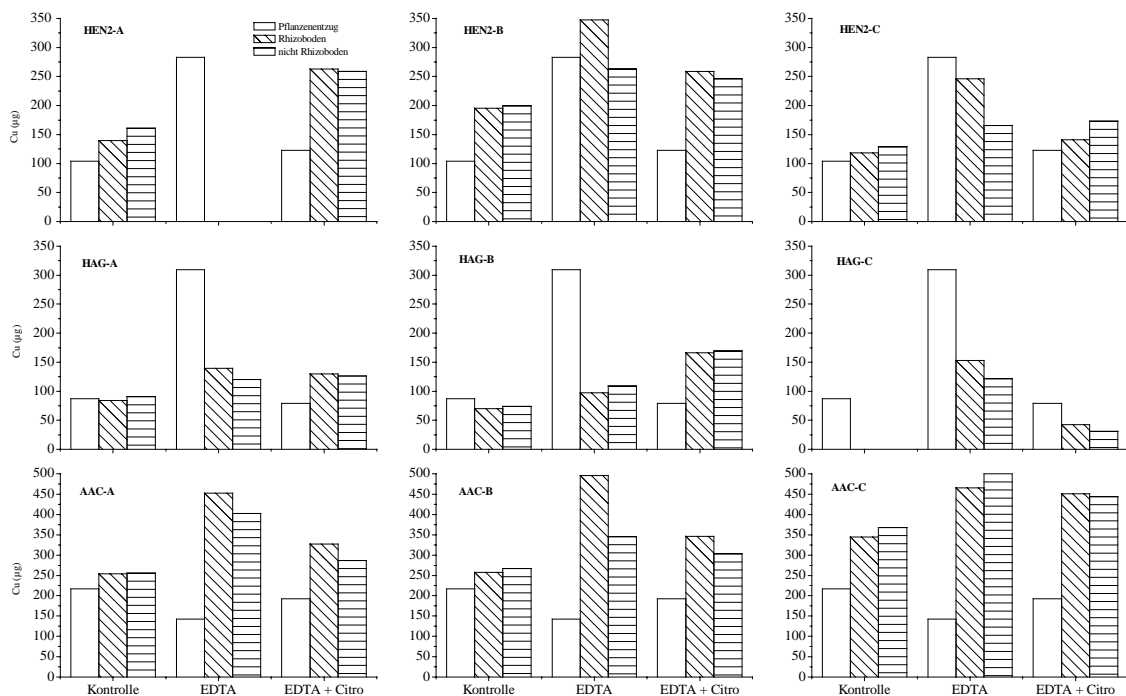


Abb. 2.43: Pflanzenentzug (Wurzeln und Spross) und berechneter Cu-Entzug von Rb und nRb nach Extraktion mit verschiedenen chemischen Extraktionsmitteln der entsprechenden Pflanze/Boden-Kombination nach Zugabe mobilisierender Agenzien (A: H_2O -Extraktion; B: Citronensäure-Extraktion; C: NH_4NO_3 -Extraktion).

Als einzige Ausnahme hiervon muss die EDTA-Variante auf HAG genannt werden. Hier überstieg der Entzug die kumulierte Cu-Menge, die durch H₂O und NH₄NO₃ extrahiert werden konnte. Während bei allen anderen Varianten unabhängig von einer Zugabe mobilisierender Agenzien die H₂O-extrahierbare Cu-Menge ausreichte, um den Entzug durch Wurzeln und Spross der Sonnenblume zu decken, muss es auf dem HAG-Boden bei der EDTA-Variante zu einer Nachlieferung aus anderen Fraktionen gekommen sein. Vermutlich wurden organische Cu-Spezies durch Chelatisierung verfügbar gemacht und standen dann für die Aufnahme zur Verfügung. Für diese These spricht auch der geringste mobile und potentiell nachlieferbare Cu-Anteil aller Böden (Fraktionen 1 - 4; Abb. A1.2 und Tab A1.2).

Blei

Beim Pb zeigte sich, dass anders als bei einer NH₄NO₃-Extraktion die durch H₂O- bzw. Citronensäure-Extraktion charakterisierte Pb-Menge ausreichte, um den pflanzlichen Entzug

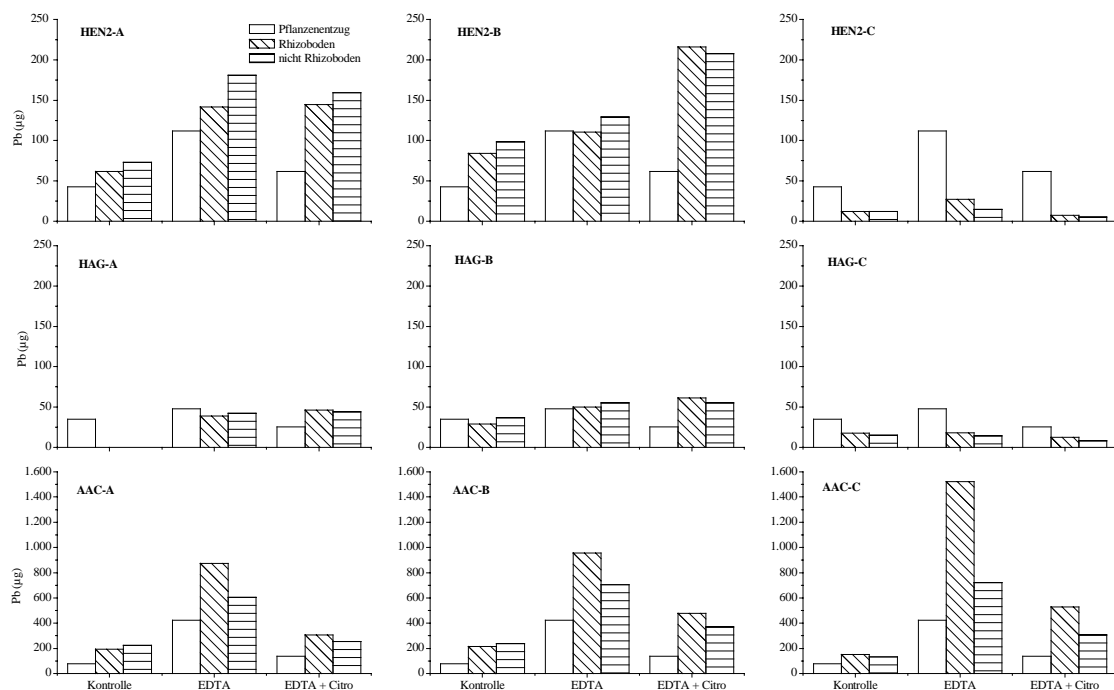


Abb. 2.44: Pflanzenentzug (Wurzeln und Spross) und berechneter Pb-Entzug von Rb und nRb nach Extraktion mit verschiedenen chemischen Extraktionsmitteln der entsprechenden Pflanze/Boden-Kombination nach Zugabe mobilisierender Agenzien (A: H₂O-Extraktion; B: Citronensäure-Extraktion; C: NH₄NO₃-Extraktion).

abzudecken (Abb. 2.44). Als einzige Ausnahme hiervon muss der AAC-Boden angeführt werden; hier war der Entzug durch Spross und Wurzeln geringer als die nach NH_4NO_3 -Extraktion verfügbare Pb-Menge. Die Differenz zwischen Rb und nRb erwies sich in keinem Fall als ausreichend, um den Pb-Entzug durch die Sonnenblumen zu erklären.

Zink

Beim Zn fiel besonders die starke Diskrepanz zwischen Pflanzenentzug und den nach H_2O - bzw. Citronensäure-Extraktion bestimmten Zn-Mengen auf (Abb. 2.45). In keinem Fall hätten diese mobilen Zn-Vorräte gereicht, um den pflanzlichen Entzug zu decken (Ausnahme EDTA-Variante auf AAC). Es ist daher zu vermuten, dass es zu einer nicht unerheblichen Nachlieferung aus der mittels NH_4NO_3 -Extraktion charakterisierten Zn-Fraktion gekommen sein muss. Die mit diesem Extraktionsmittel erfassten Zn-Mengen waren mehr als ausreichend, um den Entzug der Sonnenblume zu decken. Es gibt zumindest für das Zn auch noch Hinweise, dass andere Fraktionen bzw. Zn-Spezies an der pflanzlichen Aufnahme beteiligt sind. Betrachtet man den AAC-Boden genauer, fällt auf, dass auch die Addition der H_2O - und NH_4NO_3 -extrahierbaren Zn-Mengen der Kontrolle nicht ausreichend für den pflanzlichen Entzug waren. Es erscheint daher offensichtlich, dass die Sonnenblume vermutlich in der Lage ist, organische Zn-Verbindungen entweder direkt aufzunehmen oder aber zu komplexieren bzw. chelatisieren und somit für die Aufnahme verfügbar zu machen. Denkbar wäre aber auch eine Nachlieferung aus der an Mn-Oxiden gebundenen Zn-Fraktion. Denn nur aus diesen beiden Pools wäre eine Aufnahme ohne Applikation starker Komplexbildner möglich.

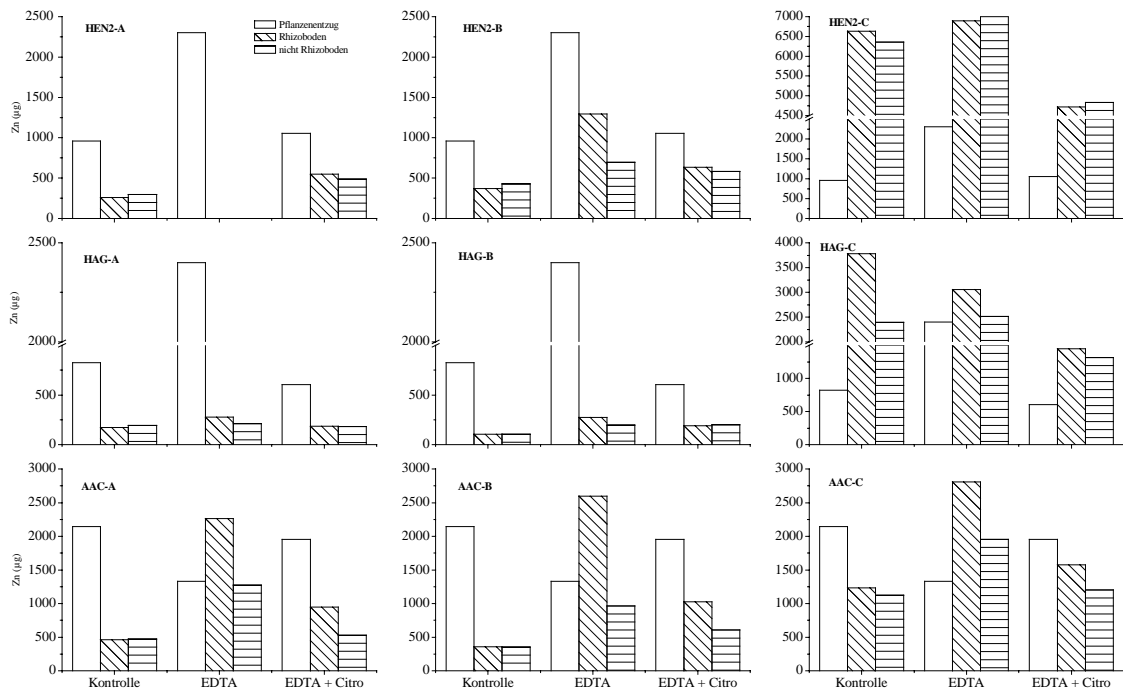


Abb. 2.45: Pflanzenentzug (Wurzeln und Spross) und berechneter Zn-Entzug von Rb und nRb nach Extraktion mit verschiedenen chemischen Extraktionsmitteln der entsprechenden Pflanze/Boden-Kombination nach Zugabe mobilisierender Agenzien (A: H₂O-Extraktion; B: Citronensäure-Extraktion; C: NH₄NO₃-Extraktion).

2.2 Zeitreihen-Versuch

2.2.1 MATERIAL UND METHODEN

2.2.1.1 Versuchsaufbau

Um Rhizosphärenprofile erfassen zu können, die auch eine zeitliche Dynamik der SM-Mobilität berücksichtigen, mussten die verwendeten Rhizoboxen aus den Rhizobox-Versuchen hinsichtlich ihrer Größe so modifiziert werden, dass eine deutlich längere Wachstumsperiode der Versuchspflanzen realisiert werden konnte. Neben der rein zeitlichen Dynamik sollte auch der Einfluss einer physiologisch sauren N-Düngung im Vergleich zu einer neutralen N-Form auf die Mobilität und Bioverfügbarkeit von SM untersucht werden.

Für den Bau der Rhizoboxen wurde ein PVC-Rohr mit den Abmessungen 9·9 cm verwendet; das mittlere Segment für die Anzucht der Pflanzen wurde auf vier cm Schichtdicke erweitert. Die Bewässerung erfolgte über ein Kiesbett aus gewaschenem, pH-neutralem Quarzsand. Um auch hier eine rasche und dichte Bewurzelung der Gaze zu erzielen, wurden je Rhizobox 16 vorgekeimte Weizensamen (*Triticum aestivum* L., cv. Ludwig) ausgesät. Der Boden wurde mit 100 mg N (als NH_4NO_3 bzw. als $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), 50 mg P (als $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) und 100 mg K (als K_2SO_4) je kg Boden gedüngt. Da sich nach etwa fünf Wochen leichte Mangelercheinungen an den Pflanzen zeigten, wurde nach der zweiten Ernte eine erneute Düngergabe mit 100 mg N (in der entsprechenden N-Form) und 100 mg K in den Boden appliziert. Der Versuch wurde in einer Klimakammer bei folgenden Versuchsbedingungen durchgeführt: 20° C Tages- und 12° C Nachttemperatur bei 70 % Luftfeuchtigkeit bei einer Beleuchtungsdauer von 12 h und einer Beleuchtungsstärke von 100 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (Philips, Master PL-L, 36 W/830/4 P). Die Ernte erfolgte zu vier Terminen: 3, 5, 7 und 9 Wochen nach Auflaufen der Pflanzen.

Die Versuche wurden in dreifacher Wiederholung angelegt. Alle weiteren Versuchsparameter sowie die Ernte und Gewinnung von Rhizoboden erfolgten analog zu den Rhizobox-Versuchen.

2.2.1.2 Versuchsboden

Als Versuchsboden diente der HEN2-Boden. Die Bodencharakteristika sowie Hinweise zu Art und Zeitpunkt der SM-Kontamination können Tab. 2.02 entnommen werden. Zudem

werden im Anhang (Abb. A1.1-A1.6 und Tab. A1.1-A1.6) die Ergebnisse einer Sequentiellen Extraktion des Ausgangsbodens dargestellt.

2.2.2 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

2.2.2.1 Pflanzliche Trockenmasse

Während der Dauer des Versuchs konnten keine Schadsymptome an den Pflanzen beobachtet werden.

Unabhängig von der N-Form konnte der stärkste TM-Zuwachs von Wurzeln und Spross von der ersten zur zweiten Ernte verzeichnet werden (Tab. 2.30), während ab der dritten Ernte der Anstieg der Wurzel-TM nur noch marginal war. Diese Stagnation im Zuwachs traf nicht auf die Entwicklung der Spross-TM zu. Im Vergleich zur neutral gedüngten Variante erzielten die Pflanzen der physiologisch sauren Variante zu allen Erntezeitpunkten höhere Wurzel- und Spross-TM-Erträge, auch wenn sich ein signifikanter Unterschied nicht belegen ließ (Tab. 2.31). Bereits eine Woche nach Auflaufen wuchsen die Pflanzen der letztgenannten Variante deutlich dichter und höher, zudem konnten nach der zweiten Ernte auch eine stärkere Wurzelbildung und -verzweigung beobachtet werden. Insgesamt wiesen die Wurzeln bzw. der Spross der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -gedüngten Pflanzen im Vergleich zu den physiologisch neutral gedüngten Pflanzen zum letzten Erntetermin einen um etwa 50 % bzw. 30 % höheren TM-Ertrag auf.

Tab. 2.30: Wurzel- und Spross-TM-Erträge von Weizen je Rhizobox (unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Boden	HEN2			
	NH_4NO_3		$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	
Variante	Wurzel	Spross	Wurzel	Spross
Ernte	g			
1.	0,47 ^a	0,44 ^a	0,74 ^a	0,63 ^a
2.	1,1 ^b	0,78 ^b	1,6 ^b	1,3 ^b
3.	1,9 ^c	1,3 ^c	2,9 ^c	1,8 ^c
4.	2,0 ^c	1,6 ^c	3,0 ^c	2,1 ^c

Tab. 2.31: Unterscheidbarkeit der pflanzlichen TM bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: $P < 0,05$; **: $P < 0,01$; ***: $P < 0,001$; n.s.: nicht signifikant).

Weizen		
Boden	TM-Wurzel	TM-Spross
1. Ernte	n.s.	n.s.
2. Ernte	n.s.	n.s.
3. Ernte	n.s.	n.s.
4. Ernte	n.s.	n.s.

Somit können Angaben von Roperia (1998), dass eine physiologisch saure Düngung bei Weizen eine höhere Bestockung und vor allem Ertragssteigerungen bewirkt, bestätigt werden. Dass die Pflanzen der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Variante einen größeren TM-Ertrag erzielten, lässt sich durch Unterschiede in der Aufnahme der beiden N-Formen erklären. Nach Kirkby und Hughes (1970) werden sowohl für die Aufnahme des NO_3^- -Ion als auch für dessen notwendige Reduktion vor dem Einbau in Aminosäuren Energie verbraucht. NH_4^+ hingegen kann ohne Energieaufwand aufgenommen und assimiliert werden, so dass der Pflanze mehr Energie für die Produktion von Biomasse zur Verfügung steht. Dies ist von besonderer Relevanz, da Weizen eine Pflanze mit relativ großer Synthese von Aminosäuren ist. Auf Aminosäuren basiert zudem die Produktion von SM-Komplexbildnern wie z.B. Phytochelatine. Diese sind nach Ansicht vieler Autoren (Höfner, 1967; White *et al.*, 1981; Zaurov *et al.*, 1999) für den Transport von SM im Xylem und auch für deren Detoxifikation verantwortlich.

Die Stagnation in der Zunahme der Wurzel- und Spross-TM-Erträge von der dritten zur letzten Ernte dürfte in einem für die Pflanze mangelnden Platzangebot begründet sein. Die Gaze der Rhizoboxen ist bereits dicht bewurzelt und bietet nur noch wenig Raum für die Etablierung von neuem Wurzelgewebe.

2.2.2.2 Schwermetallgehalte des Weizens

Cadmium

Die beiden verwendeten N-Formen resultierten in deutlichen Unterschieden in den Cd-Gehalten des Weizens (Tab. 2.32).

In den NH_4NO_3 -gedüngten Pflanzen stiegen die Cd-Gehalte in Wurzel und Spross bis zur dritten Ernte an und fielen danach ab. Zur vierten Ernte entsprachen die Sprossgehalte

denen der ersten Ernte, einzig die Wurzelgehalte waren erkennbar erhöht. Bei der physiologisch sauren Variante fielen die Cd-Gehalte von der ersten bis hin zur dritten Ernte leicht ab, bevor sie anschließend wieder deutlich anstiegen. Ein Vergleich der Varianten miteinander zeigt, dass Düngung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zu stets deutlich erkennbaren, aber nicht signifikant höheren Cd-Gehalten in ober- und unterirdischer Biomasse von Weizen führte (Tab. 2.33).

Tab. 2.32: Cd-Gehalt in Wurzel- und Spross-TM von Weizen je Rhizobox (unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Boden	HEN2			
	NH_4NO_3		$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	
Variante	Wurzel	Spross	Wurzel	Spross
Ernte	Cd (mg kg^{-1})			
1.	0,88 ^a	0,29 ^a	1,2 ^a	0,40 ^a
2.	1,1 ^a	0,34 ^a	1,9 ^b	0,37 ^a
3.	1,9 ^b	0,38 ^a	1,7 ^b	0,35 ^a
4.	1,3 ^{a,b}	0,29 ^a	2,0 ^b	0,58 ^b

Tab. 2.33: Unterscheidbarkeit der pflanzlichen Cd-Gehalte bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: $P < 0,05$; **: $P < 0,01$; ***: $P < 0,001$; n.s.: nicht signifikant).

Boden	Weizen	
	Cd-Wurzel	Cd-Spross
1. Ernte	n.s.	n.s.
2. Ernte	n.s.	n.s.
3. Ernte	n.s.	n.s.
4. Ernte	n.s.	n.s.

Das Absinken der Cd-Gehalte zur dritten Ernte bei der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Variante ist auf einen Verdünnungseffekt durch die starke Zunahme des TM-Ertrags zurückzuführen. Bei der neutral gedüngten Variante ist dies aber nicht zu beobachten; hier sinken die Gehalte erst zur letzten Ernte hin ab. Vermutlich kann dies mit Unterschieden in der pflanzlichen Entwicklung erklärt werden. Die NH_4NO_3 -Variante wies erst zur letzten Ernte einen TM-Ertrag auf, der dem der physiologisch sauren Variante zur dritten Ernte entsprach bzw. leicht niedriger war.

Dass die Cd-Gehalte bei Düngung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ stets höher waren als bei NH_4NO_3 -Ernährung, steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Padeken (1998) und Puschenreiter *et al.* (2001a). Die höheren Gehalte sind aber vermutlich nicht nur auf die erhöhte Mobilität und Bioverfügbarkeit des Cd durch die Absenkung des Boden-pH nach einer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Gabe zurückzuführen. Sehr wahrscheinlich spielt auch die deutlich stärkere Wurzelbildung eine wichtige Rolle, da durch die dichtere und raschere Bewurzelung der Gaze auch die Kontaktfläche zwischen Boden und Wurzeln vergrößert wurde. Somit kann von dem betreffenden Element mehr mobilisiert und auch aufgenommen werden. So wiesen Römer *et al.* (1998) für den monokotylen Mais eine positive Korrelation zwischen WSV (Wurzel/Spross-Verhältnis) und SM-Aufnahme nach.

Dass die Cd-Gehalte des Weizens bei Kultivierung auf dem HEN2-Boden nur relativ gering waren, kann auch auf antagonistische Effekte zurückgeführt werden. So können nach Sauerbeck (1982), Liebe (1999) und Kabata-Pendias (2001) hohe Cu- und Zn-Konzentrationen in der Bodenlösung die Aufnahme von Cd hemmen. Die Autoren gehen dabei von einer interspezifischen Konkurrenz durch ähnliche Aufnahmewege dieser SM in die Pflanze aus. Allerdings verweisen Sauerbeck (1989) und Padeken (1998) auf eine generell geringere Cd-Konzentration im Spross monokotyler Pflanzen.

Kupfer

Bezüglich der applizierten N-Form ergaben sich kaum Unterschiede bei den Cu-Gehalten von Weizen (Tab. 2.34).

Tab. 2.34: Cu-Gehalt in Wurzel- und Spross-TM von Weizen je Rhizobox (unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Boden	HEN2			
	NH_4NO_3		$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	
Variante	Wurzel	Spross	Wurzel	Spross
Ernte	Cu (mg kg^{-1})			
1.	21,7 ^a	6,0 ^a	20,3 ^a	6,0 ^a
2.	22,6 ^a	5,8 ^a	19,6 ^a	4,9 ^b
3.	22,2 ^a	4,4 ^b	14,9 ^b	4,4 ^c
4.	16,4 ^b	4,5 ^b	15,6 ^{a,b}	4,9 ^b

Bei beiden Varianten sanken über die Dauer des Versuchs die Cu-Gehalte in Wurzeln und Spross, wobei zum letzten Erntetermin wieder ein leichter Anstieg beobachtet wurde. Die Cu-Konzentration in ober- und unterirdischer Biomasse zur letzten Ernte lag etwa ein Drittel unter der des ersten Erntetermins. Beim Vergleich der beiden Düngungsvarianten fällt auf, dass bei $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -gedüngten Pflanzen Cu-Gehalte beobachtet wurden, die tendenziell - aber nicht signifikant - leicht unter denen der physiologisch neutral gedüngten Pflanzen lagen (Tab. 2.35).

Tab. 2.35: Unterscheidbarkeit der pflanzlichen Cu-Gehalte bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: $P < 0,05$; **: $P < 0,01$; ***: $P < 0,001$; n.s.: nicht signifikant).

Weizen		
Boden	Cu-Wurzel	Cu-Spross
1. Ernte	n.s.	n.s.
2. Ernte	n.s.	n.s.
3. Ernte	n.s.	n.s.
4. Ernte	n.s.	n.s.

Angaben von Kabata-Pendias (2001), dass die Cu-Gehalte im Spross während intensiver Wachstumsphasen am größten sind, können bestätigt werden. Von einer nur sehr geringen Schwankungsbreite der pflanzlichen Cu-Gehalte berichten auch Scheffer *et al.* (1979) und Padeken (1998) bei Untersuchungen mit Gerste bzw. Weizen. Ein Verdünnungseffekt konnte nicht beobachtet werden, vermutlich wurde dieser von einer mit dem Ertragszuwachs parallel verlaufenden Erhöhung der SM-Aufnahme überdeckt. Niedrigere Cu-Gehalte im Spross nach einer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung fanden auch Puschenreiter *et al.* (2001a). Die beobachteten Unterschiede in den Cu-Gehalten waren aber deutlich stärker ausgeprägt als bei dem hier vorliegenden Versuch. Dies lässt sich zum Teil mit dem Boden-pH erklären, da der HEN2-Boden ein um etwa 2 Einheiten niedrigeres pH aufweist als die Böden, die von den genannten Autoren verwendet wurden. Nach Gilkes (1981) und Breuer (1994) soll Sulfat in saurer Umgebung teilweise zu wasserlöslichem CuSO_4 reagieren; dies würde die Cu-Konzentration in der Bodenlösung und somit auch die Bioverfügbarkeit erhöhen. Dass die Cu-Gehalte der physiologisch sauren Variante dennoch unter denen einer neutral gedüngten Variante liegen, ist wohl vor allem auf zwei Gründe zurückzuführen. Zum einen bildet Cu mit NH_4^+ im Boden Cu-Ammonium-Komplexe, die im Vergleich mit den anderen untersuchten SM-Komplexen deutlich stabiler sind und das Cu somit immobilisieren. Des weiteren weisen schon Cox und

Reisenauer (1977) auf eine verminderte Kationen-Aufnahme durch NH_4^+ -N hin. Auch Alloway (1999) berichtet von der antagonistischen Wirkung dieser N-Form auf Aufnahme und Verlagerung von Cu.

Blei

Bei den Pb-Gehalten von Weizen ließen sich deutliche Unterschiede hinsichtlich der Düngung erkennen (Tab. 2.36).

Tab. 2.36: Pb-Gehalt in Wurzel- und Spross-TM von Weizen je Rhizobox (unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Boden	HEN2			
	NH_4NO_3		$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	
Variante	Wurzel	Spross	Wurzel	Spross
Ernte	Pb (mg kg^{-1})			
1.	5,4 ^a	0,98 ^a	19,7 ^a	1,4 ^a
2.	9,3 ^b	0,40 ^b	34,0 ^b	1,3 ^a
3.	18,0 ^c	0,55 ^b	42,6 ^b	3,3 ^b
4.	25,5 ^d	0,94 ^a	36,1 ^b	2,5 ^c

Bei beiden N-Formen stiegen die Pb-Gehalte der Wurzeln über die Dauer des Versuchs kontinuierlich an (Ausnahme: 4. Ernte bei $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung). Bei den Sprossgehalten kam es nach der ersten Ernte zu einer Verringerung des pflanzlichen Pb-Gehaltes. Im weiteren Verlauf des Versuchs stiegen die Pb-Gehalte wieder an und übertrafen die der ersten Ernte (physiologisch sauer) bzw. entsprachen einander (neutral). Beim direkten Vergleich der Varianten fällt auf, dass die $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -gedüngten Pflanzen in ober- und unterirdischer Biomasse stets deutlich und ab der dritten Ernte auch signifikant höhere Gehalte an Pb aufwiesen als NH_4NO_3 -gedüngte Pflanzen (Tab. 2.37). Dies konnte zu allen Ernteterminen beobachtet werden und führte zur vierten Ernte im Vergleich zur NH_4NO_3 -Düngung zu circa 1,4-fach bzw. 2,6-fach höheren Wurzel- bzw. Sprossgehalten in der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Variante.

Tab. 2.37: Unterscheidbarkeit der pflanzlichen Pb-Gehalte bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: $P < 0,05$; **: $P < 0,01$; ***: $P < 0,001$; n.s.: nicht signifikant).

Weizen		
Boden	Pb-Wurzel	Pb-Spross
1. Ernte	n.s.	n.s.
2. Ernte	*	n.s.
3. Ernte	*	***
4. Ernte	n.s.	*

Die in diesem Versuch beobachteten Unterschiede in den Pb-Gehalten der Sprosse stehen in Widerspruch zu eigenen Untersuchungen (Tab. 2.06 und Tab. 2.14-2.16) und Ergebnissen aus der Literatur. So fanden Jones *et al.* (1973), dass Schwefelmangel bei Weidelgras zu erhöhten Pb-Gehalten im Spross führte. Ein Schwefelmangel lag jedoch auf dem verwendeten Boden nicht vor, zudem wurde durch die sulfatische N-Form zusätzlicher Schwefel appliziert. Auch Puschenreiter *et al.* (2001a) fanden niedrigere Pb-Sprossgehalte nach einer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung, was die Autoren auf die Bildung von immobilen Pb-Sulfaten zurückführten. Da die Unterschiede im Boden-pH bei beiden N-Formen über die Dauer des Versuchs nur gering waren und zudem der Grenz-pH-Wert von Pb (4 - 4,5; Hornburg und Brümmer, 1993) für eine verstärkte Mobilisierung nicht erreicht wurde, scheinen andere Bodeneigenschaften eine Rolle zu spielen. Vermutlich ist Pb auf dem HEN2-Boden zu größeren Anteilen kationisch in Mn-Oxiden gebunden (Abb. A1.5 und Tab. A1.5) und kann durch die saure N-Form besser ausgetauscht und somit mobilisiert werden. Ob dieses abweichende Verhalten tatsächlich in unterschiedlichen Pb-Spezies begründet liegt, konnte aber nicht geklärt werden. So bleibt unklar, welche Faktoren den deutlichen Unterschied im Pb-Sprossgehalt nach Applikation der beiden unterschiedlichen N-Formen bedingen.

Zink

Bei den Zn-Gehalten des Weizens ließen sich düngungsspezifische Unterschiede erkennen (Tab. 2.38).

Bei den NH_4NO_3 -gedüngten Pflanzen zeigten sich die Wurzelgehalte über die Zeit nahezu unverändert, lediglich zur dritten Ernte kam es zu einem signifikanten Anstieg der Zn-Gehalte. Bei den Sprossgehalten kam es zur zweiten Ernte zu einer signifikanten Steigerung, die auch zur dritten Ernte nahezu unverändert blieb, bis sie schließlich zum letzten

Erntetermin wieder auf das Niveau der ersten Ernte abfiel. Bei den physiologisch sauer gedüngten Pflanzen konnte jeweils zur zweiten und vierten Ernte ein signifikantes Anwachsen der Zn-Gehalte in den Wurzeln beobachtet werden. Die Sprossgehalte zeigten sich bei den ersten drei Ernten nahezu unbeeinflusst und unterschieden sich nur marginal. Erst zur vierten Ernte konnte ein signifikanter Anstieg der Zn-Konzentration vermerkt werden. Beim Vergleich der beiden N-Formen fällt auf, dass die Wurzelgehalte nach einer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Gabe stets deutlich und signifikant über denen der neutralen N-Düngung lagen (Tab. 2.39). Bei den Sprossgehalten gilt dies nur bedingt, da hier bei NH_4NO_3 -gedüngten Pflanzen zur zweiten und dritten Ernte die Zn-Gehalte des Sprosses erkennbar über denen der anderen Variante lagen. Allerdings konnten die Pflanzen der physiologisch sauren N-Form zur letzten Ernte Zn-Gehalte in Wurzeln bzw. Spross erzielen, die im Vergleich mit der neutralen N-Gabe um das 2,1-fache bzw. das 1,7-fache höher waren.

Tab. 2.38: Zn-Gehalt in Wurzel- und Spross-TM von Weizen (unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Boden	HEN2			
	NH_4NO_3		$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	
Variante	Wurzel	Spross	Wurzel	Spross
Ernte	Zn (mg kg^{-1})			
1.	72,3 ^a	46,2 ^a	107,2 ^a	53,7 ^a
2.	79,7 ^a	63,1 ^b	142,6 ^b	52,3 ^a
3.	97,4 ^b	60,4 ^b	115,9 ^a	52,5 ^a
4.	72,1 ^a	45,8 ^a	154,5 ^b	77,8 ^b

Tab. 2.39: Unterscheidbarkeit der pflanzlichen Zn-Gehalte bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: $P < 0,05$; **: $P < 0,01$; ***: $P < 0,001$; n.s.: nicht signifikant).

Boden	Weizen	
	Zn-Wurzel	Zn-Spross
1. Ernte	n.s.	n.s.
2. Ernte	**	n.s.
3. Ernte	n.s.	n.s.
4. Ernte	***	***

Die beobachteten Unterschiede in den Zn-Gehalten der Sprosse nach einer physiologisch sauren Düngung im Vergleich mit einer NH_4NO_3 -Düngung entsprechen nicht ganz der von Juste und Solda (1998), Schremmer *et al.* (1999) sowie Puschenreiter *et al.* (2001a) angegebenen 2- bzw. 2,2-fachen Steigerung. Auf die relativ gute Anwendbarkeit von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zur Extraktion von Cd und Zn weist auch Schmidt (2003) hin. Dass die Unterschiede - vor allem in den Zn-Gehalten der Wurzeln - dennoch so deutlich sind, kann mit dem starken Einfluss des Boden-pH auf die Zn-Löslichkeit erklärt werden. So bewirkt bereits eine pH-Absenkung von 5,5 auf 4,5 einen Anstieg der Zn-Löslichkeit um eine Zehnerpotenz (Herms und Brümmer, 1984). Zwar wurde ein derart niedriges pH bei den Versuchen nicht beobachtet, dennoch lag der pH-Wert der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Variante stets deutlich unter der Variante mit neutraler N-Gabe und würde somit eine erhöhte Mobilität und Bioverfügbarkeit des Zn bewirken (Abb. 2.53). Auch Welp *et al.* (1999) weisen darauf hin, dass eine direkte Beziehung zwischen steigenden NH_4NO_3 -extrahierbaren SM-Gehalten des Bodens (also die sogenannten "mobilen" SM-Gehalte) und erhöhten SM-Gehalten in Pflanzenorganen besteht. Unklar bleibt dennoch, warum bei der physiologisch sauer gedüngten Variante steigende Wurzelgehalte nicht auch in deutlich stärker steigenden Sprossgehalten resultieren.

Die im Vergleich mit den anderen untersuchten SM sehr hohen Zn-Gehalte im Spross von Weizen stimmen mit Angaben von Rosopulo und Diez (1981) überein. Die Autoren fanden in Weizenstroh eine hohe Akkumulation von Zn, gefolgt von Pb, Cu und Cd. Dass Zn in der Pflanze im Vergleich zu den anderen untersuchten SM als relativ mobiles Element gilt (Schaller und Diez, 1991), kann mit der vorliegenden Untersuchung bestätigt werden.

2.2.2.3 Schwermetallentzug und -verteilung in Weizen

Cadmium

Die physiologisch sauer gedüngten Pflanzen entzogen dem Boden zu allen Erntezeitpunkten deutlich mehr Cd als neutral gedüngte Pflanzen (Tab. 2.40).

Bei der NH_4NO_3 -Variante ließ sich bis zur dritten Ernte ein Anwachsen des Cd-Entzugs erkennen; dann kam es offenbar zu einer Stagnation in der Aufnahme. Mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gedüngter Weizen zeigte bis hin zum letzten Erntetermin einen kontinuierlich ansteigenden Entzug. So konnte durch diese Variante zur letzten Ernte ein Entzug realisiert werden, der etwa das 2,7-fache (Wurzeln und Spross) der anderen Variante betrug und zudem auch signifikant unterscheidbar war (Tab. 2.41).

Sowohl das WSV als auch der prozentuale Cd-Anteil im Spross wurden auf diesem Boden durch die unterschiedlichen N-Formen nur geringfügig beeinflusst. Beide Varianten wiesen mit Ausnahme der zweiten Ernte nahezu identische Werte auf. So steigt bei beiden das WSV bis zur dritten Ernte an, um dann wieder auf einen Wert abzufallen, der noch deutlich über dem der ersten Ernte liegt. Im Gegensatz dazu sinkt der prozentuale Cd-Anteil im Spross bis zur dritten Ernte auf etwa die Hälfte ab, bevor er dann wieder auf einen Wert ansteigt, der knapp ein Viertel unter dem der ersten Ernte liegt.

Tab. 2.40: Wurzel/Spross-Verhältnis (WSV: Entzug Wurzel / Entzug Spross) und Cd-Entzug durch Wurzel- und Spross-TM von Weizen je Rhizobox (%: prozentualer Cd-Anteil im Spross; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Boden	HEN2								
	NH ₄ NO ₃				(NH ₄) ₂ SO ₄				
	Ernte	Wurzel	Spross	WSV	%	Wurzel	Spross	WSV	%
	Cd µg Gefäß ⁻¹				Cd µg Gefäß ⁻¹				
	1.	0,41 ^a	0,13 ^a	3,2	24,1	0,91 ^a	0,26 ^a	3,5	22,2
	2.	1,2 ^b	0,27 ^b	4,4	18,4	2,9 ^b	0,49 ^b	5,9	14,5
	3.	3,7 ^c	0,51 ^c	7,3	12,1	4,9 ^c	0,63 ^c	7,8	11,4
	4.	2,3 ^d	0,48 ^c	4,8	17,3	6,0 ^d	1,3 ^d	4,6	17,8

Tab. 2.41: Unterscheidbarkeit des pflanzlichen Cd-Entzugs bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: $P < 0,05$; **: $P < 0,01$; ***: $P < 0,001$; n.s.: nicht signifikant).

Weizen		
Boden	Cd-Wurzel	Cd-Spross
1. Ernte	n.s.	n.s.
2. Ernte	n.s.	n.s.
3. Ernte	n.s.	n.s.
4. Ernte	*	*

Dass der prozentuale Cd-Anteil im Spross von Weizen bei beiden N-Formen von der ersten zur dritten Ernte absinkt - bei weiter steigenden Entzügen -, ist auf einen Verdünnungseffekt zurückzuführen. Die im Vergleich zur ersten Ernte noch geringeren Cd-Anteile im Spross zum letzten Erntetermin lassen sich mit dem juvenilen Entwicklungsstand der Pflanzen

erklären. So haben nach Marschner (1995) Jungpflanzen einen erhöhten Nähr- und Mineralstoffbedarf, der dann zu höheren Element-Sprossgehalten führt. Die Unterschiede im Entzug zwischen den beiden Varianten sind wohl auch auf den stets höheren TM-Ertrag der physiologisch sauren Düngung zurückzuführen.

Kupfer

Die Pflanzen der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Variante wiesen in ober- und unterirdischer Biomasse einen höheren Cu-Entzug auf als die Pflanzen der NH_4NO_3 -Variante (Tab. 2.42).

Bei beiden N-Formen konnte ein stetig anwachsender Entzug durch Wurzeln und Spross über die Dauer des Versuchs beobachtet werden. Die physiologisch sauer gedüngten Pflanzen entzogen durch Wurzeln und Spross zum letzten Erntetermin etwa das 1,6-fache bzw. das 1,4-fache der neutral gedüngten Pflanzen. Dieser Unterschied ließ sich aber nur für den Sprossentzug zur letzten Ernte auch signifikant belegen (Tab. 2.43).

Bei der NH_4NO_3 -Variante stieg das WSV bei gleichzeitig abnehmenden prozentualen Anteilen an Cu im Spross bis zur dritten Ernte. Zur letzten Ernte wurden dann wieder Werte beobachtet, die denen der ersten Ernte entsprachen. Bei der sauren N-Form war über die Dauer des Versuchs nahezu kein Einfluss auf das WSV oder den Cu-Anteil des Sprosses zu erkennen. Allgemein zeigten diese beiden letztgenannten Parameter auch über die Zeit eine auffällige Übereinstimmung innerhalb der Varianten.

Tab. 2.42: Wurzel/Spross-Verhältnis (WSV: Entzug Wurzel / Entzug Spross) und Cu-Entzug durch Wurzel- und Spross-TM von Weizen je Rhizobox (%: prozentualer Cu-Anteil im Spross; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Boden	HEN2							
	NH_4NO_3				$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$			
Variante	Wurzel	Spross	WSV	%	Wurzel	Spross	WSV	%
Ernte	Cu $\mu\text{g Gefäß}^{-1}$				Cu $\mu\text{g Gefäß}^{-1}$			
1.	10,1 ^a	2,6 ^a	3,9	20,5	14,9 ^a	3,8 ^a	3,9	20,3
2.	24,7 ^b	4,5 ^b	5,5	15,4	30,2 ^b	6,4 ^b	4,7	17,5
3.	41,3 ^c	5,6 ^c	7,4	11,9	29,7 ^b	7,3 ^b	4,1	19,7
4.	27,4 ^b	7,2 ^d	3,8	20,8	44,3 ^c	10,2 ^c	4,3	18,7

Tab. 2.43: Unterscheidbarkeit des pflanzlichen Cu-Entzugs bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: $P < 0,05$; **: $P < 0,01$; ***: $P < 0,001$; n.s.: nicht signifikant).

Weizen		
Boden	Cu-Wurzel	Cu-Spross
1. Ernte	n.s.	n.s.
2. Ernte	n.s.	n.s.
3. Ernte	n.s.	n.s.
4. Ernte	n.s.	*

Angaben von Loneragan (1981), dass die höchsten Cu-Konzentrationen im Spross in Phasen intensiven Wachstums gefunden werden, können bestätigt werden. So kann der größte prozentuale Cu-Sprossanteil unabhängig von der applizierten N-Form zur ersten Ernte beobachtet werden. Bei NH_4NO_3 -Düngung lässt sich zudem ein Verdünnungseffekt von der ersten zur dritten Ernte erkennen. Der drastische und signifikante Abfall im Cu-Entzug durch die Wurzeln dieser Variante zum letzten Erntetermin kann aber nicht erklärt werden. Die über die Zeit mehr uniforme Ausprägung des WSV bei der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung steht wohl in Beziehung mit den stärker gesunkenen Cu-Gehalten der Wurzeln zur dritten Ernte (Tab. 2.34). Dass die Pflanzen nach einer physiologisch sauren Düngung im Vergleich mit der neutral wirkenden N-Gabe - trotz tendenziell geringeren Cu-Gehalten - einen höheren Entzug aufweisen, lässt sich auf den deutlich größeren TM-Ertrag der erstgenannten N-Form zurückführen.

Blei

Bei beiden Varianten stieg der Pb-Entzug über die Zeit an (Tab. 2.44). Es zeigte sich aber, dass durch die saure N-Düngung im Vergleich zur neutralen N-Düngung ein stets deutlich und ab der dritten Ernte auch signifikant höherer Entzug durch ober- und unterirdische Biomasse von Weizen beobachtet werden konnte (Tab. 2.45).

Zum vierten Erntetermin ließ sich schließlich ein Pb-Entzug des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -gedüngten Weizens beobachten, der 2,8-fach bzw. 3,7-fach (Wurzeln bzw. Spross) über dem von neutral gedüngten Pflanzen lag.

Bei beiden Varianten stieg das WSV nach der ersten Ernte deutlich an. Nach Applikation der neutralen N-Form konnte dies bis zur dritten Ernte und auch in einem weitaus größerem Ausmaß beobachtet werden als nach einer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Gabe. Mit Ausnahme der

ersten (niedrigere Pb-Sprossanteile) und der zweiten Ernte (adäquate Pb-Anteile) wiesen die Pflanzen der physiologisch sauren Variante erkennbar höhere Anteile an Pb im Spross auf als die der NH_4NO_3 -Variante.

Tab. 2.44: Wurzel/Spross-Verhältnis (WSV: Entzug Wurzel / Entzug Spross) und Pb-Entzug durch Wurzel- und Spross-TM von Weizen je Rhizobox (%: prozentualer Pb-Anteil im Spross; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Boden		HEN2							
Variante		NH_4NO_3				$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$			
Ernte	Wurzel	Spross	WSV	%	Wurzel	Spross	WSV	%	
	Pb $\mu\text{g Gefäß}^{-1}$				Pb $\mu\text{g Gefäß}^{-1}$				
1.	2,5 ^a	0,4 ^a	6,3	13,8	14,2 ^a	0,9 ^a	15,8	6,0	
2.	10,1 ^b	0,3 ^a	33,7	2,9	56,4 ^b	1,7 ^b	33,2	2,9	
3.	35,6 ^c	0,8 ^a	44,5	2,2	121,9 ^c	6,0 ^c	20,3	4,7	
4.	40,9 ^c	1,5 ^b	27,3	3,5	112,8 ^c	5,6 ^c	20,1	4,7	

Tab. 2.45: Unterscheidbarkeit des pflanzlichen Pb-Entzugs bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: $P < 0,05$; **: $P < 0,01$; ***: $P < 0,001$; n.s.: nicht signifikant).

Weizen		
Boden	Pb-Wurzel	Pb-Spross
1. Ernte	n.s.	n.s.
2. Ernte	n.s.	n.s.
3. Ernte	*	**
4. Ernte	n.s.	*

Angaben von Zimdahl (1975), dass nur circa 3 % des in den Wurzeln gespeicherten Pb auch in den Spross verlagert werden, muss zumindest für junge Pflanzen widersprochen werden. Auch Zimdahl und Koeppe (1977) weisen auf ein mobileres Verhalten von Pb in der Pflanze hin. Die Unterschiede im WSV der beiden Varianten zur ersten Ernte liegen nicht in einer besseren Aufnahme und Translokation nach NH_4NO_3 -Düngung, sondern sind wohl auf die deutlich höheren Wurzelgehalte der physiologisch sauren Variante zurückzuführen. Die deutlich höheren Entzüge bei der letztgenannten Variante können aber nicht nur mit

Unterschieden im TM-Ertrag erklärt werden. Hier liegt offenbar ein direkter synergistischer Effekt des applizierten Dünger-N vor.

Zink

Eine $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung resultierte zu allen Erntezeitpunkten in höheren Zn-Entzügen durch Wurzeln und Spross; diese waren jedoch nur zum letzten Erntetermin auch signifikant unterscheidbar (Tab. 2.47).

Unabhängig von der N-Versorgung stieg der Zn-Entzug kontinuierlich über die Dauer des Versuchs an. Die einzige Ausnahme bildeten die Pflanzen der NH_4NO_3 -Variante zur letzten Ernte (Tab. 2.46). Dort kam es ähnlich dem Cd zu einer Stagnation des Sprossentzugs und zu einer Verminderung des Entzugs durch Wurzeln, verglichen mit der vorherigen Ernte. Zum letzten Erntetermin wiesen die Pflanzen mit physiologisch saurer N-Düngung einen 3,8-fach (Wurzeln) bzw. 2,3-fach (Spross) höheren Entzug auf als Pflanzen nach neutraler N-Düngung.

Das WSV und der prozentuale Zn-Anteil des Sprosses wurden durch die NH_4NO_3 -Düngung nahezu nicht beeinflusst (Ausnahme: 3. Ernte) und bewegten sich auf einem entsprechenden Niveau. Bei $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung stieg das WSV zur zweiten Ernte an, hielt dann dieses Niveau bis zur dritten Ernte, um dann wieder abzusinken. Entsprechend Gegenläufiges konnte bezüglich des prozentualen Zn-Anteils im Weizenspross beobachtet werden. Allgemein fanden sich in der NH_4NO_3 -Variante etwa 1,4-fach höhere Anteile an Zn im Spross, verglichen mit der anderen Variante.

Tab. 2.46: Wurzel/Spross-Verhältnis (WSV: Entzug Wurzel / Entzug Spross) und Zn-Entzug durch Wurzel- und Spross-TM von Weizen je Rhizobox (%: prozentualer Zn-Anteil im Spross; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Boden		HEN2							
Variante		NH_4NO_3				$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$			
Ernte	Wurzel	Spross	WSV	%	Wurzel	Spross	WSV	%	
	Zn $\mu\text{g Gefäß}^{-1}$				Zn $\mu\text{g Gefäß}^{-1}$				
1.	33,5 ^a	20,2 ^a	1,7	37,6	79,0 ^a	33,8 ^a	2,3	30,0	
2.	87,0 ^b	49,0 ^b	1,8	36,0	224,1 ^b	68,6 ^b	3,3	23,4	
3.	187,5 ^c	78,8 ^c	2,4	30,7	334,8 ^c	94,9 ^c	3,5	22,1	
4.	122,4 ^d	74,1 ^c	1,7	37,7	470,8 ^d	168,5 ^d	2,8	26,4	

Tab. 2.47: Unterscheidbarkeit des pflanzlichen Zn-Entzugs bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: $P < 0,05$; **: $P < 0,01$; ***: $P < 0,001$; n.s.: nicht signifikant).

Weizen		
Boden	Zn-Wurzel	Zn-Spross
1. Ernte	n.s.	n.s.
2. Ernte	n.s.	n.s.
3. Ernte	n.s.	n.s.
4. Ernte	***	**

Der auffällig höhere prozentuale Zn-Sprossanteil nach einer NH_4NO_3 -Düngung - korrespondierend zum niedrigeren WSV - ist nicht auf einen physiologischen Effekt zurückzuführen. Dieser Unterschied ergibt sich aus dem deutlich höheren Zn-Gehalt der Wurzeln (Tab. 2.29) bei der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Variante, der dann das WSV ansteigen lässt. Dass die Zn-Anteile in der Pflanze relativ uniform bleiben, hängt sicherlich auch mit dem essentiellen Bedarf der Pflanze an diesem Nährstoff zusammen. Würden sich die Unterschiede im Zn-Entzug durch den Weizenspross noch mit den Unterschieden im TM-Ertrag erklären lassen (Ausnahme 4. Ernte), so gilt dies nicht für den Wurzelentzug. Die höhere Mobilität des Zn in der Bodenlösung nach einer physiologisch sauren Düngung führt dann zu einer gesteigerten Aufnahme, wobei es offenbar zunächst zu einer präferentiellen Speicherung in den Wurzeln kommt.

2.2.2.4 Rhizosphärenprofile

2.2.2.4.1 H_2O -Extraktion

Cadmium

Bei den nach H_2O -Extraktion gewonnenen Cd-Rhizosphärenprofilen zeigte sich ein erkennbarer Einfluss bezüglich der applizierten N-Form (Abb. 2.46).

Zur ersten Ernte unterschieden sich die beiden N-Varianten eher geringfügig, aber signifikant (Tab. 2.48). Die Unterschiede wurden jedoch mit relativer Nähe zur Wurzeloberfläche größer. Bei der NH_4NO_3 -Variante konnte in unmittelbarer Wurzelnähe ein starker Abfall des Cd-Profiles, hingegen bei der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Variante ein ebenso deutlicher Anstieg beobachtet werden. Zur zweiten Ernte wurden mit der letztgenannten Düngung signifikant niedrigere H_2O -extrahierbare Cd-Konzentrationen erhalten. Zur dritten Ernte

konnte dann ein genau gegensätzliches Verhalten beobachtet werden. Zum letzten Erntetermin sanken die H₂O-extrahierbaren Cd-Gehalte der (NH₄)₂SO₄-Variante auf das Niveau der anderen N-Form ab und waren in ihrer Ausprägung kaum mehr von dieser zu unterscheiden. Beide Profile zeigten dabei eine Verarmung in Wurzelnähe.

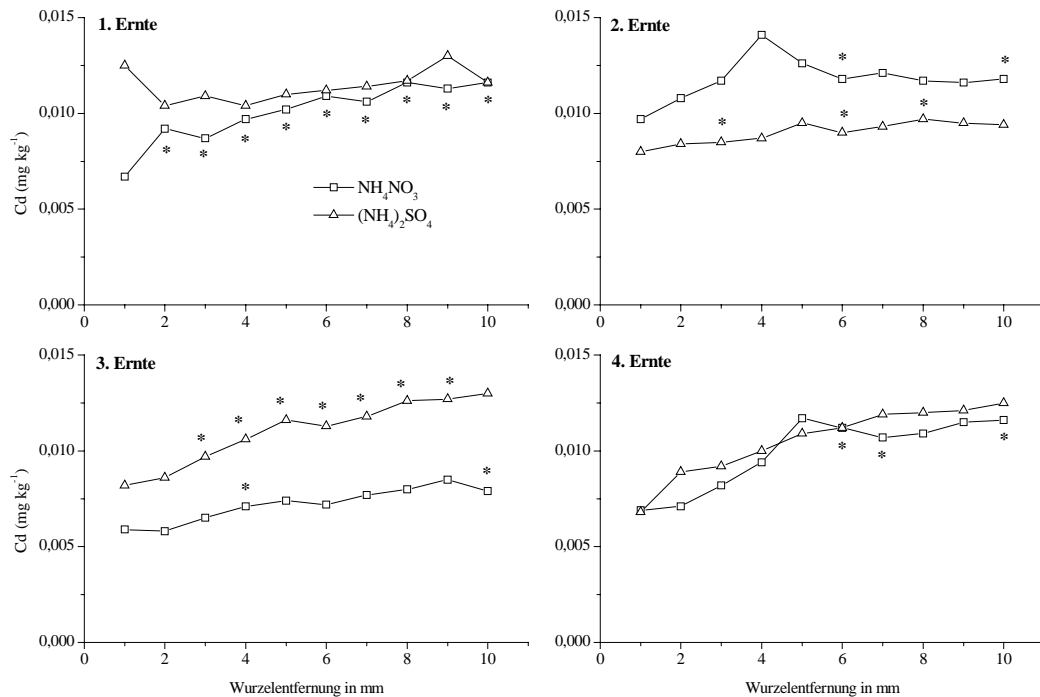


Abb. 2.46: Einfluss einer differenzierten Düngung auf die nach H₂O-Extraktion erhaltenen Cd-Rhizosphärenprofile des HEN2-Bodens (*: Werte unterscheiden sich signifikant vom wurzelnächsten Wert, P < 0,05).

Tab. 2.48: Unterscheidbarkeit der H₂O-extrahierbaren Cd-Gehalte bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: P < 0,05; **: P < 0,01; ***: P < 0,001; n.s.: nicht signifikant).

Weizen	
Ernte	Cd
1. Ernte	**
2. Ernte	**
3. Ernte	***
4. Ernte	n.s.

Die Differenzierbarkeit der Cd-Gehalte im wurzelnahen Raum der beiden N-Varianten zur ersten Ernte lassen sich auf die unterschiedliche N-Aufnahme zurückführen. Durch eine physiologisch saure Ernährung steigt der Protonenefflux an und führt somit zu einer Versauerung der Rhizosphäre. Dies resultiert dann in einer größeren SM-Mobilität (Gahoonia *et al.*, 1992; Imas *et al.*, 1997). In der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Variante überstieg dann das verfügbare Cd die pflanzliche Aufnahme und es kam zur Ausbildung einer Anreicherung. Das starke Absinken der H_2O -extrahierbaren Cd-Gehalte - sowohl im Rb als auch im nRb - der physiologisch sauren Variante zur zweiten bzw. der NH_4NO_3 -Variante zur dritten Ernte erscheint unklar. Denkbar wäre, dass es durch die Aufnahme in die Pflanze zu einer relativen Entleerung der wasserlöslichen Fraktion gekommen ist. Die Nachlieferung aus anderen Fraktionen würde dann aber jeweils mehr als zwei Wochen betragen haben. Dass zum letzten Erntetermin keine Unterschiede mehr in der Löslichkeit von Cd bestehen, könnte auf die zu diesem Zeitpunkt erfolgte vollständige Nitrifizierung des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ beruhen.

Auffällig ist auch die räumliche Ausdehnung der Verarmungszone, die im Verlauf des Versuchs kontinuierlich angewachsen war und zur letzten Ernte eine Entfernung von 4 - 5 mm zur Wurzeloberfläche einnahm. Kuchenbuch und Jungk (1984) berichten von einem ähnlichen Effekt bei der K-Aufnahme von Raps, wobei die räumliche Ausdehnung aber nicht den zuvor geschilderten Umfang einnahm. Diese Autoren verweisen dabei auf ein Problem, dass auf der verwendeten Methodik der Versuchsanlage beruht und auch auf die hier vorliegende Untersuchung zu übertragen ist. Bei den verwendeten Rhizoboxen diffundiert das zu untersuchende SM zu einer ebenen Fläche, dem an der Gaze befindlichen Wurzelfilz. Im Gegensatz zu einer einzelnen Wurzel, um die herum der Boden einen Hohlzylinder bildet, handelt es sich hier um eine eindimensionale Bewegung. Die einzelne Wurzel hingegen würde also relativ zu ihrer Oberfläche aus einem viel größerem Bodenvolumen SM erhalten, da die Diffusion in radialer Richtung erfolgt. Die Anlieferung von SM im Boden wird bei der in diesen Versuchen verwendeten Versuchstechnik also beschleunigt erfolgen. Damit kommt es zu einer übersteigerten Darstellung der tatsächlichen Verhältnisse. Dass die Profile zur letzten Ernte nahezu die gleiche Ausprägung aufweisen, deutet darauf hin, dass die Diffusion von Cd im Boden nicht durch eine unterschiedliche N-Form beeinflusst wird.

Kupfer

Bei den H_2O -extrahierbaren Cu-Gehalten zeigten sich vor allem zu den beiden ersten Ernteterminen deutliche Unterschiede zwischen den beiden Varianten (Abb. 2.47).

Hier lag das Cu-Rhizosphärenprofil der physiologisch sauren Variante deutlich und signifikant unter dem der NH_4NO_3 -Variante (Tab. 2.49). Zum Zeitpunkt der dritten Ernte näherten sich die beiden Kurvenverläufe an und waren nach der vierten Ernte fast identisch. Die erhaltenen Rhizosphärenprofile zeigten beide - unabhängig von der applizierten N-Form - zum Zeitpunkt der ersten Ernte eine deutliche und ähnlich stark ausgeprägte Verarmung in unmittelbarer Wurzelnähe. Diese war zur zweiten Ernte nicht mehr zu erkennen, während zur dritten Ernte eine leichte Akkumulation zu beobachten war. Zum letzten Erntetermin zeigten beide Cu-Profile ab etwa dem 4. mm eine deutliche Verarmung zur Wurzel hin. In direkter Nähe zur Wurzeloberfläche ließ sich dann wieder ein Anstieg der H_2O -extrahierbaren Cu-Gehalte beobachten.

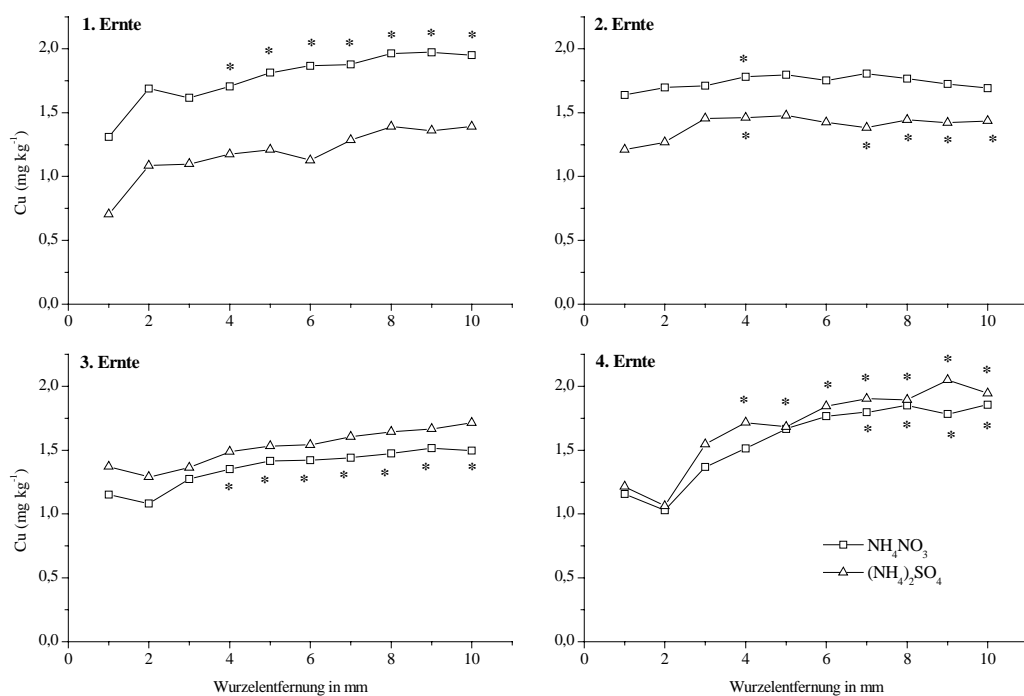


Abb. 2.47: Einfluss einer differenzierten Düngung auf die nach H_2O -Extraktion erhaltenen Cu-Rhizosphärenprofile des HEN2-Bodens (*: Werte unterscheiden sich signifikant vom wurzelnächsten Wert, $P < 0,05$).

Dass es bei beiden Variante zur ersten Ernte zu einer Cu-Verarmung des wurzelnahen Bodens kam, kann mit dem Bedarf der jungen Weizenpflanzen an diesem essentiellen Mikronährstoff

erklärt werden. Der Effekt schwächt sich aber zur zweiten Ernte ab, wobei dies für die physiologisch neutrale Variante ausgeprägter war. Verwunderlich ist die Ausbildung der Cu-Rhizosphärenprofile zu den beiden letzten Ernten. Die erkennbare räumliche Verarmung scheint auf Massenfluss zurückzuführen sein, unklar ist hingegen die Anreicherung direkt an der Wurzeloberfläche. Denkbar wäre aber, dass es durch Ionenkonkurrenz bei der Aufnahme zu einer vorübergehenden Anreicherung von Cu gekommen ist.

Tab. 2.49: Unterscheidbarkeit der H₂O-extrahierbaren Cu-Gehalte bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: P < 0,05; **: P < 0,01; ***: P < 0,001; n.s.: nicht signifikant).

Weizen	
Ernte	Cu
1. Ernte	***
2. Ernte	***
3. Ernte	n.s.
4. Ernte	n.s.

Die mit Ausnahme der dritten Ernte stets geringeren H₂O-extrahierbaren Cu-Gehalte der (NH₄)₂SO₄-Variante sind auf eine Immobilisierung durch Bildung von Cu-Ammonium-Komplexen zurückzuführen. Diese unterliegen im Boden aber offenbar auch einer Nitrifizierung, denn nur so lassen sich die äquivalenten Cu-Gehalte in beiden Varianten erklären.

Blei

Bei den H₂O-extrahierbaren Pb-Gehalten ließ sich nahezu kein Einfluss der unterschiedlichen N-Düngerformen erkennen (Abb. 2.48).

Einzig zur zweiten Ernte lagen die Pb-Gehalte der (NH₄)₂SO₄-Variante deutlich und signifikant unter denen der NH₄NO₃-Variante (Tab. 2.50). Unabhängig von der N-Form zeigten beide Rhizosphärenprofile eine deutliche Verarmung in Wurzelnähe. Diese Verarmungszone vergrößerte sich räumlich über die Dauer des Versuchs von einem (1. Ernte) auf bis zu vier mm (4. Ernte) Wurzelentfernung.

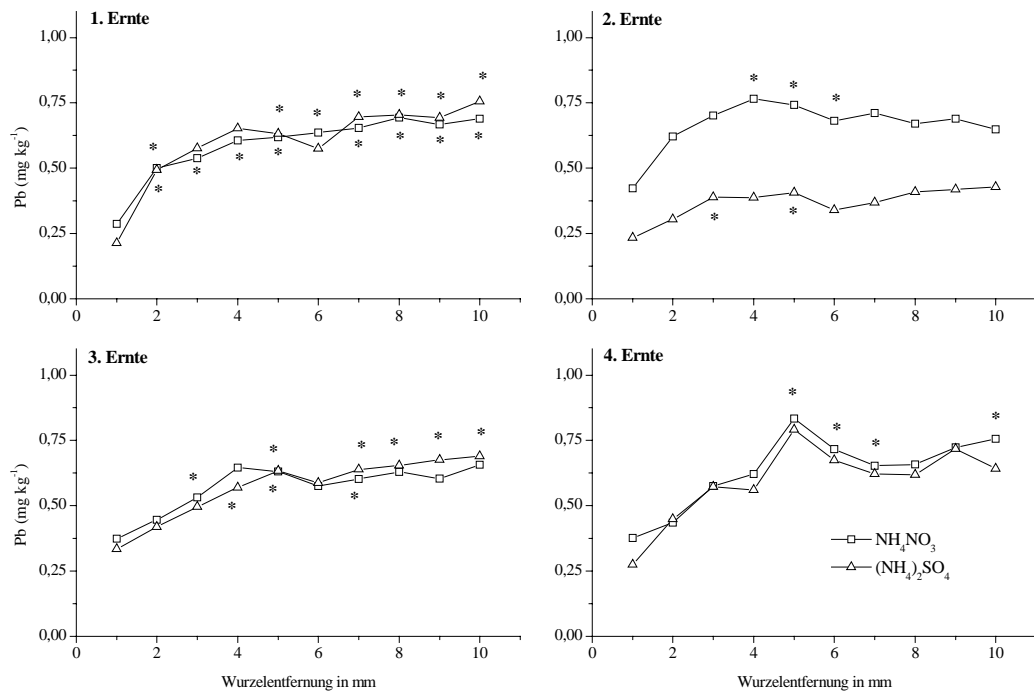


Abb. 2.48: Einfluss einer differenzierten Düngung auf die nach H₂O-Extraktion erhaltenen Pb-Rhizosphärenprofile des HEN2-Bodens (*: Werte unterscheiden sich signifikant vom wurzelnächsten Wert, P < 0,05).

Tab. 2.50: Unterscheidbarkeit der H₂O-extrahierbaren Pb-Gehalte bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: P < 0,05; **: P < 0,01; ***: P < 0,001; n.s.: nicht signifikant).

Weizen	
Ernte	Pb
1. Ernte	n.s.
2. Ernte	***
3. Ernte	n.s.
4. Ernte	n.s.

Die räumliche Zunahme der Verarmungszone entspricht Ergebnissen von Kuchenbuch und Jungk (1984). Sowohl die räumliche als auch die mengenmäßige Intensität der Abreicherung war unabhängig von der applizierten N-Form. Dies war um so überraschender, als dass bei

den pflanzlichen Entzügen deutliche Unterschiede bestanden. Unklar ist auch das starke Absinken der Pb-Gehalte bei der physiologisch sauren Düngung zur zweiten Ernte. Denkbar ist, dass es hier durch den größeren Entzug zu einer Entleerung der wasserlöslichen Fraktion gekommen ist, die erst zum nächsten Erntetermin wieder aufgefüllt wurde.

Zink

Bei den H₂O-extrahierbaren Zn-Gehalten ließ sich ein Einfluss des applizierten Düngers erkennen (Abb. 2.49).

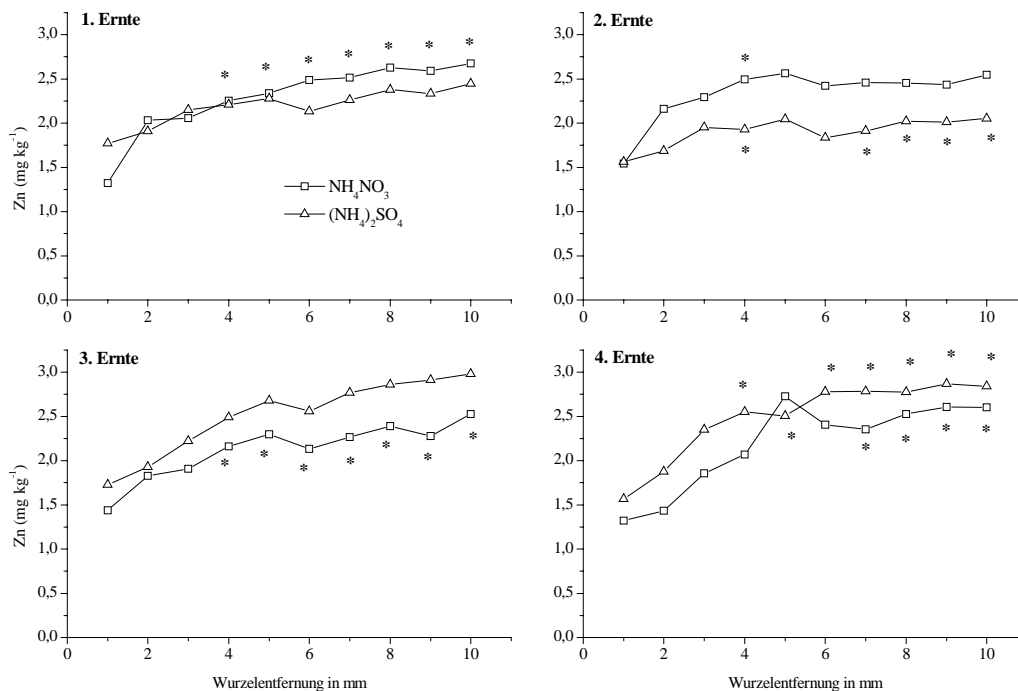


Abb. 2.49: Einfluss einer differenzierten Düngung auf die nach H₂O-Extraktion erhaltenen Zn-Rhizosphärenprofile des HEN2-Bodens (*: Werte unterscheiden sich signifikant vom wurzelnächsten Wert, P < 0,05).

Zur ersten Ernte allerdings waren die beiden Varianten in Hinsicht auf die Ausbildung der Rhizosphärenprofile noch nicht voneinander zu unterscheiden (Tab. 2.51). Einzig bei der NH₄NO₃-Variante war in unmittelbarer Wurzelnähe ein deutliches Absinken der

extrahierbaren Zn-Gehalte zu beobachten. Zur zweiten Ernte lagen die Zn-Konzentrationen der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Variante unter denen der NH_4NO_3 -Variante. Zur dritten Ernte konnte dann aber ein genau gegenläufiges Verhalten beobachtet werden. Höhere H_2O -extrahierbare Zn-Gehalte der physiologisch sauren N-Form wurden dann auch zum letzten Erntetermin erhalten, verglichen mit der neutralen N-Gabe. Der Verlauf der Zn-Profile war dabei stets zur Wurzel hin abfallend, wobei zur vierten Ernte eine Verarmungszone zu erkennen war, die - unabhängig von dem applizierten Dünger-N - ein räumliches Ausmaß von etwa 4 bis 5 mm Entfernung zur Wurzel einnahm.

Tab. 2.51: Unterscheidbarkeit der H_2O -extrahierbaren Zn-Gehalte bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: $P < 0,05$; **: $P < 0,01$; ***: $P < 0,001$; n.s.: nicht signifikant).

Weizen	
Ernte	Zn
1. Ernte	n.s.
2. Ernte	***
3. Ernte	*
4. Ernte	n.s.

Auch beim Zn lässt sich ein Anwachsen der Verarmungszone über die Dauer des Versuchs erkennen. Offenbar unterliegt der Zn-Antransport zur Wurzel dem Prozess des Massenflusses. Die wasserlöslichen Zn-Gehalte zeigten sich auf dem HEN2-Boden stark von der N-Form beeinflusst. Der niedrigere pH-Wert der physiologisch sauren Variante führte dann auch zu einer erhöhten Zn-Mobilität im Rb bzw. nRb, da nach Blume und Brümmer (1987) sowie Hornburg und Brümmer (1993) die Zn-Verfügbarkeit bereits ab einem $\text{pH} < 6$ deutlich ansteigt.

2.2.2.4.2 NH_4NO_3 -Extraktion

Cadmium

Bei den NH_4NO_3 -extrahierbaren Cd-Gehalten ergab sich eine Differenzierung bezüglich der verwendeten N-Form (Abb. 2.50).

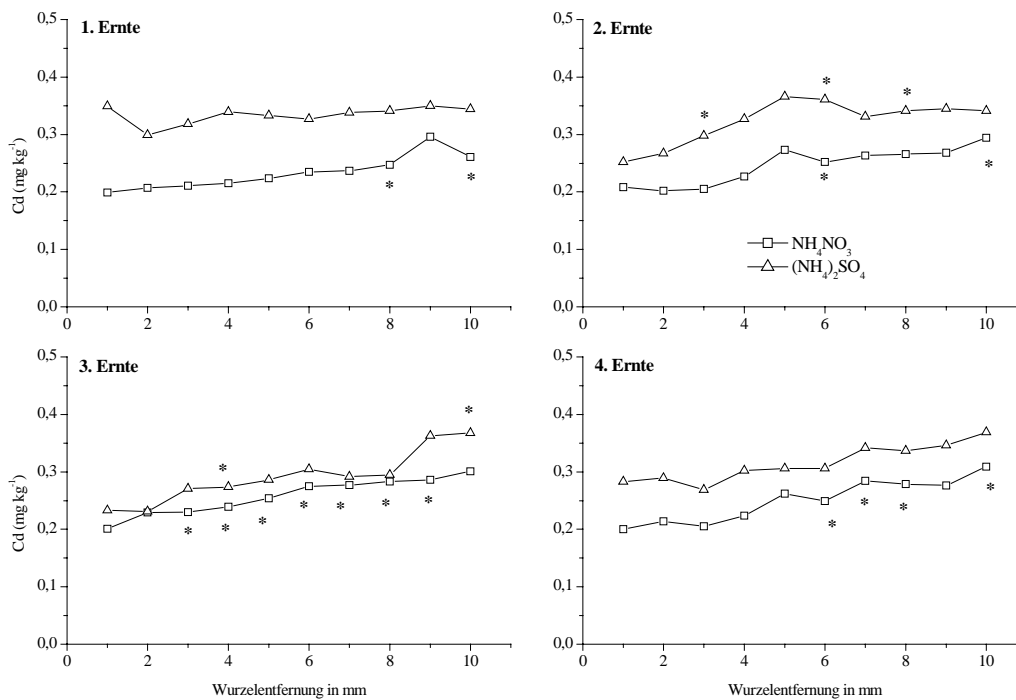


Abb. 2.50: Einfluss einer differenzierten Düngung auf die nach NH₄NO₃-Extraktion erhaltenen Cd-Rhizosphärenprofile des HEN2-Bodens (*: Werte unterscheiden sich signifikant vom wurzelnächsten Wert, P < 0,05).

Tab. 2.52: Unterscheidbarkeit der NH₄NO₃-extrahierbaren Cd-Gehalte bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: P < 0,05; **: P < 0,01; ***: P < 0,001; n.s.: nicht signifikant).

Weizen	
Ernte	Cd
1. Ernte	***
2. Ernte	***
3. Ernte	**
4. Ernte	***

So wurden nach einer physiologisch sauren Düngung im Vergleich zu der neutralen N-Düngung nahezu durchweg signifikant höhere Cd-Gehalte beobachtet (Tab. 2.52). Einzig zur dritten Ernte entsprachen die erhaltenen Rhizosphärenprofile in etwa einander, waren aber

immer noch signifikant unterscheidbar. Generell sank die extrahierbare Cd-Konzentration der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Variante leicht über die Dauer des Versuchs ab, während die der NH_4NO_3 -Variante fast unbeeinflusst blieb. Zu nahezu allen Erntezeitpunkten wiesen die Cd-Profile eine schwach ausgeprägte Verarmung in Richtung der Wurzeloberfläche auf. Die einzige Ausnahme hiervon bildete die $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung zur ersten Ernte, hier konnte in unmittelbarer Wurzelnähe eine Anreicherung beobachtet werden.

Entsprechend der H_2O -Extraktion weisen die mittels NH_4NO_3 -Extraktion gewonnenen Cd-Rhizosphärenprofile zur ersten Ernte bei der physiologisch sauren Variante eine Anreicherung in unmittelbarer Wurzelnähe auf. Dies kann als Hinweis auf den engen Zusammenhang zwischen in der Bodenlösung befindlichen SM und der mobilen SM-Fraktion - charakterisiert durch die NH_4NO_3 -Extraktion - angesehen werden. Nach Welp *et al.* (1999) stehen diese beiden Fraktionen in direkter Wechselwirkung miteinander. Dass über die Dauer des Versuchs nur geringe Effekte in Bezug auf eine Bewegung zur Wurzel hin beobachtet wurden, hängt wohl mit der nur geringen Cd-Aufnahme durch den Weizen zusammen. Höhere NH_4NO_3 -extrahierbare Cd-Gehalte fanden auch Puschenreiter *et al.* (2001a) nach Applikation von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Das Absinken der Cd-Gehalte über die Zeit bei der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung hängt wohl mit der Nitrifizierung des Ammoniums zusammen. Nach Umwandlung in Nitrat-N kommt es bei der pflanzlichen Aufnahme nicht mehr zur Ausscheidung von H^+ -Ionen. Dadurch steigt das Boden-pH an und die Mobilität des Cd verringert sich.

Kupfer

Bei den NH_4NO_3 -extrahierbaren Cu-Gehalten war - analog zur H_2O -Extraktion - nur zu den beiden ersten Ernteterminen ein Unterschied bezüglich des applizierten N-Düngers zu erkennen (Abb. 2.51).

An diesen beiden Zeitpunkten führte eine physiologisch saure Düngung im Vergleich zur anderen Variante zu signifikant niedrigeren Cu-Gehalten (Tab. 2.53). Zur dritten und vierten Ernte ließen sich keine Unterschiede in den erzielten Cu-Rhizosphärenprofilen beobachten. An den beiden ersten Ernten lagen zur Wurzeloberfläche hin leicht erhöhte Cu-Konzentrationen vor, wobei die Erhöhung bei der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Variante - besonders zur zweiten Ernte - stärker ausgeprägt war. Bei den letzten beiden Ernten wiesen beide Varianten eine deutliche Anreicherung von Cu in unmittelbarer Nähe zur Wurzel auf.

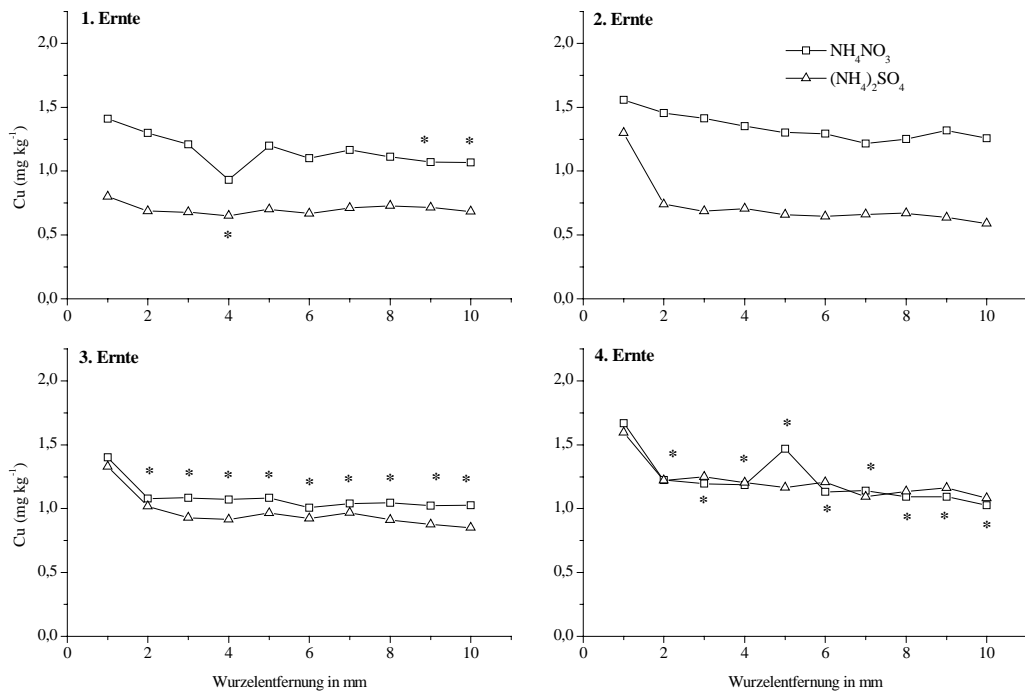


Abb. 2.51: Einfluss einer differenzierten Düngung auf die nach NH₄NO₃-Extraktion erhaltenen Cu-Rhizosphärenprofile des HEN2-Bodens (*: Werte unterscheiden sich signifikant vom wurzelnächsten Wert, P < 0,05).

Auch beim Cu korrespondiert die schwache Anreicherung der H₂O-Extraktion mit den nach NH₄NO₃-Extraktion gewonnenen Cu-Rhizosphärenprofilen. Das räumliche Ausmaß der Anreicherung ist auf die unmittelbare Nähe zur Wurzel beschränkt. Die Tatsache, dass sich dies auch über die Dauer des Versuchs nicht verändert, kann zum einen mit der relativen Immobilität des meist organisch komplexierten Cu erklärt werden. Die Effekte können aber auch Resultat der nur geringen pflanzlichen Aufnahme sein, da diese dann die Rhizosphäre nur in einem geringeren Ausmaß als bei den anderen SM beeinflusst würde. Die deutlich verringerten Cu-Gehalte der physiologisch sauren Variante zu den beiden ersten Ernteterminen liegen in der Bildung relativ stabiler Cu-Ammonium-Komplexe begründet. Die Stabilitätskonstante dieses Cu-Komplexes beträgt nach Martell und Smith (1989) 4,12, aber nur -0,01 für Cu-Nitrat-Komplexe (bei beiden Komplexen gilt eine Ionenstärke von 1). Die erstgenannten Komplexe unterliegen aber im Boden offenbar einer Nitrifizierung. Das hieraus

freigesetzte Cu weist dann die gleiche Verfügbarkeit und Mobilität wie nach einer NH_4NO_3 -Düngung auf.

Tab. 2.53: Unterscheidbarkeit der NH_4NO_3 -extrahierbaren Cu-Gehalte bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: $P < 0,05$; **: $P < 0,01$; ***: $P < 0,001$; n.s.: nicht signifikant).

Weizen	
Ernte	Cu
1. Ernte	***
2. Ernte	***
3. Ernte	**
4. Ernte	n.s.

Blei

Die Pb-Gehalte der Varianten wiesen nach einer NH_4NO_3 -Extraktion nur eine geringe Differenzierbarkeit auf (Abb. 2.52).

Zur ersten Ernte zeigten sich die größten Unterschiede; hier wurden nach einer physiologisch sauren Düngung signifikant höhere Pb-Gehalte extrahiert als nach einer neutral wirkenden Düngung (Tab. 2.54). Zu allen anderen Ernteterminen entsprachen sich die erhaltenen Pb-Rhizosphärenprofile einander mehr oder weniger. Wies die $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Variante zur ersten Ernte noch einen drastischen Anstieg der NH_4NO_3 -extrahierbaren Pb-Gehalte in unmittelbarer Wurzelnähe auf, so war dieser Effekt zu den nächsten beiden Ernten deutlich schwächer ausgeprägt. Vergleichbar mit der ersten Ernte ließ sich zur letzten Ernte wieder eine Akkumulation beobachten, deren räumliches Ausmaß allerdings größer war. Bei der NH_4NO_3 -Variante ließ sich zunächst kaum eine räumliche Differenzierung bezüglich des extrahierbaren Pb erkennen. Zur dritten und deutlicher noch zur vierten Ernte konnte dann aber ebenfalls eine Anreicherung beobachtet werden, die sowohl vom räumlichen als auch vom mengenmäßigen Ausmaß signifikant unter der sauren N-Form lag.

Auffällig ist die Tatsache, dass mit der NH_4NO_3 -Extraktion im Vergleich zur H_2O -Extraktion um den Faktor 10 niedrigere Pb-Gehalte erhalten wurden.

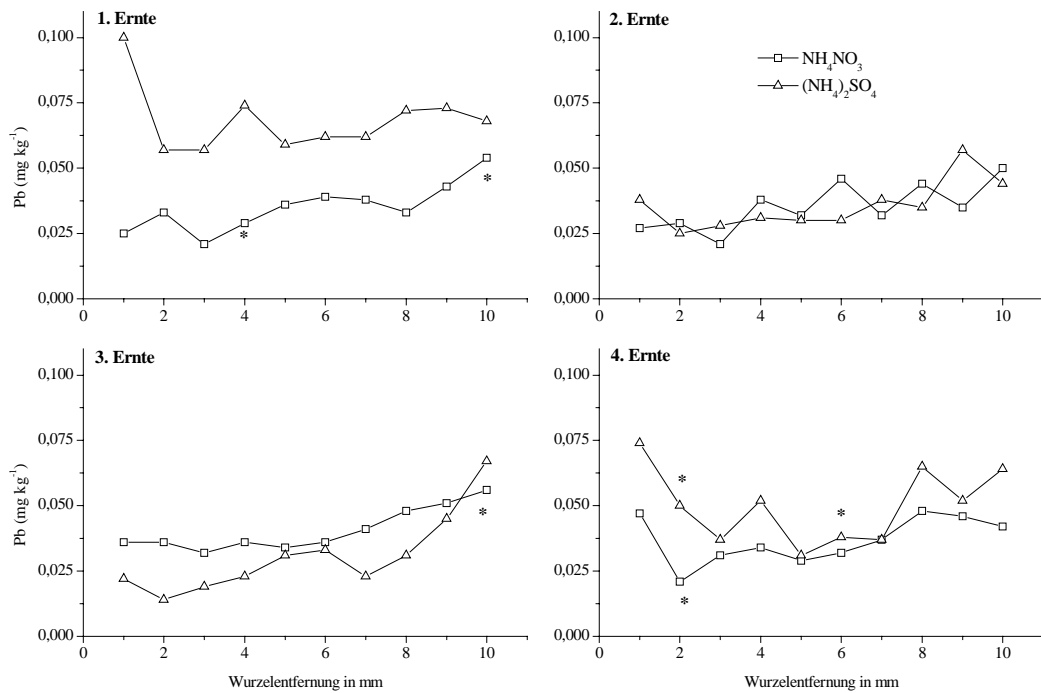


Abb. 2.52: Einfluss einer differenzierten Düngung auf die nach NH₄NO₃-Extraktion erhaltenen Pb-Rhizosphärenprofile des HEN2-Bodens (*: Werte unterscheiden sich signifikant vom wurzelnächsten Wert, P < 0,05).

Tab. 2.54: Unterscheidbarkeit der NH₄NO₃-extrahierbaren Pb-Gehalte bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: P < 0,05; **: P < 0,01; ***: P < 0,001; n.s.: nicht signifikant).

Weizen	
Ernte	Pb
1. Ernte	***
2. Ernte	n.s.
3. Ernte	*
4. Ernte	**

Der starke Anstieg der NH₄NO₃-extrahierbaren Pb-Gehalte der physiologisch sauren Variante in unmittelbarer Wurzelnähe dürfte weniger auf Massenfluss als auf den verstärkten Protonenfluss der Weizenwurzeln bei dieser N-Form beruhen. Ein Antransport zur Wurzel

hin lässt sich zwar über die Zeit belegen, doch scheint dieser Prozess relativ langsam abzulaufen. Erst zur letzten Ernte lässt sich nämlich eine Anreicherung belegen, die auch über ein gewisses räumliches Ausmaß verfügt. Obwohl sich dieser Effekt für die $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Variante ausgeprägter darstellt, erhöhte diese N-Düngung im Vergleich mit der NH_4NO_3 -Düngung nur zur ersten Ernte auch signifikant die Pb-Gehalte. Dies bestätigt Ergebnisse von Puschenreiter *et al.* (2001a). Zu allen übrigen Terminen entsprachen sich die Pb-Gehalte mehr oder weniger. Offenbar lassen sich auch mit den NH_4NO_3 -extrahierbaren Pb-Gehalten nur schwerlich die Unterschiede im pflanzlichen Pb-Entzug belegen.

Zink

Bei den NH_4NO_3 -extrahierbaren Zn-Gehalten ließ sich während des gesamten Versuchszeitraumes eine deutliche Differenzierung bezüglich der applizierten N-Form erkennen (Abb. 2.53).

Zu allen Erntezeitpunkten wurde mit der physiologisch sauren Düngung signifikant mehr Zn extrahiert als nach NH_4NO_3 -Düngung (Tab. 2.55). So war die Menge an extrahiertem Zn bei den beiden ersten Ernten etwa 3-fach höher. Über die Dauer des Versuchs ließ sich ein Absinken des extrahierbaren Zn bei der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Variante erkennen; diese lagen aber immer noch fast 2-fach (4. Ernte) über denen der neutralen N-Form. Alle erhaltenen Zn-Profile zeigten zur Wurzeloberfläche hin einen deutlichen fast linear abfallenden Verlauf. Einzige Ausnahme hiervon ist die $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung zur ersten Ernte; hier ließ sich eine deutlich ausgeprägte Erhöhung der Zn-Gehalte in direkter Wurzelnähe beobachten.

Die Zn-Rhizosphärenprofile weisen von allen untersuchten SM den deutlichsten Einfluss einer unterschiedlichen N-Düngung auf. Die Zn-Gehalte der physiologisch sauren Variante waren gegenüber der neutralen N-Form stets signifikant erhöht. Bestätigt wird dieses Ergebnis durch Untersuchungen von Schremmer *et al.* (1999) und Puschenreiter *et al.* (2001a). Das Verhalten des Zn beruht auf seiner höheren Mobilität aufgrund niedrigerer pH-Werte (Herms, 1989). Auf die Ausbildung des Profils hatte dies aber mit Ausnahme der ersten Ernte keinen Einfluss. Die $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Variante weist in der unmittelbaren Nähe zur Wurzeloberfläche eine Anreicherung auf. Da die Zn-Rhizosphärenprofile aber bereits einen zur Wurzel abfallenden Verlauf aufweisen, wäre eine die Aufnahme übersteigende

Anlieferung denkbar. Dieser Profilverlauf macht es bei beiden Varianten unmöglich, einen eindeutigen nRb zu bestimmen.

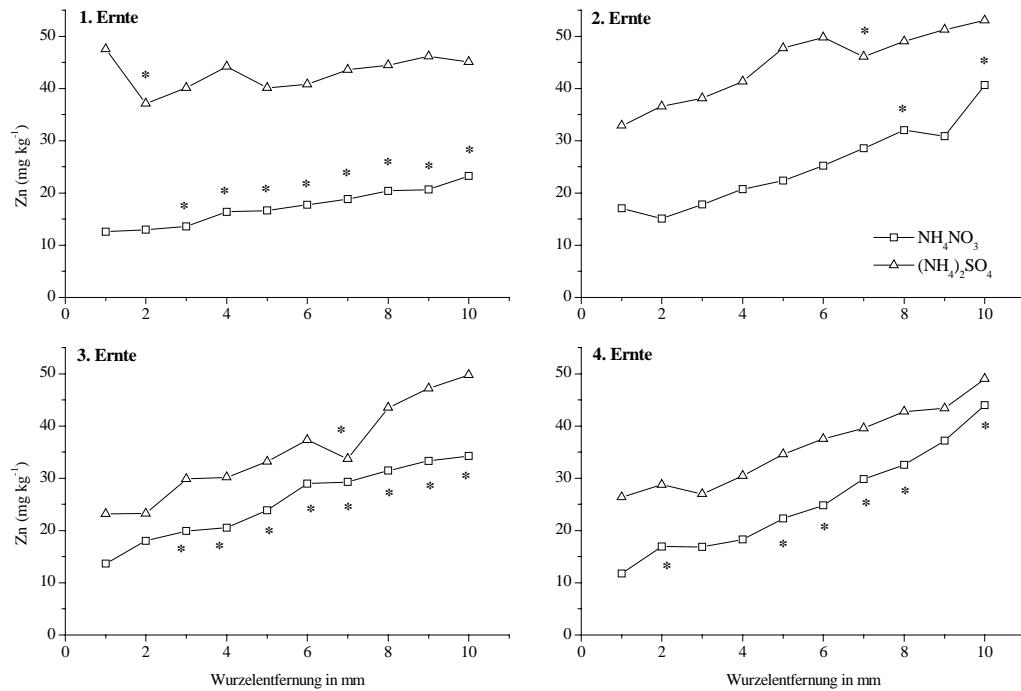


Abb. 2.53: Einfluss einer differenzierten Düngung auf die nach NH₄NO₃-Extraktion erhaltenen Zn-Rhizosphärenprofile des HEN2-Bodens (*: Werte unterscheiden sich signifikant vom wurzelnächsten Wert, P < 0,05).

Tab. 2.55: Unterscheidbarkeit der NH₄NO₃-extrahierbaren Zn-Gehalte bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: P < 0,05; **: P < 0,01; ***: P < 0,001; n.s.: nicht signifikant).

Weizen	
Ernte	Zn
1. Ernte	***
2. Ernte	***
3. Ernte	***
4. Ernte	**

Dass die Zn-Gehalte zur Wurzel hin stets abfallend waren, ist zudem ein klarer Hinweis auf die direkte Beteiligung dieser Fraktion an der pflanzlichen Ernährung. Dieses an der Festphase gebundene, mobile Zn kann von Weizen offensichtlich ohne einen Umweg über die Bodenlösung aufgenommen werden. Zudem scheint dieses schwach adsorbierte Zn auch über eine hohe Mobilität im Boden zu verfügen.

2.2.2.5 Sequentielle Extraktion

An ausgewählten Proben der ersten und dritten Ernte wurde eine Sequentielle Extraktion nach Zeien und Brümmer (1989) durchgeführt. Es sollte mit Hilfe dieses Verfahrens untersucht werden, ob sich noch genauere Aussagen treffen lassen bzw. sich Hinweise ergeben auf die Beteiligung von Bindungspartnern bei der Nachlieferung und/oder Mobilisierung von SM. Zudem sollte auch eine zeitliche Dynamik berücksichtigt werden. Proben des ersten bzw. neunten mm Entfernung zur Wurzel beider Varianten wurden dabei stellvertretend für den Rb bzw. den nRb ausgewählt. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt aus Übersichtsgründen im Anhang (Tab. B2.1 und B2.2).

Beim **Cadmium** ließen sich nur in der ersten Fraktion erkennbare Unterschiede sowohl über die Zeit als auch zwischen den beiden N-Formen belegen. So war der Rb-Gehalt der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Variante im Vergleich zur neutralen N-Düngung zur ersten Ernte deutlich höher. Während bei letzter Variante über die Zeit keine Abnahme des Cd-Gehalts im Rb beobachtet werden konnte, sanken die Gehalte der physiologisch sauren Variante über die Dauer des Versuchs deutlich ab. Die nRb-Gehalte blieben über die Zeit nahezu unverändert, wobei die der sauren N-Form tendenziell höher waren als bei der NH_4NO_3 -Variante. Generell lagen die Rb-Gehalte unter denen des nRb.

Beim **Kupfer** zeigte sich bei mehreren Fraktionen eine Dynamik, die sowohl durch den zeitlichen Aspekt als auch durch die unterschiedliche Form des N-Düngers beeinflusst wurde. Die deutlichsten Unterschiede bezüglich des verwendeten N-Düngers fanden sich in der mobilen Fraktion (F1). Bei der NH_4NO_3 -Variante verringerten sich die Rb-Gehalte über die Zeit, während sie bei der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Variante erkennbar anwuchsen. Bei beiden N-Formen lagen zudem die Rb-Gehalte über denen des nRb. Als genau gegenläufig sind die Verhältnisse in den nächsten drei Fraktionen anzusehen, wobei die Effekte in der organisch gebundenen Fraktion (F4) weniger deutlich ausgeprägt waren. Zeigte sich bei der Fraktion der leicht nachlieferbaren SM (F2) nahezu keine Veränderung bezüglich der Zeit bzw. des N-Düngers, so ist dies bei den in Mn-Oxiden okkludierten SM (F3) gänzlich anders. Über die

Zeit vergrößerte sich der Cu-Gehalt dieser Fraktion unabhängig vom verwendeten N-Dünger. Der Effekt ist dabei nach einer NH_4NO_3 -Gabe deutlicher ausgeprägt als nach einer physiologisch sauren Düngung. Es scheint, dass entgegen Angaben von Zeien (1995) auch die in den Mn-Oxiden gebundenen Cu-Anteile des Bodens eine Rolle bei der Nachlieferung und Mobilisierung dieses SM spielen; unklar bleibt jedoch ihr genauer Effekt.

Beim **Blei** gestaltete die große Variabilität der Ergebnisse eine Auswertung schwierig. Generell lässt sich aber sagen, dass bei beiden N-Formen die Pb-Gehalte des Rb meist über denen des nRb lagen. Zudem waren die Pb-Gehalte der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Variante im Vergleich zur NH_4NO_3 -Gabe meist ein wenig höher. Die Fraktion des nachlieferbaren Pb (F2) schien dabei nur einer geringen Dynamik zu unterliegen. Deutlichere Effekte zeigten sich bei den Pb-Anteilen, die in Mn-Oxiden und der organischen Substanz (F3 bzw. F4) gebunden sind; hier kam es auch mengenmäßig zu größeren Umverteilungen. Dies gilt ebenfalls für die Fraktion des in schlecht kristallinen Fe-Oxiden gebundenen Pb (F5), wengleich gesagt werden muss, dass die Relevanz dieser Aussage durch die bereits angesprochene große Variabilität der beobachteten Pb-Gehalte eingeschränkt wird. Ähnlich dem Cu scheinen also beim Pb die Mn-Oxide und die organische Substanz die Hauptbindungspartner im Boden zu stellen.

Ähnlich dem Cd lassen sich auch beim **Zink** die stärksten Effekte in der mobilen Fraktion (F1) beobachten. Hier wurden bei allen Ernten in der physiologisch sauren Variante höhere Zn-Gehalte im Rb und nRb gefunden als dies bei der neutralen N-Düngung beobachtet werden konnte. Besonders bei erstgenannter N-Form konnte eine starke Verringerung der Zn-Gehalte im Rb beobachtet werden. Generell lagen unabhängig von der jeweiligen Fraktion die Rb-Gehalte bei beiden Varianten stets über denen des nRb (Ausnahme F1 und F5). Interessanterweise wurden bei den Fraktionen F2-6 in der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Variante im Vergleich zur NH_4NO_3 -Gabe geringere Zn-Gehalte beobachtet. Es bleibt aber unklar, auf welchen Effekten dies beruht. Eine sorgfältige Betrachtung der Ergebnisse zeigt, dass sich die größten Umverteilungen und Veränderungen bei den in Mn-Oxiden, der organischen Substanz und in schlecht kristallinen Fe-Oxiden gebundenen Zn-Anteilen ergaben. Die leicht nachlieferbare Fraktion (F2) zeigte sich relativ unbeeinflusst sowohl über die Zeit als auch die verwendete N-Form betreffend.

Es bleibt noch anzumerken, dass die in der ersten Fraktion bestimmten SM-Gehalte sehr gut mit denen einer NH_4NO_3 -Extraktion (Abb. 2.49-2.52; beide Verfahren entsprechen einander vollständig) übereinstimmen. Dies kann als Beleg für die gute Reproduzierbarkeit der Daten angesehen werden.

2.2.2.6 pH-Werte

Die applizierte N-Form übte einen deutlichen Einfluss auf den pH-Wert des Bodens aus und war erwartungsgemäß in der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Variante niedriger (Abb. 2.53).

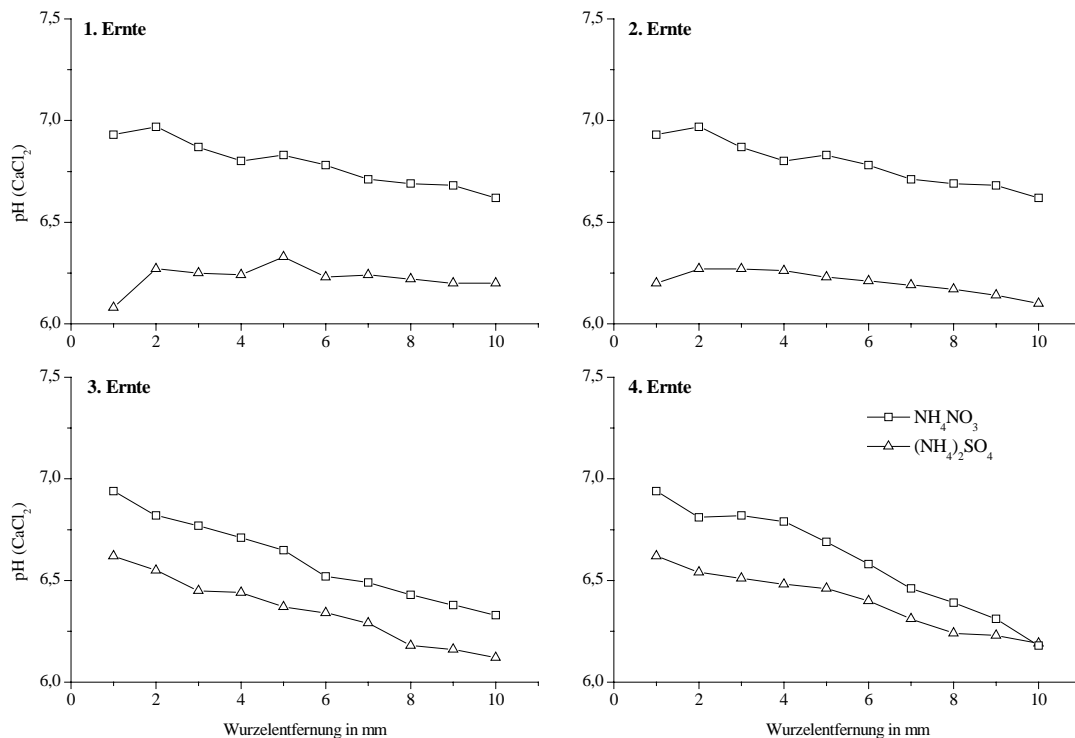


Abb. 2.53: Einfluss einer differenzierten Düngung auf den Rhizosphären-pH des HEN2-Bodens (pH in 0.01 m CaCl_2).

Nach einer NH_4NO_3 -Düngung zeigte das pH-Rhizosphärenprofil über die Dauer des Versuchs einen fast gleichen Verlauf. Generell stiegen die pH-Werte bei dieser Variante zur Wurzel hin an. Die nach einer physiologisch sauren Düngung erhaltenen pH-Werte lagen um circa 0,5 bis 1 Einheiten unter denen einer neutralen Düngung, wobei dieser Unterschied auch über die Dauer des Versuchs signifikant war (Tab. 2.56). Zudem konnte an den beiden ersten Ernteterminen ein Absinken des pH in unmittelbarer Wurzelnähe beobachtet werden, wobei dieser Effekt zur ersten Ernte noch ausgeprägter war. Zur dritten und vierten Ernte wies auch das pH-Profil der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Variante ansteigende Werte in Richtung der Wurzeloberfläche auf. Beide Varianten zeigten nun einen fast parallelen Verlauf des pH-Rhizosphärenprofils.

Tab. 2.56: Unterscheidbarkeit der pH-Werte bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: $P < 0,05$; **: $P < 0,01$; ***: $P < 0,001$; n.s.: nicht signifikant).

Weizen	
Ernte	pH
1. Ernte	***
2. Ernte	***
3. Ernte	***
4. Ernte	**

Die Unterschiede im pH zu den beiden ersten Ernten waren so erwartet worden. Nach Marschner (1995) und Mengel *et al.* (2001) führt eine Ernährung mit NO_3^- bzw. NH_4^+ zu einer äquimolaren Abgabe von OH^- und HCO_3^- bzw. H^+ durch die Pflanze. Dieser Vorgang dient der Erhaltung der Kationen/Anionen-Balance. In der Rhizosphäre resultiert dies dann in einer Anhebung bzw. Absenkung des pH-Wertes (Kirkby und Mengel, 1967; Riley und Barber, 1971; Jarvis und Robson, 1983; Marschner und Römheld, 1983; Weinberger und Yee, 1984; Imas *et al.*, 1997). In unmittelbarer Nähe zur Wurzeloberfläche lag das pH der NH_4NO_3 -Variante im Vergleich zu einer physiologisch sauren Düngung um fast eine Einheit höher. Zudem wurde bei der sauren Variante ein Abnahme des pH in Wurzelnähe beobachtet, während es bei der NH_4NO_3 -Düngung zu einer pH-Anhebung kam. Dies stimmt mit Ergebnissen von Jungk und Claassen (1986) überein. Dass sich der pH-Wert zur dritten und letzten Ernte dem der neutralen N-Form annäherte, ist vermutlich auf zwei Effekte zurückzuführen. Zum einen wird NH_4^+ im Boden bevorzugt gegenüber NO_3^- fixiert (Finck, 1992; Scheffer und Schachtschabel, 2002) und steht für die pflanzlichen Ernährung nicht mehr direkt zur Verfügung. Durch Nitrifikation wird es im Boden in NO_3^- überführt, welches dann wieder für die Pflanze verfügbar ist, allerdings in einer den pH-Wert anhebenden Form. Ein weiterer Grund für die Anhebung des pH-Wertes in der Rhizosphäre liegt in der unterschiedlichen Präferenz der Pflanzen bezüglich des bevorzugten pH-Milieus im Wurzelraum (Marschner und Römheld, 1983). So weist Römheld (1986) darauf hin, dass Gramineen einen ansteigenden pH in der Rhizosphäre bevorzugen. Dies stimmt auch gut mit den Ergebnissen der NH_4NO_3 -Variante überein. Auch nach einer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Gabe versucht der Weizen offenbar, den pH-Wert einzustellen, der für ihn am günstigsten ist. Allerdings bleibt trotz eines nahezu parallel verlaufenden pH-Rhizosphärenprofils bei beiden N-Formen die physiologisch saure Variante stets in Richtung eines niedrigeren pH-Wertes verschoben. Der pH-Effekt der sauren N-Düngung blieb also auch nach neun Wochen noch gut erkennbar.

Die nach der zweiten Ernte erneute N-Gabe - in der jeweiligen N-Form - resultierte allerdings in keinen erkennbaren Veränderungen des pH-Rhizosphärenprofils.

2.2.2.7 DOC-Werte

Bei den DOC-Gehalten zeigte sich nur an einem Erntetermin ein erkennbarer Unterschied bezüglich der verschiedenen N-Formen (Abb. 2.54).

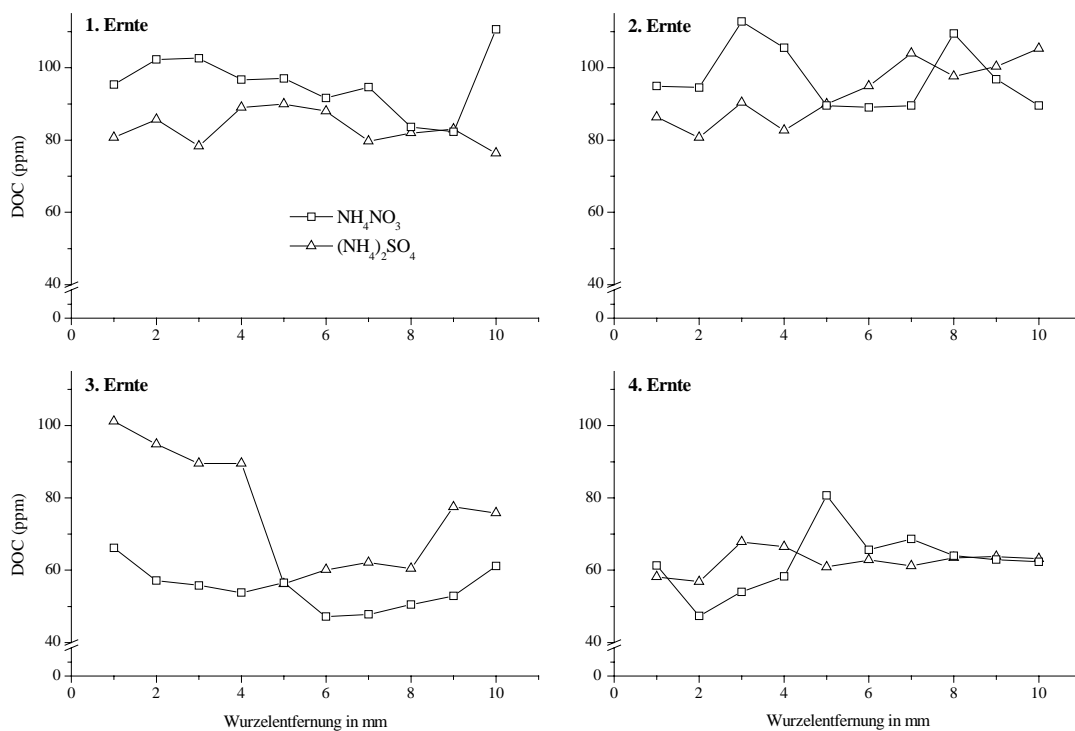


Abb. 2.54: Einfluss einer differenzierten Düngung auf die DOC-Gehalte in der Rhizosphäre des HEN2-Bodens.

Bei den beiden ersten Ernten wurden DOC-Profile gewonnen, die eine tendenzielle Verringerung der DOC-Gehalte bei der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Variante aufzeigten, verglichen mit der neutralen N-Form. Allerdings stellte sich der Profilverlauf sehr unruhig dar, so dass eine sichere Differenzierbarkeit nicht gegeben war. Zur dritten und vierten Ernte sanken die DOC-Gehalte der NH_4NO_3 -Variante im Vergleich zu den beiden ersten Ernten im Rhizo- und Nicht-Rhizoboden um etwa 40 % ab. Bei der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Variante gelten für die letzte Ernte

die schon für die andere Variante getroffenen Aussagen. Zum dritten Erntezeitpunkt konnten aber in den ersten vier mm Entfernung zur Wurzeloberfläche keine Verringerung der DOC-Gehalte beobachtet werden. Es fand sich vielmehr etwa doppelt soviel DOC, verglichen mit dem Nicht-Rhizoboden (> 5 mm).

Der hohe DOC-Gehalt in Rb und nRb zu den beiden ersten Ernten lässt sich auf mehrere Faktoren zurückführen. So ist nach Bodelier *et al.* (1997) die Anzahl der Mikroorganismen im Rb um das 19- bis 32-fache höher als im nRb. Zudem ist durch die mineralische Düngung ein Pool an leicht verfügbaren Nährstoffen (vor allem N) vorhanden. Dies verringert die starke Konkurrenz der Mikroorganismen mit den Wurzeln um Nährstoffe, welche besonders für N sehr stark ausgeprägt ist (Hogde *et al.*, 1999). Hierdurch verbessern sich die Wachstumsbedingungen der Mikroorganismen, ebenso wie ihre Anzahl (Marschner, 1995). Dies führt dann zu einer besseren C-Nutzungseffizienz der Exudate (Liljeroth *et al.*, 1990) sowie zu einem verringerten Abbau der organischen Substanz, da kein zusätzliches N mobilisiert werden muss. Das Absinken des DOC-Gehalts zu den beiden letzten Ernten beruht auf zweierlei Faktoren. Generell sinkt mit der Entwicklung der Pflanzen der Anteil an C, der in die unterirdischen Pflanzenteile transloziert und für Wurzelwachstum, Respiration und Exudation benötigt wird (Lambers *et al.*, 1981; Steingroever, 1981; Keith *et al.*, 1986; Swinnen *et al.*, 1994). Zugleich wurde aber auch von einer Vielzahl von Autoren beobachtet, dass die relative Menge an C, die in Richtung der unterirdischen Pflanzenteile transportiert wird, nach einer N-Düngung vermindert ist (Merckx *et al.*, 1987; Liljeroth *et al.*, 1990; Siniakina und Kuzyakov, 2002). Die gesamte Menge an assimiliertem C wächst hingegen über die Zeit an. Unklar bleibt jedoch der starke Anstieg des DOC-Gehalts im Rb der physiologisch sauren Variante zur dritten Ernte.

2.3 Zusammenfassung

Die dikotylen Pflanzen wiesen meist höhere SM-Gehalte im Spross auf als dies bei der verwendeten Graminee zu beobachten war. Bei Sonnenblumen und Spinat fanden sich zudem im Vergleich zu den jeweiligen Wurzelgehalten höhere Gehalte an Cd, Cu und Zn im Spross, nicht aber für Pb. Beim letztgenannten SM konnten die höchsten Sprossgehalte beim Feldsalat und - meist noch geringfügig höher - beim monokotylen Weizen gefunden werden. Die erzielten Gehalte lagen dabei aber stets unter denen der Wurzel. Das abweichende Verhalten

von Pb deutet darauf hin, dass für dieses SM offenbar andere Aufnahme- und Translokationsprozesse eine Rolle spielen als bei den anderen untersuchten SM. Von besonderem Interesse ist dabei das Verhalten des Spinats, da für diese Pflanze eine fehlende Wurzel/Spross-Barriere postuliert wird. Dies sollte eigentlich bei allen SM zu hohen Sprossanteilen führen. Es wäre daher zu klären, ob der beobachtete Effekt wirklich rein selektiv bezüglich des Pb ist oder ob z.B. pflanzenphysiologische Unterschiede in der Verlagerung innerhalb der Pflanze vorliegen. Es ergaben sich für die untersuchten SM folgende Reihungen in Richtung eines abnehmenden Sprossgehalts, mit:

- *Cd*: Sonnenblume > Spinat > Weizen > Feldsalat
- *Cu*: Feldsalat = Sonnenblume > Spinat > Weizen
- *Pb*: Weizen > Feldsalat > Spinat > Sonnenblume
- *Zn*: Spinat > Sonnenblume > Feldsalat > Weizen.

Es muss allerdings angemerkt werden, dass die Einordnung der Sonnenblume nur unter Vorbehalt erfolgt, da einzig diese Pflanze auf eher belasteten Böden gewachsen ist.

Generell nahm sowohl die Verfügbarkeit der SM im Boden als auch die Konzentration an SM in den Pflanzen mit sinkendem pH erwartungsgemäß zu. Auffällig war jedoch das Verhalten der SM auf Böden, in denen sie zu großen Anteilen organisch gebunden vorliegen (MEC2 und AAC). Dies führte in allen Fällen zu einer deutlichen Verringerung der SM-Gehalte im Spross der verwendeten Versuchspflanzen. Dies gilt in besonderem Maße für das Zn, wobei bei diesem SM auch eine Ausnahme anzuführen ist. Weizen schien das organisch gebundene Zn gut aufnehmen und verlagern zu können. Es wäre daher interessant zu untersuchen, ob es sich hierbei um einen einmaligen Effekt gehandelt hat oder ob generelle Unterschiede zwischen Monokotylen und Dikotylen bei der Aufnahme von organisch komplexiertem Zn bestehen. Zudem wäre auch wichtig, die generelle Verfügbarkeit von organisch komplexierten SM - essentielle aber auch toxische - genauer zu prüfen. Dies ist nicht nur wichtig, um angepasste Düngungsstrategien zu entwickeln, sondern auch um den Eintrag von Kontaminanten in die Nahrungskette abschätzen zu können.

Eine in der landwirtschaftlichen Praxis übliche mineralische NPK-Düngung führte bei den untersuchten SM zu teils deutlichen Veränderungen in der Mobilität. So wurden im Vergleich zu einer ungedüngten Variante durch die zuvor genannte Düngergabe die H₂O-extrahierbaren Gehalte - also die in der Bodenlösung vorliegenden SM-Mengen - nicht bzw. nur wenig beeinflusst. Bei den mittels NH₄NO₃-Extraktion bestimmten mobilen SM-Gehalten zeigte sich aber ein deutlicher Einfluss. So sanken die extrahierbaren Gehalte an Cd, Pb und Zn deutlich ab, während die von Cu kaum verändert wurden. Eine physiologisch saure

Düngung erhöhte allgemein die Mobilität der SM im Boden. Als Ausnahme muss aber Cu angesehen werden und teilweise auch Pb, wo es zu einer Verringerung der extrahierbaren SM-Gehalte im Boden kam. Dies trifft aber nicht bzw. nur teilweise auch für die Sprossgehalte zu, da auch anwachsende Gehalte gefunden wurden. Bezüglich der Konzentration der SM in den Pflanzen ergab sich gerade bei unterschiedlicher N-Düngung eine enorme Variabilität innerhalb der verwendeten Versuchspflanzen. Unklar bleibt jedoch weiterhin der enorme Anstieg der Pb-Gehalte im Spross von Weizen des Zeitreihenversuchs nach Applikation der physiologisch sauren N-Form.

Die verwendeten "milden" Agenzien zur Extraktion erwiesen sich trotz ihrer geringen Eignung in der Prognose von Pflanzengehalten als überaus nützlich bei der vergleichenden Beurteilung der SM-Mobilität im Boden. Die Aussagekraft steigt dabei an, wenn zusätzlich noch eine Sequentielle Extraktion durchgeführt wird, anhand derer die Verteilung auf die einzelnen Bindungspartner im Boden ermittelt werden kann. Bei der H₂O- und Citronensäure-Extraktion wurden meist Verarmungsprofile in der Rhizosphäre gefunden. Die genaue Ausbildung des Rhizosphärenprofils steht dabei offenbar in einem direkten Zusammenhang zwischen dem pflanzlichen Entzug und dem SM-Angebot im Boden. Nur wenn die Aufnahme die Anlieferung übersteigt, kommt es auch zur Ausbildung einer Abreicherung in relativer Wurzelnähe. Der Vergleich der beiden letztgenannten Extraktionsmittel ist insbesondere geeignet, um Aussagen über die Konzentration an freiem Cu²⁺ in der Bodenlösung zu treffen. Dies gilt eingeschränkter auch für Cd und Zn. Bei der NH₄NO₃-Extraktion wurden nahezu durchgängig Anreicherungen zur Wurzel hin beobachtet, unabhängig von Boden und SM. Dies kann mit den hohen Gehalten bei dieser Extraktion erklärt werden, da das Angebot im Boden somit stets über der pflanzlichen Aufnahme liegt. Dies gilt zumindest für Cu und Pb aber nur eingeschränkt, da diese beiden SM im Vergleich zur H₂O-Extraktion durch die NH₄NO₃-Extraktion nur zu deutlich geringeren Anteilen erfasst werden können (teilweise nur circa 10 %).

Generell scheint die Bewegung der SM im Boden zur Wurzeloberfläche hin dem Prozess der Diffusion und des Massenflusses zu unterliegen. Die Versuche mit Weizen zeigten zudem, dass sich die beobachteten SM-An- bzw. Abreicherungen über den zeitlichen Verlauf der Kultivierung als immer ausgeprägter darstellten. Dies gilt weniger für die Höhe der jeweiligen SM-Gehalte im Rb als vielmehr für die rein räumliche Erweiterung dieses Effektes auf weiter von der Wurzel entfernte Bodenbereiche. Dabei ist von einem direktem Einfluss der Pflanze bzw. der Wurzeln auszugehen.

3

Induzierte Phytosanierung

3.1 Sonnenblumen-Versuch

3.1.1 MATERIAL UND METHODEN

3.1.1.1 Versuchsaufbau

In einem Gewächshausversuch mit drei verschiedenen Böden wurde der Einfluss unterschiedlicher mobilisierender Agenzien wie EDTA (Titrplex III, 1 bzw. 2,5 mmol kg⁻¹ Boden; im Folgenden: EDTA 1 und EDTA 2,5), Citronensäure (10 mmol kg⁻¹ Boden; im Folgenden: Citro) und einer kombinierten Gabe von Citronensäure und EDTA (10 mmol und 1 mmol kg⁻¹ Boden; im Folgenden: Kombi) auf die Mobilisierung und Aufnahme von Cd, Cu, Pb und Zn untersucht. Eine weitere Variante, bei der keine Agenzien appliziert wurden, diente als Kontrolle.

Kick-Brauckmann-Gefäße wurden mit neun kg Boden befüllt und mit 0,6 g N als NH₄NO₃, 0,6 g K₂O als K₂SO₄, 0,8 g P₂O₅ als Ca(H₂PO₄)₂ und 0,15 g Mg als MgSO₄·7H₂O gedüngt, um eine optimale Versorgung der Pflanzen über die Dauer des Versuchs zu gewährleisten.

Je Gefäß wurden fünf Sonnenblumen (*Heliánthus ánnuus* L., cv. Capella) gepflanzt. Diese wurden 10 Tage auf säuregewaschenem Sand vorkultiviert, um ein möglichst einheitliches und gesundes Pflanzenmaterial zu erzielen. Die Applikation der Agenzien erfolgte sieben Tage nach der Pflanzung der Sonnenblumen. Der Bodenwassergehalt, der zweimal täglich gravimetrisch kontrolliert wurde, betrug 60 % der maximalen Wasserhaltekapazität.

Alle Versuche wurden in vierfacher Wiederholung angelegt.

Die Pflanzen wurden drei, sechs und neun Wochen nach Zugabe der mobilisierenden Agenzien, getrennt nach Wurzel, Stängel, Blatt und Blüte geerntet. Das Pflanzenmaterial wurde gewogen, im Ofen bei 65° C getrocknet und bis zur Analyse in säuregespülten PE-Gefäßen aufbewahrt.

Die Gewinnung von Rhizosphärenboden erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von Riley und Barber (1969) und Hendriks und Jungk (1981). Durch vorsichtiges Abschütteln der Wurzeln wurde Rhizoboden (Rb) gewonnen, der dann durch ein 2 mm Sieb gegeben wurde, um eine Kontamination des Bodens mit Wurzeln zu vermeiden. Analog wurde mit Nicht-Rhizoboden (nRb) verfahren, welcher an möglichst nicht oder wenig durchwurzelten Bereichen des Gefäßes entnommen wurde. Alle Böden wurden bei 30° C getrocknet und bis zu ihrer Analyse in säuregespülten PE-Gefäßen verwahrt.

3.1.1.2 Chemische Analysen

Bei allen Analysengängen wurden jeweils zwei Blindwerte mitgeführt, um Kontaminationen durch Chemikalien und/oder Laborapparaturen erkennen und berücksichtigen zu können. Alle verwendeten Chemikalien hatten den Reinheitsgrad *pro analysis*, falls nicht anders vermerkt. Für die Extraktionen und Aufschlüsse wurden ausschließlich säuregespülte Gefäße verwendet.

Die Messung der Schwermetallgehalte erfolgte für Cu und Zn mit ICP-OES (Horiba, JY 70 plus) bzw. mit GF-AAS (Varian, Zeeman 220) für Cd und Pb.

Boden

Bei diesem Versuch wurde bewusst auf verschiedene milde Extraktionsmittel verzichtet (Ausnahme Wasserextraktion), da erhofft wurde, dass es durch die zugegebenen mobilisierenden Agenzien zu einer mengenmäßig größeren Umverteilung innerhalb des bioverfügbaren SM-Pools käme. Daher erschien eine Extraktion mit einem stark komplexierenden Agens (EDTA) besonders geeignet, um die erwarteten Veränderungen zu charakterisieren.

Aqua regia

Die Metall-Gesamtgehalte der Böden wurden mittels *aqua regia*-Aufschluss nach DIN 38414 bestimmt.

Wasserextraktion

Die Bestimmung der in der Bodenlösung vorliegenden Schwermetalle erfolgte mittels H₂O-Extraktion.

- 2 g lufttrockenen Boden mit 20 ml aqua dest. versetzen

- 2 h im Überkopfschüttler schütteln
- 15 min bei 20° C und 2500 U min⁻¹ zentrifugieren (Heraeus Christ Cryofuge 6-4 bzw. Heraeus Cryofuge 5000S)
- Überstand durch Rundfilter (Macherey-Nagel, MN 640d) filtrieren und mit 0,5 ml konzentrierter HNO₃ versetzen (dient zur Stabilisierung der Proben)

EDTA-Extraktion

Zur Erfassung der mobilisierbaren Fraktion wurde der Boden mit einem “EDTA-3er-Cocktail“ in Anlehnung an Liebe *et al.* (1997) extrahiert.

- EDTA-Cocktail: 7,31 g Titriplex II, 77,08 g CH₃COONH₄ (Ammoniumacetat) und 6,96 g HONH₃Cl (Hydroxilaminhydrochlorid) einwiegen und auf 900 ml mit aqua dest. auffüllen
- Eisessig zugeben und auf pH 4,6 einstellen, dann die Lösung auf 1l mit aqua dest. auffüllen
- 2 g lufttrockenen Boden mit 50 ml EDTA-Cocktail versetzen
- alle weiteren Schritte erfolgen analog zur Wasserextraktion (bei Extraktion mit dem EDTA-Cocktail wird nach dem Filtrieren keine Säure hinzugegeben!)

Pflanze

Druckaufschluss

Die Schwermetallgehalte in Spross und Wurzel wurden nach Druckaufschluss bestimmt.

- 0,5 g feingemahlene Pflanzentrockensubstanz in Druckaufschlussiegel in PTFE-Einsätzen mit 4 ml konzentrierte HNO₃ versetzen
- die Gefäße in einen Ofen (Fa. Memmert) für 1 h auf 190° C erhitzen, 1 h abkühlen lassen und dann erneut für 6 h auf 190° C erhitzen
- die abgekühlten Proben mit aqua dest. auf 25 ml auffüllen und durch einen Rundfilter (Macherey-Nagel, MN 640d) in PE-Fläschchen filtrieren

3.1.1.3 Versuchsböden

Die SM-Gehalte der drei verwendeten Oberbodenproben aus Hennef (HEN2), Hagen (HAG) und Aachen (AAC) liegen alle - teils mehrfach - über den für die jeweilige Bodenart festgelegten Vorsorgewerten der BBodSchV (1999).

Weitere Bodencharakteristika sowie Hinweise zu Art und Zeitpunkt der SM-Kontamination können der Tab. 2.02 (Rhizoboxversuche) entnommen werden. Zudem werden im Anhang (Abb. A1.1-A1.6 und Tab. A1.1-A1.6) die Ergebnisse einer Sequentiellen Extraktion der Ausgangsböden dargestellt.

3.1.1.4 Mobilisierende Agenzien

Die verwendeten mobilisierenden Agenzien Citronensäure und EDTA wurden bereits im Zusammenhang mit den Rhizobox-Versuchen näher charakterisiert.

3.1.2 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1.2.1 Pflanzliche Trockenmasse

Alle Pflanzen, die auf Böden mit mobilisierenden Agenzien wuchsen, zeigten Auffälligkeiten bezüglich Koloration und Habitat. Chlorosen, Nekrosen, schwarze Flecken an den älteren Blättern sowie Welkeerscheinungen konnten an den Sonnenblumen beobachtet werden, unabhängig vom jeweils verwendeten Boden. Diese Varianten - mit Ausnahme der reinen Citro-Gabe - wiesen zudem eine deutlich schwächere Durchwurzelung der Gefäße auf, wobei sich die Wurzeln seifig anfühlten und einen silbrigen Glanz aufwiesen. Die Hauptwurzel der Sonnenblumen war deutlich verdickt und verkrümmt. Bei der Zugabe von Citronensäure ließen sich bis auf die leuchtend weiße Farbe der Wurzeln keine Unterschiede zur jeweiligen Kontrolle erkennen.

Die erzielten TM-Erträge (Tab. 3.01) zeigen deutlich, dass bei den beiden ersten Ernten alle Anwendungen mobilisierender Agenzien in einem reduzierten Pflanzenwuchs resultierten. Zur dritten Ernte waren die TM-Erträge der meisten Varianten nahezu identisch mit denen der jeweiligen Kontrolle. Die Varianten Citro (auf HEN2) und EDTA 1 (AAC) erzielten sogar den jeweils absolut höchsten TM-Ertrag, allerdings unterschied sich dieser nicht signifikant von der entsprechenden Kontrolle. Pflanzen, die auf HEN2 und AAC wuchsen, produzierten die 2-fache Biomasse der auf dem HAG-Boden gewachsenen Sonnenblumen. Die Varianten EDTA 2,5 und Kombi führten zu einem drastischen Rückgang der Biomasseproduktion. Verglichen mit der zugehörigen Kontrolle verringerte sich der TM-Ertrag nach Gabe von EDTA 2,5 um 24 % auf HEN2, um 67 % auf AAC und führte auf dem HAG-Boden bereits nach der ersten Ernte zum Absterben der Pflanzen. Ein weiterer

Totalausfall konnte bei der Kombi-Gabe auf AAC beobachtet werden - hier jedoch erst nach der zweiten Ernte.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die stärksten Effekte der Agenzien bezüglich einer Hemmung des Pflanzenwachstums folgender Reihung eines abnehmenden Einflusses unterliegen: EDTA 2,5 > Kombi > Citro > EDTA 1.

Tab. 3.01: TM-Erträge von Wurzel, Stängel, Blatt und Blüte von Sonnenblume (n.b.: nicht bestimmt; *: Pflanzen abgestorben; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Boden		HEN2				HAG				AAC			
Ernte	Variante	Wurzel	Stängel	Blatt	Blüte	Wurzel	Stängel	Blatt	Blüte	Wurzel	Stängel	Blatt	Blüte
g													
1.	Kontrolle	7,6 ^a	10,8 ^a	12,8 ^a	n.b.	11,4 ^a	5,3 ^a	7,7 ^a	n.b.	9,9 ^a	22,8 ^a	22,6 ^a	n.b.
	EDTA 1	4,9 ^b	8,3 ^b	11,4 ^a	n.b.	10,2 ^a	3,7 ^b	6,0 ^b	n.b.	6,0 ^a	14,6 ^b	17,3 ^b	n.b.
	EDTA 2,5	3,3 ^c	4,7 ^c	9,0 ^b	n.b.	6,3 ^b	1,3 ^c	2,1 ^c	n.b.	9,6 ^a	20,1 ^{a,b}	17,2 ^b	n.b.
	Citro	4,9 ^b	9,4 ^{a,b}	12,0 ^a	n.b.	9,4 ^a	5,4 ^a	8,2 ^a	n.b.	10,8 ^a	16,9 ^{a,b}	16,8 ^b	n.b.
	Kombi	4,6 ^{b,c}	7,4 ^b	11,4 ^a	n.b.	7,0 ^b	1,6 ^c	2,8 ^c	n.b.	26,4 ^b	26,4 ^c	20,4 ^{a,b}	n.b.
2.	Kontrolle	14,4 ^a	45,9 ^a	39,4 ^a	n.b.	12,1 ^a	27,2 ^a	21,8 ^a	n.b.	15,6 ^a	44,3 ^a	32,6 ^a	n.b.
	EDTA 1	11,5 ^b	36,0 ^b	35,3 ^b	n.b.	7,7 ^b	16,3 ^b	18,7 ^b	n.b.	13,8 ^b	43,8 ^a	31,9 ^a	n.b.
	EDTA 2,5	4,4 ^c	8,8 ^c	15,6 ^c	n.b.	*	*	*	*	10,0 ^c	41,2 ^a	29,2 ^a	n.b.
	Citro	12,0 ^b	37,4 ^b	30,7 ^d	n.b.	10,1 ^{a,b}	25,6 ^a	20,8 ^a	n.b.	15,5 ^a	45,9 ^a	30,3 ^a	n.b.
	Kombi	9,4 ^b	35,0 ^b	33,1 ^{b,d}	n.b.	3,7 ^c	9,8 ^c	13,9 ^c	n.b.	10,8 ^c	38,5 ^a	16,0 ^b	n.b.
3.	Kontrolle	28,5 ^a	45,2 ^a	26,2 ^a	44,7 ^a	13,7 ^a	30,7 ^a	16,9 ^a	12,9 ^a	19,5 ^a	55,1 ^a	33,1 ^a	49,3 ^a
	EDTA 1	34,1 ^a	47,7 ^a	26,7 ^a	50,9 ^b	11,4 ^a	21,6 ^b	16,9 ^a	11,0 ^a	21,0 ^a	61,7 ^b	34,3 ^a	53,8 ^b
	EDTA 2,5	32,9 ^a	49,0 ^a	28,6 ^a	51,1 ^b	*	*	*	*	10,8 ^b	40,1 ^c	28,6 ^b	39,7 ^c
	Citro	7,3 ^b	19,6 ^b	18,4 ^b	16,2 ^c	11,4 ^a	26,7 ^c	15,1 ^a	15,3 ^b	23,4 ^a	54,5 ^a	27,9 ^b	51,7 ^{a,b}
	Kombi	30,0 ^a	53,2 ^c	24,5 ^c	58,4 ^d	5,3 ^b	12,1 ^d	12,1 ^b	11,3 ^a	*	*	*	*

Die beobachteten Toxizitätssymptome entsprechen den Ergebnissen von Chen und Cutright (2001). Auch die Wachstumsdepressionen und der damit verbundene Rückgang im TM-Ertrag entsprechen den in der Literatur gemachten Angaben. So berichten Blaylock *et al.* (1997), dass es nach Ausbringung von bis zu 10 mmol EDTA kg⁻¹ Boden zu einer Abnahme des TM-Ertrags von *Brassica juncea* L. um nahezu die Hälfte kam. Die Zugabe von 2,7 bzw. 5,4 mmol EDTA kg⁻¹ Boden führte bei Chen und Cutright (2001) zum Absterben aller Sonnenblumenpflanzen. Eine Verringerung der Ausbringungsmenge auf 1,35 mmol EDTA kg⁻¹ Boden führte immer noch zu einer Biomasseproduktion, die gut 50 % unter der einer

unbehandelten Kontrolle lag. Mit den in dieser Untersuchung erzielten Ergebnissen kann keine eindeutige Aussage bezüglich der Ursachen des Rückgangs der Biomasseproduktion getroffen werden. Denkbar sind zum einen additive, synergistische und/oder antagonistische Effekte der aufgenommenen SM in Relation zum Mineralstoffhaushalt der Pflanze. Möglich wäre aber auch ein direkter toxischer Effekt des EDTA auf die Sonnenblumen. Sodek *et al.* (1970) berichten von einer deutlichen Hemmung der Enzymaktivität von WL-RNase II ("Wheat-Leaf"-RNase II) durch EDTA und verweisen auf die Ähnlichkeit dieses Enzyms mit anderen pflanzlichen RNasen. Die Autoren vermuten, dass an der Hemmung der WL-RNase II auch Metallionen beteiligt sind. So konnten sie einen antagonistischen Effekt von Zn auf die Hemmung des Enzyms nach einer Gabe von EDTA nachweisen, hingegen zeigten Mg, Mn, Cu, Co und Ca keinen oder nur einen sehr geringen schützenden Effekt.

Betrachtet man die TM-Erträge zur dritten Ernte, so fällt auf, dass über den gesamten Zeitraum des Experiments die TM-Erträge offenbar in einem stärkeren Umfang durch die Eigenschaften der verwendeten Böden als durch die ausgebrachten Agenzien beeinflusst wurden. Dies erklärt auch den deutlichen Unterschied im Ertrag der auf dem HAG-Boden kultivierten Sonnenblumen, vergleicht man sie mit den Erträgen auf den anderen beiden Böden. Bedingt durch einen niedrigen Boden-pH und einem geringen Anteil an organischer Substanz waren die Bedingungen für den Aufwuchs von Pflanzen auf HAG deutlich ungünstiger als auf den anderen Böden.

3.1.2.2 Schwermetallgehalte der Sonnenblume

Cadmium

Die Cd-Wurzelgehalte zeigten sich sowohl über die Versuchsdauer als auch nach Zugabe mobilisierender Agenzien relativ konstant (Tab. 3.02). Über die Zeit war ein Trend zu leicht niedrigeren Gehalten zu erkennen. Die Pflanzen der jeweiligen Kontrolle erzielten die absolut höchsten Gehalte an Cd in den Wurzeln, dem Stängel und der Blüte. In den Blättern fanden sich höhere Gehalte nach Zugabe von Agenzien, vor allem von EDTA. Die absolut höchsten Cd-Gehalte in allen Pflanzenteilen fanden sich nach Kultivierung auf HAG. Es ergab sich eine Reihung in Richtung abnehmender Gehalte, mit: HAG > AAC > HEN2. Diese Reihenfolge steht in Widerspruch zu der angenommenen Beziehung zwischen den Cd-Gesamtgehalten der Böden und der Konzentration an Cd im pflanzlichen Gewebe. Für das Boden-Cd gilt eine Reihung in Richtung abnehmender Gehalte, mit: AAC > HAG > HEN2. Ein Einfluss des Boden-pH war bei den Versuchen nicht zu erkennen.

Die pflanzlichen Cd-Gehalte sind zur zweiten Ernte fast durchweg niedriger als zur ersten Ernte, unabhängig vom verwendeten Boden. Zum letzten Erntetermin steigen die Gehalte dann wieder an und erreichen für alle Varianten ihr Maximum (Ausnahme Wurzeln). Unter den verwendeten Agenzien führte die Zugabe von EDTA - allein oder als Kombi-Gabe mit Citronensäure - zu steigenden Gehalten in den Blättern. EDTA 1 erzielte dabei meist höhere Cd-Gehalte als dies durch EDTA 2,5 erfolgte; einzige Ausnahme ist der HEN2-Boden, wo es sich gegensätzlich verhielt. Dies trifft auch auf die Gehalte der Blüte zu, allerdings wurden hier die absolut höchsten Gehalte durch die Pflanzen der jeweiligen Kontrolle erhalten. Die reine Citronensäure-Gabe resultierte in ansteigenden Cd-Gehalten in Wurzeln, Stängel und Blüte. In den zuletzt genannten Pflanzenteilen resultierte dieses Agens in Gehalten, die teils signifikant über denen nach Zugabe von EDTA lagen. Dennoch lagen auch hier die Gehalte meist unter denen der entsprechenden Kontrolle.

Tab. 3.02: Cd-Gehalte von Wurzel-, Stängel-, Blatt- und Blüten-TM von Sonnenblume (n.b.: nicht bestimmt; *: Pflanzen abgestorben; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Boden		HEN2				HAG				AAC			
Ernte	Variante	Wurzel	Stängel	Blatt	Blüte	Wurzel	Stängel	Blatt	Blüte	Wurzel	Stängel	Blatt	Blüte
Cd (mg kg ⁻¹)													
1.	Kontrolle	3,4 ^a	0,97 ^a	2,5 ^a	n.b.	20,8 ^a	18,7 ^a	29,3 ^a	n.b.	8,5 ^a	5,0 ^a	9,4 ^a	n.b.
	EDTA 1	2,0 ^b	0,71 ^a	4,2 ^b	n.b.	10,5 ^b	6,6 ^b	25,6 ^a	n.b.	7,5 ^a	8,0 ^b	18,0 ^b	n.b.
	EDTA 2,5	1,7 ^b	0,46 ^b	4,5 ^b	n.b.	13,0 ^b	4,7 ^c	18,6 ^b	n.b.	6,1 ^b	7,4 ^b	10,5 ^a	n.b.
	Citro	3,5 ^a	2,0 ^c	5,1 ^c	n.b.	13,4 ^b	13,8 ^d	24,1 ^a	n.b.	6,4 ^{a,b}	3,3 ^a	8,4 ^a	n.b.
	Kombi	2,5 ^a	1,4 ^a	6,8 ^b	n.b.	34,8 ^c	7,0 ^b	25,1 ^a	n.b.	3,8 ^b	1,6 ^d	13,6 ^c	n.b.
2.	Kontrolle	3,1 ^a	1,2 ^a	1,6 ^a	n.b.	16,5 ^a	15,3 ^a	23,9 ^a	n.b.	8,4 ^a	4,6 ^a	8,6 ^a	n.b.
	EDTA 1	2,3 ^b	0,84 ^b	1,8 ^a	n.b.	8,1 ^b	4,6 ^b	24,9 ^a	n.b.	6,7 ^b	1,7 ^b	8,3 ^a	n.b.
	EDTA 2,5	1,7 ^c	0,52 ^c	2,3 ^b	n.b.	*	*	*	*	5,3 ^c	0,89 ^c	7,8 ^a	n.b.
	Citro	2,8 ^a	1,4 ^a	2,2 ^b	n.b.	13,7 ^c	12,4 ^c	17,1 ^b	n.b.	6,9 ^b	3,5 ^d	6,2 ^b	n.b.
	Kombi	2,1 ^b	0,97 ^a	2,3 ^b	n.b.	10,1 ^{b,c}	6,5 ^d	23,0 ^a	n.b.	7,0 ^{a,b}	1,8 ^b	8,7 ^a	n.b.
3.	Kontrolle	3,1 ^a	4,4 ^a	2,2 ^a	1,3 ^a	17,9 ^a	17,0 ^a	31,4 ^a	8,9 ^a	8,3 ^a	4,0 ^a	12,3 ^a	2,6 ^a
	EDTA 1	2,6 ^b	5,4 ^b	3,0 ^b	0,25 ^b	8,5 ^b	5,7 ^b	39,0 ^b	5,8 ^b	7,0 ^a	1,9 ^b	12,9 ^a	1,9 ^b
	EDTA 2,5	1,8 ^c	0,75 ^c	4,4 ^c	0,63 ^b	*	*	*	*	4,8 ^b	1,3 ^c	13,0 ^a	0,90 ^c
	Citro	2,6 ^b	1,7 ^d	3,0 ^b	1,0 ^{a,b}	16,0 ^a	16,5 ^a	29,3 ^a	8,5 ^a	6,6 ^a	3,7 ^a	9,6 ^b	2,0 ^b
	Kombi	2,7 ^{a,b}	1,3 ^d	3,9 ^c	0,55 ^b	10,6 ^c	10,6 ^c	34,5 ^c	5,9 ^b	*	*	*	*

Die über die Zeit relativ gleichbleibenden Cd-Gehalte in den Wurzeln bei ansteigenden Gehalten in den übrigen Pflanzenteilen sind ein Hinweis auf die gute Mobilität und Verlagerbarkeit des Cd in den Sonnenblumen. Die hohen Gehalte in Stängel und Blatt geben einen Hinweis auf mögliche Pfade der pflanzlichen Cd-Detoxifikation. Offenbar wird das Cd im Stängel nicht nur über das Xylem transportiert, sondern auch in nicht unerheblichem Maße an Zellwände gebunden. Die hohen Gehalte in den Blättern sind wohl auf zwei Ursachen zurückzuführen. Zum einen befindet sich nach Rennenberg und Lamoureux (1990) in den Blättern eine größere Menge an Glutathionen als in den Wurzeln, wobei in Blättern mehr als 50 % in den Chloroplasten gespeichert sind. Glutathion ist der Ausgangspunkt für die Synthese von Phytochelatinen, welchen eine wichtige Rolle in der Komplexierung und unschädlichen Einlagerung von SM zukommt (Rauser, 1990). Ein weiterer Grund für die hohen Gehalte in den Blättern, dürfte in der Bedeutung der Vakuolen für die Immobilisierung von SM begründet sein. Nach Tomsett und Thurmann (1988) bildet neben einer Bindung an Zellwände oder Bildung von SM-Chelaten im Cytoplasma vor allem die Kompartimentierung in der Vakuole die größte Möglichkeit für die gefahrlose Deponierung von phytotoxischen Stoffen in der Pflanze.

Der Abfall der Gehalte über die Zeit und das anschließende Anwachsen der Cd-Konzentration kann mit einem Verdünnungseffekt erklärt werden.

Zum unterschiedlichen Verhalten in der Einlagerung von Cd in verschiedene Pflanzenteile nach Anwendung von Citronensäure oder EDTA können nur Vermutungen angestellt werden. Es mag sein, dass das durch Komplexierung mit EDTA aufgenommene Cd-EDTA in der Pflanze als phytotoxisch erkannt und möglichst rasch in den Blättern immobilisiert wird. Dafür sprechen die fast durchweg - auch über die Zeit - niedrigeren Gehalte in den Stängeln, verglichen mit den anderen Varianten. Dies deutet auf einen sehr schnellen Transport innerhalb der Pflanze hin. Die mehr uniforme Verteilung der Cd-Gehalte auf die einzelnen Pflanzenteile nach Applikation von Citronensäure spricht für eine Aufnahme und Verlagerung in der Pflanze, die mehr an ionenspezifische Transportprozesse (z.B. die des Zn) gebunden ist. Ob und inwieweit hier unterschiedliche Cd-Spezies und/oder Transportprozesse beteiligt sind, konnte in der vorliegenden Arbeit nicht geklärt werden.

Dass die Reihung der Cd-Gehalte der Böden offenbar in keinem direkten Bezug zu den pflanzlichen Gehalten steht, kann neben Bodeneigenschaften auch mit Beobachtungen von Chaney und Hornick (1977) und Babich und Stotzky (1978) erläutert werden. So ist nach Bingham *et al.* (1975) der Cd-Gehalt in Reiskörnern stark pH-abhängig und am höchsten bei pH 5,5. Erstgenannte Autoren verweisen jedoch darauf, dass in neutralen bis alkalischen

Böden durch die Bildung von Komplexen und Metall-Chelaten die Aufnahme auch pH-unabhängig sein kann. Die höheren Gehalte nach Kultivierung auf HAG können aber auch mit dessen deutlich größeren Anteil an mobilem Cd (Abb. A1.1 und Tab. A1.1) und dem gleichzeitig geringsten Anteil an organischer Substanz aller verwendeten Böden zusammenhängen. Der AAC-Boden besitzt damit eine größere Pufferkapazität und dürfte das Cd verstärkt in organischer Form binden. Es kann aber auch nicht ausgeschlossen werden, dass es durch die multiple und sehr hohe Belastung der Böden HAG und AAC zu einer intraspezifischen Konkurrenz um Bindungsstellen und Aufnahmemöglichkeiten gekommen ist, die dann in einer verminderten Aufnahme resultieren. Die Säurewirkung der Citronensäure wurde in den Böden offenbar rasch neutralisiert, so dass offenbar nur das EDTA in der Lage ist, Cd aus organischen Verbindungen zu mobilisieren. Einzig bei dem HEN2-Boden scheint ein Cd-Pool vorrätig, der unter Einwirkung von Citronensäure mobilisierbar ist.

Kupfer

Die Cu-Wurzelgehalte zeigten in ihrer mengenmäßigen Ausprägung sowohl über die Zeit als auch durch zugegebene Agenzien eine starke Differenzierung (Tab. 3.03). So fielen die Gehalte in den Wurzeln der Sonnenblume auf HEN2 und HAG von der ersten zur zweiten Ernte hin ab, wuchsen dann aber wieder auf einen Gehalt an, der über dem der ersten Ernte lag. Nach Kultivierung auf AAC konnte hingegen ein Ansteigen der Cu-Wurzelgehalte von der ersten zur zweiten Ernte hin beobachtet werden. Zum Zeitpunkt der dritten Ernte wurde eine Verringerung der Konzentration verzeichnet, die zu Cu-Gehalten führte, die geringfügig über denen der ersten Ernte lagen. Ein entsprechendes Verhalten zeigte sich auch bei den oberirdischen Pflanzenteilen.

Die höchsten Gehalte an Cu in pflanzlicher Biomasse fanden sich in den Wurzeln, gefolgt von Blatt und Stängel. Einzig auf dem HAG-Boden wurden Gehalte in Wurzeln und Blatt erzielt, die in ihrer Höhe einander entsprachen. Die Cu-Gehalte in den Blüten der Sonnenblumen entsprachen einander auf den jeweiligen Böden, wobei es einen Trend zu leicht abfallenden Gehalten von HEN2 über HAG zu AAC hin gab.

Unter den verwendeten mobilisierenden Agenzien resultierte die Applikation von EDTA in einem - teilweise auch signifikanten - Anstieg der Cu-Gehalte in Wurzeln, Blatt und Blüte. Dabei wurden durch die 2,5 mmolare EDTA-Gabe deutlich stärkere Effekte erzielt als dies durch die Gabe von EDTA 1 der Fall war. Zudem wurde durch die Gabe von EDTA 2,5

auch der Cu-Gehalt in den Stängeln um bis das 4-fache (HEN2) angehoben. Die Zugabe von Citronensäure führte zu einem Anwachsen der Wurzelgehalte. Diese lagen jedoch zur ersten Ernte signifikant unter denen der entsprechenden Kontrolle und stiegen erst im Verlauf des Versuchs auf einen Wert an, welcher der jeweiligen Kontrolle entsprach. Die Effekte der Kombi-Gabe stimmten eher mit denen einer Applikation von EDTA überein, einzig bezüglich der Wurzelgehalte konnte eine Übereinstimmung mit der reinen Gabe von Citronensäure beobachtet werden.

In den Sonnenblumen folgten die Cu-Gehalte in allen Pflanzenteilen einer Reihung hin zu abnehmenden Gehalten, mit: HEN2 > AAC > HAG. Dies entspricht nicht ganz der Reihung, die sich ergibt, wenn man die gesamten Cu-Bodengehalte in abnehmender Folge aufstellt, mit: AAC > HEN2 > HAG.

Tab. 3.03: Cu-Gehalte von Wurzel-, Stängel-, Blatt- und Blüten-TM von Sonnenblume (n.b.: nicht bestimmt; *: Pflanzen abgestorben; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, P < 0,05).

Boden		HEN2				HAG				AAC			
Ernte	Variante	Wurzel	Stängel	Blatt	Blüte	Wurzel	Stängel	Blatt	Blüte	Wurzel	Stängel	Blatt	Blüte
Cu (mg kg ⁻¹)													
1.	Kontrolle	69,1 ^a	4,3 ^a	21,3 ^a	n.b.	23,2 ^a	9,4 ^a	18,4 ^a	n.b.	40,1 ^a	4,6 ^a	16,9 ^a	n.b.
	EDTA 1	76,5 ^b	7,3 ^b	26,8 ^b	n.b.	20,6 ^a	9,9 ^a	20,7 ^a	n.b.	48,5 ^a	7,5 ^b	28,3 ^b	n.b.
	EDTA 2,5	80,9 ^b	11,7 ^c	35,0 ^c	n.b.	30,6 ^b	12,1 ^b	27,8 ^b	n.b.	64,6 ^b	11,3 ^c	43,9 ^c	n.b.
	Citro	44,5 ^c	4,7 ^a	18,3 ^d	n.b.	15,8 ^c	5,4 ^c	16,2 ^a	n.b.	19,7 ^c	4,2 ^a	13,7 ^d	n.b.
	Kombi	63,2 ^a	8,4 ^{b,c}	26,4 ^b	n.b.	21,0 ^a	8,3 ^a	21,8 ^a	n.b.	61,8 ^b	8,8 ^b	28,9 ^b	n.b.
2.	Kontrolle	56,8 ^a	5,3 ^a	19,9 ^a	n.b.	17,6 ^a	3,9 ^a	15,1 ^a	n.b.	48,1 ^a	4,0 ^a	11,3 ^a	n.b.
	EDTA 1	68,2 ^b	8,1 ^b	26,9 ^b	n.b.	15,4 ^a	2,9 ^b	18,6 ^a	n.b.	51,0 ^a	4,8 ^a	19,0 ^b	n.b.
	EDTA 2,5	99,0 ^c	22,9 ^c	51,8 ^c	n.b.	*	*	*	*	56,6 ^a	6,5 ^b	28,8 ^c	n.b.
	Citro	60,0 ^{a,b}	4,9 ^a	19,1 ^a	n.b.	16,8 ^a	2,7 ^b	12,7 ^b	n.b.	42,8 ^a	3,3 ^c	11,4 ^a	n.b.
	Kombi	59,6 ^{a,b}	7,1 ^b	24,8 ^b	n.b.	15,3 ^a	3,2 ^{a,b}	16,4 ^a	n.b.	42,1 ^a	4,7 ^a	19,2 ^b	n.b.
3.	Kontrolle	90,1 ^a	5,8 ^a	26,1 ^a	17,6 ^a	21,8 ^a	4,4 ^a	21,8 ^a	16,1 ^a	42,4 ^a	2,6 ^a	15,3 ^a	12,1 ^a
	EDTA 1	97,9 ^a	7,8 ^b	34,1 ^b	18,3 ^a	17,4 ^b	2,6 ^b	24,2 ^a	13,1 ^b	56,0 ^a	4,2 ^b	25,7 ^b	12,5 ^a
	EDTA 2,5	131,4 ^b	14,2 ^c	57,2 ^c	30,8 ^b	*	*	*	*	54,6 ^a	5,7 ^c	45,2 ^c	14,6 ^b
	Citro	83,4 ^a	5,3 ^a	22,8 ^a	16,2 ^a	26,3 ^a	3,3 ^c	21,0 ^a	12,1 ^b	39,7 ^a	2,6 ^a	13,3 ^a	10,7 ^a
	Kombi	95,8 ^a	7,3 ^b	33,7 ^b	18,4 ^a	13,7 ^c	3,3 ^c	24,5 ^a	10,9 ^b	*	*	*	*

Dass die Cu-Gehalte über die Dauer des Versuchs erst fallen und dann zur dritten Ernte hin ansteigen, lässt sich mit einem Verdünnungseffekt erklären. Unklar bleibt jedoch, warum auf

dem AAC-Boden die Wurzelgehalte erst ansteigen und dann fallen. Möglich wäre jedoch, dass es durch den geringen Zuwachs an TM-Ertrag zur zweiten Ernte - bei weiterhin bestehender Cu-Aufnahme in die Pflanze - zu einer kurzfristigen Erhöhung der Konzentration gekommen ist. Erst zur dritten Ernte kann dann ein Verdünnungseffekt beobachtet werden.

Dieser geringe Zuwachs auf dem AAC-Boden - der Boden mit dem höchsten gesamten Bodengehalt an Cu - steht vermutlich in Zusammenhang mit Beobachtungen von Lexmond und Vorm (1981). Diese Autoren zeigten, dass bei großem Cu-Angebot normalerweise erst das Wachstum der Wurzeln und dann das des Sprosses gehemmt wird. Hierfür verantwortlich zeichnet aber nicht eine größere Sensitivität der Wurzeln gegenüber Cu-Konzentrationen im Boden, sondern die präferentielle Bindung dieses Metalls in den Zellwänden der Wurzeln bei hohem externen Cu-Angebot. Auch Kabata-Pendias (2001) verweist auf die Immobilität des Cu in der Pflanze und nennt als bevorzugte Speicherorte die Wurzeln gefolgt von den Blättern. Auch die von Tomsett und Thurman (1988) postulierte Bedeutung der Blattvakuolen für die Detoxifikation von Cu stimmt mit den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchungen überein. Der hohe Gehalt in den Stängeln könnte ein Hinweis auf bereits erschöpfte Speichermöglichkeiten sein, da nach Robson und Reuter (1981) schon Gehalte von 20-30 mg kg⁻¹ in der TM phytotoxisch sind. Die Bindung des Cu erfolgt durch cysteinreiche Phytochelatine, deren Synthese wird jedoch in einem weitaus geringeren Umfang durch Cu als durch Cd induziert (Tukendorf und Rauser, 1990). Es wäre möglich, dass somit die Kapazität der Blätter, Cu einzulagern, relativ schnell erschöpft war und es dann zu einer verstärkten Festlegung in den Zellwänden des Stängels gekommen ist. Der Anstieg der Cu-Gehalte in oberirdischen Pflanzenteilen kann auch mit einer physiologischen Schädigung der Wurzeln durch hohe Cu-Konzentrationen zusammenhängen. Nach Savage *et al.* (1981) und De Vos *et al.* (1991) ist ein hohes Cu-Angebot verantwortlich für eine Hemmung des Wurzelwachstums, verstärkter Bildung von Lateralwurzeln und für Schäden an der Plasmamembran der Wurzelzellen. Dies würde dann in einer größeren SM-Mobilität in der Pflanze resultieren.

Dass die Reihung der Cu-Pflanzengehalte nicht ganz mit den gesamten Bodengehalten übereinstimmt, liegt in den Bodeneigenschaften begründet. Zwar weisen der HEN2- und der AAC-Boden annähernd gleiche Gehalte an Cu auf, doch liegt beim letztgenannten Boden das Boden-pH 1,1 Einheiten über dem von HEN2. Dies und der deutlich größere Anteil an schlecht bioverfügbarem organisch gebundenem Cu (Abb. A1.2 und Tab. A1.2) bei AAC führt dann zu leicht niedrigeren Gehalten in der Pflanze.

Der starke Abfall in den Wurzelgehalten nach Applikation von Citronensäure kann mit Ergebnissen von Nomoto *et al.* (1987) und Egli (2003) erklärt werden. Aufgrund der starken Affinität des Citrats zum Cu werden in der Bodenlösung die Cu²⁺-Ionen schnell durch sehr stabile Cu-Citrat-Komplexe ersetzt. Dies resultiert dann in einer niedrigeren Aufnahme. Der über die Zeit erfolgte Anstieg der Wurzelgehalte der Citro-Variante scheint mit dem raschen mikrobiellen Abbau von Citronensäure im Boden zusammenzuhängen.

Blei

In den Wurzeln der Sonnenblumen fanden sich die höchsten Pb-Gehalte (Tab. 3.04). Zudem erzielten die Wurzeln der jeweiligen Kontrolle bei der ersten und zweiten Ernte höhere Pb-Gehalte als die Wurzeln der Varianten mit Zugabe mobilisierender Agenzien. Zur dritten Ernte verhielt es sich dann genau entgegengesetzt. Unabhängig vom verwendeten Boden oder einer Applikation von Agenzien folgten die pflanzlichen Pb-Gehalte einer Reihung in Richtung abnehmender Gehalte, mit: Wurzeln > Blatt > Stängel > Blüte.

Tab. 3.04: Pb-Gehalte von Wurzel-, Stängel-, Blatt- und Blüten-TM von Sonnenblume (n.b.: nicht bestimmt; *: Pflanzen abgestorben; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, P < 0,05).

Boden		HEN2				HAG				AAC			
Ernte	Variante	Wurzel	Stängel	Blatt	Blüte	Wurzel	Stängel	Blatt	Blüte	Wurzel	Stängel	Blatt	Blüte
Pb (mg kg ⁻¹)													
1.	Kontrolle	122,8 ^a	0,66 ^a	2,9 ^a	n.b.	5,8 ^a	0,82 ^a	8,0 ^a	n.b.	132,1 ^a	4,9 ^a	6,6 ^a	n.b.
	EDTA 1	87,1 ^b	1,4 ^a	4,3 ^a	n.b.	7,8 ^a	0,69 ^a	6,9 ^a	n.b.	93,3 ^b	3,5 ^b	37,0 ^b	n.b.
	EDTA 2,5	86,0 ^b	1,3 ^a	8,9 ^b	n.b.	7,7 ^a	1,8 ^b	4,9 ^a	n.b.	109,6 ^b	8,5 ^c	91,9 ^c	n.b.
	Citro	66,8 ^c	1,1 ^a	8,1 ^b	n.b.	12,8 ^b	0,55 ^a	2,1 ^b	n.b.	59,1 ^c	7,2 ^c	5,7 ^a	n.b.
	Kombi	84,6 ^b	2,2 ^b	11,7 ^b	n.b.	3,5 ^a	1,6 ^b	5,0 ^a	n.b.	127,6 ^a	11,3 ^c	45,1 ^b	n.b.
2.	Kontrolle	83,7 ^a	0,67 ^a	1,2 ^a	n.b.	11,3 ^a	0,41 ^a	1,7 ^a	n.b.	205,1 ^a	1,5 ^a	2,6 ^a	n.b.
	EDTA 1	52,9 ^b	0,63 ^a	1,6 ^a	n.b.	9,2 ^a	0,28 ^a	3,0 ^a	n.b.	151,5 ^b	2,7 ^b	25,1 ^b	n.b.
	EDTA 2,5	78,0 ^a	1,5 ^b	3,7 ^b	n.b.	*	*	*	*	115,4 ^b	2,9 ^b	66,5 ^c	n.b.
	Citro	58,0 ^b	0,48 ^a	1,2 ^a	n.b.	14,2 ^a	0,30 ^a	1,1 ^a	n.b.	181,9 ^{a,b}	1,5 ^a	3,1 ^a	n.b.
	Kombi	76,9 ^a	0,75 ^{a,b}	1,5 ^a	n.b.	2,9 ^b	0,43 ^a	3,1 ^a	n.b.	117,3 ^b	2,1 ^{a,b}	26,4 ^b	n.b.
3.	Kontrolle	218,8 ^a	41,8 ^a	3,3 ^a	20,3 ^a	23,0 ^a	0,61 ^a	2,5 ^a	0,43 ^a	148,8 ^a	3,0 ^a	3,7 ^a	0,56 ^a
	EDTA 1	295,2 ^b	54,7 ^b	3,4 ^a	8,3 ^b	22,9 ^a	0,21 ^a	3,6 ^b	0,37 ^a	185,2 ^a	3,5 ^a	30,3 ^b	0,80 ^a
	EDTA 2,5	90,4 ^c	15,3 ^c	6,6 ^b	7,9 ^b	*	*	*	*	167,1 ^a	21,3 ^b	122,5 ^c	6,2 ^b
	Citro	246,9 ^{a,b}	29,5 ^d	2,6 ^c	18,8 ^a	24,4 ^a	0,34 ^a	3,0 ^{a,b}	0,36 ^a	264,2 ^b	3,6 ^a	5,3 ^a	0,42 ^a
	Kombi	313,4 ^b	17,2 ^c	4,0 ^a	4,2 ^c	10,2 ^b	0,72 ^a	4,0 ^b	1,1 ^b	*	*	*	*

Besonders auffällig waren die Pb-Gehalte in den Stängeln und Blüten der auf HEN2 kultivierten Pflanzen. Diese lagen um das 10- bis 40-fache über den, auf den anderen Böden erzielten Gehalten.

Während der Dauer des Versuchs konnten im Vergleich mit der ersten Ernte zur zweiten Ernte geringere Pb-Gehalte in Pflanzenteilen beobachtet werden. Zur dritten Ernte stieg die Pb-Konzentration aber wieder an und erreichte Werte, die deutlich über denen der ersten Ernte lagen. Die auf den unterschiedlichen Versuchsböden gewachsenen Pflanzen erzielten Pb-Gehalte, die einer Reihung in Richtung abnehmender Konzentration entsprechen, mit: AAC > HEN2 > HAG.

Unter den verwendeten Agenzien erhöhte EDTA die Speicherung von Pb in Blatt und Stängel, wobei dieser Effekt in den Blättern ausgeprägter war. Die Gabe von Citronensäure resultierte zur dritten Ernte in anwachsenden Wurzelgehalten. Die Kombi-Gabe führte vor allem zu leicht erhöhten Wurzel- und Blattgehalten, verglichen mit der jeweiligen Kontrolle.

Dass die Pb-Wurzelgehalten stets die höchsten innerhalb der Pflanze sind, stimmt mit den Ergebnissen aus der Literatur überein (Baumeister und Ernst, 1978). So soll Pb nach Zimdahl (1975) und Hughes *et al.* (1980) überwiegend von den Wurzelhaaren absorbiert und zu einem großen Anteil in den Zellwänden deponiert werden. Der höhere Pb-Gehalt der Kontrollen der HEN2- und AAC-Böden zu den beiden ersten Ernteterminen, verglichen mit denen des HAG-Bodens, dürfte vermutlich auf phytotoxische Prozesse zurückzuführen sein. Cairney (1987) und McGrath *et al.* (1994) geben als kritischen Pb-Gehalt im Boden Werte zwischen 100-500 mg kg⁻¹ an. Es wäre daher denkbar, dass es auf den beiden erstgenannten, stark belasteten Böden zu Schädigungen des Wurzelapparats gekommen ist, die erst im Verlauf des Experiments wieder ausgeglichen werden konnten. Der Abfall der Pb-Gehalte zur zweiten Ernte kann als Folge eines Verdünnungseffekts angesehen werden. Die für die einzelnen Pflanzenteile aufgeführte Reihung der Gehalte entspricht Angaben von Scheffer und Schachtschabel (2002) und verdeutlicht noch einmal die Bedeutung der Blätter als Speicherort toxischer Stoffe im pflanzlichen Gewebe. Auch die Abfolge der erzielten pflanzlichen Pb-Gehalte auf den unterschiedlichen Böden steht in Übereinstimmung mit Beobachtungen in der Literatur. So verweisen Warren (1978) und Kovalevskiy (1979) auf die gute Korrelation zwischen Bodengesamtgehalten und Konzentrationen in Pflanzen. Diese zeigen auch im vorliegenden Fall einen linearen Bezug zueinander. Der extrem hohe Pb-Gehalt in Stängel

und Blüte von Sonnenblume nach Kultivierung auf HEN2 kann nicht schlüssig erklärt werden.

Ein Anstieg der Pb-Gehalte in oberirdischen Pflanzenteilen nach Zugabe von EDTA wird auch in der Literatur von vielen Autoren beobachtet (Salt *et al.*, 1998; Grčman *et al.*, 2001). Nach Hong und Pintauro (1996) soll auf nicht kontaminierten Böden die Komplexierungsstärke von EDTA für Pb die anderer Metalle übertreffen. In den hier vorliegenden Ergebnissen sind jedoch nur schwache Effekte beobachtet worden, die zudem auf den stark belasteten Böden HEN2 und AAC deutlicher ausgeprägt sind - so steigt der Blattgehalt von Pflanzen auf AAC zur dritten Ernte bei der Variante EDTA 2,5 um das 33-fache an, verglichen mit der entsprechenden Kontrolle. Vassil *et al.* (1998) stellten Überlegungen an, nachdem die verstärkte Aufnahme von Pb-EDTA durch die Zerstörung der physiologischen Barriere bedingt wird. Die deutlich schwächere Wirkung der Citronensäure auf die Pflanzengehalte könnte darin begründet sein, dass das im Boden komplexierte und stark absorbierte Pb in einem weitaus geringerem Maße zur Komplexierung durch Citrat neigt als dies bei den anderen SM der Fall war.

Zink

In den Wurzeln der Sonnenblumen fanden sich die durchweg höchsten Zn-Gehalte (Tab. 3.05). Ähnlich dem Pb konnten für die erste und zweite Ernte auch beim Zn die höchsten Gehalte aller Varianten in den Wurzeln der entsprechenden Kontrolle beobachtet werden. Einzige Ausnahme hiervon waren die Zn-Gehalte in den Blättern nach Gabe von mobilisierenden Agenzien; diese waren meist signifikant höher als die der jeweiligen Kontrolle. Auch beim Zn fanden sich die höchsten Gehalte in den Wurzeln, gefolgt von Blatt, Stängel und Blüte. In letztgenanntem Pflanzenteil wurden erneut nach Kultivierung auf HAG höhere Konzentrationen beobachtet als auf den anderen Böden.

Die Zn-Gehalte der Pflanzen fielen von der ersten zur zweiten Ernte hin ab, stiegen zur dritten Ernte aber wieder an und erreichten ihr Maximum. Bezogen auf die verwendeten Böden ergab sich eine Reihung hin zu abnehmenden Gehalten in ober- und unterirdischer Biomasse, mit: HEN > HAG > AAC.

EDTA erhöhte vor allem die Zn-Gehalte in den Blättern. Die 2,5 mmol EDTA-Gabe führte zudem zu einer überproportionalen Verringerung der Gehalte im Stängel, verglichen mit der Kontrolle und den anderen applizierten Agenzien. Der Zusatz von Citronensäure zeigte über die Zeit nahezu keinen Einfluss auf die pflanzlichen Zn-Gehalte, sie schien

jedoch, verglichen mit der Kontrolle in leicht niedrigeren Gehalten zu resultieren. Die Kombi-Gabe folgte dem Trend des EDTA und führte zu einem Anwachsen der Zn-Konzentration in den Blättern, wobei die beobachteten Gehalte denen der Gabe mit EDTA 2,5 entsprachen (HAG) bzw. sogar signifikant erhöht waren (HEN2).

Tab. 3.05: Zn-Gehalte von Wurzel-, Stängel-, Blatt- und Blüten-TM von Sonnenblume (n.b.: nicht bestimmt; *: Pflanzen abgestorben; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Boden		HEN2				HAG				AAC			
Ernte	Variante	Wurzel	Stängel	Blatt	Blüte	Wurzel	Stängel	Blatt	Blüte	Wurzel	Stängel	Blatt	Blüte
Zn (mg kg ⁻¹)													
1.	Kontrolle	1105 ^a	534 ^a	256 ^a	n.b.	630 ^a	703 ^a	422 ^a	n.b.	537 ^a	358 ^a	241 ^a	n.b.
	EDTA 1	746 ^b	406 ^b	278 ^b	n.b.	346 ^b	474 ^b	456 ^a	n.b.	447 ^b	272 ^b	369 ^b	n.b.
	EDTA 2,5	624 ^c	415 ^b	282 ^b	n.b.	419 ^b	450 ^b	413 ^a	n.b.	446 ^b	203 ^c	506 ^c	n.b.
	Citro	830 ^b	446 ^b	326 ^c	n.b.	454 ^b	446 ^b	327 ^b	n.b.	322 ^c	245 ^{b,c}	235 ^a	n.b.
	Kombi	822 ^b	368 ^b	319 ^{b,c}	n.b.	411 ^b	428 ^b	419 ^a	n.b.	579 ^a	248 ^{b,c}	406 ^b	n.b.
2.	Kontrolle	791 ^a	550 ^a	252 ^a	n.b.	470 ^a	487 ^a	295 ^a	n.b.	856 ^a	304 ^a	193 ^a	n.b.
	EDTA 1	729 ^a	437 ^b	334 ^b	n.b.	286 ^b	348 ^b	650 ^b	n.b.	484 ^b	167 ^b	232 ^b	n.b.
	EDTA 2,5	701 ^a	450 ^b	590 ^c	n.b.	*	*	*	*	396 ^c	131 ^c	310 ^c	n.b.
	Citro	900 ^b	604 ^a	297 ^a	n.b.	393 ^a	382 ^b	223 ^c	n.b.	493 ^b	212 ^d	157 ^d	n.b.
	Kombi	697 ^a	481 ^b	379 ^b	n.b.	289 ^b	311 ^b	445 ^b	n.b.	425 ^b	159 ^b	242 ^b	n.b.
3.	Kontrolle	995 ^a	573 ^a	694 ^a	46,8 ^a	614 ^a	552 ^a	590 ^a	103 ^a	677 ^a	321 ^a	502 ^a	81,5 ^a
	EDTA 1	904 ^a	419 ^b	888 ^b	50,9 ^a	343 ^b	297 ^b	1218 ^b	157 ^b	592 ^a	164 ^b	566 ^b	59,2 ^b
	EDTA 2,5	796 ^b	255 ^c	795 ^{a,b}	180 ^b	*	*	*	*	650 ^a	210 ^b	770 ^c	80,2 ^a
	Citro	940 ^a	312 ^c	767 ^{a,b}	39,6 ^c	462 ^c	538 ^a	560 ^a	104 ^a	744 ^a	267 ^{a,b}	443 ^a	75,2 ^a
	Kombi	1008 ^a	475 ^b	1163 ^c	86,2 ^d	347 ^b	360 ^c	1109 ^b	116 ^a	*	*	*	*

Die Feststellung von Kabata-Pendias (2001), dass Pflanzen auf mit Zn kontaminierten Böden dieses Metall in größerem Umfang in den Wurzeln akkumulieren, kann durch die vorliegenden Untersuchungen bestätigt werden. So kann beim Zn beobachtet werden, dass die pflanzlichen Gehalte der Kontrollvarianten zum Zeitpunkt der ersten und zweiten Ernte über denen der anderen Varianten liegen (Ausnahme auch hier die Blätter). Dies könnte ebenfalls ein Hinweis auf eine gestörte Aufnahme sein, bedingt durch Schädigungen des Wurzelapparats. Die dem Pb entsprechende Reihung der Zn-Gehalte in Pflanzenteilen dürfte zumindest für die oberirdischen Teile auf die essentielle Bedeutung des Zn für Enzyme und/oder andere physiologische Prozesse zurückzuführen sein.

Eine lineare Beziehung zwischen Pflanzengehalten und gesamten Bodengehalten, wie von Diez und Rosopulo (1976) und Thoresby und Thornton (1979) beschrieben, konnte aber nicht beobachtet werden. Der Abfall der Zn-Gehalte in unter- und oberirdischer Biomasse, der zum Zeitpunkt der zweiten Ernte beobachtet werden kann, kann durch einen Verdünnungseffekt erklärt werden.

Dass die Zn-Gehalte in den Sonnenblumen nach Applikation von EDTA nur geringfügig angewachsen sind, kann unterschiedliche Gründe haben. So verweisen zum einen Hong und Pintauro (1996) und Wu *et al.* (1999) auf die geringe Effektivität von EDTA, mit Zn Komplexe zu bilden. Collins *et al.* (2002) hingegen fanden Unterschiede in der Aufnahme dieses Metalls, die offenbar durch pflanzenspezifische Faktoren gesteuert werden. Die Autoren fanden bei Schwarzsensf ansteigende Gehalte an Zn-EDTA-Komplexen im Xylemsaft. Bei Gerste und Kartoffel fand sich hingegen nur eine geringe Konzentration an Zn-EDTA im Xylem. Sie vermuteten daher eine passive apoplastische Aufnahme bei den letztgenannten Pflanzenarten. Die bei der Citronensäuregabe zu beobachtende Tatsache, dass die Wurzelgehalte zur ersten Ernte die niedrigsten aller Varianten sind, hängt wohl mit der starken Affinität des Citrats zum Zn zusammen (Martell und Smith, 1989). Offenbar sind die Zn-Citrat-Komplexe nur bedingt für die Pflanze verfügbar (Egli, 2003). Über die Dauer des Versuchs unterliegen die Komplexe vermutlich einer biologischen oder chemischen Degradierung und sind dann wieder pflanzenverfügbar.

3.1.2.3 Schwermetallentzug und -verteilung in Sonnenblume

Im Folgenden werden die SM-Entzüge der oberirdischen Biomasse, das Wurzel/Spross-Verhältnis und der prozentuale Anteil des Entzugs am SM-Gesamtvorrat der Böden erläutert. Auf eine genauere Darstellung des Entzugs durch die Wurzeln wird verzichtet, da diese Ergebnisse für den Erfolg einer Phytoextraktion nicht maßgeblich sind.

Cadmium

Der Cd-Entzug durch Sonnenblumen differierte stark zwischen den einzelnen Versuchsböden (Tab. 3.06). Auf dem HEN2-Boden stieg der Entzug zwischen dem zweiten und dritten Erntetermin am stärksten an, während dies auf dem HAG-Boden zwischen erster und zweiter Ernte beobachtet werden konnte. Auf dem AAC-Boden hingegen ist ein nahezu linearer Anstieg des Cd-Entzugs über die Zeit zu erkennen. Den höchsten Entzug auf den jeweiligen Böden konnte bei den Kontrollvarianten beobachtet werden, wobei sich allgemein eine

Reihung hin zu abnehmende Entzügen ergab, mit: HAG > AAC > HEN2. Unter den verwendeten Agenzien resultierte keine einzige Applikation in einem erhöhten Entzug.

Tab. 3.06: SM-Entzug durch oberirdische Biomasse von Sonnenblume (*: Pflanzen abgestorben; fett gedruckte Zahlen geben den höchsten absoluten Entzug des jeweiligen SM an; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, P < 0,05).

Boden		HEN2				HAG				AAC			
Ernte	Variante	Cd	Cu	Pb	Zn	Cd	Cu	Pb	Zn	Cd	Cu	Pb	Zn
mg Gefäß ⁻¹													
1.	Kontrolle	0,04 ^a	0,32 ^a	0,05 ^a	9,0 ^a	0,33 ^a	0,19 ^a	0,06 ^a	7,0 ^a	0,32 ^a	0,46 ^a	0,27 ^a	14,4 ^a
	EDTA 1	0,06 ^b	0,37 ^{a,b}	0,06 ^a	6,6 ^b	0,17 ^b	0,16 ^a	0,04 ^b	4,5 ^b	0,59 ^b	0,81 ^b	0,92 ^b	14,6 ^a
	EDTA 2,5	0,04 ^a	0,38 ^b	0,09 ^b	4,5 ^c	0,05 ^c	0,08 ^b	0,01 ^c	1,4 ^c	0,29 ^a	0,92 ^b	1,07 ^c	11,7 ^b
	Citro	0,08 ^c	0,26 ^c	0,11 ^b	8,1 ^a	0,27 ^d	0,26 ^c	0,02 ^c	5,1 ^b	0,21 ^c	0,31 ^a	0,24 ^a	8,9 ^c
	Kombi	0,09 ^c	0,36 ^{a,b}	0,15 ^c	6,4 ^b	0,08 ^c	0,07 ^b	0,01 ^c	1,9 ^c	0,26 ^{b,c}	0,63 ^{a,b}	0,95 ^b	11,0 ^{b,c}
2.	Kontrolle	0,11 ^a	1,0 ^a	0,05 ^a	29,2 ^a	0,94 ^a	0,44 ^a	0,05 ^a	19,7 ^a	0,48 ^a	0,55 ^a	0,15 ^a	19,8 ^a
	EDTA 1	0,09 ^b	1,2 ^b	0,07 ^b	27,5 ^a	0,54 ^b	0,40 ^a	0,06 ^a	17,8 ^b	0,33 ^{b,c}	0,82 ^b	0,92 ^b	14,8 ^b
	EDTA 2,5	0,04 ^c	1,0 ^a	0,07 ^b	13,2 ^b	*	*	*	*	0,27 ^{b,d}	1,1 ^c	2,06 ^c	14,5 ^b
	Citro	0,12 ^a	0,77 ^c	0,06 ^{a,b}	31,7 ^a	0,67 ^c	0,33 ^b	0,03 ^b	14,4 ^c	0,35 ^c	0,49 ^a	0,16 ^a	14,5 ^b
	Kombi	0,11 ^a	1,1 ^a	0,08 ^a	29,3 ^a	0,38 ^d	0,26 ^c	0,04 ^c	9,2 ^d	0,21 ^d	0,49 ^a	0,50 ^a	10,0 ^c
3.	Kontrolle	0,35 ^a	1,8 ^a	3,1 ^a	48,2 ^a	1,1 ^a	0,72 ^a	0,07 ^a	26,9 ^a	0,76 ^a	1,2 ^a	0,33 ^a	38,8 ^a
	EDTA 1	0,20 ^b	2,3 ^b	1,4 ^b	48,5 ^a	0,68 ^b	0,62 ^b	0,06 ^a	27,0 ^a	0,66 ^b	1,8 ^b	1,3 ^b	32,0 ^b
	EDTA 2,5	0,10 ^c	1,8 ^a	0,93 ^c	22,5 ^b	*	*	*	*	0,45 ^c	2,1 ^c	4,6 ^c	32,5 ^b
	Citro	0,19 ^b	1,8 ^a	1,3 ^b	37,7 ^c	0,97 ^c	0,60 ^b	0,07 ^a	22,8 ^b	0,58 ^b	1,1 ^a	0,37 ^a	36,2 ^a
	Kombi	0,32 ^d	2,0 ^c	2,9 ^d	55,8 ^d	0,51 ^d	0,46 ^c	0,07 ^a	17,8 ^c	*	*	*	*

Das Wurzel/Spross-Verhältnis (Tab. 3.07) zeigt jedoch auf, dass die unterschiedlichen Agenzien eine deutliche Wirkung in Bezug auf eine Translokation von Cd haben. Zunächst fällt auf, dass nahezu bei allen Varianten mehr Cd im Spross als in der Wurzel eingelagert ist. Zum ersten Erntetermin zeigen vor allem die Applikationen mit EDTA ein deutliches Ansteigen der Cd-Anteile im Spross. Die Fähigkeit dieses Agens mit Cd bioverfügbare Komplexe zu bilden, schwächt sich aber offenbar über die Zeit ab, da dass WSV über den Versuchsverlauf wieder ansteigt. Ein gegensätzliches Verhalten zeigt die Gabe mit Citronensäure (Ausnahme HEN2), wenn auch hier die Unterschiede schwächer ausgeprägt sind als beim EDTA. Die Kontrollvarianten weisen ein abnehmendes WSV über die Dauer des Versuchs auf. Auffällig waren die hohen WSV auf dem HAG-Boden; hier wurden bei den Varianten EDTA 1 und Kombi erkennbar größere Anteile in der Wurzel beobachtet.

Die prozentualen Entzüge durch Pflanzen am Cd-Gesamtvorrat der Böden betragen durchschnittlich etwa 1 %. Auf dem Boden HAG war der maximale Entzug fast schon zur zweiten Ernte erreicht; auf allen anderen Böden stieg er zum letzten Erntetermin noch einmal deutlich an. Es ergibt sich eine Reihung der Böden in Richtung eines abnehmenden Entzugs an Cd von der Gesamtmenge des jeweiligen Boden, mit: HAG > HEN2 > AAC.

Tab. 3.07: Wurzel/Spross-Verhältnis (WSV: Entzug Wurzel / Entzug Spross) und prozentualer Entzug (%) durch oberirdische Biomasse von Sonnenblume vom Gesamtvorrat an Cd im Boden (*: Pflanzen abgestorben).

Boden		HEN2		HAG		AAC	
Ernte	Variante	WSV	%	WSV	%	WSV	%
1.	Kontrolle	0,61	0,17	0,73	0,50	0,26	0,32
	EDTA 1	0,19	0,26	0,60	0,26	0,08	0,59
	EDTA 2,5	0,13	0,17	1,85	0,08	0,20	0,29
	Citro	0,22	0,34	0,46	0,41	0,33	0,21
	Kombi	0,13	0,38	2,98	0,12	1,01	0,26
2.	Kontrolle	0,39	0,47	0,21	1,43	0,27	0,48
	EDTA 1	0,28	0,38	0,11	0,82	0,27	0,33
	EDTA 2,5	0,18	0,17	*	*	0,20	0,27
	Citro	0,36	0,51	0,20	1,02	0,31	0,35
	Kombi	0,18	0,47	0,10	0,58	0,36	0,21
3.	Kontrolle	0,24	1,50	0,12	1,72	0,21	0,76
	EDTA 1	0,30	0,85	0,19	1,04	0,22	0,66
	EDTA 2,5	0,44	0,42	*	*	0,11	0,45
	Citro	0,13	0,81	0,11	1,48	0,27	0,58
	Kombi	0,40	1,37	0,22	0,78	*	*

Dass der Entzug an Cd nicht gut mit den gesamten Cd-Bodengehalten korreliert, kann durch die unterschiedlichen Bodeneigenschaften erklärt werden. Das Boden-pH, welches in nahezu allen Publikationen als hauptverantwortliche Steuergröße im Boden für die Aufnahme von Cd durch Pflanzen genannt wird, scheint bei diesem Versuch eher eine untergeordnete Rolle zu spielen. Der Anteil an organischer Substanz und die damit verbundene Möglichkeit zur Bildung organisch komplexierter Cd-Verbindungen - die schlechter bioverfügbar sind - ist bei den Böden HEN2 und AAC größer als beim HAG-Boden. Dies führt dann zu einer Cd-Aufnahme, die als relativ unabhängig vom pH angesehen werden kann (Chaney und Hornick, 1977; Babich und Stotzky, 1978). Der niedrigere Entzug der Varianten mit mobilisierenden Agenzien ist eindeutig auf die verringerte TM zurückzuführen. Auch in der Literatur wird über verringerte Entzüge durch Ertragsdepressionen der Pflanzen nach Ausbringung von

EDTA berichtet (Albasel und Cottenie, 1985; Huang *et al.*, 1997). Ein gutes Beispiel für einen solchen Effekt sind die Pflanzen der EDTA 2,5-Variante auf HAG. Das bei allen untersuchten SM beobachtete große und meist deutlich von den anderen Varianten abweichende WSV führte zum Absterben der Pflanzen nach der ersten Ernte, da offenbar in oder an der Wurzel phytotoxische SM-Konzentrationen realisiert wurden. Entgegen den Beobachtungen von Nigam *et al.* (2001), die fanden, dass eine Gabe von Citronensäure die Konzentration und damit den Entzug von Cd durch Mais um das Doppelte steigerte, konnte in den hier vorliegenden Untersuchungen nur ein Anstieg des Entzugs über die Zeit festgestellt werden. Die Entzüge der ersten Ernte waren deutlich geringer als die der Kontrolle. Dies und das Anwachsen des Cd-Entzugs steht wohl in Zusammenhang mit der Affinität des Citrats stabile Cd-Citrat-Komplexe zu bilden. Diese werden dann im Boden umgesetzt, so dass wieder freie Cd-Ionen für eine Aufnahme zur Verfügung stehen. Die Pflanzen dieser Variante verhalten sich dann bezüglich der Cd-Aufnahme ähnlich denen der Kontrolle.

Der höhere Entzug der auf dem HAG-Boden gewachsenen Sonnenblumen lässt sich wohl mit den größeren mobilen Anteilen des Cd bei den Böden HAG und HEN2 erklären - der AAC-Boden hat die niedrigsten mobilen Anteile bei absolut höchsten gesamten Cd-Vorräten im Boden (Abb. A1.1 und Tab. A1.1).

Kupfer

Bei den Cu-Entzügen wurden neben Unterschieden zwischen den Böden auch deutliche Differenzierungen innerhalb der Varianten beobachtet (Tab. 3.06). Bei auf HEN2 und AAC gewachsenen Pflanzen stieg der Entzug zwischen der zweiten und dritten Ernte sprunghaft an, während auf dem HAG-Boden ein nahezu lineares Anwachsen des Entzugs über die Zeit festgestellt werden konnte. Den höchsten Cu-Entzug zum letzten Erntetermin wiesen die EDTA-Varianten auf (Ausnahme Kontrolle HAG). Die Kombi-Gabe führte nur auf dem HEN2-Boden zu einem Entzug, der über dem der entsprechenden Kontrolle lag. Allgemein wurden die höchsten Entzüge durch pflanzliche Biomasse auf HEN2 erzielt, gefolgt von AAC und mit deutlichem Abstand HAG.

Das WSV (Tab. 3.08) der ersten Ernte weist auf größere Cu-Anteile in der Wurzel als im Spross hin (Ausnahme AAC). Die Applikation von Agenzien führte aber schon zur ersten Ernte zu einem abfallenden WSV, dies gilt aber nicht für die Kombi-Gabe auf AAC und nur für Citro auf HAG. Die 2,5 mmol Gabe EDTA führte zu deutlicheren Translokationseffekten als dies bei EDTA 1 der Fall war. Eine Applikation von Citronensäure verringerte das WSV

über die Zeit gesehen, auf dem HEN2-Boden verhielt es sich jedoch gegenläufig. Die Kombi-Gabe vergrößerte über die Dauer des Versuchs den Cu-Anteil im Spross. Auch hier zeigte der HEN2-Boden ein abweichendes Verhalten. Generell fiel das WSV von der ersten zur zweiten Ernte hin ab, stieg dann jedoch zum letzten Erntetermin wieder auf eine Größenordnung ähnlich dem der ersten Ernte an. Lediglich auf dem HAG-Boden konnte eine kontinuierliche Abnahme des WSV verzeichnet werden. Allgemein zeigten die Pflanzen der Varianten, die auf dem HEN2-Boden wuchsen, ein gegenteiliges Verhalten bezüglich des WSV als Sonnenblumen, die auf AAC gewachsen waren. Weiterhin fiel erneut der hohe Wert des WSV der EDTA 2,5-Variante auf HAG auf.

Tab. 3.08: Wurzel/Spross-Verhältnis (WSV: Entzug Wurzel / Entzug Spross) und prozentualer Entzug (%) durch oberirdische Biomasse von Sonnenblume vom Gesamtvorrat an Cu im Boden (*: Pflanzen abgestorben).

Boden		HEN2		HAG		AAC	
Ernte	Variante	WSV	%	WSV	%	WSV	%
1.	Kontrolle	1,64	0,03	1,39	0,07	0,66	0,04
	EDTA 1	1,02	0,04	1,31	0,06	0,65	0,06
	EDTA 2,5	0,71	0,04	2,65	0,03	0,28	0,07
	Citro	0,84	0,03	0,92	0,09	0,85	0,02
	Kombi	0,80	0,04	1,96	0,03	2,27	0,05
2.	Kontrolle	0,80	0,11	0,49	0,15	0,59	0,04
	EDTA 1	0,63	0,13	0,30	0,14	0,42	0,07
	EDTA 2,5	0,43	0,11	*	*	0,59	0,09
	Citro	0,93	0,08	0,51	0,11	1,06	0,04
	Kombi	0,53	0,11	0,22	0,09	1,38	0,04
3.	Kontrolle	1,64	0,20	0,42	0,25	0,86	0,10
	EDTA 1	1,40	0,24	0,33	0,22	0,51	0,14
	EDTA 2,5	0,52	0,19	*	*	1,34	0,17
	Citro	1,40	0,19	0,51	0,21	0,93	0,08
	Kombi	1,34	0,21	0,16	0,16	*	*

Der maximale prozentuale Cu-Entzug vom Gesamtvorrat der jeweiligen Böden war mit 0,5 % (Kontrolle HAG) äußerst gering. Tendenziell war der Entzug bei der Gabe von 1 mmol EDTA am größten. Die Cu-Extraktion durch pflanzliche Biomasse zeigte auf den entsprechenden Böden einen kontinuierlichen Anstieg, dieser war jedoch auf AAC deutlich schwächer ausgeprägt als auf den beiden anderen Böden.

Nach Diez und Rosopulo (1976), Kabata-Pendias und Gondek (1978) sowie Thoresby und Thornton (1979) ist die Konzentration von Cu in pflanzlichem Gewebe linear mit den Cu-Gehalten in der Bodenlösung bzw. des gesamten Boden-Cu korreliert. Dies scheint sich auch in den vorliegenden Untersuchungen zu bestätigen, da die Entzüge der Pflanzen auf HEN2 und AAC deutlich größer sind als auf dem Boden HAG (Tab. 3.06). Letztgenannter Boden weist einen Cu-Gehalt auf, der nur ein Drittel bis ein Viertel des Gesamtvorrats an diesem Metall in den beiden anderen Böden beträgt. Berücksichtigt man jedoch, dass der HAG-Boden offenbar ungünstigere Wachstumsbedingungen bietet als die anderen Böden, so zeigt sich, dass der verringerte Entzug in direktem Zusammenhang mit der geringeren TM steht. Betrachtet man nun noch einmal die pflanzlichen Cu-Gehalte (Tab. 3.03), so scheinen diese mit Ergebnissen von Kähäri und Nissinen (1978) übereinzustimmen. Die Autoren fanden in Wiesen-Lieschgras, das auf unterschiedlichen Böden gewachsen war, nahezu adäquate Cu-Gehalte. Dass der HEN2-Boden dennoch Entzüge erzielt, die erkennbar über denen der Pflanzen auf AAC liegen, mag mit dem größeren Anteil an organisch komplexierten Cu in letzterem Boden zusammenhängen (Abb. A1.2 und Tab. A1.2). Denkbar wäre aber auch, dass in den beiden Böden verschiedene Cu-Spezies vorliegen, da es nach Lindsay (1972) und McBride (1981) gerade im pH-Bereich zwischen 5,0 und 7,0 zu deutlichen Unterschieden in der Löslichkeit und der Zusammensetzung von Cu-Verbindungen kommen kann.

Das durch die Applikation mobilisierender Agenzien verringerte WSV (Tab. 3.08) deutet auf die ansteigende Mobilität des komplexierten Cu in der Pflanze hin. Diese Mobilität soll mit steigenden Gaben an Cu weiter anwachsen (Loneragan, 1981). Zwar wurde den Böden kein Cu hinzugegeben, aber die EDTA-Gabe in den Boden bewirkte dort eine verstärkte Mobilität und eine größere Bioverfügbarkeit von Cu. Die allgemein schlechte Verlagerbarkeit von Cu in der Pflanze und ihre bevorzugte starke Bindung an Zellwänden der Wurzeln kann auch bei hohem Cu-Angebot bestätigt werden. So steigt das WSV der EDTA 2,5-Variante über die Dauer des Versuchs deutlich erkennbar an. Zum letzten Erntetermin wurden wieder größere Anteile in den Wurzeln statt im Spross beobachtet. Offenbar wurde das vegetative Wachstum durch die Sonnenblume beendet und der Übergang zur generativen Phase führte bei gleichbleibendem Cu-Angebot im Boden zu einer verstärkten Einlagerung in den Wurzeln. Die Citro-Gabe resultierte über die Zeit in einem WSV, das größer war als das der jeweiligen Kontrolle. Die starke Affinität der Citronensäure zum Cu führt in der Bodenlösung zu einer nahezu absoluten Komplexbildung von freiem Cu^{2+} (Egli, 2003) und vermindert somit die pflanzliche Aufnahme fast vollständig. Das niedrige WSV der auf HEN2 und AAC gewachsenen Pflanzen, deutet dennoch auf eine verstärkte Aufnahme und

Translokation hin. Denkbar wäre, dass auf diesen Böden die Menge an zugegebener Citronensäure nicht ausreichend war, um alles Cu zu komplexieren, zumal diese Böden auch stark mit anderen SM belastet sind. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass das komplexierte Cu durch Massenfluss und Diffusion zur Wurzel hin transportiert wurde. Dort können einige Pflanzen mittels Cu^{II}-Reduktasen die Komplexe reduzieren; dadurch würde die Konzentration an freien Cu²⁺-Ionen im "apparent free space" und damit die Möglichkeit zur Aufnahme in die Pflanze ansteigen (Welch *et al.*, 1993).

Blei

Bei den Pb-Entzügen zeigten sich sehr große Unterschiede sowohl innerhalb der Böden als auch in der Wirkung der einzelnen Agenzien auf diese Böden (Tab. 3.06). So resultierten alle mobilisierenden Agenzien auch über die Zeit auf dem AAC-Boden in einem höheren Entzug, verglichen mit der entsprechenden Kontrolle. Auf HEN2 und HAG gewachsene Pflanzen zeigten, verglichen mit der jeweiligen Kontrolle, sehr geringe bis keine Unterschiede im Entzug nach Applikation von Agenzien. Dies gilt für den Boden HEN2 aber nur für die ersten zwei Ernten, danach stieg der Entzug in allen Varianten drastisch an. Allgemein ergab sich eine Reihung der Versuchsböden hin zu einem abnehmenden pflanzlichen Pb-Entzug, mit: HEN2 > AAC > HAG.

Das WSV der jeweiligen Kontrollen zeigte eine klare Präferenz der Pflanzen hin zu drastisch höheren Pb-Anteilen in den Wurzeln (Tab. 3.09). Zeigte sich auf dem HEN2- und AAC-Boden eine stete Verringerung des WSV, so galt umgekehrtes für den HAG-Boden - hier wurden auch zur ersten Ernte annähernd gleiche Pb-Anteile in Spross und Wurzeln beobachtet. Unter den Agenzien führten alle Varianten mit EDTA zu einem größeren Sprossanteil an Pb, wobei die 2,5 mmolare Gabe den stärksten Effekt bezüglich einer Translokation in den Pflanzen hatte. Auf den Böden HEN2 und AAC ließen sich sogar deutlich größere Pb-Anteile im Spross als in den Wurzeln wiederfinden. Die Applikation von Citronensäure führte über die Dauer des Versuchs zur bevorzugten Einlagerung von Pb in den Wurzeln. Dies resultierte dann in einem WSV, das über dem der jeweiligen Kontrolle lag (HEN2 und AAC) oder konform dazu war (HAG).

Die vom Gesamtvorrat an Boden-Pb erzielten Entzüge durch oberirdische Biomasse von Sonnenblume betragen maximal noch nicht einmal 0,1 % und lagen meist noch eine Größenordnung darunter. Beim Pb entzog nicht die Variante mit dem höchsten totalen Entzug

(EDTA 2,5 auf AAC) auch den größten Anteil des im Boden befindlichen Pb, sondern die Pflanzen der Kontrolle auf HEN2.

Tab. 3.09: Wurzel/Spross-Verhältnis (WSV: Entzug Wurzel / Entzug Spross) und prozentualer Entzug (%) durch oberirdische Biomasse von Sonnenblume vom Gesamtvorrat an Pb im Boden (*: Pflanzen abgestorben).

Boden		HEN2		HAG		AAC	
Ernte	Variante	WSV	%	WSV	%	WSV	%
1.	Kontrolle	20,81	0,0015	0,99	0,0136	4,96	0,0028
	EDTA 1	7,04	0,0019	1,80	0,0091	0,61	0,0097
	EDTA 2,5	3,22	0,0028	3,93	0,0023	0,62	0,0180
	Citro	3,08	0,0034	5,98	0,0045	2,64	0,0025
	Kombi	2,59	0,0046	1,50	0,0023	3,56	0,0100
2.	Kontrolle	39,14	0,0015	2,90	0,0113	21,35	0,0016
	EDTA 1	7,83	0,0022	1,17	0,0136	2,28	0,0097
	EDTA 2,5	4,76	0,0022	*	*	0,56	0,0217
	Citro	12,99	0,0019	4,79	0,0068	17,12	0,0017
	Kombi	9,62	0,0025	0,23	0,0091	2,53	0,0053
3.	Kontrolle	2,39	0,0963	4,70	0,0159	9,09	0,0035
	EDTA 1	7,25	0,0417	3,79	0,0136	2,99	0,0137
	EDTA 2,5	0,70	0,0287	*	*	0,39	0,0486
	Citro	5,89	0,0386	4,60	0,0159	16,99	0,0039
	Kombi	3,10	0,0892	0,78	0,0159	*	*

Die sehr geringen Pb-Entzüge - mit Ausnahme des HEN2-Bodens - durch die oberirdische Biomasse von Sonnenblumen (Tab. 3.06) stehen in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Cunningham und Berti (2000). Diese Autoren geben an, dass nur äußerst geringe Mengen an Pb in der Pflanze transloziert werden und der überwiegende Anteil in den Wurzeln immobil gebunden wird. Der größere Entzug der auf dem HEN2-Boden gewachsenen Pflanzen gegenüber den auf dem AAC-Boden kultivierten Sonnenblumen mag mit unterschiedlichen Pb-Spezies in den beiden Böden zusammenhängen. Dies hat offenbar einen größeren Einfluss auf die Aufnahme und Translokation von Pb als Unterschiede im gesamten Pb-Gehalt der Böden oder im Boden-pH. Letztgenannter Faktor soll nach Sillanpää und Jansson (1992) allerdings in ackerbaulich genutzten Böden nur geringe Effekte auf die Mobilität von Pb haben.

Das WSV der jeweiligen Kontrolle zeigt deutlich eine präferentielle Speicherung von Pb in den Wurzeln (Tab. 3.09). Der auffallend niedrige Wert der Kontrolle auf HAG zur ersten Ernte kann jedoch nicht erklärt werden. Unter den applizierten Agenzien erwies sich

EDTA als besonders geeignet für eine Translokation des Metalls in oberirdische Pflanzenteile. Dass dieser Effekt auf AAC am ausgeprägtesten war, steht vermutlich in Zusammenhang mit Beobachtungen von Vassil *et al.* (1998). Die Autoren berichten, dass es nach einer Zugabe von EDTA in einem äquimolaren Verhältnis zur Pb-Konzentration des Bodens zu keinen phytotoxischen Effekten kam; dies änderte sich bei einer exzessiven Gabe von EDTA. Die Autoren spekulieren daher, dass die erhöhte Aufnahme von Pb-EDTA durch ein Wegfallen der physiologischen Barriere in den Wurzeln begünstigt wird. Dies wäre für den vorliegenden Fall ein guter Erklärungsansatz, da zudem der AAC-Boden sehr stark mit anderen SM belastet ist und es zu einer multiplen Belastung des Wurzelapparats der Pflanzen gekommen ist. Die günstige Wirkung der Citronensäure auf die Aufnahme und Verlagerung von Pb ist vermutlich auf eine höhere Mobilität von Pb-Citrat-Komplexen zurückzuführen. So berichtet Kabata-Pendias (2001) von einer Steigerung der Translokation von Pb durch organische Liganden. Dieser Effekt scheint beim Pb jedoch nur von kurzer Dauer zu sein, was mit der Tatsache zusammenhängen mag, dass organische Säuren im Boden meist innerhalb von zwei Wochen einem biologischen und/oder chemischen Abbau unterliegen (Krishnamurti *et al.*, 1998).

Die insgesamt sehr geringen Entzüge - drastisch geringer als bei allen anderen untersuchten SM - vom Gesamtvorrat der entsprechenden Böden bestätigen aber Folgerungen von Wilson und Cline (1966). Danach werden maximal 0,003 % bis 0,005 % des gesamten Boden-Pb durch Pflanzen aufgenommen.

Zink

Der Anstieg im Zn-Entzug durch die Sonnenblumen verlief über die Dauer des Versuchs nahezu linear, wobei ein größerer Sprung bei den auf HEN2 gewachsenen Pflanzen von der ersten zur zweiten Ernte hin zu beobachten war (Tab. 3.06). Die Pflanzen der Kontrolle entzogen durchweg mehr Zn als die Sonnenblumen der Varianten mit mobilisierenden Agenzien. Einzige Ausnahme davon war die Kombi-Gabe auf HEN2, sie resultierte zum dritten Erntetermin im absolut höchsten Entzug. Die Gabe von EDTA führte zu Entzügen, die denen der jeweiligen Kontrolle zur dritten Ernte entsprachen. Dabei zeigte sich die 1 mmolare Gabe der EDTA 2,5-Variante bezüglich einer Maximierung des Entzugs überlegen. Bei der reinen Applikation von Citronensäure fiel auf, dass die Entzüge zur ersten (HEN2) und teilweise auch zur zweiten Ernte (HAG und AAC) unter denen der entsprechenden Kontrolle lagen. Zum Zeitpunkt der letzten Ernte entsprachen sie aber einander (HAG und AAC) bzw.

lagen leicht verringert vor (HEN2). Die gesamten Zn-Entzüge durch oberirdische pflanzliche Biomasse folgten einer Reihung in Richtung eines abnehmenden Entzugs, mit: HEN2 > AAC > HAG.

Das aus den Versuchen ermittelte WSV weist bis auf wenige Ausnahmen auf eine präferentielle Einlagerung von Zn im Spross hin (Tab. 3.10). Allgemein fällt das WSV der auf HEN2 gewachsenen Pflanzen über die Versuchsdauer erst ab, bevor es dann wieder ansteigt. Während es sich auf dem AAC-Boden genau gegenläufig verhält, zeigte sich auf dem HAG-Boden eine Abnahme des WSV von der ersten zur zweiten Ernte hin, welches sich dann nicht mehr weiter veränderte. Die Gabe von EDTA führte zu einem Anstieg des Zn-Anteils im Spross, wobei EDTA 2,5 einen stärkeren Einfluss hatte. Auffällig war auch hier der hohe Wert des WSV für die EDTA 2,5-Variante der Pflanzen nach Kultivierung auf HAG. Nach einer Applikation mit Citronensäure konnte ein Trend zu höheren Zn-Anteilen im Spross beobachtet werden. Dies war nicht nur zum Zeitpunkt der ersten Ernte der Fall, sondern ließ sich auch über die gesamte Dauer des Versuchs erkennen. Die Kombi-Gabe erhöhte zunächst das WSV, zeigte dann aber eine deutliche Verschiebung der Zn-Anteile in Richtung eines höheren Sprossentzugs an.

Tab. 3.10: Wurzel/Spross-Verhältnis (WSV: Entzug Wurzel / Entzug Spross) und prozentualer Entzug (%) durch oberirdische Biomasse von Sonnenblume vom Gesamtvorrat an Zn im Boden (*: Pflanzen abgestorben).

Boden		HEN2		HAG		AAC	
Ernte	Variante	WSV	%	WSV	%	WSV	%
1.	Kontrolle	0,93	0,11	1,03	0,33	0,37	0,13
	EDTA 1	0,56	0,08	0,79	0,21	0,19	0,13
	EDTA 2,5	0,45	0,06	1,84	0,07	0,37	0,11
	Citro	0,51	0,10	0,84	0,24	0,39	0,08
	Kombi	0,59	0,08	1,54	0,09	1,39	0,52
2.	Kontrolle	0,32	0,37	0,29	0,94	0,68	0,18
	EDTA 1	0,30	0,35	0,12	0,85	0,45	0,14
	EDTA 2,5	0,23	0,17	*	*	0,27	0,13
	Citro	0,34	0,40	0,28	0,68	0,53	0,13
	Kombi	0,22	0,37	0,12	0,44	0,46	0,09
3.	Kontrolle	0,70	0,61	0,31	1,28	0,34	0,36
	EDTA 1	0,61	0,61	0,14	1,28	0,39	0,30
	EDTA 2,5	0,26	0,28	*	*	0,22	0,30
	Citro	0,75	0,48	0,23	1,08	0,48	0,34
	Kombi	0,51	0,70	0,10	0,84	*	*

Der prozentuale Anteil des durch Pflanzen entzogenen Zn am Gesamtvorrat des Bodens betrug auf dem HAG-Boden knapp 1,3 %, während auf den anderen Böden nur etwa die Hälfte (HEN2) bis ein Viertel (AAC) dessen entzogen wurde. Auch beim Zn wurde der mengenmäßig größte Anteil am Boden-Zn durch die Pflanzen der Kontrolle entzogen (Ausnahme Kombi auf HEN2).

Die von Diez und Rosopulo (1976) und Thoresby und Thornton (1979) angegebene Linearität zwischen dem gesamten Boden-Zn und der Zn-Konzentration in der Pflanze kann für die Entzüge nicht bestätigt werden (Tab. 3.06). Zwar entziehen die Pflanzen auf den Böden mit der größten Gesamtmenge an Zn (AAC und HEN2) auch signifikant mehr an diesem Metall, dennoch stimmt ihre Reihung (Entzug HEN2 > Entzug AAC) nicht mit denen der gesamten Bodengehalte (AAC > HEN2) überein. Dies lässt sich mit dem einerseits extrem niedrigen Anteil an mobilem und andererseits dem hohen Anteil an organisch komplexierten Zn im AAC-Boden erklären (Abb. A1.6 und Tab. A1.6).

Das nahezu stets zu größeren Sprossanteilen verschobene WSV deutet auf den essentiellen Bedarf der Pflanze an diesem Mikronährstoff hin (Tab. 3.10). Die geringen Unterschiede im WSV der EDTA-Varianten, verglichen mit der jeweiligen Kontrolle, deuten auf eine schwächere Wirkung des EDTA in der Komplexbildung von Zn hin (Schmidt, 2003). Auch die Wirkung der Citro-Gabe zeigte nur einen geringen Einfluss. Dies steht wohl in direktem Zusammenhang mit Ergebnissen von Wenger *et al.* (1998), nach denen die Halbwertszeit diverser organischer Zn-Komplexe im Boden meist weniger als zwei Tage beträgt.

Insgesamt erwies sich keines der applizierten Agenzien in der Lage, höhere Anteile am gesamten Zn-Bodenvorrat zu extrahieren, verglichen mit dem Entzug der entsprechenden Kontrolle. Der größere prozentuale Entzug auf HAG lässt sich neben dem größeren Anteil an mobilem Zn auch mit den niedrigen Gesamtgehalt des Bodens - HEN2 hat 4-fach und AAC 5-fach höhere *aqua regia*-extrahierbare Gehalte - an Zn erklären.

3.1.2.4 Schwermetallgehalte der Böden

Im Folgenden werden abweichend von den bereits besprochenen Schwermetallgehalten der Sonnenblumen für die Gehalte der Versuchsböden nur die Ergebnisse der ersten und dritten

Ernte dargestellt. Dies geschieht zum einen aus Übersichtsgründen und zum anderen, weil sich aus den Daten der zweiten Ernte keine zusätzlichen Informationen gewinnen ließen.

3.1.2.4.1 H₂O-extrahierbare Bodengehalte

Cadmium

Die H₂O-extrahierbaren Cd-Gehalte wurden durch die Applikation mobilisierender Agenzien deutlich beeinflusst; dabei waren die Effekte auf den jeweils verwendeten Versuchsböden unterschiedlich stark ausgeprägt (Tab. 3.11).

Tab. 3.11: H₂O-extrahierbarer Cd-Gehalt von Rhizoboden (Rb) und Nicht-Rhizoboden (nRb) (%: prozentualer Anteil des nRb-Gehalts am Gesamtgehalt des jeweiligen Bodens; *: Pflanzen abgestorben; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, P < 0,05).

Ernte	Boden Variante	HEN2			HAG			AAC		
		Rb	nRb	%	Rb	nRb	%	Rb	nRb	%
Cd (mg kg⁻¹)										
1.	Kontrolle	0,005 ^a	0,003 ^a	0,12	0,03 ^a	0,03 ^a	0,41	0,01 ^a	0,02 ^a	0,18
	EDTA 1	0,08 ^b	0,05 ^b	1,9	0,05 ^a	0,09 ^b	1,2	2,7 ^b	2,0 ^b	17,9
	EDTA 2,5	0,21 ^c	0,20 ^c	7,7	0,15 ^b	0,24 ^c	3,3	3,7 ^c	3,0 ^c	26,8
	Citro	0,003 ^a	0,001 ^a	0,04	0,03 ^a	0,02 ^a	0,27	0,02 ^a	0,02 ^a	0,18
	Kombi	0,05 ^d	0,10 ^d	3,8	0,28 ^b	0,09 ^b	1,2	2,2 ^b	1,8 ^b	16,1
3.	Kontrolle	0,005 ^a	0,004 ^a	0,15	0,02 ^a	0,01 ^a	0,14	0,02 ^a	0,02 ^a	0,18
	EDTA 1	0,01 ^b	0,03 ^b	1,2	0,02 ^a	0,04 ^a	0,55	0,18 ^b	1,4 ^b	12,5
	EDTA 2,5	0,14 ^c	0,10 ^c	3,8	*	*	*	1,9 ^c	2,8 ^c	25,0
	Citro	0,004 ^a	0,04 ^a	1,5	0,02 ^a	0,01 ^a	0,14	0,02 ^a	0,02 ^a	0,18
	Kombi	0,03 ^b	0,03 ^b	1,2	0,03 ^a	0,06 ^a	0,55	*	*	*

Zum ersten Erntetermin lagen die Cd-Gehalte des Rb fast durchweg über denen des nRb, dieses Verhältnis kehrte sich jedoch zur dritten Ernte um. Die Cd-Konzentration im nRb zeigte eine Abnahme über den zeitlichen Verlauf des Versuchs, wobei dieser Effekt bei HAG stärker zu erkennen war als dies bei HEN2 und AAC beobachtet werden konnte. Auf letztgenanntem Boden wurden mit gut 25 % (EDTA 2,5) zudem die größten prozentualen H₂O-extrahierbaren Cd-Anteile am Gesamtgehalt des Bodens gefunden. Diese Mobilisierung war auf dem HEN2-Boden mit maximal 7,7 % (EDTA 2,5) deutlich schwächer und bei Kultivierung auf HAG mit 3,3 % bei EDTA 2,5 am geringsten. Unabhängig vom verwendeten

Boden folgten die Agenzien einer Reihung hin zu einer abnehmenden Mobilisierung im nRb, mit: EDTA 2,5 > EDTA 1 > Kombi > Citro. Die geringsten H₂O-extrahierbaren Cd-Gehalte im nRb wurden durchweg bei den jeweiligen Kontrollen beobachtet. Die maximalen Unterschiede zur entsprechenden Kontrolle - durch die EDTA 2,5-Variante - betragen für HAG zur ersten Ernte das 8-fache (4-fach zur dritten Ernte; nur hier bezogen auf EDTA 1), für HEN2 das 67-fache (25-fach) und für den AAC-Boden gar das 150-fache (140-fach).

Die H₂O-extrahierbaren Cd-Gehalte des nRb entsprechen den von Kabata-Pendias (2001) gemachten Angaben zur Konzentration von Cd in der Bodenlösung belasteter Böden. Der drastische Anstieg der extrahierbaren Cd-Gehalte nach Applikation von EDTA war so erwartet worden, da das starke Komplexierungsvermögen von EDTA mit SM aus der Literatur bekannt ist (Norvell, 1991). Interessant ist dabei das unterschiedliche Verhalten von EDTA auf den jeweiligen Böden. Die besonders starke Mobilisierung von Cd auf dem AAC-Boden lässt sich mit Bodeneigenschaften erklären. Dieser Boden weist im Vergleich mit den beiden anderen Böden sehr hohe Anteile an organisch gebundenem Cd auf (ca. 20 %).

Nach Martell und Smith (1989) beträgt die Bindungskonstante (log K) für Cd-EDTA etwa 16,36 (für 1:1 SM-EDTA-Komplexe bei 25° C und einer Ionenstärke von 0,1; diese Bedingungen gelten auch für andere genannte Bildungskonstanten, sofern nicht ausdrücklich anders vermerkt), während nach Stevenson (1976) der log K-Wert für Cd-Komplexe mit Huminsäuren etwa 6,9 beträgt. Es ist also anzunehmen, dass EDTA bevorzugt organisch komplexiertes Cd chelatisiert und dass dies der für dieses Agens wichtigste Pool zur Mobilisierung von Cd ist. So können auch die starken Unterschiede zum HEN2-Boden erklärt werden. Dieser verfügt nur über einen geringen Anteil an organischer Substanz und damit nur über wenig organisch komplexiertes Cd (circa 1,6 %). Zugleich stellen aber auf diesem Boden die Mn-Oxide mit über 50 % den größten Bindungspartner für das Cd (Abb. A1.1 und Tab. A1.1). Das applizierte EDTA vermag aber offenbar nicht die in dieser Fraktion gebundenen Cd-Anteile zu komplexieren und zu mobilisieren. Unklar bleibt jedoch das Verhalten auf dem HAG-Boden. Dieser sollte nach den gerade getroffenen Erklärungsansätzen bezüglich einer Erhöhung der Cd-Mobilität eine mittlere Stellung zwischen den beiden anderen Böden einnehmen. Tatsächlich wurden jedoch Mobilisationsraten gefunden, die erkennbar unter denen des HEN2-Bodens liegen. Denkbar wäre, dass auf diesem Boden stabilere organische Cd-Komplexe vorherrschen, die eine Chelatisierung nachhaltig verhindern können. Die Verringerung der H₂O-extrahierbaren Cd-Gehalte nach Applikation von Citronensäure sind

wohl auf die starke Affinität des Citrats zum Cd zurückzuführen (Egli, 2003). Dass dieser Effekt nur zur ersten Ernte beobachtet wurde, liegt in der schnellen Biodegradierbarkeit von SM-Citrat-Komplexen begründet (Krishnamurti *et al.*, 1998) und ihrer geringen Bindungskonstante (3,75; Martell und Smith, 1989), die einen Übergang in andere Bindungsformen erleichtert.

Allgemein bleibt anzumerken, dass die zum Teil drastische Steigerung der mobilen Cd-Gehalte nicht konform zur Erhöhung der Cd-Konzentration in der pflanzlichen Biomasse ist.

Kupfer

Die H₂O-extrahierbaren Cu-Gehalte des nRb erwiesen sich als wenig variabel über die Zeit (Tab. 3.12).

Tab. 3.12: H₂O-extrahierbarer Cu-Gehalt von Rhizoboden (Rb) und Nicht-Rhizoboden (nRb) (%: prozentualer Anteil des nRb-Gehalts am Gesamtgehalt des jeweiligen Bodens; *: Pflanzen abgestorben; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, P < 0,05).

Boden		HEN2			HAG			AAC		
Ernte	Variante	Rb	nRb	%	Rb	nRb	%	Rb	nRb	%
Cu (mg kg⁻¹)										
1.	Kontrolle	0,56 ^a	0,54 ^a	0,51	0,40 ^a	0,28 ^a	0,88	1,1 ^a	0,96 ^a	0,69
	EDTA 1	4,8 ^b	3,3 ^b	3,1	0,58 ^a	0,59 ^b	1,8	12,3 ^b	7,9 ^b	5,7
	EDTA 2,5	11,0 ^c	9,9 ^c	9,3	1,4 ^b	1,3 ^c	4,1	24,0 ^c	14,6 ^c	10,5
	Citro	0,77 ^a	0,67 ^a	0,63	0,36 ^a	0,36 ^d	1,1	0,99 ^a	0,93 ^a	0,67
	Kombi	3,7 ^b	4,0 ^b	3,8	1,1 ^b	0,72 ^b	2,3	12,0 ^b	5,9 ^d	4,2
3.	Kontrolle	0,57 ^a	0,56 ^a	0,53	0,42 ^a	0,30 ^a	0,94	1,2 ^a	0,99 ^a	0,71
	EDTA 1	1,4 ^b	3,2 ^b	3,0	0,54 ^b	0,58 ^b	1,8	2,2 ^b	8,3 ^b	6,0
	EDTA 2,5	12,5 ^c	6,3 ^c	5,9	*	*	*	18,0 ^c	17,0 ^c	12,2
	Citro	0,71 ^a	0,60 ^a	0,57	0,41 ^a	0,38 ^a	1,2	1,2 ^a	1,0 ^a	0,72
	Kombi	2,2 ^b	2,9 ^b	2,7	0,92 ^c	0,67 ^b	2,1	*	*	*

Die Cu-Konzentrationen im Rb lagen unabhängig vom Einsatz mobilisierender Agenzien oder vom verwendeten Boden stets - zumindest geringfügig - über denen des nRb. Generell gab es nach Applikation mobilisierender Agenzien über die Zeit eine Tendenz zu schwach sinkenden Cu-Gehalten im nRb von HAG und HEN2, während bei AAC ein ebenso

schwaches gegenläufiges Verhalten beobachtet werden konnte. Die Effekte waren auf den beiden letztgenannten Böden stärker ausgeprägt und waren um so deutlicher, je stärker das Komplexierungsvermögen des zugesetzten Agens war. Die größten H₂O-extrahierbaren Cu-Gehalte wurden wiederum bei der EDTA 2,5-Variante für AAC (12 %) gefunden, gefolgt von HEN2 (9,3 %) und HAG (4 %). Allgemein folgten die Agenzien einer Reihung hin zu abnehmender Mobilität, mit: EDTA 2,5 > EDTA 1 > Kombi > Citro. Auch beim Cu wurden in den Kontrollen die geringsten H₂O-extrahierbaren Gehalte beobachtet; sie betragen weniger als 1 % des gesamten Bodenvorrats an diesem Metall. Die maximalen Unterschiede zur jeweiligen Kontrolle durch das am stärksten mobilisierende Agens - die 2,5 mmolare Gabe von EDTA - waren geringer ausgeprägt als beim Cd. Sie führten bei dem HEN2-Boden zu 18-fach (1. Ernte bzw. 11-fach zur dritten Ernte) bzw. zu 4,5-fach (2-fach bezogen auf die Kombi-Gabe) auf HAG sowie zu 15-fach (17-fach) höheren H₂O-extrahierbaren Cu-Gehalten auf AAC.

In der Literatur lassen sich unterschiedliche Auffassungen zur Mobilitätssteigerung von Cu nach Applikation von EDTA finden. So weisen Hong und Pintauro (1996) und Wu *et al.* (1999) darauf hin, dass die Effektivität in der Komplexierung von Cd und Pb durch EDTA in nicht kontaminierten Böden die anderer SM übertrifft. Sun *et al.* (2001) fanden dagegen in einem Auswaschungsversuch mit kontaminierten Böden nach Anwendung von EDTA, dass Cu deutlich mobiler war als die anderen untersuchten SM (Cd, Pb und Zn). In den vorliegenden Untersuchungen erwies sich Cu als das SM mit der geringsten Mobilitätssteigerung nach einer EDTA-Gabe. Allerdings weisen auch eine Vielzahl von Autoren (Brown und Elliot, 1992; Pichtel und Pichtel, 1997; Elliot und Shastri, 1999; Heil *et al.*, 1999; Papassiopi *et al.*, 1999) auf Unterschiede in der Labilität von SM hin, bedingt durch die Variabilität von Boden-pH, die Zusammensetzung der Bodenmatrix und des Elektrolytgehalts aber auch durch die EDTA-Konzentration selbst. In der vorliegenden Untersuchung scheint das organisch gebundene Cu den größten und wichtigsten Pool für eine Chelatisierung und damit verbundener Mobilisierung zu bilden. Die H₂O-extrahierbaren Cu-Gehalte verringern sich dabei mit sinkenden Gehalten an Organo-Cu. Auch die Unterschiede in den Bildungskonstanten sprechen für diese Annahme, da nach Stevenson (1976) der log K-Wert für Cu-Komplexe mit Huminsäuren nur 8,9 beträgt, für Cu-EDTA-Komplexe aber 18,7 (Martell und Smith, 1989). Die geringeren extrahierbaren Cu-Gehalte des HEN2-Bodens zur zweiten Ernte - ähnlich dem Cd - dürften auf den niedrigeren Boden-pH zurückzuführen sein.

Ein niedrigeres pH würde zu einer bevorzugten Komplexierung von H^+ führen. Die nur leicht erhöhten Cu-Gehalte nach einer Citronensäuregabe dürften auf spezifische Effekte dieses SM mit dem verwendeten Agens beruhen. Zwar berichten Huang *et al.* (1997) und Ebbs *et al.* (1998) von einer deutlichen Steigerung der Uran-Mobilität nach Applikation von Citronensäure, dafür verweist aber Egli (2003) auf Unklarheiten bezüglich der pflanzlichen Aufnahme von Cu-Citrat-Komplexen. Dass die H_2O -extrahierbaren Gehalte aber nahezu unverändert und zudem leicht erhöht vorliegen, verglichen mit der jeweils unbehandelten Kontrolle, kann mit der deutlich größeren Stabilität der Cu-Citratkomplexe erklärt werden. Diese Bildungskonstante wird von Martell und Smith (1989) mit 5,9 angegeben und liegt damit deutlich höher als die der anderen untersuchten SM.

Auch beim Cu entspricht das Ausmaß der Mobilitätssteigerung im Boden nicht den beobachteten Veränderungen der pflanzlichen Gehalte, es liegt vielmehr deutlich darüber.

Blei

Bei den H_2O -extrahierbaren Pb-Gehalten zeigten sich sowohl innerhalb der verwendeten Böden als auch zwischen den mobilisierenden Agenzien teils große Unterschiede (Tab. 3.13).

Auf dem HEN2-Boden fanden sich zeitunabhängig niedrigere Pb-Gehalte im Rb als im nRb, während für HAG Gegenläufiges beobachtet wurde. Wiederum anders verhielt es sich mit den H_2O -extrahierbaren Pb-Konzentrationen im Boden AAC. Fanden sich zur ersten Ernte noch höhere Gehalte im Rb, so kehrte sich das Verhältnis zur letzten Ernte um. Erneut wurde durch die EDTA 2,5-Gabe der stärkste mobilisierende Effekt beobachtet. Dennoch waren die Effekte für Pb bei weitem nicht so stark ausgeprägt wie für die anderen untersuchten SM (Ausnahme Cu). So erreichten die prozentualen H_2O -extrahierbaren Pb-Anteile des nRb am gesamten Boden-Pb auf AAC maximal etwa 3 %, bei HEN2 knapp 2 % und auf HAG nur noch ca. 0,7 % (Kombi). Die wasserlöslichen Pb-Gehalte im nRb der Kontrollen waren erwartet niedrig und bewegten sich zwischen 0,05 % und 0,15 %. Auch beim Pb folgten die Agenzien einer Reihung hin zu abnehmender Mobilität, mit: EDTA 2,5 > EDTA 1 > Kombi > Citro, wobei der HAG-Boden eine Ausnahme bildete. Unter den verwendeten Agenzien erwiesen sich vor allem die mit EDTA als effektiv bezüglich einer Steigerung der Mobilität. Die Unterschiede der EDTA 2,5-Variante zur Kontrolle waren dabei im nRb teils beträchtlich. So wurden zur ersten Ernte bei HEN2 4-fach (11-fach zur letzten Ernte), bei HAG 13,5-fach (8-fach; hier Kombi) und bei AAC 38-fach (43-fach) höhere wasserlösliche Pb-Gehalte im nRb beobachtet.

Tab. 3.13: H₂O-extrahierbarer Pb-Gehalt von Rhizoboden (Rb) und Nicht-Rhizoboden (nRb) (%: prozentualer Anteil des nRb-Gehalts am Gesamtgehalt des jeweiligen Bodens; *: Pflanzen abgestorben; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, P < 0,05).

Boden		HEN2			HAG			AAC		
Ernte	Variante	Rb	nRb	%	Rb	nRb	%	Rb	nRb	%
Pb (mg kg⁻¹)										
1.	Kontrolle	0,10 ^a	0,33 ^a	0,10	0,27 ^a	0,02 ^a	0,04	0,70 ^a	0,72 ^a	0,07
	EDTA 1	0,44 ^b	0,47 ^b	0,13	0,29 ^a	0,06 ^a	0,12	21,2 ^b	12,6 ^b	1,19
	EDTA 2,5	0,79 ^c	1,3 ^c	0,36	0,34 ^a	0,27 ^b	0,55	51,9 ^c	27,6 ^c	2,6
	Citro	0,11 ^a	0,14 ^d	0,04	0,22 ^b	0,22 ^b	0,45	0,53 ^a	0,52 ^a	0,05
	Kombi	0,33 ^b	0,33 ^a	0,01	0,34 ^a	0,35 ^b	0,71	20,5 ^b	10,4 ^b	0,99
3.	Kontrolle	0,19 ^a	0,56 ^a	0,16	0,24 ^a	0,03 ^a	0,06	0,90 ^a	0,75 ^a	0,07
	EDTA 1	0,30 ^b	3,2 ^b	0,89	0,23 ^a	0,04 ^a	0,08	2,3 ^b	12,4 ^b	1,2
	EDTA 2,5	0,69 ^c	6,3 ^c	1,8	*	*	*	18,8 ^c	32,2 ^c	3,1
	Citro	0,24 ^b	0,60 ^a	0,17	0,20 ^a	0,24 ^b	0,49	0,77 ^a	0,82 ^a	0,08
	Kombi	0,28 ^b	2,9 ^b	0,81	0,22 ^a	0,03 ^a	0,06	*	*	*

Die in diesem Versuch bei den entsprechenden Kontrollen beobachteten prozentualen Anteile des H₂O-extrahierbaren Pb-Gehalts am gesamten Boden-Pb (0,06 - 0,16 %) entsprechen den von Gregson und Alloway (1984) angegebenen Werten. Diese Autoren fanden, dass der Anteil des Pb in der Bodenlösung vom Gesamt-Pb der Böden zwischen 0,005 und 0,13 % für kontaminierte Böden beträgt. Die von Blaylock *et al.* (1997) und Huang *et al.* (1997) beobachtete 320-fache bzw. 45-fache Steigerung des Pb-Gehalts in der Bodenlösung nach Zugabe von EDTA kann aber nur für einen Boden (AAC) bestätigt werden. Allerdings verwendeten diese Autoren auch deutlich höhere EDTA-Konzentrationen. Die auf den einzelnen Böden beobachtbare Variabilität in der Mobilisierung von Pb sind wohl auf Boden- bzw. Speziesunterschiede zurückzuführen. So konnten Tills und Alloway (1983) und Gregson und Alloway (1984) nach Speziesuntersuchungen von Pb in der Bodenlösung feststellen, dass dieses SM in sauren Böden hauptsächlich kationisch auftritt und nur in geringem Umfang in organischen Komplexen vorliegt. In stark kontaminierten Böden lässt sich hingegen mit steigendem pH ein anwachsender Anteil von organischen Pb-Komplexen mit hohem Molekulargewicht finden. Dies entspricht in etwa den Verhältnissen in den hier verwendeten Versuchsböden (Abb. A1.5 und Tab. A1.5). Pb scheint dabei bevorzugt aus der organisch gebundenen Bodenfraktion chelatisiert zu werden; dafür spricht auch der höhere Wert der Komplexbildungskonstante für Pb-EDTA mit 17,88 (Martell und Smith, 1989), verglichen

mit dem von Stevenson (1976) angegebenen $\log K$ von 8,7 für Pb-Komplexe mit Huminsäuren. Der schwache Effekt der Citronensäure kann mit der geringen Affinität des Citrat zum Pb erklärt werden. So geben Martell und Smith (1989) einen $\log K$ von 4,08 (bei einer Ionenstärke von 2,0) an, wobei andere Pb-Ligand-Komplexe noch geringere Komplexbildungskonstanten haben. Einzig auf dem HAG-Boden scheint ein kleiner Pool vorrätig zu sein, aus dem eine geringe Chelatisierung und Mobilisierung erfolgen kann. Möglicherweise sind auf diesem Boden in einem größeren Umfang auch niedermolekulare organische Verbindungen an der Festlegung des Pb beteiligt, so dass diese Komplexe durch die Citronensäure chelatisiert werden können. Huminsäuren mit hohem Molekulargewicht können dagegen das Pb koordinativ binden und somit stark immobilisieren (Hildebrand und Blum, 1975).

Die in den Versuchen beobachtete Steigerung der Mobilität von Pb stimmt nicht mit der Steigerung der pflanzlichen Pb-Gehalte überein, lässt man den AAC-Boden unberücksichtigt.

Zink

Die H₂O-extrahierbaren Zn-Gehalte der verwendeten Böden zeigten sich vor allem durch die Applikation mobilisierender Agenzien beeinflusst (Tab. 3.14).

Lässt man die Kontrollen unberücksichtigt - wo unabhängig vom verwendeten Boden oder Erntezeitpunkt höhere Rb- als nRb-Gehalte beobachtet wurden - so fanden sich zur ersten Ernte nahezu durchweg höhere H₂O-extrahierbare Zn-Gehalte im Rb als im nRb. Diese Verhältnisse kehrten sich jedoch zur dritten Ernte um. Die EDTA 2,5-Gabe resultierte auch beim Zn in der höchsten Mobilität. Die maximalen prozentualen Zn-Anteile am gesamten Boden-Zn betragen bei der letztgenannten Variante bei AAC fast 10 %, bei HEN2 etwa 5 % und bei HAG nur noch ca. 2,5 %. Die Gabe der reinen Citronensäure schien nahezu keinen Einfluss auf eine Steigerung der Zn-Mobilität im Boden auszuüben; die H₂O-extrahierbaren Zn-Gehalte waren im Gegenteil zur ersten Ernte tendenziell verringert, verglichen mit der entsprechenden Kontrolle. Die Reihung der applizierten Agenzien bezüglich einer sinkenden Mobilisierung entspricht dem der anderen untersuchten SM, mit: EDTA 2,5 > EDTA 1 > Kombi > Citro. Eine Ausnahme bilden jedoch die Böden HEN2 (nur erste Ernte) und HAG (erste und dritte Ernte), auf diesen Böden war die Kombi-Gabe der EDTA 1-Gabe in der Mobilisierung des Zn überlegen. Die Unterschiede des Zn-Gehalts im nRb der EDTA 2,5-Variante, verglichen mit denen der entsprechenden Kontrolle, waren teils beträchtlich. So

fanden sich bei HEN2 zur ersten Ernte 34-fach (26-fach zur dritten Ernte), bei HAG 7,5-fach (4-fach; Kombi) und bei AAC sogar 48-fach (46-fach) höhere H₂O-extrahierbare Zn-Gehalte.

Tab. 3.14: H₂O-extrahierbarer Zn-Gehalt von Rhizoboden (Rb) und Nicht-Rhizoboden (nRb) (%: prozentualer Anteil des nRb-Gehalts am Gesamtgehalt des jeweiligen Bodens; *: Pflanzen abgestorben; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, P < 0,05).

Boden		HEN2			HAG			AAC		
Ernte	Variante	Rb	nRb	%	Rb	nRb	%	Rb	nRb	%
Zn (mg kg⁻¹)										
1.	Kontrolle	1,9 ^a	1,3 ^a	0,15	1,1 ^a	0,82 ^a	0,35	2,1 ^a	2,2 ^a	0,18
	EDTA 1	17,0 ^b	10,3 ^b	1,2	1,5 ^a	2,2 ^b	0,94	92,0 ^b	56,0 ^b	4,7
	EDTA 2,5	40,1 ^c	44,0 ^c	5,0	8,2 ^b	6,1 ^c	2,6	191 ^c	106 ^c	8,8
	Citro	1,7 ^a	1,1 ^a	0,13	0,85 ^a	0,76 ^a	0,32	1,8 ^a	1,9 ^a	0,16
	Kombi	12,6 ^d	20,1 ^d	2,3	4,7 ^c	2,5 ^b	1,1	83,4 ^b	41,9 ^d	3,5
3.	Kontrolle	1,8 ^a	1,3 ^a	0,15	0,71 ^a	0,58 ^a	0,25	2,4 ^a	2,5 ^a	0,21
	EDTA 1	4,1 ^b	11,5 ^b	1,3	0,79 ^a	1,6 ^b	0,68	8,5 ^b	56,5 ^b	4,7
	EDTA 2,5	53,5 ^c	33,3 ^c	3,8	*	*	*	55,5 ^c	115 ^c	9,6
	Citro	1,6 ^a	1,6 ^a	0,18	0,62 ^a	0,71 ^a	0,30	2,2 ^a	2,4 ^a	0,20
	Kombi	8,0 ^d	8,3 ^d	0,94	1,5 ^b	2,3 ^c	0,98	*	*	*

Die von Hodgson *et al.* (1966) beobachtete geringe Zn-Konzentration in der Bodenlösung stimmt mit den vorliegenden Ergebnissen der H₂O-extrahierbaren Zn-Gehalte überein. Die von Ebbs und Kochian (1998) angegebene 450-fache Steigerung der löslichen Zn-Konzentration nach Applikation von EDTA kann in den vorliegenden Untersuchungen nicht bestätigt werden. Allerdings verwendeten diese Autoren auch deutlich höhere EDTA-Konzentrationen (2,5 g EDTA kg⁻¹ Boden). In der Literatur wird zudem auf die bessere Effektivität von EDTA mit Cd und Pb Komplexe zu bilden hingewiesen (Hong und Pintauro, 1996; Wu *et al.*, 1999; Schmidt, 2003). Dies kann nur bedingt bestätigt werden, da es zumindest auf einem Boden (HEN2) zu einem abweichenden Verhalten kommt. Auf diesem Boden lässt sich das Zn besser durch EDTA chelatisieren, verglichen mit den beiden anderen zuvor genannten SM. Auch beim Zn scheint der organisch gebundene Anteil am gesamten Boden-Zn einen Pool zu bilden, aus dem heraus eine Mobilisierung durch dieses Agens möglich ist. Die insgesamt geringere Neigung des EDTA, mit Zn Komplexe zu bilden, lässt sich nur schwer mit den Komplexbildungskonstanten erklären. Diese betragen nach Martell und Smith (1989) 16,44 für Zn-EDTA-Komplexe, aber nur 5,72 für Zn-Huminsäure-

Komplexe. Dies sollte eigentlich in einer deutlichen Mobilisierung resultieren. Eine mögliche Erklärung hierfür bietet Verloo (1974), der fand, dass bei niedrigem pH (< 6) Zn vermehrt in kationischer Form auftritt, während Humatkomplexe erst bei höherem pH gebildet werden können. Dies würde neben dem geringeren Gehalt an organisch gebundenem Zn einen guten Erklärungsansatz für die Unterschiede auf den Böden HEN2 und AAC bezüglich der Löslichkeit dieses SM bieten. Der Schlussfolgerung von Norrish (1975), dass die mit den Fe- und Mn-Oxiden assoziierte Zn-Fraktion den pflanzenverfügbaren Pool in sauren Böden bildet, kann nicht entsprochen werden. Offenbar lässt sich auf dem HEN2-Boden diese Fraktion zumindest mit EDTA nicht mobilisieren. Die nur marginale Wirkung der Citronensäuregabe auf die Erhöhung der Zn-Mobilität ist wohl auf mehrere Ursachen zurückzuführen. Zum einen beträgt der log K-Wert für Zn-Citrat-Komplexe nur 4,98 und liegt damit deutlich unter dem der anderen untersuchten SM (Ausnahme Pb). Nach Schindler und Stumm (1987) bildet das Citrat mit dem an der Bodenfestphase adsorbierten Zn einen Komplex, der dann verstärkt in Lösung geht, da diese Komplexe eine geringere Adsorption aufweisen als die freien Zn-Ionen. Da jedoch das meiste an die Bodenmatrix gebundene Zn relativ hohe Bindungskonstanten aufweist, wäre eine Mobilisierung zumindest schwierig. Auch die ausgebrachte Menge an diesem Agens dürfte zu gering gewesen sein, um eine verstärkte Bioverfügbarkeit zu erreichen. Nach Wenger *et al.* (1998) unterliegen die meisten niedermolekularen organischen Zn-Komplexe im Boden einer raschen Biodegradierung.

Auch beim Zn erwies sich die Steigerung der H₂O-extrahierbaren Gehalte nach Applikation mobilisierender Agenzien deutlich ausgeprägter als sich dies bei den Zn-Konzentrationen in der pflanzlichen Biomasse erkennen ließ.

3.1.2.4.2 EDTA-extrahierbare Bodengehalte

Cadmium

Die EDTA-extrahierbaren Cd-Gehalte zeigten größere Unterschiede zwischen den Böden als innerhalb der verwendeten Agenzien (Tab. 3.15).

Generell fanden sich im Rb nur tendenziell niedrigere Cd-Gehalte als im nRb, mit Ausnahme der EDTA 2,5-Variante, wo ein meist ebenso schwach ausgeprägter gegenläufiger Trend vorlag. Eine weitere Auffälligkeit waren die Varianten mit Citronensäure; hier fanden sich zur ersten Ernte bei HAG und AAC geringere Cd-Gehalte im nRb als im Rb. Beim HEN2-Boden konnte eine drastische und hochsignifikante Verringerung der Cd-Konzentration im Rb gegenüber dem nRb beobachtet werden. Zur dritten Ernte ließen sich

dann aber kaum noch Unterschiede erkennen. Ein Einfluss der applizierten Agenzien bezüglich einer Steigerung der Mobilität ließ sich in den EDTA-extrahierbaren Cd-Gehalten nicht erkennen, vergleicht man diese mit der entsprechenden Kontrolle. Die maximalen prozentualen Anteile des Cd am gesamten Boden-Cd sind bei HEN2 mit etwa 80 % zum ersten und gut 90 % zum letzten Erntetermin deutlich größer als bei den beiden anderen Böden. Auf dem HAG-Boden konnte ebenfalls ein Anstieg der EDTA-extrahierbaren Cd-Anteile beobachtet werden - der zudem mit einer Steigerung von etwa 30 % auf ca. 75 % sehr drastisch ausfiel. Einzig bei AAC war eine leichte Abnahme der extrahierbaren Cd-Konzentration über die Dauer des Versuchs zu vermerken. Dies führt zu einer Reihung der Böden in Richtung eines sinkenden Anteils an EDTA-extrahierbarem Cd, mit: HEN2 > HAG > AAC (1. Ernte: HEN2 > AAC >> HAG).

Tab. 3.15: EDTA-extrahierbarer Cd-Gehalt von Rhizoboden (Rb) und Nicht-Rhizoboden (nRb) (%: prozentualer Anteil des nRb-Gehalts am Gesamtgehalt des jeweiligen Bodens; *: Pflanzen abgestorben; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Boden	Ernte	Variante	HEN2			HAG			AAC		
			Rb	nRb	%	Rb	nRb	%	Rb	nRb	%
			Cd (mg kg ⁻¹)								
	1.	Kontrolle	2,31 ^a	2,56 ^a	82,6	2,13 ^a	2,44 ^{a,b}	30,9	8,75 ^a	8,75 ^a	73,5
		EDTA 1	2,13 ^a	2,38 ^a	76,8	2,63 ^b	2,88 ^b	36,5	7,13 ^b	7,38 ^b	62,0
		EDTA 2,5	2,19 ^a	2,50 ^a	80,6	2,56 ^b	2,25 ^a	28,5	9,00 ^a	8,38 ^a	70,4
		Citro	0,63 ^b	2,38 ^a	76,8	2,63 ^b	2,25 ^a	28,5	9,06 ^a	9,25 ^a	77,7
		Kombi	0,83 ^b	2,19 ^a	70,6	3,06 ^b	2,31 ^a	29,2	10,44 ^a	9,50 ^a	79,8
	3.	Kontrolle	2,59 ^a	2,66 ^a	85,8	5,13 ^a	5,97 ^a	75,6	7,30 ^a	7,06 ^a	59,3
		EDTA 1	2,63 ^a	2,73 ^a	88,1	5,13 ^a	5,70 ^a	72,2	5,64 ^b	7,23 ^a	60,8
		EDTA 2,5	3,05 ^b	2,83 ^a	91,3	*	*	*	5,76 ^b	7,46 ^a	62,7
		Citro	2,70 ^a	2,70 ^a	87,1	5,13 ^a	5,57 ^a	70,5	7,13 ^a	6,76 ^a	56,8
		Kombi	2,65 ^a	2,67 ^a	86,1	5,72 ^b	5,81 ^a	73,5	*	*	*

Beobachtungen von Elliot und Brown (1989) und Sun *et al.* (2001), dass sich die Effizienz von EDTA, Schwermetalle zu binden mit einem ansteigenden Verhältnis von zugegebenem EDTA zu den SM-Gesamtgehalten verringert, können bestätigt werden. Zur dritten Ernte kann man erkennen, dass ansteigende Cd-Gesamtgehalte in den Böden in einer Verringerung der EDTA-extrahierbaren Cd-Gehalte resultieren. Zur ersten Ernte schienen aber auch andere Aspekte eine Rolle zu spielen als nur das Verhältnis EDTA zu SM-Gesamtgehalt. Nach Zeien

(1995) wird Cd verstärkt in der mobilen und/oder leicht nachlieferbaren Fraktion sowie in Mn-Oxiden gebunden. Somit soll Cd zu wesentlichen Anteilen leicht mobilisierbar sein. Auf dem HEN2-Boden - der die eben genannten Voraussetzungen genau erfüllt (Abb. A1.1 und Tab. A1.1) - wurden dann auch die höchsten EDTA-extrahierbaren Cd-Gehalte an beiden Ernteterminen beobachtet. Dies bedeutet aber auch, dass Cd durch den EDTA-3er-Cocktail aus der in Mn-Oxiden gebundenen Fraktion leicht zu mobilisieren ist und dieser Bindungspartner somit einen Pool für eine Bereitstellung/Nachlieferung bildet. Der mit gut 30 % im Vergleich zu den anderen Böden nur äußerst geringe Anteil an EDTA-extrahierbarem Cd lässt sich mit der geringen Gesamtbelastung an SM im HAG-Boden erklären. Da die Summe an SM im Boden entscheidend ist für die Effizienz einer Extraktion, ergab sich ein großes Verhältnis zwischen appliziertem EDTA und dem SM-Gesamtgehalt. Über die Dauer des Versuchs konnte der EDTA-extrahierbare Cd-Gehalt aber um gut das Doppelte gesteigert werden. Dies würde bedeuten, dass es auf diesem Boden offenbar durch mikrobielle und/oder pflanzliche Aktivität zu einer Erhöhung der potentiell nachlieferbaren Cd-Gehalte gekommen ist. Auf dem AAC-Boden scheint dagegen ein leicht gegenläufiges Prinzip zu gelten. Worin dies im einzelnen begründet liegt, konnte aber nicht geklärt werden.

Die geringen Unterschiede in den EDTA-extrahierbaren Gehalten der einzelnen Varianten deuten daraufhin, dass keines der Agenzien in der Lage war, Cd aus sehr stabilen Verbindungen im Boden zu mobilisieren.

Kupfer

Bei den EDTA-extrahierbaren Cu-Gehalten zeigten sich deutlichere Unterschiede sowohl zwischen den Böden als auch über die Dauer des Versuchs (Tab. 3.16).

Die Cu-Konzentration des Rb lag meist erkennbar unter dem des nRB, wobei einzig beim AAC-Boden ähnliche bzw. marginal erhöhte Werte im Rb vorlagen. Zum letzten Erntetermin konnten dann überall niedrigere Cu-Gehalte im Rb als im nRb beobachtet werden; einzige Ausnahme war nun der HAG-Boden, hier fanden sich entsprechende Werte. Ein Vergleich der beiden Erntetermine zeigte, dass die EDTA-extrahierbaren Cu-Gehalte über die Zeit anstiegen, unabhängig von einer Zugabe mobilisierender Agenzien. Erneut bildet der HAG-Boden eine Ausnahme, da es hier über die Versuchsdauer zu abnehmenden Cu-Gehalten kam. Auf diesem Boden - lässt man die entsprechende Kontrolle unberücksichtigt - verringerte sich der prozentuale extrahierbare Anteil am gesamten Boden-Cu von gut 60 % zur ersten auf etwa 55 % zur dritten Ernte. Zeigte der AAC-Boden zur ersten Ernte noch

deutlich höhere EDTA-extrahierbare Cu-Anteile als der HEN2-Boden (60 % bzw. 50 %), so konnten zur dritten Ernte auf diesen beiden Böden 70-75 % des gesamten Cu wiedergefunden werden.

Tab. 3.16: EDTA-extrahierbarer Cu-Gehalt von Rhizoboden (Rb) und Nicht-Rhizoboden (nRb) (%: prozentualer Anteil des nRb-Gehalts am Gesamtgehalt des jeweiligen Bodens; *: Pflanzen abgestorben; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Boden		HEN2			HAG			AAC		
Ernte	Variante	Rb	nRb	%	Rb	nRb	%	Rb	nRb	%
Cu (mg kg⁻¹)										
1.	Kontrolle	57,0 ^a	58,2 ^a	49,3	9,8 ^a	15,8 ^a	46,5	97,6 ^a	97,6 ^a	63,0
	EDTA 1	60,1 ^b	56,6 ^a	48,0	11,6 ^b	20,3 ^b	59,7	94,1 ^b	91,4 ^b	59,0
	EDTA 2,5	63,8 ^b	63,8 ^b	54,1	13,0 ^b	23,8 ^c	61,2	120,0 ^c	91,4 ^b	59,0
	Citro	51,2 ^c	60,0 ^b	50,8	13,6 ^b	20,8 ^b	61,2	93,6 ^b	93,9 ^b	60,6
	Kombi	50,1 ^b	59,3 ^{a,b}	50,3	15,8 ^c	21,5 ^b	63,2	102,9 ^d	97,8 ^a	63,1
3.	Kontrolle	75,6 ^a	84,0 ^a	71,2	17,3 ^a	17,8 ^a	52,4	115,0 ^a	111,9 ^a	72,2
	EDTA 1	73,0 ^a	87,3 ^b	74,0	17,8 ^a	17,9 ^a	52,6	101,3 ^b	120,3 ^a	77,6
	EDTA 2,5	97,9 ^b	83,0 ^a	70,3	*	*	*	101,3 ^b	115,4 ^a	74,5
	Citro	70,0 ^a	73,4 ^c	62,2	17,4 ^a	18,4 ^b	54,1	111,9 ^a	111,9 ^a	72,2
	Kombi	80,9 ^c	86,7 ^b	73,5	18,4 ^a	18,9 ^b	55,6	*	*	*

Auch beim Cu lässt sich eine Erhöhung der EDTA-extrahierbaren Gehalte über die Dauer des Versuchs beobachten. Dies kann vermutlich mit Effekten, die auf dem Pflanzenwachstum beruhen, erklärt werden. Offenbar erhöht die pflanzliche Exudation die Labilität von Cu im Boden. Der von Elliot und Brown (1989) postulierte Zusammenhang zwischen applizierter EDTA-Konzentration und der Summe der SM im Boden, trifft auch auf Cu - wenn auch in einer schwächeren Ausprägung - zu. So wurden die geringsten EDTA-extrahierbaren Cu-Gehalte in Verbindung mit dem HAG-Boden beobachtet; dieser Boden weist zugleich die geringsten Cu-Gesamtgehalte aller verwendeten Böden auf. Angaben von Zeien (1995), dass Cu bevorzugt an der organischen Substanz und in schlecht kristallinen Fe-Oxiden gebunden und damit nur schwer mobilisierbar ist, können bestätigt werden (Abb. A1.2 und Tab. A1.2). Einzig Zn wies noch geringere EDTA-extrahierbare SM-Gehalte auf.

Unter den verwendeten Agenzien vermochte kein einziges die EDTA-extrahierbaren Cu-Gehalte zu steigern. Unklar bleiben die signifikant verringerten extrahierbaren Cu-Konzentrationen nach Applikation von Citronensäure auf HEN2.

Blei

Bei den EDTA-extrahierbaren Pb-Gehalten zeigten sich sowohl zwischen den Böden, als auch innerhalb der applizierten Agenzien sowie über den zeitlichen Verlauf hinweg deutliche Unterschiede (Tab. 3.17).

Tab. 3.17: EDTA-extrahierbarer Pb-Gehalt von Rhizoboden (Rb) und Nicht-Rhizoboden (nRb) (%: prozentualer Anteil des nRb-Gehalts am Gesamtgehalt des jeweiligen Bodens; *: Pflanzen abgestorben; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Boden	Ernte	Variante	HEN2			HAG			AAC		
			Rb	nRb	%	Rb	nRb	%	Rb	nRb	%
Pb (mg kg⁻¹)											
	1.	Kontrolle	135,0 ^a	141,8 ^a	32,0	18,3 ^a	2,92 ^a	4,1	312,4 ^a	328,0 ^a	31,4
		EDTA 1	145,9 ^b	141,9 ^a	32,0	25,4 ^b	4,00 ^{a,b}	5,6	309,9 ^a	297,6 ^b	28,5
		EDTA 2,5	151,7 ^b	127,1 ^b	28,7	30,9 ^c	9,38 ^b	13,2	324,9 ^a	340,0 ^a	32,5
		Citro	126,5 ^a	132,8 ^b	30,0	38,0 ^d	5,42 ^b	7,6	283,9 ^b	312,0 ^a	29,9
		Kombi	145,5 ^b	141,3 ^a	31,9	43,0 ^e	12,3 ^c	17,3	332,4 ^a	287,5 ^b	27,5
	3.	Kontrolle	299,3 ^a	432,2 ^a	97,5	34,1 ^a	34,8 ^a	49,0	798,1 ^a	821,0 ^a	78,6
		EDTA 1	294,7 ^a	444,3 ^a	100,3	33,8 ^a	34,8 ^a	49,0	730,2 ^b	684,1 ^b	65,5
		EDTA 2,5	239,3 ^b	244,4 ^b	55,2	*	*	*	689,0 ^c	780,4 ^a	74,7
		Citro	228,5 ^b	243,3 ^b	54,9	32,2 ^a	33,5 ^a	47,2	768,0 ^a	752,5 ^a	72,0
		Kombi	338,5 ^c	468,5 ^c	105,8	31,9 ^a	33,8 ^a	47,6	*	*	*

Zur ersten Ernte lagen die Pb-Gehalte des Rb meist unter denen des nRb bzw. entsprachen einander. Dies traf aber nicht auf den HAG-Boden zu, da hier die Gehalte im Rb hochsignifikant niedriger waren als im nRb. Während sich zur dritten Ernte auf dem letztgenannten Boden die Verhältnisse zwischen Rb und nRb angleichen, konnte bei den beiden anderen Böden eine Verringerung der Pb-Konzentration im Rb gegenüber dem nRb beobachtet werden. Eine eindeutige Beurteilung, welches Agens in einer erhöhten Mobilität resultierte, ließ sich nur schwerlich treffen, da die Unterschiede zwischen den Böden teils beträchtlich waren. So resultierten die höchsten EDTA-extrahierbaren Pb-Gehalte bei HEN2 aus der EDTA 1- und der Kombi-Variante (dritte Ernte), während bei HAG zur ersten Ernte EDTA 1 und die Kombi-Gabe eine Erhöhung der Mobilität bewirkten. Zur dritten Ernte waren bei diesem Boden keine Unterschiede mehr zu erkennen; vielmehr wurden nun bei der Kontrolle die höchsten Pb-Konzentrationen gemessen, auch wenn diese sich nur geringfügig von den Varianten mit mobilisierenden Agenzien unterschieden. Bei dem AAC-Boden war

dies noch ausgeprägter, zur letzten Ernte lagen die EDTA-extrahierbaren Pb-Gehalte der Kontrolle erkennbar über denen der anderen Varianten. Der prozentuale Anteil des Pb am gesamten Bodenvorrat dieses SM betrug bei HEN2 und AAC zur ersten Ernte etwa 30 % und stieg drastisch über den zeitlichen Verlauf auf nahezu 100 % bzw. 75 % an. Diese Steigerung in der Mobilität ist die größte unter allen untersuchten SM. Sie ist zudem beim HAG-Boden noch extremer ausgeprägt, hier vergrößerte sich der extrahierbare Pb-Anteil um das 3 - 8-fache (Kontrolle: 11-fach).

Zeien (1995) nennt für Pb die organische Substanz, Mn-Oxide sowie schlecht kristalline Fe-Oxide als bevorzugte Bindungspartner im Boden; dies steht in Übereinstimmung mit eigenen Ergebnissen (Abb. A1.5 und Tab. A1.5). Die daraus abgeleitete Immobilität dieses SM kann aber nur bedingt bestätigt werden. Auch der von Sun *et al.* (2001) beobachtete Zusammenhang zwischen der Ratio EDTA : Summe SM trifft nicht ganz zu. Zumindest für Pb scheinen der pH-Wert und die Unterschiede in den einzelnen Bindungspartnern auf den jeweiligen Böden eine wichtigere Rolle zu spielen. So konnten auf dem HEN2-Boden zur letzten Ernte eine nahezu vollständige Extrahierbarkeit von Pb mit dem EDTA-3er-Cocktail gefunden werden. Der deutliche Unterschied zwischen den beiden EDTA-Varianten kann hingegen nicht erklärt werden. Auf dem HAG- und dem AAC-Boden lagen die EDTA-extrahierbaren Pb-Gehalte deutlich unter denen des HEN2-Bodens. Dabei weisen gerade diese beiden Böden die höchsten Anteile an organisch gebundenem Pb auf. Hier sollte also ein Pool zur Verfügung stehen, aus dem eine Mobilisierung von Pb verstärkt möglich wäre. Die noch niedrigeren extrahierbaren Pb-Konzentrationen auf HAG lassen zudem auch Unterschiede in der Zusammensetzung der organischen Substanz vermuten. So würde ein größerer Anteil an Fulvosäuren die Mobilisierbarkeit des Pb erhöhen, da die Stabilitätskonstante der gebildeten Komplexe nur etwa die Hälfte der von Pb-Huminsäure-Komplexen beträgt (Schnitzer und Khan, 1978).

Die als drastisch zu bezeichnende Erhöhung der EDTA-extrahierbaren Pb-Gehalte über die Dauer des Versuchs steht in Widerspruch zu der allgemein bekannten Immobilität von Pb im Boden. Denkbar wäre jedoch, dass durch die sehr große Komplexierungsstärke von EDTA mit Pb (Wu *et al.*, 1999) eine tatsächlich nicht vorhandene Labilität angezeigt wird.

Zink

Bei den EDTA-extrahierbaren Zn-Gehalten zeigten sich die größten Unterschiede bei der Wirkung der Agenzien auf den einzelnen Böden (Tab. 3.18).

Die Zn-Konzentration lag - unabhängig vom zeitlichen Verlauf des Versuchs - im Rb nahezu durchweg unter der des nRb, wobei der Unterschied auf dem HAG-Boden zur letzten Ernte am ausgeprägtesten und zudem hochsignifikant war. Unter den verwendeten Agenzien erwiesen sich die EDTA-Gaben am effektivsten bezüglich einer Steigerung der EDTA-extrahierbaren Zn-Gehalte, wobei dies zumindest für die dritte Ernte auch auf die Kombi-Gabe zutraf. Bei der Zugabe von reiner Citronensäure fielen die Zn-Gehalte erst ab und näherten sich zum letzten Erntetermin wieder denen der Kontrolle an (Ausnahme HAG). Bei allen Böden konnte über die Dauer des Versuchs ein Anstieg der extrahierbaren prozentualen Zn-Anteile am gesamten Boden-Zn beobachtet werden. Dabei ergab sich eine Reihung in Richtung einer schwächeren Mobilisierung des Zn, mit: AAC = HAG > HEN2. Generell wurden maximal etwa 55 % des gesamten Zn der jeweiligen Versuchsböden in eine mobilere Form überführt.

Tab. 3.18: EDTA-extrahierbarer Zn-Gehalt von Rhizoboden (Rb) und Nicht-Rhizoboden (nRb) (%: prozentualer Anteil des nRb-Gehalts am Gesamtgehalt des jeweiligen Bodens; *: Pflanzen abgestorben; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Boden	Ernte	Variante	HEN2			HAG			AAC		
			Rb	nRb	%	Rb	nRb	%	Rb	nRb	%
			Zn (mg kg⁻¹)								
	1.	Kontrolle	368,1 ^a	396,7 ^a	39,5	48,8 ^a	65,4 ^a	24,4	280,4 ^a	271,3 ^a	19,2
		EDTA 1	378,5 ^a	373,3 ^b	37,1	52,2 ^a	69,0 ^a	25,7	259,5 ^a	236,8 ^b	16,8
		EDTA 2,5	421,6 ^b	493,4 ^c	49,1	61,1 ^a	49,7 ^b	18,5	326,5 ^a	246,0 ^b	17,4
		Citro	344,6 ^c	385,6 ^a	38,4	56,4 ^a	44,0 ^b	16,4	279,2 ^a	267,1 ^a	18,9
		Kombi	373,3 ^a	388,0 ^a	38,6	55,6 ^a	51,1 ^b	19,1	314,1 ^a	257,7 ^{ab}	18,3
	3.	Kontrolle	415,6 ^a	481,7 ^a	47,9	8,2 ^a	84,8 ^a	31,6	427,7 ^a	446,9 ^a	31,7
		EDTA 1	415,0 ^a	503,7 ^b	50,1	8,0 ^a	144,2 ^b	53,8	363,3 ^b	447,9 ^a	31,8
		EDTA 2,5	626,6 ^b	552,5 ^c	55,0	*	*	*	328,1 ^b	475,0 ^a	33,7
		Citro	456,9 ^c	479,3 ^a	47,7	8,3 ^a	96,5 ^c	36,0	430,5 ^a	423,0 ^a	30,0
		Kombi	447,8 ^c	502,6 ^b	50,0	7,9 ^a	155,1 ^b	57,9	*	*	*

Die im Vergleich mit den anderen untersuchten SM nur geringen EDTA-extrahierbaren SM-Gehalte dürften auf das schwache Komplexierungsvermögen von EDTA mit Zn

zurückzuführen sein (Hong und Pintauro, 1996). Die ebenfalls nur geringe Steigerung der extrahierbaren Zn-Gehalte über die Dauer des Versuchs kann mit der eher gleichmäßigen Verteilung des Zn auf die einzelnen Bodenfraktionen erklärt werden. Dadurch steht auch nach Applikation von mobilisierenden Agenzien kein einzelner Pool zur Verfügung, aus dem heraus eine zusätzliche Mobilisierung erfolgen könnte. Auch beim Zn scheint das Verhältnis zwischen zugegebenem EDTA und der Summe der SM in den Böden nur eine untergeordnete Rolle zu spielen. Betrachtet man die Verteilung des Zn auf die einzelnen Bodenfraktionen (Abb. A1.6 und Tab. A1.6) so fällt auf, dass auf dem Boden mit dem größten prozentualen und gesamten Anteil an in Mn-Oxiden gebundenem Zn auch die höchsten EDTA-extrahierbaren Gehalte beobachtet wurden. Ob und in welchem Ausmaß es durch EDTA aus dieser Fraktion zu einer Nachlieferung und/oder Mobilisierung kommt, ist unklar. Die extreme Verringerung der Zn-Gehalte im Rb auf dem HAG-Boden zur letzten Ernte kann nicht schlüssig erläutert werden.

3.1.2.5 Einfluss der Agenzien auf das Boden-pH

In einem zusätzlichen Versuch mit unbewachsenen Böden sollte der Einfluss der Agenzien auf den Boden-pH-Wert untersucht werden (Tab. C1.1). Auf allen Böden konnte ein Anstieg des pH um etwa 0,7 Einheiten unmittelbar nach Düngung beobachtet werden. Die EDTA-Varianten verhielten sich ähnlich der entsprechenden Kontrolle, wobei durch die EDTA 2,5-Variante ein noch etwas niedrigerer pH-Wert induziert wurde. Die reine Citronensäuregabe und die kombinierte Gabe senkten das Boden-pH in der ersten Stunde um 1,0 bzw. 1,5 Einheiten, wobei dieser Effekt auf dem HAG-Boden am ausgeprägtesten war. Bei der Kombi-Gabe ließ sich ein additiver Effekt der verwendeten mobilisierenden Agenzien bezüglich der Absenkung des pH beobachten. Alle pH-Effekte waren aber nur von kurzer Dauer, bereits nach zwei Tagen hatte sich auf allen Böden wieder das initiale pH eingestellt.

3.2 Salat-Versuch

3.2.1 MATERIAL UND METHODEN

3.2.1.1 Versuchsaufbau

In einem Gewächshausversuch mit zwei verschiedenen Böden wurde der Einfluss unterschiedlicher mobilisierender Agenzien auf die Mobilisierung und Aufnahme von Cd, Cu, Pb und Zn untersucht. Als Versuchspflanze diente Schnittsalat (*Valerianella* Mill., cv. Gelber Krauser; 20 Samen Gefäß⁻¹). Nach Ross (1994) und Lehoczky *et al.* (2002) wird Salat als ideale Testpflanze zur Beurteilung der Verfügbarkeit von SM in Böden angesehen.

4 l PE-Gefäße (Ø 20 cm) wurden mit drei kg Boden befüllt und mit 0,6 g N als NH₄NO₃, 0,6 g K₂O als K₂SO₄, 0,8 g P₂O₅ als Ca(H₂PO₄)₂ und 0,15 g Mg als MgSO₄·7H₂O gedüngt, um eine optimale Versorgung der Pflanzen über die Dauer des Versuchs zu gewährleisten.

Das ungebeizte Saatgut wurde gleichmäßig verteilt und mit einer dünnen Schicht ungedüngten Bodens bedeckt, um Schädigungen beim Auflaufen durch zuvor ausgebrachte Agenzien zu vermeiden. Der Bodenwassergehalt, der zweimal täglich gravimetrisch kontrolliert wurde, betrug 60 % der maximalen Wasserhaltekapazität.

Alle Versuche wurden in vierfacher Wiederholung angelegt.

Aus arbeitstechnischen Gründen wurden zwei zeitlich aufeinander folgende Versuche durchgeführt.

Beim *ersten Versuch* wurden folgende Varianten realisiert:

- Kontrolle
- Physiologisch saure Düngung
- EDTA

Die Pflanzen dieses Versuchs wurden 25 Tage (1. Ernte) bzw. 31 Tage (2. Ernte) nach der Aussaat geerntet. Bei der physiologisch sauren Variante wurden die Böden mit (NH₄)₂SO₄ anstelle von NH₄NO₃ gedüngt. Die EDTA-Gabe erfolgte in mehreren Teilgaben. Dabei wurden nach 21 Tagen 3 mmol kg⁻¹ EDTA (Titriplex III) in wässriger Form zugegeben. Die Pflanzen des zweiten Erntetermins erhielten zudem am 25. und am 29. Tag jeweils 1,5 mmol kg⁻¹ EDTA.

Beim *zweiten Versuch* wurden folgende Varianten realisiert:

- Kontrolle
- Citronensäure

- Schwefel
- NTA

Die Pflanzen dieses Versuchs wurden 50 Tage nach Aussaat geerntet. Die Citronensäure- bzw. NTA-Zufuhr erfolgte gleichfalls in mehreren Teilgaben. Dabei wurden 31 Tage nach der Aussaat erstmals 3 mmol kg^{-1} Citronensäure bzw. $0,25 \text{ mmol kg}^{-1}$ NTA in wässriger Form zugegeben. Diese Behandlung wurde noch viermal im Abstand von 4 Tagen wiederholt (dies entspricht einer gesamten Applikation zur zweiten Ernte von 15 mmol Citronensäure bzw. $1,25 \text{ mmol}$ NTA). Der Schwefel wurde in elementarer Form (400 mmol kg^{-1} Boden) bereits mit dem Dünger ausgebracht und intensiv in den Boden eingemischt.

Die Pflanzen wurden also 25 und 31 bzw. 50 Tage nach der Aussaat, getrennt nach Wurzeln und Spross geerntet. Das Pflanzenmaterial wurde gewogen, im Ofen bei 65° C getrocknet und bis zur Analyse aufbewahrt.

Die Gewinnung von Rhizosphärenboden (Rb) erfolgte korrespondierend zu Riley und Barber (1969) und Hendriks und Jungk (1981). Durch vorsichtiges Abschütteln der Wurzeln wurde Rhizoboden gewonnen, der dann durch ein 2 mm Sieb gegeben wurde, um eine Kontamination des Bodens mit Wurzeln zu vermeiden. Analog wurde mit Nicht-Rhizoboden (nRb) verfahren, welcher an möglichst nicht oder wenig durchwurzelter Bereichen des Gefäßes entnommen wurde. Alle Böden wurden bei 30° C getrocknet und bis zu ihrer Analyse in säuregespülten Rollrandfläschchen verwahrt.

3.2.1.2 Chemische Analysen

Bei allen Analysengängen wurden jeweils zwei Blindwerte mitgeführt, um Kontaminationen durch Chemikalien und/oder Laborapparaturen erkennen und berücksichtigen zu können. Alle verwendeten Chemikalien hatten den Reinheitsgrad *pro analysi*, falls nicht anders vermerkt. Für die Extraktionen und Aufschlüsse wurden ausschließlich säuregespülte Gefäße verwendet.

Die Messung der Schwermetallgehalte erfolgte für Cu und Zn mit ICP-OES (Horiba, JY 70 plus) bzw. mit GF-AAS (Varian, Zeeman 220) für Cd und Pb.

Alle durchgeführten Analysen entsprechen denen des Sonnenblumenversuchs und können daher dort entnommen werden.

3.2.1.3 Versuchsböden

Bei den zwei verwendeten Oberbodenproben handelt es sich um Böden aus Hennef (HEN2) und Aachen (AAC).

Weitere Bodencharakteristika sowie Hinweise zu Art und Zeitpunkt der SM-Kontamination können der Tab. 2.02 (Rhizoboxversuche) entnommen werden. Zudem werden im Anhang (Abb. A1.1-A1.6 und Tab. A1.1-A1.6) die Ergebnisse einer Sequentiellen Extraktion der Ausgangsböden dargestellt.

3.2.1.4 Mobilisierende Agenzien

Da bereits im Zusammenhang mit den Rhizobox-Versuchen (Kapitel 2) auf die Verwendung von EDTA und Citronensäure eingegangen wurde, werden im Folgenden nur die übrigen verwendeten Agenzien kurz charakterisiert:

- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, die physiologisch saure N-Form resultiert in einer Absenkung des Boden- und Rhizosphären-pH und bewirkt dadurch eine Erhöhung der SM-Mobilität (Brümmer *et al.*, 1986; Römheld, 1986; Siegel, 2002).
- Schwefel, in geringen Mengen essentiell für die Pflanze, unterliegt im Boden der Oxidation zu Sulfat und führt somit zu einem starken Abfall des Boden-pH (Tichy *et al.*, 1997). Durch diesen Vorgang wird zugleich die Labilität der SM im Boden erhöht (Kayser *et al.*, 2000).
- NTA (Nitrilotriessigsäure; $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{N}$), ein Komplexbildner aus der Gruppe der Aminopolycarbonsäuren, der in der Lage ist, mit mehrwertigen Metallionen unter Ringbildung stabile, wasserlösliche Komplexe zu bilden. Diese Komplexe sind dabei über einen weiten pH-Bereich stabil. Im Gegensatz zu EDTA ist NTA aber biologisch leicht abbaubar (Kari und Giger, 1996).

3.2.2 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.2.2.1 Pflanzliche Trockenmasse

Die Applikation mobilisierender Agenzien führte beim Salat zu teils deutlichen Unterschieden in Koloration und Habitat. Die EDTA-Gabe führte vor allem zu einer stark veränderten Wurzelmorphologie. Die Wurzeln waren dünner, zeigten eine silbrig-schwarze Koloration und fühlten sich seifig an. Am Salat-Spross ließen sich nach der ersten EDTA-Gabe nahezu keine Schadsymptome erkennen, zur zweiten Ernte jedoch konnten Nekrosen, Chlorosen,

schwarze Flecken und Welkeerscheinungen beobachtet werden. Diese Symptome waren dabei auf dem AAC-Boden stärker ausgeprägt. Die NTA- und Citronensäure-Gabe führte bei den Wurzeln zu keinen erkennbaren Unterschieden, verglichen mit der jeweiligen Kontrolle. Das erstgenannte Agens bewirkte im Spross Nekrosen an den Blatträndern, die jedoch nur vereinzelt und mit geringer Häufigkeit auftraten. Chlorotische Flecken auf den Blättern waren bei der Citro-Variante zu beobachten, auch hier traten Schadsymptome erst nach wiederholter Ausbringung des Agens auf. Bei den Pflanzen der Variante mit elementarem Schwefel zeigten sich die Wurzeln gelblich verfärbt und es konnte eine besonders schwache Durchwurzelung des oberen Gefäßbereichs beobachtet werden. Beim Spross fielen vor allem eine fleckige Aufhellung der Blätter und Blattränder auf. Keine Unterschiede zur Kontrolle waren in Wuchsform und Koloration bei der physiologisch sauren Düngung zu erkennen.

Tab. 3.19: TM-Erträge von Wurzeln und Spross von Salat (*: Pflanzen abgestorben; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Boden		HEN2		AAC		
Versuch	Ernte	Variante	Wurzel	Spross	Wurzel	Spross
			g Gefäß ⁻¹			
1.	1.	Kontrolle	0,89 ^a	5,2 ^a	0,78 ^a	7,4 ^a
		(NH ₄) ₂ SO ₄	0,67 ^a	5,4 ^a	0,55 ^a	6,4 ^b
		EDTA	0,94 ^a	4,6 ^a	1,1 ^a	6,6 ^a
	2.	Kontrolle	3,6 ^a	12,4 ^a	3,3 ^a	15,3 ^a
		(NH ₄) ₂ SO ₄	2,3 ^b	10,2 ^b	2,2 ^b	12,3 ^b
		EDTA	1,4 ^c	6,6 ^c	1,3 ^b	8,9 ^c
2.		Kontrolle	8,1 ^a	16,0 ^a	8,0 ^a	14,7 ^a
		Citro	6,3 ^a	13,5 ^b	8,9 ^a	14,2 ^a
		Schwefel	*	*	2,2 ^b	8,8 ^b
		NTA	6,8 ^a	14,1 ^{a,b}	8,0 ^a	13,7 ^a

Der Einfluss der Agenzien auf den TM-Ertrag (Tab. 3.19) von Salat war meist nur schwach ausgeprägt. Beim ersten Versuch resultierten alle Agenzien zur ersten Ernte in einem TM-Ertrag, der geringfügig unter dem der jeweiligen Kontrolle lag. Zur zweiten Ernte traf dies nicht mehr zu. Die (NH₄)₂SO₄-Variante wies eine signifikant verminderte Biomasse auf; die mehrfache Applikation von EDTA führte zu einer drastischen und ebenfalls signifikanten Minderung des TM-Ertrags. Beim zweiten Versuch waren die Unterschiede nur sehr gering ausgeprägt. Eine Ausnahme hiervon bildete die Variante mit elementarem Schwefel; sie resultierte auf dem HEN2-Boden in einer Seneszenz der Pflanzen und auf dem AAC-Boden in

einem Rückgang der oberirdischen TM um ca. 40 % (sogar 75 % bei der Wurzel-TM). Alle anderen Agenzien zeigten einen Trend zu leicht geringeren TM-Erträgen, verglichen mit der entsprechenden Kontrolle.

Die beobachteten Toxizitätssymptome und der daraus resultierende Rückgang des pflanzlichen TM-Ertrags entsprechen den in der Literatur gemachten Angaben. Die leichte Minderung des TM-Ertrags nach einer physiologisch sauren Düngung steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Puschenreiter *et al.* (2001a). Da aber Pflanzen sehr unterschiedliche Präferenzen bezüglich der bevorzugt aufgenommenen N-Form haben (Kirkby, 1981), kann hier ein rein physiologischer Effekt auf den Ertragsrückgang nicht ausgeschlossen werden. Eine Vielzahl von Autoren (Albasel und Cottenie, 1985; Blaylock *et al.*, 1997; Grčman *et al.*, 2001; Puschenreiter *et al.*, 2001b; Shen *et al.*, 2002) berichten nach einer Applikation von EDTA über Wachstumsdepressionen und starken Ertragsrückgang der Versuchspflanzen. Liphadzi *et al.* (2003) beschreiben für Feldversuche mit Sonnenblumen und Pappeln nahezu identische Schadsymptome nach Einsatz dieses Agens. Nur sehr geringe Effekte auf den TM-Ertrag nach einer Applikation von Citronensäure fanden Nigam *et al.* (2001). Dies lässt sich mit einer verminderten Toxizität von durch organische Säuren komplexierten SM erklären (Sposito, 1998). Die starke Minderung der pflanzlichen Biomasseproduktion nach Ausbringung von elementarem Schwefel wird durch Versuche von Kayser (2000) bestätigt. Die sichtbaren Schadsymptome entsprechen dabei den von Bergmann (1993) beschriebenen Effekten einer übermäßigen S-Düngung. Der von Kulli *et al.* (1999) und Kayser *et al.* (2000) berichtete Rückgang vor allem des TM-Ertrags der Wurzeln nach Applikation von NTA konnte in dem vorliegenden Versuch nicht bestätigt werden. Bei diesem Agens scheinen neben der sehr schnellen Biodegradation, die einen möglichen toxischen Einfluss abmildert, vor allem pflanzenspezifische Unterschiede vorzuherrschen. So zeigte Tabak nach Wenger *et al.* (2003) ebenfalls keine erkennbaren Schadsymptomen oder einen Rückgang des TM-Ertrags bei einer deutlich höher konzentrierten NTA-Gabe.

Generell kann für keines der einzelnen SM eine eindeutige Aussage bezüglich eines Einflusses auf die ausgebildeten Schadsymptome getroffen werden. Neben physiologischen Effekten der verwendeten Agenzien können auch Antagonismen und/oder Synergismen zwischen den einzelnen SM verantwortlich für die beobachtete Phytotoxizität sein (Kabata-Pendias, 2001).

3.2.2.2 Schwermetallgehalte des Salat

Cadmium

Tab. 3.20: Cd-Gehalte von Wurzel- und Spross-TM von Salat (*: Pflanzen abgestorben; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Boden		HEN2		AAC		
Versuch	Ernte	Variante	Wurzel	Spross	Wurzel	Spross
Cd (mg kg ⁻¹)						
1.	1.	Kontrolle	22,7 ^a	18,4 ^a	49,6 ^a	64,8 ^a
		(NH ₄) ₂ SO ₄	41,3 ^b	28,1 ^b	51,0 ^a	72,4 ^a
		EDTA	21,3 ^a	24,7 ^c	199,6 ^b	65,9 ^a
	2.	Kontrolle	10,2 ^a	11,8 ^a	28,5 ^a	33,9 ^a
		(NH ₄) ₂ SO ₄	19,2 ^b	26,7 ^b	34,3 ^a	48,5 ^a
		EDTA	14,2 ^c	26,9 ^b	146,4 ^b	97,9 ^b
2.		Kontrolle	7,0 ^a	9,7 ^a	20,2 ^a	23,6 ^a
		Citro	7,6 ^a	12,3 ^b	15,9 ^a	23,8 ^a
		Schwefel	*	*	43,3 ^b	31,5 ^b
		NTA	7,9 ^a	10,0 ^a	18,9 ^a	26,3 ^a

Betrachtet man die Cd-Gehalte von Wurzeln und Spross der jeweiligen Kontrollen (Tab. 3.20), so fällt auf, dass diese um so stärker absinken, je länger die Pflanzen auf den Böden kultiviert wurden. Die physiologisch saure Variante führte zu steigenden Cd-Gehalten in der pflanzlichen Biomasse. Dieser Effekt war auf dem HEN2-Boden sowie generell in den Wurzeln stärker ausgeprägt. Auf die EDTA-Applikation reagierten die Pflanzen auf den einzelnen Böden sehr unterschiedlich. So konnte auf dem HEN2-Boden gewachsener Salat eine Cd-Konzentration im pflanzlichen Gewebe erzielen, die in etwa dem der (NH₄)₂SO₄-Variante entsprach. Auf dem AAC-Boden stiegen zur ersten Ernte vor allem die Wurzelgehalte um etwa das 4-fache an, verglichen mit der entsprechenden Kontrolle. Zur zweiten Ernte steigerte sich dieses Verhältnis auf etwa das 5-fache (3-fach im Spross), während auf HEN2 ein Ansteigen der Gehalte über das Niveau der physiologisch sauren Variante nicht beobachtet werden konnte. Der auf dem AAC-Boden gewachsene Salat der EDTA-Variante erfüllte zur zweiten Ernte mit einem Cd-Gehalt von 97,7 mg kg⁻¹ fast die Voraussetzungen einer Hyperakkumulation. Nach Baker (1981) und Baker und Brooks (1989) wird von Hyperakkumulation gesprochen, wenn die Cd-Gehalte der Blatt-TM einen Wert von 100 mg kg⁻¹ überschreiten. Beim zweiten Versuch konnte keines der applizierten Agenzien

eine signifikante Erhöhung der Cd-Gehalte in der Pflanze bewirken, verglichen mit der jeweiligen Kontrolle. Die Schwefel-Variante bildete die einzige Ausnahme; hier wuchsen die Cd-Gehalte signifikant an, wobei der Effekt in den Wurzeln ausgeprägter war.

Generell wiesen alle auf dem AAC-Boden kultivierten Pflanzen, unabhängig von einer Applikation mobilisierender Agenzien, höhere Cd-Gehalte auf als auf dem HEN2-Boden gewachsene Pflanzen. Bezüglich einer Erhöhung des Cd-Gehalts im Spross folgten die Agenzien einer Reihung in Richtung eines abnehmenden Effekts, mit: EDTA > Schwefel > $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ > NTA = Citro.

Die über die Dauer der Versuche stetig sinkenden Cd-Gehalte in Wurzeln und Spross sind auf einen Verdünnungseffekt durch ansteigende Biomasseproduktion zurückzuführen.

Der leicht stärkere Anstieg der Cd-Gehalte bei auf HEN2 gewachsenen Pflanzen nach einer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung kann wohl mit dem niedrigeren Boden-pH erklärt werden. Die versauernde Wirkung dieser N-Form führt dann zu einer größeren Mobilität von Cd. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch Juste und Solda (1988) sowie Puschenreiter *et al.* (2001a); sie berichten jedoch von keinen erkennbaren pH-Absenkungen in der Rhizosphäre trotz mehrmaliger Applikation von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Dies stimmt nicht mit den Ergebnissen des vorliegenden Versuchs überein, da hier ein deutlicher und auch signifikanter Unterschied im pH des Rb und des nRb zu erkennen war (Tab. C2.1). Die niedrigeren Steigerungsraten der pflanzlichen Cd-Konzentration nach ein- und mehrmaliger Applikation von EDTA, verglichen mit denen der anderen untersuchten SM, entsprechen den in der Literatur gemachten Angaben (Grčman *et al.*, 2001; Puschenreiter *et al.*, 2001a; Liphadzi *et al.*, 2003). Unklar bleibt der nur sehr schwache Effekt von EDTA bei auf HEN2 gewachsenen Pflanzen. Hier scheint offenbar ein deutlich geringerer Pool für die Mobilisierung bzw. Komplexierung von Cd zur Verfügung zu stehen als auf dem AAC-Boden. Dieser weist sehr hohe organisch gebundene Anteile an Cd auf (Abb. A1.1 und Tab A1.1), die offenbar nach Chelatisierung für die Pflanze bioverfügbar werden. Die von Nigam *et al.* (2001) und Mahdy *et al.* (2003) beobachtete deutliche Steigerung der Cd-Gehalte bei Mais bzw. Sonnenblume nach Applikation von Citronensäure kann für den Salat nur tendenziell bestätigt werden. Die Erhöhung der pflanzlichen Cd-Konzentration durch die Gabe von elementarem Schwefel kann mit einer erhöhten Mobilität, bedingt durch eine Absenkung des pH in Rb und nRb erklärt werden (Tab. C2.1). Durch die Umwandlung von elementarem Schwefel in Sulfat-S durch schwefeloxidierende Bakterien wird der Boden-pH durch Freisetzung von H^+ deutlich

abgesenkt (Tichy *et al.*, 1997). Auch Kayser *et al.* (2000) kamen in ihren Untersuchungen zu ähnlichen Ergebnissen. Diese Autoren berichten zudem von einem schwachen Effekt einer NTA-Applikation auf die Steigerung der pflanzlichen Cd-Gehalte. Dies wird von Kulli *et al.* (1999) bestätigt, wobei in dieser Arbeit auch für Salat eine steigernde Wirkung erkennbar war, allerdings erst nach Gaben von etwa 26,5 mmol NTA kg⁻¹ Boden. Das deutlich schwächere Vermögen von NTA, die Cd-Konzentration in der Biomasse von Salat zu erhöhen, verglichen mit der EDTA-Applikation, liegt zum einen in den unterschiedlichen Konzentrationen der ausgebrachten Mengen begründet. Zum anderen ist die Stärke der mit NTA gebildeten SM-Komplexe niedriger als bei mit EDTA entstandenen SM-Chelaten (Roos, 1995).

Kupfer

Bei den Cu-Gehalten der Kontrollen ließ sich ebenfalls eine Verringerung über die Zeit erkennen (Tab. 3.21). Die physiologisch saure Düngung führte zu tendenziell erhöhten Gehalten in der Biomasse; dies traf vor allem auf die Wurzeln zu. Bei der Gabe von EDTA zeigte sich wieder eine Differenzierung bezüglich der verwendeten Böden. Führte sie bei auf dem HEN2-Boden gewachsenen Pflanzen zu 3,5-fach höheren Wurzelgehalten, so betrug diese Steigerung auf dem AAC-Boden sogar das 11-fache, verglichen mit der entsprechenden Kontrolle. Auffällig war, dass trotz des starken Anstiegs der Cu-Konzentration in den Wurzeln nur ein sehr schwaches Anwachsen der Sprossgehalte zum ersten Erntetermin beobachtet werden konnte. Zur zweiten Ernte jedoch waren die Gehalte um den Faktor 10 angestiegen und bewegten sich auf beiden Böden auf einem nahezu identischen Niveau. Die Wurzelgehalte an Cu betragen allerdings auf dem AAC-Boden etwa das 1,7-fache der Konzentration von auf HEN2 gewachsenen Pflanzen. Beim zweiten Versuch zeigte sich nahezu kein Einfluss eines mobilisierenden Agens auf die erhaltenen Cu-Gehalte im Spross von Salat. Sie entsprachen denen der jeweiligen Kontrolle mit einer schwach ausgeprägten Tendenz zu erhöhten Cu-Konzentrationen. In den Wurzeln ließ sich ein Effekt der Agenzien besser beobachten, dies traf jedoch nur für auf dem AAC-Boden kultivierte Pflanzen zu. Dort führten die Varianten Schwefel und NTA im Vergleich zur Kontrolle zu signifikant erhöhten Cu-Gehalten (1,4- bzw. 1,7-fach).

Bezüglich einer Erhöhung des Cu-Gehalts im Spross folgten die Agenzien einer Reihung in Richtung eines abnehmenden Effekts, mit: EDTA > Schwefel > (NH₄)₂SO₄ = NTA = Citro.

Tab. 3.21: Cu-Gehalte von Wurzel- und Spross-TM von Salat (*: Pflanzen abgestorben; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, P < 0,05).

Boden		HEN2		AAC		
Versuch	Ernte	Variante	Wurzel	Spross	Wurzel	Spross
Cu (mg kg ⁻¹)						
1.	1.	Kontrolle	169 ^a	14,1 ^a	114 ^a	16,2 ^a
		(NH ₄) ₂ SO ₄	106 ^a	15,1 ^a	101 ^a	19,5 ^a
		EDTA	598 ^b	24,2 ^b	1249 ^b	24,1 ^a
	2.	Kontrolle	129 ^a	10,7 ^a	158 ^a	9,9 ^a
		(NH ₄) ₂ SO ₄	197 ^a	11,4 ^a	246 ^a	13,1 ^a
		EDTA	707 ^b	266 ^b	1193 ^b	264 ^b
2.		Kontrolle	61,2 ^{a,b}	11,4 ^a	59,7 ^a	9,7 ^a
		Citro	56,4 ^b	13,0 ^b	53,6 ^a	10,0 ^a
		Schwefel	*	*	81,8 ^b	10,9 ^b
		NTA	64,1 ^a	12,7 ^{a,b}	102,9 ^c	11,3 ^b

Die über die Dauer des Versuchs abnehmenden Cu-Gehalte beruhen auf einem Verdünnungseffekt.

Die leichte Steigerung der Cu-Gehalte im Spross der Pflanzen nach Applikation von (NH₄)₂SO₄ ist vermutlich auf das Absinken des Boden-pH zurückzuführen. Zwar kann nach Hornburg und Brümmer (1993) erst unterhalb eines pH von 4,5 mit einem deutlichen Anstieg in der Mobilität von Cu ausgegangen werden; dennoch haben die pH-Änderungen vor allem im Rb (Tab. C2.1) offenbar ausgereicht, um eine größere Menge an Cu bioverfügbar zu machen. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen Puschenreiter *et al.* (2001a). Allerdings zeigte sich bei diesen Autoren ein Einfluss der beiden verwendeten Böden. Nur in Kombination mit einem Boden konnte eine Erhöhung der Cu-Gehalte im Spross beobachtet werden, auf dem anderen Boden zeigte sich eine tendenzielle Minderung der Cu-Konzentration. Diese Differenzierbarkeit ist im vorliegenden Versuch nicht zu erkennen. Die Cu-Sprossgehalte nach der ersten EDTA-Gabe entsprechen den von Albasel und Cottenie (1985) gemachten Beobachtungen bezüglich einer Verdoppelung der Cu-Konzentration in Weidelgras nach Applikation dieses Agens. Besonders auffällig ist, dass die extrem hohen Cu-Gehalte der Wurzeln auch nach mehrmaliger Applikation von EDTA nicht weiter anwachsen. Einzig bei den Sprossgehalten lässt sich ein drastischer Anstieg erkennen. Dies ist vermutlich auf das hohe externe Cu-Angebot zurückzuführen, dass dann Schäden an der Plasmamembran der Wurzelzellen sowie eine Hemmung des Wurzelwachstums bewirkt (Savage *et al.*, 1981; De

Vos *et al.*, 1991) und somit zu einer verstärkten Translokation führt. Dass die Cu-Konzentration im Spross bei deutlich unterschiedlichem Cu-Gehalt der Wurzeln auf beiden Böden nahezu identisch ist, kann als Hinweis auf das Erreichen der maximalen Speicherkapazität für dieses SM angesehen werden. Nach Kluge und Podlesak (1984) sind bereits Konzentrationen von 18 - 25 ppm im Spross als phytotoxisch für Schnittsalat anzusehen. Trotz möglicher Sortenunterschiede ist dieser Wert um ein Vielfaches überschritten. Der geringe Effekt einer Citronensäure-Gabe kann mit der bevorzugt organischen Bindung des Cu erklärt werden. Zwar besitzt Citrat eine starke Affinität zu Cu (Nomoto *et al.*, 1987), es wird jedoch meist nur freies Cu^{2+} durch die Citronensäure komplexiert. Da also aus dem Pool des organisch gebundenen Cu keine zusätzliche Mobilisierung erfolgen kann, zudem die Stabilität dieser Komplexe als sehr hoch anzusehen ist, wird auch kein zusätzliches Cu für die pflanzliche Aufnahme zur Verfügung gestellt. Die Steigerung der Cu-Gehalte nach Applikation von elementarem Schwefel ist ähnlich dem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ auf den deutlichen Rückgang des pH im Rb bzw. nRb zurückzuführen. Bezüglich einer NTA-Gabe ist anzumerken, dass die in der Literatur (Kulli *et al.*, 1999; Kayser *et al.*, 2000; Wenger *et al.*, 2003) aufgeführten Ergebnisse zumindest im vorliegenden Versuch nicht bestätigt werden können. Einzig bei auf dem AAC-Boden gewachsenen Pflanzen konnten in den Wurzeln erhöhte Cu-Gehalte beobachtet werden. Dies könnte in der verglichen mit EDTA deutlich schwächeren Komplexierungsstärke des Agens begründet sein. Offenbar ist nur letzteres Agens in der Lage, auf Böden mit sehr hohen Anteilen an organisch komplexierten Cu (HEN2 etwa 55 % und AAC circa 65 %) dieses auch in eine mobilere und damit pflanzenverfügbare Form zu überführen.

Blei

Die Pb-Gehalte der Kontrollen verringerten sich beim ersten Versuch ebenfalls mit dem zeitlichen Verlauf (Tab. 3.22). Dies trifft aber nicht auf die Pflanzen der Kontrolle des zweiten Versuchs zu; hier wurde zumindest im Spross ein Anstieg der Pb-Konzentration beobachtet.

Auf die $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Gabe reagierten nur die auf AAC kultivierten Pflanzen mit vor allem im Spross deutlich erhöhten Pb-Gehalten (ca. 3-fach), während auf dem HEN2-Boden nahezu kein Einfluss bemerkt werden konnte. Zur zweiten Ernte waren diese Unterschiede nur noch marginal ausgeprägt. Die Applikation von EDTA führte erneut zu einer stark unterschiedlichen Reaktion der Pflanzen auf den Versuchsböden bezüglich der erzielten Pb-

Gehalte. So erzielte der Salat auf dem HEN2-Boden nur halb so hohe Gehalte in den Wurzeln, aber etwa 5-fach höhere Pb-Gehalte im Spross, verglichen mit der entsprechenden Kontrolle. Auf dem AAC-Boden wuchs die Pb-Konzentration in den Wurzeln bzw. im Spross um das 8-fache bzw. das 14-fache an. Zum zweiten Erntetermin waren die Wurzelgehalte von auf HEN2 gewachsenen Pflanzen nur etwa ein Viertel niedriger als die der jeweiligen Kontrolle; im Spross stiegen die Gehalte jedoch um das 24,5-fache an. Ein noch drastischerer Anstieg konnte bei den Pflanzen auf dem AAC-Boden beobachtet werden. Hier stiegen die Pb-Gehalte um das 10,5-fache (Wurzeln) bzw. um das 271-fache (Spross) an. Beim zweiten Versuch zeigte sich nur ein geringer Einfluss der zugegebenen Agenzien hinsichtlich einer verstärkten Aufnahme in die Pflanze. Alle Agenzien resultierten in leicht erhöhten Sprossgehalten, während die Pb-Konzentration der Wurzeln (Ausnahme NTA) weniger betroffen schienen. Dieser Effekt war bei Schwefel am stärksten ausgeprägt und schwächte sich über Citronensäure hin zu NTA ab.

Tab. 3.22: Pb-Gehalte von Wurzel- und Spross-TM von Salat (*: Pflanzen abgestorben; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Boden		HEN2		AAC		
Versuch	Ernte	Variante	Wurzel	Spross	Wurzel	Spross
			Pb (mg kg ⁻¹)			
1.	1.	Kontrolle	282 ^a	1,8 ^a	305 ^a	3,9 ^a
		(NH ₄) ₂ SO ₄	119 ^b	2,0 ^a	322 ^a	12,8 ^b
		EDTA	154 ^b	9,1 ^b	2541 ^b	55,5 ^c
	2.	Kontrolle	182 ^{a,b}	1,4 ^a	381 ^a	3,3 ^a
		(NH ₄) ₂ SO ₄	225 ^b	1,0 ^a	492 ^a	4,4 ^a
		EDTA	141 ^a	34,4 ^b	4061 ^b	894 ^b
2.		Kontrolle	135 ^a	2,4 ^a	247 ^a	6,9 ^a
		Citro	124 ^a	2,3 ^a	220 ^a	9,4 ^{a,b}
		Schwefel	*	*	249 ^a	12,3 ^b
		NTA	119 ^a	3,1 ^a	339 ^b	7,8 ^{a,b}

Die höchsten Pb-Gehalte in ober- und unterirdischer Biomasse - unabhängig von der Zugabe von Agenzien - erzielten Pflanzen, die auf dem AAC-Boden kultiviert wurden. Bezüglich einer Erhöhung des Pb-Gehalts im Spross folgten die Agenzien einer Reihung in Richtung eines abnehmenden Effekts, mit: EDTA > Schwefel > (NH₄)₂SO₄ = NTA = Citro.

Nach Schmidt (2003) ist eine physiologisch saure Düngung kaum geeignet, die pflanzlichen Pb-Gehalte zu erhöhen, da der Grenz-pH für eine verstärkte Mobilisierung dieses SM bei etwa 3,5 liegt (Hornburg und Brümmer, 1993). Die in diesem Versuch erzielten pH-Werte für Rb und nRb liegen beträchtlich darüber. Dennoch scheint zumindest auf dem AAC-Boden bedingt durch höhere mobile und leicht nachlieferbare Pb-Anteile (Abb. A1.5 und Tab. A1.5) eine Mobilisierung des Pb möglich. Dieser Effekt ist aber nur zur ersten Ernte zu beobachten. Es scheint wahrscheinlich, dass bis zur letzten Ernte die Nitrifikation des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ erfolgt und somit keine weitere Erhöhung der Bioverfügbarkeit von Pb gegeben ist. Die von Hong und Pintauro (1996) und Wu *et al.* (1999) beschriebene größere Effektivität von EDTA auf die Komplexbildung von Pb kann bestätigt werden. Bei keinem anderen untersuchten SM kam es zu einer solch drastischen Steigerung der Gehalte im Spross, verglichen mit der jeweiligen Kontrolle. Auffällig ist besonders der starke Anstieg der Sprossgehalte nach wiederholter Applikation von EDTA. Hier wurde offenbar die physiologische Barriere in den Wurzeln durchbrochen (Vassil *et al.*, 1998). Letztgenannte Autoren verweisen zudem auf die gute Mobilität von Pb-EDTA-Komplexen im Xylem. Unklar bleibt jedoch, warum bei auf dem HEN2-Boden gewachsenen Pflanzen die Pb-Gehalte der Wurzeln nach EDTA-Applikation stets unter denen der Kontrolle liegen. Die schwache Wirkung einer Citronensäuregabe auf die Pb-Gehalte der Pflanzen dürfte auf den stabilen Bindungsformen beruhen, in denen Pb im Boden festgelegt ist. Dennoch scheint zumindest auf dem AAC-Boden ein Pb-Pool vorhanden zu sein, der eine schwach ausgeprägte Mobilisierung ermöglicht. Die Gabe an elementaren Schwefel bewirkte eine Gehaltsänderung im Salat, die der des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ entspricht. Es sollte durch die deutlich stärker ausgeprägte Änderung des Boden-pH allerdings auch zu deutlich unterscheidbaren Pb-Konzentrationen im pflanzlichen Gewebe kommen. Denkbar wäre daher, dass ein Teil des mobilisierten Pb relativ schnell durch Bildung unlöslicher Pb-Sulfat-Präzipitate ausgefällt wird und dann nicht mehr bioverfügbar ist. Die in der Literatur häufig getroffene Aussage, dass Schwefel die Translokation von Pb in der Pflanze unterbindet (Kabata-Pendias, 2001), kann nicht bestätigt werden, vergleicht man die in dieser Variante beobachteten Pb-Gehalte mit denen einer unbehandelten Kontrolle. NTA ist offenbar nicht in der Lage, Pb verstärkt aus den einzelnen Fraktionen im Boden zu mobilisieren. Auch Kayser *et al.* (1999) berichten von nur sehr schwach ausgeprägten Effekten bezüglich einer Steigerung der Pb-Gehalte in der Biomasse von Schwarzsensf nach Applikation von NTA.

Zink

Tab. 3.23: Zn-Gehalte von Wurzel- und Spross-TM von Salat (*: Pflanzen abgestorben; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Boden		HEN2		AAC		
Versuch	Ernte	Variante	Wurzel	Spross	Wurzel	Spross
			Zn (mg kg ⁻¹)			
1.	1.	Kontrolle	2209 ^a	1282 ^a	1285 ^a	946 ^a
		(NH ₄) ₂ SO ₄	2873 ^b	1667 ^b	1279 ^a	999 ^a
		EDTA	4421 ^c	1729 ^b	10325 ^b	1018 ^a
	2.	Kontrolle	1329 ^a	969 ^a	1304 ^a	563 ^a
		(NH ₄) ₂ SO ₄	1963 ^b	1549 ^b	1353 ^a	812 ^b
		EDTA	4534 ^c	3339 ^c	7164 ^b	2883 ^c
2.		Kontrolle	975 ^{a,b}	724 ^{a,b}	792 ^a	662 ^a
		Citro	932 ^b	845 ^b	546 ^b	345 ^b
		Schwefel	*	*	1774 ^c	1001 ^c
		NTA	1052 ^a	657 ^a	895 ^a	406 ^b

Die Zn-Gehalte von Wurzeln und Spross der Kontrollen verringerten sich über die Dauer des Versuchs (Tab. 3.23). Die physiologisch saure Düngung führte - analog zum Cd - besonders bei Pflanzen auf dem HEN2-Boden zu deutlich höheren Zn-Gehalten sowohl im Spross als auch in den Wurzeln. Bei auf dem AAC-Boden gewachsenen Pflanzen war erst zur zweiten Ernte ein erkennbarer Unterschied zur Kontrolle gegeben. Die Auswirkungen einer EDTA-Gabe auf die Zn-Gehalte von Salat entsprachen in ihrer Ausprägung in etwa dem der pflanzlichen Cd-Konzentration. Die Sprossgehalte nach Zugabe dieses Agens entsprachen denen der (NH₄)₂SO₄-Gabe. Bei den Wurzeln waren jedoch größere Unterschiede zu beobachten. So stieg die Zn-Konzentration um das 2-fache zur ersten Ernte bzw. um das 3,4-fache zur zweiten Ernte sowie um das 8-fache bzw. um das 5,5-fache an (HEN2 sowie AAC), verglichen mit der jeweils entsprechenden Kontrolle. Auch bei den Sprossgehalten konnte nach der mehrfachen Applikation von EDTA zum letzten Erntetermin ein deutlicher Anstieg der Zn-Konzentration beobachtet werden. Dieser betrug das 3,4-fache bei auf HEN2 und das 5,1-fache bei auf AAC kultivierten Pflanzen, bezogen auf die jeweilige Kontrolle. Beim zweiten Versuch waren die Effekte zwar geringfügiger, aber dennoch deutlicher als bei den anderen untersuchten SM ausgeprägt. Citronensäure erhöhte den Zn-Gehalt des Sprosses der auf HEN2 gewachsenen Salatpflanzen, nicht jedoch den Wurzelgehalt. Auf dem anderen

Boden führte die Citro-Gabe zu signifikant verringerten Zn-Gehalten in ober- und unterirdischer Biomasse. NTA schien zwar den Gehalt an Zn in den Wurzeln tendenziell zu erhöhen, nicht aber den des Sprosses; hier lagen die Werte sogar unter denen der jeweiligen Kontrolle. Der elementare Schwefel vermochte die Gehalte in ober- und unterirdischen Pflanzenteilen zu erhöhen und erwies sich als effektiver als die $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung. Der Anstieg war dabei in den Wurzeln (2,2-fach) stärker ausgeprägt als im Spross (1,5-fach), verglichen mit der entsprechenden Kontrolle.

Unabhängig von einer Applikation mobilisierender Agenzien (Ausnahme EDTA) wurden nahezu durchweg bei Pflanzen auf dem HEN2-Boden höhere Zn-Gehalte beobachtet. Bezüglich einer Erhöhung des Zn-Gehalts im Spross folgten die Agenzien einer Reihung in Richtung eines abnehmenden Effekts, mit: EDTA > Schwefel > $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ > NTA = Citro.

Auch beim Zn lässt sich durch den Vergleich der jeweiligen Kontrolle über die Dauer des Versuchs ein Verdünnungseffekt erkennen.

Die Unterschiede zwischen den Böden nach einer physiologisch sauren Düngung bezüglich der Steigerung der Zn-Konzentration im pflanzlichen Gewebe sind wohl auf das pH der Böden zurückzuführen. Nach Hornburg und Brümmer (1993) kann unterhalb eines pH von 5,5 mit verstärkter Zn-Mobilität gerechnet werden. Die gemessenen pH-Werte betragen für den HEN2-Boden nach $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Applikation im Rb bzw. im nRb 5,0 bzw. 5,4 (Tab. C2.1) und erreichen bzw. unterschreiten damit den angegebenen Grenz-pH-Wert. Die Steigerung der pflanzlichen Zn-Gehalte durch die EDTA-Gabe entspricht den in der Literatur gemachten Angaben (Blaylock *et al.*, 1997; Ebbs und Kochian, 1998; Liphadzi *et al.*, 2003). Der extrem hohe Zn-Gehalt der Wurzeln - vor allem bei auf AAC gewachsenen Pflanzen - könnte ein Hinweis auf eine schlechtere Verlagerbarkeit von Zn-EDTA im Xylem sein. Da bei den meisten anderen untersuchten SM ein Wegfallen der Wurzel/Spross-Barriere zu beobachten ist, scheint beim Salat bezüglich des Zn ein artspezifischer Unterschied zu bestehen. Auf unterschiedliche Aufnahme- und Transportprozesse von Zn-EDTA-Komplexen bei verschiedenen Pflanzen weisen auch Collins *et al.* (2002) hin. Warum aber bei auf dem HEN2-Boden gewachsenen Pflanzen der Sprossgehalt, trotz absolut geringsten Bodengehalten, den von auf AAC kultiviertem Salat übertrifft, bleibt unklar. Die Unterschiede innerhalb der verwendeten Versuchsböden nach einer Applikation von Citronensäure sind auf Bodeneigenschaften zurückzuführen. Auf dem HEN2-Boden herrscht - bedingt wohl durch den niedrigeren pH-Wert - ein deutlich größerer mobiler Anteil an Zn vor,

verglichen mit dem AAC-Boden (Abb. A1.6 und Tab. A1.6). Nach Martell und Smith (1989) besteht eine starke Affinität zwischen Citrat und Zn. Denkbar wäre daher, dass auf dem AAC-Boden das freie Zn komplexiert wurde, dies aber auf dem Boden mit dem höheren Anteil an mobilem Zn nicht möglich war, so dass ausreichende Mengen an Zn bioverfügbar blieben. Der deutliche Effekt der Schwefel-Gabe ist auf den starken Abfall des Boden-pH und der damit verbundenen höheren Mobilität des SM zurückzuführen. Auch Kayser *et al.* (2000) beobachteten in Feldversuchen eine Verdopplung der Zn-Gehalte im Spross von Sonnenblumen nach Applikation von elementarem Schwefel. Die von Kulli *et al.* (1999) und Kayser *et al.* (2000) beschriebene Steigerung der pflanzlichen Zn-Gehalte nach Applikation von NTA kann aus den vorliegenden Ergebnissen nicht bestätigt werden. Allerdings applizierten diese Autoren auch deutlich höhere Konzentrationen an NTA. Als einziges der untersuchten SM kann beim Zn ein Absinken - für AAC sogar signifikant - der Sprossgehalte beobachtet werden, verglichen mit der jeweiligen Kontrolle. Die gebildeten Zn-NTA-Komplexe sind offenbar zumindest im Salat nicht gut translozierbar.

3.2.2.3 Schwermetallentzug und -verteilung in Salat

Im Folgenden werden die SM-Entzüge der oberirdischen Biomasse, das Wurzel/Spross-Verhältnis und der prozentuale Anteil des Entzugs am SM-Gesamtvorrat der Böden erläutert. Auf eine genauere Darstellung des Entzugs durch die Wurzeln wird verzichtet, da diese Ergebnisse für den Erfolg einer Phytoextraktion nicht maßgeblich sind.

Cadmium

Beim Cd-Entzug zeigten sich Unterschiede bezüglich der Effektivität der mobilisierenden Agenzien auf den einzelnen Böden (Tab. 3.24). So führte die $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung auf dem HEN2-Boden sowohl zur ersten als auch zur zweiten Ernte zu signifikant höheren Entzügen als eine Applikation von EDTA. Dies trifft für den AAC-Boden - zumindest zur zweiten Ernte - nicht zu; hier wurde sogar der höchste Entzug durch letztgenanntes Agens erzielt. Beim zweiten Versuch ließ sich keine eindeutig den Entzug steigernde Wirkung der applizierten Agenzien erkennen. Hier führte die NTA-Gabe zum absolut höchsten Entzug, der aber nur marginal über dem der entsprechenden Kontrolle lag. Die Variante mit elementarem Schwefel bewirkte einen signifikanten Rückgang des Entzugs.

Tab. 3.24: SM-Entzug durch oberirdische Biomasse von Salat (*: Pflanzen abgestorben; fett gedruckte Zahlen geben den höchsten absoluten Entzug des jeweiligen SM beim entsprechenden Versuch an; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Boden		HEN2				AAC				
Versuch	Ernte	Variante	Cd	Cu	Pb	Zn	Cd	Cu	Pb	Zn
			mg Gefäß ⁻¹							
1.	1.	Kontrolle	0,09 ^a	0,07 ^a	0,01 ^a	6,5 ^a	0,48 ^a	0,12 ^a	0,03 ^a	7,0 ^a
		(NH ₄) ₂ SO ₄	0,15 ^b	0,08 ^a	0,01 ^a	8,9 ^b	0,47 ^a	0,13 ^a	0,08 ^b	6,4 ^a
		EDTA	0,11 ^a	0,11 ^a	0,04 ^b	7,9 ^{a,b}	0,43 ^a	0,16 ^a	0,36 ^c	6,7 ^a
1.	2.	Kontrolle	0,15 ^a	0,13 ^a	0,02 ^a	12,1 ^a	0,52 ^a	0,15 ^a	0,05 ^a	8,6 ^a
		(NH ₄) ₂ SO ₄	0,27 ^b	0,12 ^a	0,01 ^b	15,7 ^b	0,60 ^a	0,16 ^a	0,10 ^a	10,0 ^a
		EDTA	0,18 ^c	1,5 ^b	0,22 ^c	20,3 ^c	0,84^b	2,2^b	7,4^b	24,2^b
2.	2.	Kontrolle	0,16 ^a	0,18^a	0,04 ^a	11,6^a	0,34 ^a	0,14 ^a	0,10 ^a	10,0 ^a
		Citro	0,16 ^a	0,16 ^b	0,04 ^a	11,3 ^a	0,34 ^a	0,14 ^a	0,14^a	4,9 ^b
		Schwefel	*	*	*	*	0,26 ^b	0,10 ^b	0,11 ^a	8,2 ^c
		NTA	0,14 ^a	0,18^a	0,05 ^a	9,2 ^b	0,36^a	0,16 ^a	0,11 ^a	5,6 ^b

Betrachtet man das WSV (Tab. 3.25), so fällt zunächst auf, dass durchgängig mehr Cd im Spross als in den Wurzeln gespeichert ist. Die (NH₄)₂SO₄-Gabe führte auf beiden Böden zu beiden Ernteterminen zu einer leichten Steigerung des Cd-Sprossanteils. Dieser Effekt war bei auf HEN2 gewachsenen Pflanzen nach Zugabe von EDTA ebenfalls zu beobachten, wenn auch etwas stärker ausgeprägt. Auf dem AAC-Boden kam es hingegen zur ersten Ernte offenbar zu einer Anreicherung in den Wurzeln. Erst weitere EDTA-Applikationen führten dann zu einer Erhöhung des Sprossanteils an Cd. Unter den beim zweiten Versuch verwendeten mobilisierenden Agenzien bewirkten Citronensäure und NTA eine tendenzielle Steigerung des Sprossanteils. Dieser Effekt war bei der Schwefel-Variante noch deutlicher ausgeprägt.

Die prozentualen Cd-Entzüge vom Gesamtvorrat dieses SM im Boden lagen mit durchschnittlich 1 - 1,5 % relativ hoch und betragen maximal 2,9 % bzw. 2,4 % (HEN2 bzw. AAC).

Es ergab sich eine Reihung in Richtung eines abnehmenden Entzugs, mit: EDTA > (NH₄)₂SO₄ > NTA = Citro > Schwefel.

Tab. 3.25: Wurzel/Spross-Verhältnis (WSV: Entzug Wurzel / Entzug Spross) und prozentualer Entzug (%) durch oberirdische Biomasse von Salat vom Gesamtvorrat an Cd im Boden (*: Pflanzen abgestorben).

Boden		HEN2		AAC		
Versuch	Ernte	Variante	WSV	%	WSV	%
1.	1.	Kontrolle	0,22	0,97	0,08	1,34
		(NH ₄) ₂ SO ₄	0,18	1,61	0,06	1,32
		EDTA	0,18	1,18	0,44	1,20
	2.	Kontrolle	0,25	1,61	0,18	1,46
		(NH ₄) ₂ SO ₄	0,16	2,90	0,13	1,68
		EDTA	0,10	1,94	0,19	2,35
2.		Kontrolle	0,37	1,72	0,47	0,95
		Citro	0,29	1,72	0,42	0,95
		Schwefel	*	*	0,33	0,73
		NTA	0,37	1,51	0,42	1,01

Die Höhe des durch die jeweiligen Kontrollen realisierten Cd-Entzugs entspricht den Unterschieden der Böden im Gesamtgehalt an Cd.

Einen höheren Cd-Entzug nach einer physiologisch sauren N-Düngung beschreiben auch Schremmer *et al.* (1999) und Puschenreiter *et al.* (2001a), wobei sie dies auf die Erhöhung der Cd-Mobilität im Boden zurückführen, bedingt durch eine Absenkung des Boden-pH. Im Gegensatz zu letztgenannten Autoren, die nur einen geringen Effekt auf den pH des Bodens beobachten konnten, ergab sich bei Versuchen von Juste und Solda (1988) - bei allerdings sehr hohen (NH₄)₂SO₄-Gaben - eine deutliche Reduzierung des pH. Zwar unterscheiden sich die pH-Werte dieser Variante im Rb signifikant von denen der Kontrolle, jedoch senkt der Salat das pH im Rb stets gegenüber dem nRb ab (Tab. C2.1). Der Effekt der sauren N-Form ist dabei auf dem HEN2-Boden am größten, vergleicht man den Entzug dieser Variante mit der entsprechenden Kontrolle. Dies liegt im niedrigeren Ausgangs-pH des Bodens begründet, da sich hier pH-Änderungen stärker auf die Mobilität und Bioverfügbarkeit von Cd auswirken. Generell vermochte das (NH₄)₂SO₄ eine Steigerung des Sprossanteils zu bewirken. Dass EDTA den Cd-Entzug zu steigern vermag, wurde bereits anhand der Sonnenblumen erläutert. Beim Salat fiel zusätzlich auf, dass trotz eines deutlichen Rückgangs im TM-Ertrag der Entzug durch die oberirdische Biomasse gesteigert werden konnte. Zudem war ein weiterer deutlicher Unterschied zu bemerken. Wurde bei auf HEN2 gewachsenen Pflanzen zu beiden Ernteterminen ein niedrigeres WSV erhalten, verglichen mit der jeweiligen Kontrolle, so trifft dies bei auf AAC kultivierten Pflanzen nicht zu. Hier konnte

zur ersten Ernte eine primäre Festlegung von Cd in den Wurzeln beobachtet werden, erst zur zweiten Ernte erfolgte dann auch eine deutliche Translokation in den Spross. Offenbar liegen auf den beiden Böden nicht nur unterschiedliche Cd-Spezies vor, vielmehr scheint das Cd auch aus unterschiedlichen Pools im Boden mobilisiert zu werden. Auf dem HEN2-Boden ist nur ein verschwindend geringer Anteil (circa 2 %) des gesamten Cd in organischer Form gebunden, während es auf dem AAC-Boden fast 18 % sind. Offenbar mobilisiert EDTA Cd bevorzugt aus dieser Fraktion. Die von Mahdy *et al.* (2003) berichtete Steigerung des Cd-Entzugs nach Applikation von Citronensäure kann nicht bestätigt werden, wohl aber eine tendenzielle Senkung des WSV. Nach Egli (2002) erschwert Citrat die Aufnahme von Cd durch Lupine nur in den ersten zwei Stunden. Auch in den hier vorliegenden Ergebnissen kann kein Unterschied zur jeweiligen Kontrolle nachgewiesen werden. Der signifikante Rückgang des Entzugs nach elementarem Schwefel ist eindeutig auf die starke phytotoxische Wirkung dieses Agens zurückzuführen, die dann in einer drastischen Minderung des TM-Ertrags resultiert. Auch NTA erwies sich als wenig geeignet, den Cd-Entzug durch oberirdische Biomasse von Salat zu steigern. Da dies im Gegensatz zum EDTA auf beiden Böden gleich ausgeprägt ist, kann vermutet werden, dass NTA nicht vermochte Cd aus organischen Bindungen zu komplexieren und zu mobilisieren.

Kupfer

Die Wirkung der Agenzien auf den Entzug von Cu war, unabhängig vom verwendeten Boden, äußerst gering (Tab. 3.24). Bei beiden Versuchen bewirkte einzig die wiederholte Applikation von EDTA eine deutliche Steigerung des Entzugs. Schon zur ersten Ernte ließ sich ein Trend zu höheren Entzügen erkennen, nicht jedoch signifikant belegen. Die Steigerung zur zweiten Ernte war dann allerdings drastisch; so entzogen die Pflanzen auf HEN2 bzw. AAC in etwa das 11,5-fache bzw. das 14,5-fache der Menge an Cu, die durch die jeweilige Kontrolle erzielt wurde. Beim zweiten Versuch führte nur die Gabe mit elementarem Schwefel zu einer signifikanten und negativen Veränderung des Entzugs.

Das WSV (Tab. 3.26) zeigt klar, dass Cu zu größeren Anteilen in den Wurzeln gespeichert wird (Ausnahme 1. Ernte AAC). Die physiologisch saure Düngung führte zur ersten Ernte zu einer Verschiebung der pflanzlichen Cu-Anteile zugunsten des Sprosses. Zur zweiten Ernte kehrte sich das Verhältnis jedoch wieder um. Die EDTA-Gabe führte zunächst (1. Ernte) zu einer deutlich erkennbaren Anreicherung von Cu in den Wurzeln. Die wiederholte Applikation resultierte dann aber in einer überwiegenden Speicherung des SM im

Spross. Beim zweiten Versuch erhöhte der Schwefel erkennbar den Cu-Anteil im Spross, verglichen mit der entsprechenden Kontrolle. NTA führte vor allem bei auf dem AAC-Boden kultivierten Pflanzen zu einer Cu-Anreicherung in den Wurzeln.

Die prozentualen Entzüge an Cu durch oberirdische Biomasse lagen unabhängig von Boden und Agens bei etwa 0,03 %. Einzig die 6 mmolare Gabe von EDTA bewirkte eine Steigerung des Entzugs auf fast 0,5 %.

Es ergab sich eine Reihung in Richtung eines abnehmenden Entzugs, mit: EDTA >> (NH₄)₂SO₄ = NTA = Citro > Schwefel.

Tab. 3.26: Wurzel/Spross-Verhältnis (WSV: Entzug Wurzel / Entzug Spross) und prozentualer Entzug (%) durch oberirdische Biomasse von Salat vom Gesamtvorrat an Cu im Boden (*: Pflanzen abgestorben).

Boden		HEN2		AAC		
Versuch	Ernte	Variante	WSV	%	WSV	%
1.	1.	Kontrolle	2,05	0,02	0,55	0,03
		(NH ₄) ₂ SO ₄	0,82	0,02	0,47	0,03
		EDTA	5,04	0,03	7,26	0,03
	2.	Kontrolle	3,54	0,04	3,40	0,03
		(NH ₄) ₂ SO ₄	3,78	0,03	2,88	0,03
		EDTA	0,58	0,42	0,59	0,47
2.		Kontrolle	2,68	0,05	3,37	0,03
		Citro	2,15	0,05	3,33	0,03
		Schwefel	*	*	1,78	0,02
		NTA	2,38	0,05	5,28	0,03

Die tendenziell leicht erhöhten Cu-Entzüge nach Applikation von (NH₄)₂SO₄ sind wohl nur bedingt auf die versauernde Wirkung dieses Agens zurückzuführen. So soll nach Alloway (1999) die Aufnahme von Cu durch die Anwesenheit von NH₄⁺ herabgesetzt werden. Hierbei bildet Cu mit dieser N-Form schlecht lösliche Cu-Ammonium-Komplexe. Dass der Entzug dieser Variante dennoch dem der jeweiligen Kontrolle entspricht, kann mit der signifikanten Absenkung des pH im Rb durch den Salat und der damit verbundenen Mobilitätssteigerung erklärt werden. Die EDTA-Gabe bewirkt auf beiden Böden zunächst eine drastische Erhöhung des WSV zur ersten Ernte. Zur zweiten Ernte wurde offenbar die Wurzel/Spross-Barriere durchbrochen, vermutlich verursacht durch toxische Cu-Konzentrationen in den Wurzelzellen. Auch Loneragan (1981) berichtet von ansteigender Mobilität von Cu in der Pflanze bei gleichzeitig anwachsender Bioverfügbarkeit dieses SM im Boden. Auch hier kann

vermutet werden, dass das EDTA vor allem organisch gebundenes Cu komplexiert, da kaum Unterschiede zwischen den Böden bezüglich ihres prozentualen Anteils an organisch gebundenem Cu gegeben sind. Eine Wirkung der Citronensäure auf eine Veränderung des pflanzlichen Cu-Entzugs schien nicht gegeben. Dies ist zum einen auf die schnelle Degradierbarkeit der gebildeten Cu-Citrat-Komplexe zurückzuführen (Wenger *et al.*, 1998). Des Weiteren kann vermutet werden, dass sowohl der versauernde als auch der komplexierende Effekt dieses Agens nicht ausreicht, um zusätzliches Cu - neben dem bereits in der Bodenlösung befindlichem Cu - zu mobilisieren und für die Pflanze verfügbar zu machen. Der elementare Schwefel erhöhte zwar durch seine stark versauernde Wirkung die Mobilität des Cu, vermochte aber wegen seiner stark phytotoxischen Wirkung den Entzug nicht zu steigern. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch Kayser *et al.* (2000). Anders als beim Cd vermag NTA aber offenbar Cu verstärkt aus organischer Bindung zu mobilisieren, wenn auch der Entzug durch die oberirdische Biomasse von Salat nahezu unverändert bleibt, verglichen mit der jeweiligen Kontrolle. Das erkennbar ansteigende WSV verdeutlicht noch einmal die Funktion der Wurzeln für die Retention von SM in der Pflanze. Die applizierte NTA-Menge ist offensichtlich nicht ausreichend, um in einer verstärkten Translokation zu resultieren. Über einen geringen Effekt von NTA auf die Erhöhung der Mobilität und Bioverfügbarkeit von Cu berichten auch Kayser *et al.* (2000) und Wenger *et al.* (2003).

Blei

Ähnlich dem Cu war auch beim Pb nur ein geringer Effekt bezüglich einer Steigerung des Entzugs durch mobilisierende Agenzien zu erkennen (Tab. 3.24). Eine physiologisch saure Düngung erhöhte den Entzug von auf AAC gewachsenen Pflanzen, nicht jedoch bei auf HEN2 kultiviertem Salat. Die EDTA-Gabe steigerte bereits zur ersten Ernte den Entzug signifikant. Zur zweiten Ernte gab es eine drastische Erhöhung des Entzugs, wobei der Effekt auf AAC deutlicher ausgeprägt war. Verglichen mit der jeweiligen Kontrolle steigerte sich der Entzug von Pflanzen auf HEN2 bzw. AAC um das 11-fache bzw. sogar um das 148-fache. Beim zweiten Versuch bewirkte allein die Citro-Variante eine leichte Steigerung des Entzugs, verglichen mit der entsprechenden Kontrolle.

Das WSV (Tab. 3.27) zeigt deutlicher die Wirkung der einzelnen Agenzien auf die Verteilung von Pb in der Pflanze als dies durch den Entzug möglich war. Auffällig ist zunächst das sehr hohe WSV der Kontrollen, welches auf eine präferentielle Speicherung von Pb in den Wurzeln hinweist. Die $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung verschob auch über die Zeit

(Ausnahme 2. Ernte HEN2) die pflanzlichen Pb-Anteile in Richtung des Sprosses. Führt die erste EDTA-Gabe noch zu einer bevorzugten Pb-Speicherung in den Wurzeln, so war dies bei der zweiten Ernte nicht mehr gegeben. Deutlich größere Pb-Anteile fanden sich nun im Spross, wobei die auf dem AAC-Boden gewachsenen Pflanzen sogar absolut mehr Pb im Spross speicherten. Beim zweiten Versuch resultierten alle Agenzien in einem sinkenden WSV (Ausnahme NTA auf AAC). Den deutlich stärksten Effekt bezüglich einer Translokation von Pb erzielte hier der elementare Schwefel.

Tab. 3.27: Wurzel/Spross-Verhältnis (WSV: Entzug Wurzel / Entzug Spross) und prozentualer Entzug (%) durch oberirdische Biomasse von Salat vom Gesamtvorrat an Pb im Boden (*: Pflanzen abgestorben).

Boden		HEN2		AAC		
Versuch	Ernte	Variante	WSV	%	WSV	%
1.	1.	Kontrolle	28,07	0,0008	5,59	0,001
		(NH ₄) ₂ SO ₄	7,79	0,0008	2,13	0,003
		EDTA	3,48	0,003	7,36	0,011
	2.	Kontrolle	34,59	0,0015	24,62	0,002
		(NH ₄) ₂ SO ₄	49,42	0,0008	11,99	0,003
		EDTA	1,41	0,017	0,66	0,24
2.		Kontrolle	28,30	0,003	18,98	0,003
		Citro	17,70	0,003	13,74	0,004
		Schwefel	*	*	4,63	0,004
		NTA	16,51	0,004	21,82	0,004

Der durchschnittliche prozentuale Entzug durch Spross-Biomasse betrug ca. 0,002 %, einzig mit der vollen EDTA-Gabe konnte dieser auf 0,02 % bzw. 0,24 % (HEN2 bzw. AAC) gesteigert werden.

Es ergab sich eine Reihung in Richtung eines abnehmenden Entzugs, mit: EDTA >> Citro > (NH₄)₂SO₄ ≥ NTA = Schwefel.

Die sehr geringen Pb-Entzüge durch die oberirdische Biomasse von Salat stehen in Übereinstimmung mit Aussagen von Wilson und Cline (1966) und Cunningham und Berti (2000), nach denen nur marginale Pb-Mengen in den Spross transloziert werden.

Die (NH₄)₂SO₄-Gabe vermochte vor allem das WSV zu senken, während der Entzug nur gering erhöht wurde (AAC) bzw. unverändert blieb (HEN2), verglichen mit der

entsprechenden Kontrolle. Puschenreiter *et al.* (2001a) hingegen fanden nach einer physiologisch sauren Düngung signifikant verringerte Pb-Konzentrationen in *Thlaspi goesingense*. Sie vermuteten die Bildung von Pb-Sulfat-Präzipitaten, die dann im Boden immobilisiert werden. Falls der Salat das Pb in Sulfat-Form aufnimmt, so scheint es aber in der Pflanze gut verlagerbar zu sein. Auch die Applikation von elementarem Schwefel stützt diese Vermutung, da der Entzug trotz gemindertem TM-Ertrag nicht von dem der Kontrolle zu unterscheiden ist. Zudem zeichnet sich diese Variante ebenfalls durch ein deutlich verringertes WSV aus, verglichen mit der entsprechenden Kontrolle. Angaben von Kabata-Pendias (2001), dass Schwefel die Translokation von Pb in der Pflanze behindert, müssen daher zumindest für den in diesen Versuchen verwendeten Salat zurückgewiesen werden. Auf die besondere Eignung von EDTA, mit Pb leicht verlagerbare Komplexe zu bilden, wurde schon mehrfach eingegangen. Auch in dem vorliegenden Versuch erwies sich dieses Agens als geeignet, den Sprossentzug zu erhöhen. Dabei stieg das WSV der auf dem AAC-Boden gewachsenen Pflanzen zunächst leicht über das der Kontrolle an. Offenbar ist durch die höhere Belastung dieses Bodens mit Pb und den großen Anteil an organisch gebundenem Pb ein Pool vorhanden, der in einem stärkeren Angebot des SM für die Pflanze resultiert, verglichen mit dem anderen verwendeten Boden. Obwohl Pb-EDTA-Komplexe gut in der Pflanze verlagerbar sind, zeigt sich zur ersten Ernte noch eine präferentielle Festlegung in den Wurzeln. Erst bei der letzten Ernte scheint dann die von Vassil *et al.* (1998) postulierte Wurzel/Spross-Barriere durchbrochen worden zu sein. Unklar bleibt jedoch, ob dieser Effekt auf das Pb zurückzuführen ist, oder ob es sich - und dies dürfte wahrscheinlicher sein - um eine kombinatorische Wirkung der SM handelt. Die zumindest tendenziell erhöhten Gehalte nach einer Citronensäuregabe können mit der höheren Mobilität der gebildeten Pb-Citrat-Komplexe erklärt werden (Kabata-Pendias, 2001). Die schwache Wirkung des NTA ist wohl auf das ebenfalls schwächere Komplexierungsvermögen dieses Agens zurückzuführen, verglichen mit EDTA. Auffällig ist jedoch, dass mit beiden komplexierenden Agenzien (EDTA bzw. NTA) das WSV der auf AAC kultivierten Pflanzen zunächst leicht über das der Kontrolle ansteigt, während es sich auf HEN2 genau gegenläufig verhält. Es scheint, als ob das für die Pflanze zur Verfügung stehende Angebot an komplexiertem Pb gleichfalls einen Einfluss auf die Aufnahme und Translokation dieses SM hat.

Zink

Beim Zn-Entzug zeigten sich deutliche Unterschiede vor allem innerhalb der verwendeten mobilisierenden Agenzien (Tab. 3.24). Die $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung erhöhte den Entzug leicht auf beiden Böden, wobei dies bei auf HEN2 gewachsenen Pflanzen etwas ausgeprägter war. Die EDTA-Gabe führte vor allem zur zweiten Ernte zu einem deutlich erhöhten Entzug, verglichen mit der jeweiligen Kontrolle. Die Steigerung war ähnlich dem Cd nicht so stark ausgebildet wie dies bei den beiden anderen untersuchten SM der Fall war. Sie betrug für Pflanzen auf HEN2 bzw. AAC das 1,7-fache bzw. das 2,8-fache. Beim zweiten Versuch zeigten sich auch Unterschiede zwischen den beiden Versuchsböden. Eine Zugabe von Agenzien bewirkte auf dem HEN2-Boden nahezu keine Veränderung im Entzug, einzig die NTA-Gabe minderte signifikant den Entzug. Dies war bei letztgenannter Variante auch auf dem AAC-Boden zu beobachten; hier war jedoch der Rückgang im Entzug deutlicher ausgeprägt. Auf diesem Boden resultierten alle applizierten Agenzien in einer Minderung des Entzugs, wobei dies bei der Citro-Variante am deutlichsten zu erkennen war.

Tab. 3.28: Wurzel/Spross-Verhältnis (WSV: Entzug Wurzel / Entzug Spross) und prozentualer Entzug (%) durch oberirdische Biomasse von Salat vom Gesamtvorrat an Zn im Boden (*: Pflanzen abgestorben).

Boden		HEN2		AAC		
Versuch	Ernte	Variante	WSV	%	WSV	%
1.	1.	Kontrolle	0,27	0,22	0,12	0,17
		$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,21	0,30	0,11	0,15
		EDTA	0,52	0,26	1,46	0,16
	2.	Kontrolle	0,40	0,40	0,49	0,20
		$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,28	0,52	0,31	0,24
		EDTA	0,23	0,67	0,31	0,57
2.		Kontrolle	0,68	0,38	0,63	0,24
		Citro	0,52	0,37	0,97	0,12
		Schwefel	*	*	0,44	0,19
		NTA	0,76	0,31	1,29	0,13

Das WSV (Tab. 3.28) lässt auch beim Zn eine bevorzugte Speicherung des Metalls im Spross erkennen. Die physiologisch saure Düngung führte zu einer Erhöhung des Sprossanteils an Zn, wobei sich dies zur zweiten Ernte deutlicher beobachten ließ. Die einmalige EDTA-Gabe resultierte in einer verstärkten Festlegung des SM in den Wurzeln, die weitere Applikation ließ dann aber den Sprossanteil wieder deutlich ansteigen. Sowohl

Citronensäure als auch NTA bewirkten eine Erhöhung des Zn-Anteils in den Wurzeln. Beim Schwefel war hingegen eine Verschiebung zugunsten des Sprosses zu erkennen.

Der prozentuale Entzug an Zn vom gesamten Bodenvorrat bewegte sich auf HEN2 bzw. AAC - unabhängig von der Applikation eines Agens - bei etwa 0,4 % bzw. 0,2 %. Selbst die 6 mmolare EDTA-Gabe erhöhte den Entzug nur um etwa das 1,7-fache bzw. das 2,9-fache.

Es ergab sich eine Reihung in Richtung eines abnehmenden Entzugs, mit: EDTA > (NH₄)₂SO₄ > Schwefel > NTA > Citro.

Die Steigerung des Zn-Entzugs nach einer physiologisch sauren Düngung steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Juste und Solda (1988) und Schremmer *et al.* (1999). Dass der Effekt bei auf dem HEN2-Boden gewachsenen Pflanzen deutlicher ist, kann mit dem niedrigeren Boden-pH erklärt werden, der zu einer höheren Zn-Mobilität führt (Hornburg und Brümmer, 1993). Auch Schmidt (2003) verweist auf die gute Eignung von (NH₄)₂SO₄ zur Steigerung der Phytoextraktion von Zn. Das WSV nach Applikation von EDTA steigt im Vergleich zur Kontrolle bei der ersten Ernte erkennbar an. Das komplexierte Zn scheint aber bevorzugt in den Wurzeln eingelagert zu werden, da auch nach mehrmaliger EDTA-Gabe das WSV zwar unter das der Kontrolle absinkt, eine drastische Steigerung im Entzug wie bei den anderen untersuchten SM aber ausbleibt. Dies beruht zum einen auf der schwächeren Effektivität des EDTA, Zn zu komplexieren, verglichen mit den anderen untersuchten SM (Wu *et al.*, 1999). Eine andere Möglichkeit ist ein pflanzenspezifischer Unterschied in der Aufnahme und Translokation von Zn-EDTA-Komplexen (Collins *et al.*, 2002). Aus den hier vorliegenden Ergebnissen kann aber keine eindeutige Aussage abgeleitet werden. Dass nach der Applikation von Citronensäure bei auf dem HEN2-Boden gewachsenen Pflanzen - im Gegensatz zu auf AAC kultiviertem Salat - der Sprossentzug dem der Kontrolle entspricht, ist auf das Vorhandensein unterschiedlicher Zn-Spezies zurückzuführen. Wie bereits bei den Zn-Gehalten beschrieben, weist der HEN2-Boden sehr hohe mobile Zn-Anteile auf, die offenbar nicht völlig durch Citrat komplexiert werden können. Zudem nach Egli (2003) die Fähigkeit der Pflanzen lösliche organische Zn-Verbindungen aufzunehmen ungeklärt ist. Der signifikante Rückgang im Zn-Entzug nach Applikation von elementarem Schwefel ist eindeutig auf die durch Phytotoxizität bedingte Minderung des TM-Ertrags zurückzuführen. Das durch die Schwefel-Gabe verursachte Absinken des Boden-pH erhöht eigentlich die Mobilität von Zn und sollte dann zu einer verstärkten pflanzlichen Aufnahme (Kayser *et al.*,

2000) führen. Der Rückgang im Entzug nach Applikation von NTA kann wohl mit der schlechten Verlagerbarkeit von Zn-NTA-Komplexen in der Pflanze erklärt werden, da in beiden Fällen das WSV ansteigt, verglichen mit der jeweiligen Kontrolle. Dieser Effekt ist auf dem Boden mit den absolut höchsten Gesamtgehalten an Zn und den größten prozentualen Anteilen an organisch gebundenem Zn ausgeprägter.

3.2.2.4 Schwermetallgehalte der Böden

3.2.2.4.1 H₂O-extrahierbare Bodengehalte

Cadmium

Bei den H₂O-extrahierbaren Cd-Gehalten zeigten sich kaum Unterschiede zwischen den Böden und nur eine geringe Differenzierbarkeit zwischen den Agenzien (Tab. 3.29).

Tab. 3.29: H₂O-extrahierbarer Cd-Gehalt von Rhizoboden (Rb) und Nicht-Rhizoboden (nRb) (%: prozentualer Anteil des nRb-Gehalts am Gesamtgehalt des jeweiligen Bodens; *: Pflanzen abgestorben; n.b.: nicht bestimmt; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, P < 0,05).

Boden		HEN2			AAC			
Versuch	Ernte	Variante	Rb	nRb	%	Rb	nRb	%
Cd (mg kg⁻¹)								
1.	1.	Kontrolle	n.b.	0,01 ^a	0,32	n.b.	0,03 ^a	0,25
		(NH ₄) ₂ SO ₄	n.b.	0,01 ^a	0,32	n.b.	0,03 ^a	0,25
		EDTA	n.b.	0,26 ^b	8,4	n.b.	3,3 ^b	27,7
	2.	Kontrolle	0,01 ^a	0,01 ^a	0,32	0,03 ^a	0,02 ^a	0,17
		(NH ₄) ₂ SO ₄	0,03 ^a	0,01 ^a	0,32	0,04 ^a	0,03 ^a	0,25
		EDTA	n.b.	0,94 ^b	30,3	3,9 ^b	6,3 ^b	52,9
2.		Kontrolle	0,01 ^a	0,01 ^a	0,32	0,03 ^a	0,03 ^a	0,25
		Citro	0,01 ^a	0,01 ^a	0,32	0,03 ^a	0,02 ^a	0,17
		Schwefel	*	*	*	0,79 ^b	0,57 ^b	4,8
		NTA	0,01 ^a	0,02 ^a	0,65	0,18 ^c	0,14 ^c	1,2

Die Cd-Gehalte des Rb lagen bis auf eine Ausnahme (AAC und EDTA, 2. Ernte) stets über denen des nRb. Die physiologisch saure Düngung ebenso wie die Gabe von Citronensäure führten zu keinen erkennbaren Veränderungen in den H₂O-extrahierbaren Cd-Gehalten. Die Applikation von EDTA erhöhte die Mobilität des Cd hingegen bereits zur ersten Ernte deutlich. Zur zweiten Ernte wurden dann auf HEN2 bzw. AAC 94-fach bzw.

315-fach höhere H₂O-extrahierbaren Cd-Gehalte im nRb gefunden, verglichen mit der jeweiligen Kontrolle. Dies bedeutet, dass statt der etwa 0,3 % der Kontrolle nun 30 % bzw. 53 % des gesamten Boden-Cd in eine wasserlösliche Form überführt wurde. Die Gabe von elementarem Schwefel erhöhte die Mobilität im nRb immerhin noch um das 19-fache, verglichen mit der entsprechenden Kontrolle. NTA bewirkte eine leichte Steigerung der Mobilität, wobei dieser Effekt auf AAC deutlich stärker ausgeprägt war.

Es ergab sich eine Reihung in Richtung einer abnehmenden Mobilisierung von Cd, mit: EDTA >> Schwefel > NTA > (NH₄)₂SO₄ = Citro.

Die H₂O-extrahierbaren Cd-Gehalte des nRb entsprechen denen des Sonnenblumenversuchs (Tab. 3.11). Auch in diesem Versuch waren nach Applikation von EDTA deutliche Unterschiede in der Löslichkeit von Cd zu beobachten. Die zur zweiten Ernte extrem hohen wasserlöslichen Cd-Anteile vom Cd-Gesamtgehalt nach der mehrfachen EDTA-Gabe lassen sich mit Beobachtungen von Grčman *et al.* (2001) erklären. Diese Autoren fanden in einem Auswaschungsversuch nach Zugabe von EDTA hohe Konzentrationen an Cd in den Eluaten. Sie leiteten daraus eine sehr gute Wasserlöslichkeit von Cd-EDTA-Komplexen ab. Die im Vergleich zum HEN2-Boden deutlich höheren H₂O-extrahierbaren Cd-Gehalte des AAC-Bodens stehen in Einklang mit dem größeren Anteil an organisch gebundenem Cd. Als ein weiterer Grund für die niedrigeren Cd-Konzentrationen auf dem erstgenannten Boden sind die Unterschiede im Boden-pH anzusehen. So vermindert sich nach Elliot und Denny (1982) mit steigendem Säuregehalt der Bodenlösung die organische Metallkomplexierung, da die Liganden dann bevorzugt H⁺ binden. Die (NH₄)₂SO₄-Düngung erwies sich in der applizierten Konzentration als ungeeignet, die H₂O-extrahierbaren Cd-Gehalte zu erhöhen. Auch Schremmer *et al.* (1999) fanden nur geringe Veränderungen nach einer entsprechenden (NH₄)₂SO₄-Gabe. Die deutlichsten Unterschiede waren dabei, wie in der vorliegenden Untersuchung, im Rb zu finden. Der physiologische Effekt auf die pflanzliche Aufnahme dieser Düngung scheint größer zu sein als seine mobilisierende Wirkung in kontaminierten Böden. Auch die Citronensäure erwies sich als wenig geeignet, die Cd-Mobilität zu erhöhen. Die nur geringe Wirkung dieses Agens wird auch von Schmidt (2003) angemerkt. Die Schwefel-Applikation erhöhte erwartungsgemäß über das Absenken des pH die löslichen Cd-Anteile im H₂O-Extrakt. Die Mobilitätssteigerung übertraf den von Kayser *et al.* (1999) berichteten 10-fachen Anstieg an labilem Cd um etwa das Doppelte. Allerdings verwendeten diese Autoren auch Boden mit sehr hoher Pufferkapazität, was die Effektivität der Extraktion

einschränkte. Die nur sehr schwache Wirkung von NTA kann mit der niedrigen Bindungskonstante von Cd-NTA-Komplexen erklärt werden (log K: 9,78; Martell und Smith, 1989). Da der log K von Cd-Huminsäure-Komplexen nur wenig niedriger ist (8,9; Stevenson, 1976), vermag NTA offenbar nur in sehr geringem Umfang organisch gebundenes Cd zu chelatisieren und mobilisieren. Die noch geringeren H₂O-extrahierbaren Cd-Gehalte des HEN2-Bodens können mit den bereits beim EDTA angeführten Gründen erklärt werden.

Kupfer

Bei den H₂O-extrahierbaren Cu-Gehalten zeigten sich deutliche Unterschiede sowohl zwischen den Böden als auch innerhalb der verwendeten mobilisierende Agenzien (Tab. 3.30).

Tab. 3.30: H₂O-extrahierbarer Cu-Gehalt von Rhizoboden (Rb) und Nicht-Rhizoboden (nRb) (%: prozentualer Anteil des nRb-Gehalts am Gesamtgehalt des jeweiligen Bodens; *: Pflanzen abgestorben; n.b.: nicht bestimmt; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, P < 0,05).

Boden		HEN2			AAC			
Versuch	Ernte	Variante	Rb	nRb	%	Rb	nRb	%
Cu (mg kg⁻¹)								
1.	1.	Kontrolle	n.b.	0,62 ^a	0,53	n.b.	0,91 ^a	0,59
		(NH ₄) ₂ SO ₄	n.b.	0,59 ^a	0,50	n.b.	0,78 ^a	0,50
		EDTA	n.b.	12,5 ^b	10,6	n.b.	20,3 ^b	13,1
	2.	Kontrolle	1,2 ^a	0,64 ^a	0,54	1,7 ^a	0,93 ^a	0,60
		(NH ₄) ₂ SO ₄	0,87 ^a	0,52 ^a	0,44	1,6 ^a	0,76 ^a	0,49
		EDTA	n.b.	33,2 ^b	28,1	25,6 ^b	43,0 ^b	27,7
2.	Kontrolle	1,1 ^a	0,56 ^a	0,47	1,5 ^a	0,84 ^a	0,54	
	Citro	0,94 ^a	0,81 ^a	0,69	1,4 ^a	0,81 ^a	0,52	
	Schwefel	*	*	*	1,2 ^a	0,79 ^a	0,51	
	NTA	1,9 ^b	1,7 ^b	1,4	8,3 ^b	3,0 ^b	1,9	

Die Cu-Gehalte des Rb lagen nahezu alle signifikant über denen des nRb, wiederum mit einer Ausnahme (AAC und EDTA, 2. Ernte). Die (NH₄)₂SO₄-Düngung verringerte auf beiden Versuchsböden erkennbar - wenn auch nicht signifikant - die H₂O-extrahierbaren Cu-Gehalte, wobei dieser Effekt auf AAC etwas stärker ausgeprägt war. Die Applikation von EDTA bewirkte erneut eine drastische Erhöhung der Cu-Mobilität. So lagen zur zweiten Ernte die Gehalte auf HEN2 bzw. AAC um das 52-fache bzw. das 46-fache über denen einer

unbehandelten Kontrolle. Der prozentuale Anteil an H₂O-extrahierbarem Cu vom Gesamtgehalt der Böden stieg dabei von etwa 0,6 % auf ca. 30 % an. Beim zweiten Versuch wurde durch Citronensäure nur auf dem HEN2-Boden eine Erhöhung der Mobilität beobachtet, während bei AAC kein Unterschied zur Kontrolle erkennbar war. Auch die Applikation von elementarem Schwefel führte zu keiner Erhöhung der H₂O-extrahierbaren Cu-Gehalte. NTA hingegen vermochte die Cu-Mobilität signifikant zu steigern, wobei der Effekt auf AAC und dort vor allem im Rb am ausgeprägtesten war.

Es ergab sich eine Reihung in Richtung einer abnehmenden Mobilisierung von Cu, mit: EDTA >> NTA > Citro > Schwefel > (NH₄)₂SO₄.

Die H₂O-extrahierbaren Cu-Gehalte entsprechen denen des Sonnenblumenversuchs (Tab. 3.12). Sie liegen jedoch deutlich über den von Shorrocks und Alloway (1987) angegebenen Werten für Cu-Konzentrationen in nicht kontaminierten Oberböden (0,01-0,06 mg kg⁻¹). Die unter allen untersuchten SM geringste Steigerung der H₂O-extrahierbaren Gehalte liegt in der von Hong und Pintauro (1996) und Wu *et al.* (1999) berichteten geringen Effektivität des EDTA, Cu zu komplexieren begründet. Die Unterschiede zur ersten Ernte auf den jeweiligen Böden dürften auf den größeren Anteil an organisch gebundenem Cu im AAC-Boden zurückzuführen sein. Der nahezu identische wasserlösliche Cu-Anteil der beiden Böden zur zweiten Ernte mag in der unterschiedlichen Zusammensetzung der organischen Substanz begründet sein. Offenbar ist auf dem AAC-Boden ein nicht unerheblicher Anteil des SM in stabilen Cu-Organo-Komplexen gebunden, die auch durch hohe EDTA-Konzentrationen nicht chelatisiert und mobilisiert werden können. Die geringeren H₂O-extrahierbaren Cu-Gehalte nach einer (NH₄)₂SO₄-Düngung lassen sich mit der Stabilität der gebildeten Cu-Amin-Komplexe erklären. Der log K-Wert für Cu wird nach Martell und Smith (1989) mit 5,93 (18° C bei einer Ionenstärke von 2,0) angegeben und liegt damit mindestens 2-fach über dem der anderen untersuchten SM. Die Citronensäuregabe erwies sich nur auf dem HEN2-Boden als geeignet, die Mobilität von Cu zu erhöhen. Dort existiert offenbar ein Pool, aus dem Cu mobilisiert werden kann. Dass der elementare Schwefel trotz Absenken des pH nicht in der Lage ist, die Cu-Gehalte in der Bodenlösung zu erhöhen, wurde auch von Kayser *et al.* (2000) beobachtet. Nach Hong und Pintauro (1996) erweist sich NTA als selektiver für Cu als für andere SM. Dies liegt auch in der hohen Komplexbildungskonstante von 12,94 (Martell und Smith, 1989) begründet. Dennoch liegt die Effektivität der Mobilitätssteigerung noch unter einer etwa äquimolaren EDTA-Applikation (Versuch 1, 1. Ernte).

Blei

Bei den H₂O-extrahierbaren Pb-Gehalten ließen sich sowohl Unterschiede innerhalb der Böden als auch zwischen den Agenzien erkennen (Tab. 3.31).

Tab. 3.31: H₂O-extrahierbarer Pb-Gehalt von Rhizoboden (Rb) und Nicht-Rhizoboden (nRb) (%: prozentualer Anteil des nRb-Gehalts am Gesamtgehalt des jeweiligen Bodens; *: Pflanzen abgestorben; n.b.: nicht bestimmt; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, P < 0,05).

Boden		HEN2			AAC			
Versuch	Ernte	Variante	Rb	nRb	%	Rb	nRb	%
Pb (mg kg⁻¹)								
1.	1.	Kontrolle	n.b.	0,16 ^a	0,04	n.b.	0,29 ^a	0,03
		(NH ₄) ₂ SO ₄	n.b.	0,13 ^a	0,03	n.b.	0,39 ^a	0,04
		EDTA	n.b.	1,0 ^b	0,23	n.b.	37,5 ^b	3,6
	2.	Kontrolle	0,20 ^a	0,23 ^a	0,05	0,48 ^a	0,54 ^a	0,05
		(NH ₄) ₂ SO ₄	0,08 ^a	0,10 ^a	0,02	0,40 ^a	0,55 ^a	0,05
		EDTA	n.b.	4,2 ^b	0,95	45,8 ^b	139,8 ^b	13,4
2.	Kontrolle	0,22 ^a	0,15 ^a	0,03	0,61 ^a	0,67 ^a	0,06	
	Citro	0,18 ^a	0,15 ^a	0,03	0,63 ^a	0,33 ^b	0,03	
	Schwefel	*	*	*	0,24 ^b	0,16 ^b	0,02	
	NTA	0,24 ^a	0,13 ^a	0,03	1,7 ^c	0,78 ^a	0,07	

Die Pb-Gehalte des Rb lagen beim ersten Versuch stets unter denen des nRb. Beim zweiten Versuch hingegen lagen die Rb-Gehalte von HEN2 stets über denen des nRb, während dies auf AAC nur bei den Varianten Citro und NTA der Fall war. Die physiologisch saure Düngung zeigte ein widersprüchliches Verhalten bezüglich einer Steigerung der Pb-Mobilität. So waren die H₂O-extrahierbaren Pb-Gehalte auf HEN2 zu beiden Ernten niedriger als die der entsprechenden Kontrolle, während sie bei AAC zur ersten Ernte anstiegen, zur zweiten Ernte aber in ihrem Umfang denen der Kontrolle entsprachen. Die Applikation von EDTA bewirkte erneut den größten Anstieg in der Mobilität von Pb. So konnten zum zweiten Erntetermin auf HEN2 bzw. AAC etwa 18-fach bzw. 259-fach höhere H₂O-extrahierbare Pb-Gehalte gefunden werden, verglichen mit der jeweils entsprechenden Kontrolle. Der prozentuale wasserlösliche Pb-Anteil am Gesamtgehalt der Böden wuchs dabei von circa 0,05 % auf 1 % bzw. 13 % an. Beim zweiten Versuch zeigte die Citro-Gabe auf HEN2 nahezu keinen Effekt, wohl aber auf AAC, hier sank der nRb-Gehalt auf etwa die Hälfte des Wertes der Kontrolle ab. Die Applikation von elementarem Schwefel bewirkte gleichfalls eine

signifikante Reduktion der H₂O-extrahierbaren Pb-Gehalte. NTA vermochte nur geringfügig die Mobilität von Pb zu steigern, wobei der Effekt auf AAC deutlicher zu erkennen war.

Es ergab sich eine Reihung in Richtung einer abnehmenden Mobilisierung von Pb, mit: EDTA >> NTA > (NH₄)₂SO₄ > Citro > Schwefel.

Die H₂O-extrahierbaren Pb-Gehalte dieses Versuchs liegen unter denen des Sonnenblumenversuchs (Tab. 3.13). Sie entsprechen aber dennoch den von Gregson und Alloway (1984) angegebenen Werten für Pb in der Bodenlösung kontaminierter Böden. Die von Huang *et al.* (1997) beobachtete 45-fache Steigerung des Pb-Gehalts in der Bodenlösung nach Applikation von EDTA kann für die mehrfache Gabe von EDTA bestätigt werden. Die im Vergleich mit den anderen untersuchten SM nur sehr geringen prozentualen Pb-Anteile vom Pb-Gesamtgehalt der Böden, weisen noch einmal deutlich auf die hohe Immobilität von Pb im Boden hin. Betrachtet man die beiden Böden, so fällt auf, dass die Mobilisierung auf dem HEN2-Boden am geringsten ist. Offenbar ist auf diesem Boden Pb bevorzugt kationisch gebunden, während auf dem AAC-Boden bevorzugt organische Pb-Komplexe vorherrschen. Diese Vorstellung wird durch die Ergebnisse der (NH₄)₂SO₄-Düngung gestützt. So ließen sich auf dem AAC-Boden kaum Effekte erkennen - zumal der pH-Einfluss des Agens nur gering war -, wohl aber auf dem Boden HEN2. Kationisch gebundenes Pb würde mit dem Sulfat-Ion Pb-Sulfat-Komplexe bilden, die als relativ immobil und nicht wasserlöslich gelten. Die Stabilitätskonstante dieser Komplexe liegt nach Martell und Smith (1989) bei 2,75 (Ionenstärke von 0) und somit noch über denen der anderen untersuchten SM. Erst bei einer hohen Gabe an elementarem Schwefel kann dieser Effekt im zweiten Versuch auch auf dem AAC-Boden beobachtet werden. Citronensäure und NTA erwiesen sich als ungeeignet, die Mobilität von Pb zu erhöhen. Der etwas günstigere Effekt des NTA ist dabei wohl auf die unterschiedlichen Komplexbildungskonstanten zurückzuführen, diese betragen 4,08 (bei 25° C und einer Ionenstärke von 2,0) bzw. 11,34.

Zink

Bei den H₂O-extrahierbaren Zn-Gehalten zeigte sich eine Differenzierbarkeit nach Böden und verwendeten mobilisierenden Agenzien (Tab. 3.32).

Die Rb-Gehalte lagen dabei fast durchweg über denen des nRb. Die Mobilität von Zn wurde durch die (NH₄)₂SO₄-Düngung auch über die Dauer des Versuchs signifikant erhöht,

wobei der Effekt auf HEN2 ausgeprägter war. Die EDTA-Gabe bewirkte auch beim Zn die deutlichste Steigerung der H₂O-extrahierbaren Gehalte. So konnten zur zweiten Ernte auf HEN2 bzw. AAC 120-fach bzw. 154-fach höhere nRb-Gehalte beobachtet werden, verglichen mit der jeweiligen Kontrolle. Lagen in den Kontrollvarianten maximal 0,2 % des Zn in wasserlöslicher Form vor, so konnte mit der 6 mmolaren EDTA-Gabe eine Steigerung auf fast 20 % erzielt werden. Die Citronensäure führte beim zweiten Versuch auf HEN2 zu einem leichten Anstieg der Zn-Mobilität, während auf AAC genau Gegenteiliges beobachtet wurde. Die reine Schwefel-Gabe erhöhte die nRb-Gehalte um das 20-fache, verglichen mit der entsprechenden Kontrolle. NTA vermochte zwar ebenfalls die Zn-Mobilität in einem erheblichen Umfang zu steigern, jedoch in einem weitaus geringerem Maße als dies durch elementaren Schwefel erfolgte. Diese Mobilitätssteigerung war zudem auf AAC deutlich stärker ausgeprägt als bei dem anderen Boden.

Es ergab sich eine Reihung in Richtung einer abnehmenden Mobilisierung von Zn, mit: EDTA >> Schwefel > NTA > (NH₄)₂SO₄ > Citro.

Tab. 3.32: H₂O-extrahierbarer Zn-Gehalt von Rhizoboden (Rb) und Nicht-Rhizoboden (nRb) (%: prozentualer Anteil des nRb-Gehalts am Gesamtgehalt des jeweiligen Bodens; *: Pflanzen abgestorben; n.b.: nicht bestimmt; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, P < 0,05).

Boden		HEN2			AAC			
Versuch	Ernte	Variante	Rb	nRb	%	Rb	nRb	%
Zn (mg kg⁻¹)								
1.	1.	Kontrolle	n.b.	1,9 ^a	0,19	n.b.	1,6 ^a	0,11
		(NH ₄) ₂ SO ₄	n.b.	3,3 ^b	0,33	n.b.	2,1 ^a	0,15
		EDTA	n.b.	58,2 ^c	5,8	n.b.	134,9 ^b	9,6
	2.	Kontrolle	2,6 ^a	1,6 ^a	0,16	2,2 ^a	1,8 ^a	0,13
		(NH ₄) ₂ SO ₄	9,7 ^b	3,9 ^b	0,39	3,2 ^b	2,1 ^a	0,15
		EDTA	n.b.	191,3 ^c	19,0	204,3 ^c	277,4 ^b	19,7
2.	Kontrolle	2,2 ^a	2,5 ^a	0,25	3,0 ^a	2,5 ^a	0,18	
	Citro	2,8 ^a	3,0 ^a	0,30	2,9 ^a	1,4 ^b	0,10	
	Schwefel	*	*	*	86,9 ^b	50,8 ^c	3,6	
	NTA	5,2 ^b	9,7 ^b	0,97	67,8 ^c	27,2 ^d	1,9	

Die H₂O-extrahierbaren Zn-Gehalte entsprechen denen des Sonnenblumenversuchs (Tab. 3.14). Die nur geringen Zn-Konzentrationen in der Bodenlösung der jeweiligen Kontrolle stimmen mit Beobachtungen von Hodgson *et al.* (1966) überein. Die enormen Steigerungsraten der Zn-Mobilität nach mehrfacher EDTA-Applikation werden auch von

Ebbs und Kochian (1998) bestätigt. Die Unterschiede zwischen den Böden zur ersten Ernte lassen sich mit der vermehrt kationischen Bindung des Zn auf dem HEN2-Boden erklären. Offenbar konnten diese Bindungsformen erst durch eine sehr hohe EDTA-Gabe chelatisiert und mobilisiert werden. Auf dem AAC-Boden konnte das Zn jedoch schon zur ersten Ernte aus organischen Zn-Komplexen mobilisiert werden. Auch die Ergebnisse der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung sprechen für diese These, da die Steigerung der H_2O -extrahierbaren Zn-Gehalte auf dem HEN2-Boden deutlich stärker ausgeprägt ist. Allerdings würden auch bereits die Unterschiede im pH-Wert der Böden ausreichen, um Zn verstärkt zu mobilisieren (Herms und Brümmer, 1984). Bei der Applikation von Citronensäure fällt auf, dass auf dem HEN2-Boden offenbar ein Pool zur Mobilisierung zur Verfügung steht, wohingegen auf dem AAC-Boden eine signifikante Verringerung der löslichen Zn-Gehalte beobachtet werden kann. Eine mögliche Erklärung hierfür liegt vermutlich in der Zusammensetzung der organischen Substanz. Denkbar ist, dass auf dem AAC-Boden Zn-Fulvosäure-Komplexe vorliegen. Deren Komplexbildungskonstante wird von Schnitzer und Khan (1978) mit 3,6 angegeben; der log K-Wert für Zn-Citrat-Komplexe hingegen ist deutlich höher und beträgt 4,98 (Martell und Smith, 1989). Dass durch Sulfat die Mobilität von Zn erhöht wird, zeigt auch die Gabe mit elementarem Schwefel in Versuch 2. Dabei soll nach Lindsay (1979) und Alloway (1999) die Aktivität der ZnSO_4 -Spezies der des Zn^{2+} entsprechen, wenn $[\text{SO}_4]$ gleich $10^{-2,33}$ M ist. Dadurch kann die Löslichkeit und Labilität erhöht werden. NTA erwies sich als geeignet, die Mobilität von Zn zu erhöhen. Die Effektivität der Steigerung erreichte jedoch nicht das von Kulli *et al.* (1999) und Kayser *et al.* (2000) beschriebene Ausmaß, wobei dies wohl auf unterschiedliche Konzentrationen zurückzuführen ist. Die von Kayser *et al.* (2000) konstantierte schnellere Wirkung des NTA im Vergleich mit der Schwefel-Gabe kann aber so nicht bestätigt werden. Neben bereits angeführten Unterschieden in der Konzentration, dürfte dieser Effekt auf eine deutlich langsamere Umsetzung des elementaren Schwefel unter Feldbedingungen beruhen.

3.2.2.4.2 EDTA-extrahierbare Bodengehalte

Cadmium

Bei den EDTA-extrahierbaren Cd-Gehalten waren die Unterschiede zwischen den Böden größer als innerhalb der applizierten Agenzien (Tab. 3.33).

Die Cd-Gehalte des Rb lagen dabei meist geringfügig über denen des nRb. Mit Ausnahme des EDTA zeigte keines der verwendeten mobilisierenden Agenzien einen

Einfluss auf die EDTA-extrahierbaren Cd-Gehalte, vergleicht man sie mit den entsprechenden Kontrollen. Dieses Agens steigerte den prozentualen EDTA-extrahierbaren Cd-Anteil am Gesamtgehalt der Böden von etwa 70 % auf über 90 % (HEN2) und führte auf dem AAC-Boden zu einer scheinbaren vollständigen Mobilität des Cd (107 %).

Es ergab sich eine Reihung in Richtung einer abnehmenden Mobilisierung von Cd, mit: EDTA > Schwefel = NTA = (NH₄)₂SO₄ = Citro.

Tab. 3.33: EDTA-extrahierbarer Cd-Gehalt von Rhizoboden (Rb) und Nicht-Rhizoboden (nRb) (%: prozentualer Anteil des nRb-Gehalts am Gesamtgehalt des jeweiligen Bodens; *: Pflanzen abgestorben; n.b.: nicht bestimmt; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, P < 0,05).

Boden			HEN2			AAC		
Versuch	Ernte	Variante	Rb	nRb	%	Rb	nRb	%
Cd (mg kg ⁻¹)								
1.	1.	Kontrolle	n.b.	2,4 ^a	77,4	n.b.	7,7 ^a	64,7
		(NH ₄) ₂ SO ₄	n.b.	2,3 ^a	74,2	n.b.	8,0 ^a	67,2
		EDTA	n.b.	2,5 ^b	80,6	n.b.	10,2 ^b	85,7
	2.	Kontrolle	3,0 ^a	1,7 ^a	54,8	9,9 ^a	8,1 ^a	68,1
		(NH ₄) ₂ SO ₄	2,2 ^b	2,1 ^a	67,7	7,5 ^a	8,8 ^a	73,9
		EDTA	n.b.	2,9 ^b	93,5	10,2 ^b	12,7 ^b	107
2.	Kontrolle	2,4 ^a	2,6 ^a	83,9	9,2 ^a	9,2 ^a	77,3	
	Citro	2,5 ^a	2,6 ^a	83,9	9,7 ^a	9,7 ^a	81,5	
	Schwefel	*	*	*	9,6 ^b	8,6 ^b	72,3	
	NTA	2,4 ^a	2,6 ^a	83,9	9,9 ^c	9,2 ^a	77,3	

Die EDTA-extrahierbaren Cd-Gehalte entsprechen denen des Sonnenblumenversuchs (Tab. 3.15). Zudem lässt sich auch hier eine Zunahme der extrahierbaren Gehalte über die Dauer des Versuchs erkennen; dies ist auf pflanzliche und/oder mikrobielle Aktivität zurückzuführen. Dass die Effizienz von EDTA, SM zu binden, mit einem ansteigenden Verhältnis von EDTA zur Summe der SM im Boden sinkt (Elliot und Brown, 1989; Sun *et al.*, 2001), kann mit den vorliegenden Beobachtungen gestützt werden. Die im Vergleich zu dem Sonnenblumenversuch höheren Cd-Gehalte nach einer EDTA-Gabe sind mit dem späteren Zeitpunkt der Applikation zu erklären. Die scheinbar vollständige Extrahierbarkeit von Cd auf dem AAC-Boden ist eher unwahrscheinlich, da die in Fe-Oxiden oder residual gebundenen Cd-Anteile durch EDTA nicht mobilisiert werden können. Die signifikant verringerten EDTA-extrahierbaren Cd-Gehalte nach Applikation von elementarem Schwefel

deuten darauf hin, dass sulfatisch gebundenes Cd durch dieses Extraktionsmittel nur unzureichend erfasst werden kann.

Kupfer

Bei den EDTA-extrahierbaren Cu-Gehalten zeigte sich nahezu kein Einfluss der Agenzien auf die Mobilität von Cu (Tab. 3.34).

Die Rb-Gehalte der Böden entsprachen meist relativ genau denen des nRb. Beim Cu zeigte - mit Ausnahme der EDTA-Applikation - keines der verwendeten Agenzien bei beiden Versuchen eine steigernde Wirkung auf die Mobilität von Cu. Zur zweiten Ernte erhöhte EDTA den prozentualen Anteil der EDTA-extrahierbaren Cu-Gehalte am Gesamtgehalt des jeweiligen Bodens von etwa 65 % auf 85 % (HEN2) bzw. 80 % (AAC).

Es ergab sich eine Reihung in Richtung einer abnehmenden Mobilisierung von Cu, mit: EDTA > Schwefel = NTA = (NH₄)₂SO₄ = Citro.

Tab. 3.34: EDTA-extrahierbarer Cu-Gehalt von Rhizoboden (Rb) und Nicht-Rhizoboden (nRb) (%: prozentualer Anteil des nRb-Gehalts am Gesamtgehalt des jeweiligen Bodens; *: Pflanzen abgestorben; n.b.: nicht bestimmt; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, P < 0,05).

Boden		HEN2			AAC			
Versuch	Ernte	Variante	Rb	nRb	%	Rb	nRb	%
Cu (mg kg⁻¹)								
1.	1.	Kontrolle	n.b.	71,7 ^a	60,8	n.b.	98,3 ^a	63,4
		(NH ₄) ₂ SO ₄	n.b.	74,2 ^a	62,9	n.b.	96,5 ^a	62,3
		EDTA	n.b.	88,3 ^b	74,8	n.b.	113,5 ^b	73,2
	2.	Kontrolle	73,0 ^a	72,6 ^a	61,5	104,4 ^a	101,5 ^a	65,5
		(NH ₄) ₂ SO ₄	68,3 ^b	72,2 ^a	61,2	105,6 ^a	99,0 ^a	63,9
		EDTA	n.b.	102,4 ^b	86,8	127,9 ^b	124,7 ^b	80,5
2.	Kontrolle	74,0 ^a	76,4 ^a	64,7	109,2 ^a	109,0 ^a	70,3	
	Citro	74,1 ^a	77,4 ^a	65,6	110,1 ^a	108,8 ^a	70,2	
	Schwefel	*	*	*	108,0 ^a	108,0 ^b	69,7	
	NTA	77,9 ^b	76,9 ^a	65,2	121,0 ^b	107,0 ^a	69,0	

Die EDTA-extrahierbaren Cu-Gehalte entsprechen denen des Sonnenblumenversuchs (Tab. 3.16). Auch hier lässt sich ein Zusammenhang zwischen applizierter EDTA-Menge und der Summe der SM im Boden feststellen. Mit steigenden Cu-Gesamtgehalten steigt auch das Ausmaß der Extrahierbarkeit an, wobei dies für Cu aber nur schwach ausgeprägt ist. Mit

Ausnahme des EDTA war keines der verwendeten mobilisierenden Agenzien in der Lage, die EDTA-extrahierbaren Cu-Gehalte signifikant zu steigern. Die höheren extrahierbaren Gehalte nach EDTA-Gabe beruhen wohl auf dem Zeitpunkt der Applikation dieses Agens.

Blei

Die EDTA-extrahierbaren Pb-Gehalte zeigten die geringste Beeinflussung aller untersuchter SM durch mobilisierende Agenzien (Tab. 3.35).

Die Pb-Gehalte des Rb lagen dabei tendenziell über denen des nRb. Den deutlichsten Effekt auf die Mobilität von Pb hatte dabei erneut die Applikation von EDTA. Der prozentuale Anteil an EDTA-extrahierbarem Pb vom Gesamtgehalt der Böden stieg von etwa 65 % der Kontrolle auf circa 75 % (HEN2) bzw. 80 % (AAC) zur zweiten Ernte an. Beim zweiten Versuch führte die Gabe an Schwefel zu einem leichten aber signifikanten Rückgang der Mobilität.

Es ergab sich eine Reihung in Richtung einer abnehmenden Mobilisierung von Pb, mit: EDTA > NTA = (NH₄)₂SO₄ = Citro > Schwefel.

Tab. 3.35: EDTA-extrahierbarer Pb-Gehalt von Rhizoboden (Rb) und Nicht-Rhizoboden (nRb) (%: prozentualer Anteil des nRb-Gehalts am Gesamtgehalt des jeweiligen Bodens; *: Pflanzen abgestorben; n.b.: nicht bestimmt; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, P < 0,05).

Boden		HEN2			AAC			
Versuch	Ernte	Variante	Rb	nRb	%	Rb	nRb	%
Pb (mg kg⁻¹)								
1.	1.	Kontrolle	n.b.	292 ^a	65,9	n.b.	690 ^a	66,0
		(NH ₄) ₂ SO ₄	n.b.	302 ^{a,b}	68,2	n.b.	671 ^a	64,2
		EDTA	n.b.	313 ^b	70,7	n.b.	775 ^b	74,2
	2.	Kontrolle	290 ^a	293 ^a	66,1	673 ^a	680 ^a	65,1
		(NH ₄) ₂ SO ₄	272 ^b	292 ^a	66,0	708 ^a	656 ^a	62,8
		EDTA	n.b.	336 ^b	75,8	705 ^b	845 ^b	80,9
2.		Kontrolle	284 ^a	281 ^a	63,4	716 ^a	690 ^a	66,0
		Citro	285 ^a	276 ^a	62,3	707 ^a	698 ^a	66,8
		Schwefel	*	*	*	652 ^b	654 ^b	62,6
		NTA	285 ^a	282 ^a	63,7	707 ^a	688 ^a	65,8

Die EDTA-extrahierbaren Pb-Gehalte entsprechen denen des Sonnenblumenversuchs (Tab. 3.17) nur bedingt, da sie für den HEN2-Boden ein abweichendes Verhalten hin zu niedrigeren

Gehalten aufweisen. Auch eine Erhöhung der extrahierbaren Gehalte über die Zeit konnte nicht beobachtet werden. Die Gründe dafür sind unklar und möglicherweise auf pflanzenspezifische Einflüsse zurückzuführen. Bei den EDTA-Varianten fiel auf, dass es zwischen den einzelnen Böden ähnliche Effekte zu beobachten gab, wie sie schon für die H₂O-extrahierbaren Gehalte beschrieben wurden. Der Zeitpunkt der EDTA-Applikation ist wohl auch bei Pb ausschlaggebend für eine höhere Extrahierbarkeit. Der signifikant verringerte Pb-Gehalt nach Gabe von elementarem Schwefel ist auf die Bildung von schwer löslichen Pb-Sulfat-Komplexen und/oder deren Präzipitation an der Bodenfestphase zurückzuführen (Kabata-Pendias, 2001).

Zink

Bei den EDTA-extrahierbaren Zn-Gehalten waren ebenfalls nur geringe Unterschiede innerhalb der verwendeten Agenzien und Böden zu erkennen (Tab. 3.36).

Tab. 3.36: EDTA-extrahierbarer Zn-Gehalt von Rhizoboden (Rb) und Nicht-Rhizoboden (nRb) (%: prozentualer Anteil des nRb-Gehalts am Gesamtgehalt des jeweiligen Bodens; *: Pflanzen abgestorben; n.b.: nicht bestimmt; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Boden		HEN2			AAC			
Versuch	Ernte	Variante	Rb	nRb	%	Rb	nRb	%
Zn (mg kg ⁻¹)								
1.	1.	Kontrolle	n.b.	425 ^a	42,3	n.b.	456 ^a	32,3
		(NH ₄) ₂ SO ₄	n.b.	446 ^a	44,4	n.b.	462 ^a	32,8
		EDTA	n.b.	501 ^b	49,9	n.b.	548 ^b	54,5
	2.	Kontrolle	425 ^a	430 ^a	42,8	475 ^a	464 ^a	32,9
		(NH ₄) ₂ SO ₄	393 ^b	435 ^a	43,3	488 ^a	462 ^a	32,8
		EDTA	n.b.	627 ^b	62,4	745 ^b	601 ^b	59,8
2.	Kontrolle	360 ^a	369 ^a	36,7	439 ^a	430 ^a	30,5	
	Citro	381 ^{a,b}	375 ^a	37,3	453 ^a	427 ^a	30,3	
	Schwefel	*	*	*	552 ^b	440 ^a	31,2	
	NTA	392 ^b	387 ^a	38,5	576 ^b	453 ^a	32,1	

Die Zn-Gehalte im Rb lagen meist geringfügig über denen des nRb. Auch beim Zn konnte nahezu kein Einfluss der mobilisierenden Agenzien auf die EDTA-extrahierbaren Zn-Gehalte festgestellt werden. Einzige Ausnahme war erneut die Applikation von EDTA. Waren zur zweiten Ernte in den jeweiligen Kontrollen etwa 40 % (HEN2) bzw. 30 % (AAC) vom

Gesamtgehalt der Böden mit dem EDTA-Cocktail extrahierbar, so steigerte sich dieser Wert auf circa 60 % bei beiden Böden. Beim zweiten Versuch zeigten die Varianten mit Schwefel und NTA einen signifikanten Anstieg der Zn-Gehalte im Rb, nicht aber im nRb.

Es ergab sich eine Reihung in Richtung einer abnehmenden Mobilisierung von Zn, mit: EDTA > NTA = Schwefel > (NH₄)₂SO₄ = Citro.

Die EDTA-extrahierbaren Zn-Gehalte entsprechen in etwa denen des Sonnenblumenversuchs (Tab. 3.18). Die von Elliot und Brown (1989) konstatierte Bedeutung des Verhältnisses der EDTA-Konzentration zu der Summe der SM im Boden, kann für Zn nicht bestätigt werden; in dem vorliegenden Versuch verhält es sich genau gegenläufig. Zwischen den verwendeten Versuchsböden kann bei den EDTA-Varianten - ähnlich dem Pb - eine Entsprechung zu den H₂O-extrahierbaren Zn-Gehalten beobachtet werden. Auch hier ist die deutliche Steigerung der Extraktionsfähigkeit auf den Zeitpunkt der Applikation zurückzuführen. Alle anderen Agenzien bewirkten keine oder eine nur marginale (NTA) Veränderung der EDTA-extrahierbaren Zn-Gehalte. Dass sich die Gehalte nach einer Schwefel-Gabe nicht verändern, weist im Vergleich mit dem chemisch ähnlichen Cd auf einen Unterschied im Chemismus des Zn hin. So soll nach Kabata-Pendias (2001) Cd eine größere Affinität zu Schwefel besitzen als Zn.

3.2.2.5 Einfluss der Agenzien auf das Boden-pH

Zum jeweiligen Erntetermin wurde an den gewonnenen Rb- und nRb-Proben der jeweilige pH-Wert ermittelt (Tab. C2.1). Generell wies der Salat im Rb einen um etwa 0,2 - 0,3 Einheiten niedrigeren pH auf, verglichen mit dem nRb. Die (NH₄)₂SO₄-Gabe senkte dabei das Boden-pH erwartungsgemäß ab, wobei dieser Effekt im Rb ausgeprägter war. Bei EDTA waren weder zum ersten noch zum zweiten Erntetermin pH-Veränderungen feststellbar, offenbar war der versauernde Effekt dieses Agens über die Dauer des Versuchs nicht mehr nachweisbar. Der leichte aber teilweise auch signifikante Anstieg des pH im Rb und nRb nach Applikation von Citronensäure kann mit Ergebnissen von Gerke (1995) erklärt werden. Auch dieser fand nach Zugabe von Citrat zu manchen Böden einen pH-Anstieg. Dabei soll das Citrat an der Festphase gegen OH⁻ von Fe- und Al-Hydroxiden ausgetauscht werden. Durch die dann gegebene OH⁻-Freisetzung steigt das pH in der Bodenlösung an. Der deutliche Abfall des Boden-pH - um etwa 1,0 Einheiten im Rb und im nRb - durch Oxidation des

Schwefels (Tichy *et al.*, 1998) war so erwartet worden. Für NTA ließ sich kein pH-Einfluss erkennen, vermutlich entspricht das Verhalten dieses Agens dem des EDTA, was allerdings durch die vorliegenden Untersuchungen nicht geklärt werden konnte.

3.3 Schlussfolgerungen und Zusammenfassung

3.3.1 Beziehung zwischen Pflanzen- und Bodengehalten

Zur Erstellung von Regressionsgleichungen wurden alle Varianten aus den Versuchen mit Sonnenblumen und Salat (allerdings nur die jeweils letzten Erntetermine je Versuch) mit in die Berechnung einbezogen. Damit sollte geprüft werden, ob auch die Veränderungen durch Applikation von mobilisierenden Agenzien miterfasst werden können.

Eine Analyse der Regression der Pflanzen- und Bodengehalte ergab, dass die H₂O-Extraktion in besonderem Maße geeignet ist, Voraussagen über die zu erwartenden oberirdischen Pflanzengehalte zu treffen (Tab. 3.37). Für alle SM ergaben sich höchst signifikante Beziehungen zwischen den H₂O-extrahierbaren nRb-Gehalten und den Sprossgehalten von Sonnenblume und Salat. Dabei nahm die relative Stärke des Zusammenhangs von Pb über Cu und Zn zum Cd hin ab. Die in der Literatur (Alloway, 1999; Kabata-Pendias, 2001) zum Teil angegebenen guten Zusammenhänge zwischen mittels starker Extraktionsmittel (EDTA, HEDTA, CDTA, usw.) bestimmten SM-Gehalten oder gar mit den Gesamtgehalten selbst und den in den Pflanzen beobachteten SM-Gehalten, können aber nicht bestätigt werden. Bei der EDTA-Extraktion ergab sich nur für Cd und Zn noch eine signifikante Beziehung. Die ermittelten Korrelationskoeffizienten entsprachen beim Cd dem der H₂O-Extraktion; für das Zn gilt dies aber nicht, hier konnten statt 63 % nur noch etwa 18 % der beobachteten Pflanzengehalte mit den EDTA-extrahierbaren Zn-Gehalten des Bodens erklärt werden. Dies mag vor allem darin begründet sein, dass mit EDTA bereits zwischen 30 % und fast 100 % der gesamten im Boden befindlichen SM extrahiert werden. Dies bedeutet aber auch, dass Veränderungen, die auf Applikation mobilisierender Agenzien beruhen, nicht oder nur sehr unscharf erfasst werden können; dies resultiert dann in einer nur unzureichenden Prognostizierung der Pflanzengehalte. Dieses Problem stellt sich dann beim *aqua regia*-Aufschluss als noch viel ausgeprägter dar. Die mit Ausnahme des Cd erhaltenen Anpassungen verdeutlichen dieses Problem. Aber auch eine ausschließliche Berücksichtigung der Kontroll-Varianten bei der Verrechnung erbrachte nur für Cd und - schwächer - Cu eine befriedigende, wenn auch nicht signifikante Anpassung.

Offenbar ist gerade auf als belastet geltenden Böden eine bessere Abschätzung der pflanzlichen SM-Gehalte mit sogenannten “milden“ Extraktionsmitteln gegeben.

Tab. 3.37: Regressionsgleichungen und -koeffizienten der Beziehung zwischen SM-Pflanzen- und Bodengehalten (y: SM-Gehalt des Sprosses der Pflanzen; x: die mit dem jeweiligen Extraktionsmittel erhaltenen SM-Gehalte des nRb; *: die angegebene Regressionsgleichung ist signifikant mit *: P < 0,05; **: P < 0,01; ***: P < 0,001; n = 104, außer bei *Aqua regia* (nur Kontrolle) hier gilt n = 28).

SM	Cd	Cu	Pb	Zn
Extraktion				
H ₂ O	y = 10,241·x + 13,352 R ² = 0,46***	y = 6,072·x + 5,971 R ² = 0,87***	y = 6,081·x + 6,83 R ² = 0,95***	y = 8,885·x + 504,327 R ² = 0,63***
EDTA	y = 4,321·x - 5,913 R ² = 0,42***	y = 0,556·x - 10,453 R ² = 0,07	y = 0,212·x - 39,956 R ² = 0,11	y = 2,252·x - 144,123 R ² = 0,18*
<i>Aqua regia</i>	y = 2,021·x + 3,06 R ² = 0,17*	y = 0,234·x + 9,528 R ² = 0,02	y = 0,102·x - 10,152 R ² = 0,05	y = 0,168·x + 603,821 R ² = 0,01
<i>Aqua regia</i> (nur Kontrolle)	y = 1,487·x + 3,932 R ² = 0,36	y = -0,843·x + 20,866 R ² = 0,20	y = -0,006·x + 18,725 R ² = 0,01	y = -0,15·x + 631,77 R ² = 0,01

3.3.2 Zieleffektivität der induzierten Phytosanierung

Trotz des deutlich geringeren TM-Ertrags des Salats im Vergleich mit der Sonnenblume war erstgenannte Pflanze bis auf einen Fall (Pb und HEN2) effektiver in der SM-Sanierung der untersuchten Böden (Tab. 2.38). Zudem erwies sich Salat auch als deutlich weniger sensitiv gegenüber den applizierten Agenzien oder steigenden SM-Konzentrationen im pflanzlichen Gewebe. Angaben von Alloway und Steinnes (1999) und Lehoczký *et al.* (2002), dass Salat in besonderem Maße Cd und Pb zu akkumulieren vermag, können bestätigt werden. Der deutliche Unterschied beim Pb auf dem HEN2-Boden liegt wohl in der Tatsache begründet, dass auf diesem Boden Pb-Spezies vorliegen, die auch mit starken Komplexbildnern offenbar nur in geringem Umfang bioverfügbar gemacht werden können. Der im Vergleich zur Sonnenblume deutlich geringere TM-Ertrag des Salats führt zu einer 5-fach längeren Sanierungszeit auf dem HEN2-Boden. Angaben von Cooper *et al.* (1999) bzw. Kulli *et al.*

(1999) bezüglich einer hohen Extraktion von Pb bzw. Cu durch Sonnenblumen können mit den vorliegenden Ergebnissen aber nicht bestätigt werden.

Tab. 3.38: Jahre (a) bis zum Erreichen bzw. Unterschreiten der Vorsorgewerte der BBodSchV (1999) für lehmige und schluffige Böden (Die Berechnungen erfolgten unter der Annahme einer annualen einmaligen Kultivierung von Sonnenblume oder Salat auf einem ha Bodenfläche mit einer Krumentiefe von 20 cm und einer Bodendichte von 1,5 g cm⁻³; es wurde jeweils nur die Variante mit dem höchsten Entzug berücksichtigt; x: eine Sanierung ist nicht erforderlich).

SM		Cd	Cu	Pb	Zn
Pflanze	Boden	a			
	HEN2	53	306	1083	138
Sonnenblume	HAG	57	x	129	40
	AAC	130	425	1908	293
Salat	HEN2	23	156	5087	127
	AAC	39	135	396	157

Allgemein ist die benötigte Zeit zum Erreichen bzw. Unterschreiten der Vorsorgewerte als viel zu lang anzusehen, wobei die Problematik der Nachlieferung relativ unberücksichtigt bleibt. Mit einem zunehmenden Entzug von SM aus dem im Boden befindlichen Vorrat würden auch SM aus Fraktionen erfasst, die sehr stabil gebunden sind. Einzig über einen längeren Zeitraum könnte eine Nachlieferung in einen bioverfügbaren Pool erfolgen. So kann die Desorption von SM durch bzw. die Diffusion aus Goethit je nach Ort der Bindung Tage bis Jahre andauern (Brümmer *et al.*, 1988). Diese Effekte würde eine tatsächliche Sanierung in noch unwahrscheinlichere Ferne rücken lassen. Berücksichtigt man die jeweilige Höhe der Belastung der Böden an den untersuchten SM, so zeigt sich, dass Cd und etwas schwächer Zn relativ schnell extrahiert werden können. Cu und in deutlich stärkerem Ausmaß Pb müssen hingegen als deutlich schwieriger zu extrahieren angesehen werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass keine der beiden verwendeten Versuchspflanzen (wobei sich beim Salat im Hinblick auf Cd und in schwächerem Ausmaß auch beim Pb Hinweise auf Hyperakkumulation finden ließen) als geeignet angesehen werden kann, um eine Sanierung praktikabel erscheinen zu lassen. Die berichteten Erfolge einer Phytosanierung beruhen meist auf der Ausbringung starker Komplexbildner. Deren Einsatz ist in Deutschland und in vielen anderen Ländern jedoch verboten, da die Aspekte eines SM-

Tab. 3.39: Relativer Effekt einer Applikation mobilisierender Agenzien auf die Bioakkumulation von SM im Spross von Sonnenblume und Salat.

SM	Cd	Cu	Pb	Zn
Agens				
EDTA	hoch	mittel	hoch	mittel
NTA	gering	gering	gering	gering
Citronensäure	gering	gering	kein	gering
(NH ₄) ₂ SO ₄	mittel	kein	gering	mittel
Schwefel	mittel	kein	gering	hoch

4

Einfluss einer langjährig differenzierten Düngung auf die Mobilität und Aufnahme von Schwermetallen

4.1 Senf-Versuch

4.1.1 EINLEITUNG

Die Ergebnisse der Rhizobox-Versuche zeigten häufig ein abweichendes Verhalten des organisch gedüngten Bodens (MEC2) gegenüber den meist nur mineralisch gedüngten Böden bezüglich der Bioverfügbarkeit der untersuchten Schwermetalle. Der folgende Versuch wurde konzipiert mit dem Ziel, die Effekte einer langjährigen unterschiedlichen organischen Düngung eines Bodens (im Folgenden werden diese daher als Bodenvarianten bezeichnet) zu verifizieren. Gleichzeitig sollte geprüft werden, inwieweit eine physiologisch saure Düngung im Vergleich zu einer neutralen N-Gabe Unterschiede in der SM-Aufnahme durch Gelbsenf sowie eine Differenzierung der SM-Verfügbarkeit im Boden bewirkt.

4.1.2 MATERIAL UND METHODEN

4.1.2.1 Versuchsaufbau

Der Versuch wurde in PVC-Töpfen (4 kg Boden je Gefäß) mit 20 cm Durchmesser und einem Fassungsvermögen von 4 l durchgeführt. Der Boden der Fraktion < 2 mm wurde vor Versuchsbeginn mit 0,6 g N pro Gefäß als NH_4NO_3 bzw. als $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gedüngt. Des Weiteren wurden für eine möglichst optimale Nährstoffsupplementierung pro Gefäß 0,6 g K als K_2SO_4 , 0,8 g P als $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ und 0,15 g Mg als $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ zugegeben.

Als Versuchspflanze diente Gelbsenf (*Sinapis alba* L., cv. Jumbo; 8 Pflanzen Gefäß⁻¹). Von dem ungebeizten und vorgekeimten Saatgut wurden 12 Saatkörner gleichmäßig verteilt und nach dem Auflaufen auf 8 Pflanzen pro Gefäß vereinzelt. Während der

Vegetationsperiode lag die eingestellte und täglich gravimetrisch kontrollierte Wasserkapazität bei etwa 70 % der maximalen Wasserhaltekapazität des jeweils verwendeten Versuchsbodens - fehlendes Wasser wurde mit aqua dest ergänzt.

Alle Versuche fanden in vierfacher Wiederholung statt.

Die Versuche wurden in einem Kaltgewächshaus durchgeführt, wobei die Pflanzen tagsüber in einer Außenkäfiganlage standen und nur nachts in das Gewächshaus verbracht wurden. Die Anzucht der Pflanzen erfolgte dabei in einem Zeitraum vom 08.09.2003 (Aufgang) bis zum 08.10.2003 (Erreichen der Blüte).

Die Ernte erfolgte einen Monat nach Auflaufen der Pflanzen getrennt nach Spross und Wurzeln, wobei letztere nach Gewinnung des Rhizosphärenbodens vorsichtig in destilliertem Wasser gewaschen wurden, um Reste anhaftenden Bodens zu entfernen. Die Sprosse und Wurzeln wurden nach Trocknung bei 65° C mit einer Scheibenschwingmühle (Fa. Siebtechnik TS 250) gemahlen und bis zu ihrer Analyse in säuregespülten PE-Flaschen verwahrt.

Um Rhizosphärenboden (Rb) zu gewinnen wurde der unmittelbar an der Wurzel anhaftende Boden vorsichtig abgeschüttelt (in Anlehnung an Riley und Barber, 1969 bzw. Hendriks und Jungk, 1981). Aus den undurchwurzelten Bereichen der Gefäße wurden zudem Bodenproben entnommen, die dann als Nicht-Rhizosphärenboden (nRb) dienten. Sowohl Rb als auch nRb wurden im Anschluss durch ein Sieb mit 2 mm Maschenweite gegeben, um Wurzelreste bzw. -bruchstücke nach Möglichkeit aus den Proben zu entfernen. Alle Böden wurden bei 30° C getrocknet und ebenfalls in säuregespülte PE-Flaschen überführt.

4.1.2.2 Chemische Analysen

Alle Analysen der Böden und Pflanzen entsprechen den in den Rhizobox-Versuchen (Kapitel 2) gemachten Angaben. Es wurde einzig - aus Gründen des Arbeitsaufwands - darauf verzichtet, eine Sequentielle Extraktion sowie DOC- und pH-Wert-Bestimmungen durchzuführen.

4.1.2.3 Versuchsböden

Bei dem verwendeten Boden handelt es sich um Oberbodenproben (0 - 30 cm) einer Parabraunerde aus Löß. Diese entstammt der Versuchsfläche des Instituts für Pflanzenernährung in Bonn-Meckenheim. Der Boden unterscheidet sich bei gleicher Genese

und Ausgangssubstrat nur durch seine langjährig differenzierte Düngung, die einen Zeitraum von etwa 40 Jahren umfasst. MEC3 (entspricht MEC1 aus den Rhizobox-Versuchen; Tab. 2.02) wurde ausschließlich mineralischer NPK-Dünger zugeführt, MEC4 (265 dt a⁻¹) und MEC5 (1060 dt a⁻¹) wurden mit Klärschlamm bzw. MEC6 (245 dt a⁻¹) und MEC7 (980 dt a⁻¹) mit Kompost beaufschlagt. Wichtige Bodencharakteristika werden in Tab. 4.01 angegeben.

Tab. 4.01: Charakteristika der verwendeten Versuchsböden (*Aqua regia*: Gesamtgehalte nach Königswasseraufschluss).

Boden	Eigenschaften			<i>Aqua regia</i>				
	Textur	N _t	C _t	pH	Cd	Cu	Pb	Zn
		%		CaCl ₂		mg kg ⁻¹		
MEC3	U1 3	0,02	1,2	6,7	0,80	22	58	95
MEC4	U1 3	0,03	1,3	6,7	0,70	23	61	99
MEC5	U1 3	0,07	1,9	7,0	1,1	35	99	168
MEC6	U1 3	0,06	1,9	6,9	0,81	27	67	127
MEC7	U1 3	0,14	3,3	7,1	0,97	40	98	174

4.1.3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1.3.1 Pflanzliche Trockenmasse

Unterschiede im Habitus oder der Entwicklung der Pflanzen konnten während der Versuchsdauer nicht beobachtet werden.

Die höchste pflanzliche TM - Wurzeln und Spross - wurde unabhängig von der N-Form durch die mit Kompost gedüngten Varianten MEC6 und 7 erzielt (Tab. 4.02). Generell lag die Spross-TM etwa 3- bis 4-fach so hoch wie die durch die Wurzeln realisierten Erträge.

Bei der NH₄NO₃-Düngung wurde die niedrigste Wurzel- und Spross-TM auf MEC5 erhalten, die zudem signifikant von den anderen Bodenvarianten unterscheidbar war. Dies trifft bei der (NH₄)₂SO₄-Düngung nur auf die Wurzel-TM zu; die niedrigste Spross-TM wurde hier aber bei der langjährigen mineralischen Düngung beobachtet. So ergab sich für beide N-Formen eine Reihung in Richtung abnehmender Sprosserträge:

- NH₄NO₃: MEC7 > MEC6 > MEC4 > MEC3 > MEC5
- (NH₄)₂SO₄: MEC6 > MEC7 > MEC5 > MEC4 > MEC3

Aus dieser Reihung lässt sich als ein schwach ausgeprägter Trend ableiten, dass die Bedingungen für eine möglichst ertragreiche Kultivierung des Senfs von den Kompost- über die Klärschlammvarianten hin zu der mineralischen Düngung abnehmen.

Eine signifikante Unterscheidbarkeit bezüglich der N-Form war nur bei den Sprossen gegeben (MEC4 und 6; Tab. 4.03), wo mit $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-N}$ eine höhere TM erzielt wurde. Tendenziell wurden durch die letztgenannte N-Variante aber höhere TM-Erträge erzielt (Ausnahme MEC5) als durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -gedüngten Senf.

Tab. 4.02: TM-Erträge für Wurzel und Spross von Senf (unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Senf [NH_4NO_3]						
Boden	TM-Wurzel (g)			TM-Spross (g)		
	MW	Min	Max	MW	Min	Max
MEC3	6,5 ^{a,b}	5,9	7,1	22,8 ^{a,b}	21,7	24,0
MEC4	8,2 ^{a,b}	6,9	9,4	25,7 ^a	25,3	26,1
MEC5	4,9 ^a	2,2	6,5	17,5 ^b	17,5	22,1
MEC6	9,2 ^b	7,0	11,8	28,5 ^a	28,5	30,7
MEC7	7,1 ^{a,b}	5,9	7,8	28,6 ^a	28,6	29,5

Senf [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]						
Boden	TM-Wurzel (g)			TM-Spross (g)		
	MW	Min	Max	MW	Min	Max
MEC3	6,7 ^a	4,6	8,6	20,5 ^a	16,9	22,6
MEC4	6,0 ^a	4,3	7,7	21,2 ^a	19,1	22,8
MEC5	5,6 ^a	5,1	6,2	21,9 ^a	20,5	24,0
MEC6	8,0 ^a	4,8	9,8	23,4 ^a	20,0	26,3
MEC7	9,0 ^a	5,9	11,2	22,3 ^a	13,6	27,7

Nach Marschner (1991) gibt es Unterschiede bezüglich der von Pflanzen bevorzugt aufgenommenen N-Form. Die Ergebnisse dieses Versuchs zeigen klar auf, dass Senf offenbar zu den Pflanzen zu zählen ist, die eine N-Ernährung in Form von NO_3^- präferieren. Die Tatsache, dass der höchste TM-Ertrag von Senf - unabhängig von der applizierten N-Form - vor allem auf den Kompost-Varianten beobachtet wurde, steht wohl im Zusammenhang mit den allgemein besseren Bedingungen für eine Kultivierung auf diesen Böden. Durch den Eintrag an organischer Substanz kann eine konstante Nährstoffnachlieferung gewährleistet

werden, zudem bietet ein hoher Humusgehalt auch dem Edaphon bessere Lebensbedingungen.

Tab. 4.03: Unterscheidbarkeit der pflanzlichen TM bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: $P < 0,05$; **: $P < 0,01$; ***: $P < 0,001$; n.s.: nicht signifikant).

Senf		
Boden	TM-Wurzel	TM-Spross
MEC3	n.s.	n.s.
MEC4	n.s.	*
MEC5	n.s.	n.s.
MEC6	n.s.	*
MEC7	n.s.	n.s.

4.1.3.2 Schwermetallgehalte in Senf

Cadmium

Die Cd-Gehalte in der pflanzlichen Biomasse variierten erheblich zwischen den jeweiligen Bodenvarianten (Tab. 4.04). Die mit Abstand niedrigsten Gehalte sowohl in den Wurzeln als auch im Spross wurden nach Kultivierung auf MEC6 und 7 gefunden, wobei eine steigende Kompostgabe (MEC7) in abnehmenden Gehalten resultierte. Der höchste Gehalt in ober- und unterirdischer Biomasse wurde auf der langjährig mineralisch gedüngten Bodenvariante (MEC3) erzielt. Die Wurzelgehalte entsprachen in ihrer Ausprägung - bis auf die Höhe - voll und ganz denen des Sprosses. Eine Entsprechung bezüglich der Differenzierung der realisierten Cd-Gehalte in der Biomasse von Senf innerhalb der Bodenvarianten konnte auch für die unterschiedlichen N-Formen beobachtet werden. Allerdings lagen hier die Gehalte von Wurzeln und Spross bei $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung um etwa 30 % über denen der NH_4NO_3 -Düngung, wobei die Unterschiede in den Sprossgehalten deutlicher ausgeprägt waren. Dennoch war der erkennbare Unterschied nur bei MEC7 auch signifikant nachweisbar (Tab. 4.05).

Die Cd-Gehalte im Spross von Senf entsprechen den von Oelschläger (1974) und Shacklette (1980) angegebenen Werten für Pflanzen, die auf nicht kontaminiertem Boden gewachsen sind.

Tab. 4.04: Cd-Gehalte von Wurzel- und Spross-TM von Senf (unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Senf [NH_4NO_3]						
Boden	Cd-Wurzel (mg kg^{-1})			Cd-Spross (mg kg^{-1})		
	MW	Min	Max	MW	Min	Max
MEC3	2,1 ^{a,b}	1,7	2,6	2,6 ^a	2,5	2,8
MEC4	1,4 ^{a,b}	0,93	1,8	1,6 ^b	1,5	1,8
MEC5	2,2 ^a	1,5	2,6	2,5 ^a	2,2	2,6
MEC6	1,1 ^{b,c}	0,70	1,5	1,0 ^c	0,97	1,0
MEC7	0,45 ^c	0,31	0,51	0,46 ^d	0,43	0,51

Senf [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]						
Boden	Cd-Wurzel (mg kg^{-1})			Cd-Spross (mg kg^{-1})		
	MW	Min	Max	MW	Min	Max
MEC3	2,2 ^a	1,8	2,6	3,5 ^a	2,6	4,1
MEC4	1,9 ^a	1,4	2,4	2,0 ^b	1,4	2,4
MEC5	2,0 ^a	1,1	2,7	3,3 ^a	2,1	3,7
MEC6	0,94 ^b	0,83	1,0	1,1 ^b	0,95	1,3
MEC7	0,76 ^b	0,72	0,79	0,59 ^c	0,56	0,64

Tab. 4.05: Unterscheidbarkeit der pflanzlichen Cd-Gehalte bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: $P < 0,05$; **: $P < 0,01$; ***: $P < 0,001$; n.s.: nicht signifikant).

Senf		
Boden	Cd-Wurzel	Cd-Spross
MEC3	n.s.	n.s.
MEC4	n.s.	n.s.
MEC5	n.s.	n.s.
MEC6	n.s.	n.s.
MEC7	*	**

Dass die höchsten Cd-Gehalte im Spross - unabhängig von der N-Form - stets bei dem nur mineralisch gedüngten Boden (MEC3) beobachtet wurden, deutet auf eine geringere Bioverfügbarkeit organischer Cd-Komplexe hin. Die Bioverfügbarkeit von Cd in Schlämmen hängt zudem stark mit dem vorherrschenden pH im Boden zusammen. Generell sollte durch

Mineralisierung der organischen Substanz der Boden versauern und so die Mobilität von Cd erhöht werden. Allerdings verweisen Corey *et al.* (1987) darauf, dass bei hohen Ausbringungsraten der Klärschlamm selbst zum Hauptfaktor bei der Steuerung der Bioverfügbarkeit von Cd wird, während die Bodeneigenschaften an Einfluss verlieren. Zudem ist das Cd-Phosphor-Verhältnis als ein bedeutender Einflussfaktor für die pflanzliche Cd-Aufnahme anzusehen (Jing und Logan, 1992). Bei den hier vorliegenden Ergebnissen muss allerdings ein anderer Faktor für die geringe Cd-Verfügbarkeit genannt werden. So führt eine Kalkung von mit Schlämmen belasteten Böden auf etwa pH 7 zu einer Verringerung der pflanzlichen Cd-Aufnahme (Mahler *et al.*, 1978; Jackson und Alloway, 1992). Dies ist zugleich der pH-Bereich in dem sich die verwendeten Böden befinden. Dass die Cd-Gehalte im Spross bei der Klärschlammgabe mit deren Höhe anwachsen, während für die Kompostgabe umgekehrtes gilt, lässt sich auf zwei Faktoren zurückführen. So ist zum einen die Stabilität von Cd-Fulvaten (im Klärschlamm) als geringer anzusehen als die von Cd-Humaten (im Kompost), was zu einer generell besseren Bioverfügbarkeit des SM in den mit Klärschlamm beaufschlagten Flächen führt. Ein weiterer Grund steht in Zusammenhang mit Beobachtungen von Hooda und Alloway (1993). Diese Autoren fanden, dass die Cd-Aufnahme durch Winterlolch aus Schlamm-Boden-Mischungen bei einer Ausbringungsrate von 50 t ha⁻¹ höher war als bei 150 t ha⁻¹. Sie erklärten dies dahingehend, dass zwar durch die höhere Fracht auch insgesamt mehr Cd in den Boden eingetragen wurde, dass aber die größere Menge an organischen Sorbenten das Cd weniger verfügbar werden ließ. Dies trifft im vorliegenden Versuch gut auf die Kompost-Varianten zu; bei den Klärschlamm-Varianten scheinen außerdem noch andere Faktoren eine Rolle zu spielen.

Dass eine physiologisch saure Düngung die Cd-Gehalte in der Pflanze erhöht, war so erwartet worden. Die höhere Mobilisierung der Klärschlamm-Varianten im Vergleich zu denen mit Kompostgabe dürfte im Zusammenhang mit der Bildung stabilerer Cd-Organokomplexe bei letztgenannter Variante stehen.

Kupfer

Die Cu-Gehalte zeigten in ihrer Ausprägung auffallende Ähnlichkeit mit dem Verhalten des Cd, unterschieden sich aber deutlich in zwei Punkten. So lagen zum einen die Cu-Gehalte der Wurzeln nahezu durchgängig um das doppelte bis vierfache über den Sprossgehalten. Zum anderen waren die Unterschiede meist deutlicher in den Cu-Gehalten der Wurzeln ausgeprägt (Tab. 4.06) als dies bei den Sprossen erkennbar war.

Tab. 4.06: Cu-Gehalte von Wurzel- und Spross-TM von Senf (unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Senf [NH_4NO_3]						
Boden	Cu-Wurzel (mg kg^{-1})			Cu-Spross (mg kg^{-1})		
	MW	Min	Max	MW	Min	Max
MEC3	13,6 ^a	11,6	15,7	10,3 ^a	10,0	10,7
MEC4	23,7 ^a	20,6	26,8	9,1 ^a	8,6	9,5
MEC5	15,1 ^a	11,7	21,7	10,2 ^a	8,2	11,4
MEC6	25,8 ^a	12,8	40,4	6,8 ^b	6,1	7,5
MEC7	16,8 ^a	11,1	19,2	4,9 ^c	4,6	5,4

Senf [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]						
Boden	Cu-Wurzel (mg kg^{-1})			Cu-Spross (mg kg^{-1})		
	MW	Min	Max	MW	Min	Max
MEC3	16,7 ^a	16,2	17,0	9,7 ^a	9,0	10,9
MEC4	30,7 ^a	18,9	49,5	9,6 ^a	9,0	10,1
MEC5	18,0 ^a	12,2	24,0	11,2 ^a	8,9	12,7
MEC6	18,8 ^a	14,9	22,9	7,3 ^b	6,8	7,7
MEC7	25,8 ^a	23,3	28,3	6,3 ^b	5,9	6,7

Anders als beim Cd resultierte die NH_4NO_3 -Düngung nur auf MEC3 auch im höchsten Sprossgehalt; bei der sauren N-Gabe wurde der höchste Cu-Gehalt im Spross nach Kultivierung auf MEC5 erzielt. Auffällig war die deutliche und auch signifikante Verringerung der Cu-Gehalte des Sprosses auf den beiden langjährig mit Kompost gedüngten Bodenvarianten (MEC6 und 7). Entsprechend eine steigende Kompostzugabe bei beiden N-Formen einer Abnahme der Sprossgehalte, so verhielt es sich bei den Wurzelgehalten differenzierter. Die Senfwurzeln wiesen nach einer neutralen N-Gabe deutlich, wenn auch nicht signifikant, höhere mittlere Cu-Gehalte bei MEC6 als bei MEC7 auf, während es sich bei der physiologisch sauren N-Form umgekehrt verhielt.

Allgemein wurden nach $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung höhere Cu-Gehalte in ober- und unterirdischer Biomasse gefunden als nach einer NH_4NO_3 -Düngung. Dieser Effekt war aber in den Wurzeln stärker ausgeprägt, die Sprosse unterschieden sich dagegen nur marginal. Die einzige Ausnahme bildete die Anzucht auf MEC7; hier unterschieden sich die Wurzel- und Sprossgehalte bezüglich der N-Form signifikant voneinander (Tab. 4.07).

Tab. 4.07: Unterscheidbarkeit der pflanzlichen Cu-Gehalte bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: $P < 0,05$; **: $P < 0,01$; ***: $P < 0,001$; n.s.: nicht signifikant).

Boden	Senf	
	Cu-Wurzel	Cu-Spross
MEC3	n.s.	n.s.
MEC4	n.s.	n.s.
MEC5	n.s.	n.s.
MEC6	n.s.	n.s.
MEC7	*	**

Die Cu-Gehalte der Senfsprosse entsprechen den in der Literatur gemachten Angaben (Netzer und Beszedits, 1979; James und Barrow, 1985).

Dass die höchsten Cu-Gehalte im Spross nach Kultivierung auf dem mineralischen Boden und denen mit Klärschlammgabe beobachtet wurden, deutet auf eine gute Verfügbarkeit des Cu hin. Die geringen Gehalte auf den Böden der Kompost-Varianten scheinen durch ähnliche Faktoren, wie sie zuvor für das Cd angeführt wurden, begründet zu sein. Auch hier hemmt eine verstärkte Zufuhr an organischer Substanz offenbar die Bioverfügbarkeit von Cu; zudem scheinen die mit Kompost gebildeten Cu-Organo-Komplexe eine größere Stabilität aufzuweisen als dies bei organischer Substanz aus Klärschlämmen der Fall ist.

Generell steigt die Verfügbarkeit von Cu mit Ausnahme der mineralisch gedüngten Variante (MEC3) nach einer physiologisch sauren Düngung an. Auf dem letztgenannten Boden lässt sich dies mit der Bildung stabiler Cu-Ammonium-Komplexe im Boden erklären, die dann zu einer verminderten Cu-Aufnahme durch die Pflanze führt (Kumar *et al.*, 1990; Padeken, 1998). Auf den Böden mit Applikation von organischen Düngern könnte die Gehaltssteigerung mit der versauernden Wirkung des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in Zusammenhang stehen. Durch die leichte Ansäuerung kann Cu aus den organischen Komplexen gelöst und in eine verfügbare, kationische Form überführt werden. Dass der Effekt auf den Kompost-Varianten stärker ausgeprägt ist, könnte mit der Tatsache erklärt werden, dass Humatkomplexe erst bei hohen pH-Werten (> 7) verstärkt gebildet werden können (Alloway, 1999). Die durch die N-Form bedingte Ansäuerung könnte dann Cu in Spezies überführt haben, die deutlich besser bioverfügbar sind.

Blei

Die Pb-Gehalte der Sprosse lagen stets deutlich unter denen der Wurzeln (Tab. 4.08). Unabhängig vom verwendeten N-Dünger ließen sich relativ einheitliche Pb-Gehalte in Wurzeln und Spross beobachten. Die Kompostvarianten (MEC6 und 7) wiesen nach einer physiologisch sauren Düngung als einzige signifikant höhere Pb-Gehalte im Spross auf. Mit Ausnahme der letztgenannten Varianten senkte eine steigende Befruchtung des Bodens mit organischer Substanz tendenziell die Pb-Gehalte im Spross. Dies war bei den Kompost gedüngten Varianten (MEC6 und 7) stärker ausgeprägt als bei Böden, auf denen Klärschlamm ausgebracht wurde (MEC4 und 5).

Tab. 4.08: Pb-Gehalte von Wurzel- und Spross-TM von Senf (unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Senf [NH_4NO_3]						
Boden	Pb-Wurzel (mg kg^{-1})			Pb-Spross (mg kg^{-1})		
	MW	Min	Max	MW	Min	Max
MEC3	21,0 ^a	18,3	23,3	0,41 ^a	0,37	0,45
MEC4	25,8 ^a	17,1	33,7	0,46 ^a	0,30	0,76
MEC5	16,4 ^a	9,0	23,3	0,32 ^a	0,29	0,34
MEC6	17,91 ^a	14,2	21,9	0,34 ^a	0,23	0,46
MEC7	21,4 ^a	19,2	23,5	0,29 ^a	0,17	0,38

Senf [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]						
Boden	Pb-Wurzel (mg kg^{-1})			Pb-Spross (mg kg^{-1})		
	MW	Min	Max	MW	Min	Max
MEC3	12,7 ^a	11,8	13,6	0,44 ^{a,b}	0,36	0,52
MEC4	24,8 ^a	22,8	26,7	0,37 ^a	0,34	0,40
MEC5	15,6 ^a	10,3	24,8	0,28 ^{a,b}	0,15	0,36
MEC6	25,1 ^a	13,1	37,5	0,51 ^b	0,46	0,56
MEC7	15,9 ^a	6,5	22,5	0,65 ^b	0,47	0,86

Bezüglich der Pb-Gehalte der Sprosse ergaben sich deutliche Unterschiede in Abhängigkeit von der verwendeten N-Form und der Düngungshistorie der Böden. Stiegen nach einer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung im Vergleich zur neutralen N-Gabe die Pb-Sprossgehalte bei dem Boden mit langjähriger mineralischer Düngung leicht an, so ließ sich für die Klärschlamm gedüngten Böden genau Gegenteiliges erkennen. Wurde der Boden jedoch mit

Kompost gedüngt, so unterschieden sich die Sprossgehalte der beiden N-Formen signifikant voneinander (Tab. 4.09). Beim $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -gedüngten Senf wurden, verglichen mit der NH_4NO_3 -Düngung, fast doppelt so hohe Pb-Gehalte im Spross beobachtet.

Tab. 4.09: Unterscheidbarkeit der pflanzlichen Pb-Gehalte bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: $P < 0,05$; **: $P < 0,01$; ***: $P < 0,001$; n.s.: nicht signifikant).

Boden	Senf	
	Pb-Wurzel	Pb-Spross
MEC3	**	n.s.
MEC4	n.s.	n.s.
MEC5	n.s.	n.s.
MEC6	n.s.	*
MEC7	n.s.	**

Die Pb-Gehalte der Senfsprosse entsprechen den von Allaway (1968) und Cannon (1976) beobachteten Werten.

Besonders augenfällig waren jedoch die Unterschiede im Pb-Gehalt des Sprosses nach Applikation unterschiedlicher N-Formen. Nach einer NH_4NO_3 -Gabe fanden sich nahezu durchweg niedrigere Pb-Gehalte bei den Varianten mit organischer Düngung, wobei sich dies für die Kompost-Varianten ausgeprägter darstellte. Nach einer physiologisch sauren N-Düngung wurden die höchsten Gehalte in Zusammenhang mit den Kompost-Varianten beobachtet. Dass die Gehalte bei beiden N-Formen für die jeweils niedrigere Ausbringungsmenge stärker anwachsen als bei einer höheren Beaufschlagung der Böden, steht in Zusammenhang mit Beobachtungen von Hooda und Alloway (1993). Offenbar vermindert ein größerer Anteil an organischer Substanz wegen der bevorzugten Bildung von Pb-Organo-Komplexen (Zeien, 1995) ein Anwachsen der Bioverfügbarkeit. Warum jedoch bei der sauren N-Düngung der Effekt bei der Kompostgabe größer war als nach Applikation von Klärschlamm, kann nicht beantwortet werden.

Zink

Die Zn-Gehalte der Sprosse lagen deutlich über denen der Wurzeln, mit Ausnahme einer Kultivierung auf MEC7, hier entsprachen sie einander bzw. lagen für die N-Gabe als NH_4NO_3

leicht darunter (Tab. 4.10). Die Differenzierung der Zn-Gehalte zwischen den Bodenvarianten war in den Sprossen besser ausgeprägt als dies bei den Wurzeln der Fall war. Auffällig war auch, dass konträr zum Verhalten der anderen SM die Zn-Gehalte in der ober- und unterirdischen Biomasse nach $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung erkennbar unter denen einer NH_4NO_3 -Düngung lagen. Diese Verringerung war zumindest für den Spross bis auf MEC3 und 6 auch durchweg signifikant (Tab. 4.11).

Tab. 4.10: Zn-Gehalte von Wurzel- und Spross-TM von Senf (unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Senf [NH_4NO_3]						
Boden	Zn-Wurzel (mg kg^{-1})			Zn-Spross (mg kg^{-1})		
	MW	Min	Max	MW	Min	Max
MEC3	114,0 ^a	106,1	118,5	344,4 ^a	285,5	418,1
MEC4	213,5 ^b	168,9	282,5	347,0 ^a	263,6	424,4
MEC5	139,9 ^a	103,5	175,1	403,0 ^a	294,9	448,3
MEC6	102,2 ^a	93,0	114,5	189,8 ^b	180,7	206,6
MEC7	105,3 ^a	95,7	115,0	95,2 ^c	89,4	102,8

Senf [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]						
Boden	Zn-Wurzel (mg kg^{-1})			Zn-Spross (mg kg^{-1})		
	MW	Min	Max	MW	Min	Max
MEC3	108,0 ^a	98,0	118,0	324,4 ^a	304,6	344,2
MEC4	138,0 ^a	94,8	181,3	305,4 ^a	283,2	327,7
MEC5	112,5 ^a	89,3	134,5	279,4 ^a	179,2	322,6
MEC6	130,8 ^a	71,0	239,7	158,0 ^b	148,3	169,1
MEC7	75,0 ^a	51,5	88,6	77,5 ^c	70,8	88,4

Der Senf erzielte bei letztgenannter Düngung seinen absolut höchsten Sprossgehalt auf MEC5, während dieser bei der physiologisch sauren N-Gabe in Kombination mit MEC3 realisiert wurde. Die jedoch schon bei den anderen SM angesprochene Sonderstellung der langjährigen Kompostdüngung wurde auch bei den Zn-Gehalten des Senf - Spross und Wurzeln - wiedergefunden. Sie zeigte trotz sehr hoher (MEC6) bis höchsten (MEC7) Zn-Bodengehalten eine signifikante Verringerung der Zn-Sprossgehalte, bezogen auf die Mineral- bzw. Klärschlammdüngung. Dieser Effekt war um so deutlicher ausgeprägt, je mehr Kompost zu dem Boden appliziert worden war.

Tab. 4.11: Unterscheidbarkeit der pflanzlichen Zn-Gehalte bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: $P < 0,05$; **: $P < 0,01$; ***: $P < 0,001$; n.s.: nicht signifikant).

Boden	Senf	
	Zn-Wurzel	Zn-Spross
MEC3	n.s.	n.s.
MEC4	n.s.	*
MEC5	n.s.	**
MEC6	n.s.	n.s.
MEC7	n.s.	*

Die Zn-Gehalte der Senfsprosse liegen deutlich über den Angaben von Zook *et al.* (1970), Bergmann (1975) und Marjanen (1980). Dies kann aber mit pflanzen- bzw. sortenspezifischen Unterschieden erklärt werden.

Die höchsten Gehalte wurden meist auf dem ausschließlich mineralisch gedüngten Boden beobachtet. Aber auch das Zn, das in den Klärschlämmen enthalten war, schien für die pflanzliche Aufnahme verfügbar zu sein. Das in den Kompost-Varianten enthaltene Zn hingegen schien kaum bioverfügbar. Dieser Effekt wurde durch eine versauernde N-Düngung noch verstärkt. Dabei wäre eigentlich eine Steigerung der Zn-Gehalte erwartet worden, da insbesondere $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ die Verfügbarkeit und Aufnahme dieses SM in die Pflanze steigern sollte (Schmidt, 2003). Dies lässt sich aber mit Beobachtungen von Verloo (1974) sowie Schnitzer und Khan (1978) erklären. Diese Autoren beobachteten, dass es für Zn-Fulvosäure-Komplexe zwei Stabilitätsmaxima gibt, bei pH 6 bzw. pH 9. Da die Ausgangsböden alle einen Boden-pH um die 7 aufweisen, wäre denkbar, dass durch die physiologisch saure Düngung das Stabilitätsmaximum bei pH 6 zumindest annähernd erreicht wurde. Dies würde dann natürlich in sinkenden Zn-Gehalten im Spross resultieren.

4.1.3.3 Schwermetallentzug durch Senf

Cadmium

Der Cd-Entzug durch die Wurzeln von Senf schien nur mäßig von den Boden- und Düngungsvarianten beeinflusst zu werden (Tab. 4.12). Die langjährige Klärschlammgabe führte zu leicht verringerten Entzügen verglichen mit der ausschließlich mineralischen Düngung. Einzig bei der Kompostgabe sanken die Entzüge unabhängig von der zugegebenen

N-Form deutlich erkennbar ab. Bei den Sprossentzügen waren die Unterschiede deutlicher ausgeprägt. So entzog der Senfspross auf MEC3 das meiste Cd, während eine Applikation von organischem Material (MEC4 bis 7) zu durchweg verringerten Entzügen führte (Ausnahme MEC5 nach $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung).

Tab. 4.12: Cd-Entzüge von Wurzel- und Spross-TM von Senf (%: prozentualer Cd-Anteil in Wurzel bzw. Spross; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Senf [NH_4NO_3]								
Boden	Cd-Wurzel ($\mu\text{g Topf}^{-1}$)				Cd-Spross ($\mu\text{g Topf}^{-1}$)			
	MW	Min	Max	%	MW	Min	Max	%
MEC3	14,1 ^a	9,9	18,2	19,1	59,6 ^{a,c}	59,4	59,8	80,9
MEC4	10,6 ^{a,b}	8,8	12,4	20,8	40,3 ^{a,b}	38,2	42,4	79,2
MEC5	11,1 ^{a,b}	3,2	15,3	20,4	43,4 ^{a,b}	25,7	56,7	79,6
MEC6	9,8 ^{a,b}	4,9	13,5	25,7	28,4 ^{b,c}	26,4	29,9	74,3
MEC7	3,3 ^b	1,8	3,9	20,1	13,1 ^c	12,6	13,7	79,9

Senf [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]								
Boden	Cd-Wurzel ($\mu\text{g Topf}^{-1}$)				Cd-Spross ($\mu\text{g Topf}^{-1}$)			
	MW	Min	Max	%	MW	Min	Max	%
MEC3	14,6 ^a	10,0	18,2	17,2	70,4 ^a	57,2	91,5	82,8
MEC4	11,7 ^a	6,6	18,6	21,9	41,8 ^b	31,9	46,1	78,1
MEC5	11,2 ^a	6,3	16,6	13,6	71,0 ^a	51,1	81,6	86,4
MEC6	7,7 ^a	3,9	9,8	23,3	25,4 ^{b,c}	21,2	29,3	76,7
MEC7	7,9 ^a	7,8	8,0	37,8	13,0 ^c	8,7	15,5	62,2

Die Entzüge nach NH_4NO_3 -Düngung lagen stets unter denen einer physiologisch sauren Düngung, mit Ausnahme der kompostgedüngten Bodenvarianten, hier entsprachen sich die mengenmäßigen Entzüge. Diese Unterschiede waren aber nur für die Kultivierung auf MEC5 auch signifikant (Tab. 4.13).

Bezüglich der SM-Verteilung im Senf ist anzumerken, dass der extrem hohe Cd-Sprossanteil überraschte. Er schien zudem auch relativ unabhängig von der Form der Bewirtschaftung oder der applizierten N-Gabe zu sein und lag bei etwa 80 %. Einzig die höchste Kompostgabe (MEC7) in Verbindung mit einer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung resultierte in erkennbar verringerten Cd-Anteilen im Spross.

Tab. 4.13: Unterscheidbarkeit der pflanzlichen Cd-Entzüge bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: P < 0,05; **: P < 0,01; ***: P < 0,001; n.s.: nicht signifikant).

Boden	Senf	
	Cd-Wurzel	Cd-Spross
MEC3	n.s.	n.s.
MEC4	n.s.	n.s.
MEC5	n.s.	*
MEC6	n.s.	n.s.
MEC7	**	n.s.

Die meist geringfügig höheren Cd-Entzüge nach NH_4NO_3 -Düngung im Vergleich zur Applikation eines physiologisch sauren N-Düngers sind vor allem auf Unterschiede in der TM zurückzuführen. Das die Entzüge der Varianten mit langjähriger organischer Düngung stets unter denen eines ausschließlich mineralisch gedüngten Bodens (MEC3) liegen, ist wohl auf die sinkende Bioverfügbarkeit von Cd-Humin-Komplexen zurückzuführen (Cabrera *et al.*, 1988). Korcak und Fanning (1985) berichten zudem, dass Mais mehr Cd aus Böden aufnahm, wenn dieses SM in Form von CdSO_4 zugesetzt wurde als nach Applikation in Form von Klärschlämmen, wobei erstgenannte Cd-Spezies generell als sehr verfügbar angesehen werden muss. Dies trifft offenbar auch zu, wenn Cd - wie auf dem MEC3-Boden - überwiegend kationisch gebunden vorliegt. Die Zugabe von organischer Substanz vergrößert dabei das Adsorptionsvermögen der Böden und schränkt somit die Verfügbarkeit ein. Der höhere Entzug auf dem MEC3-Boden nach $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung im Vergleich zur neutralen N-Gabe war so erwartet worden, da bekannt ist, dass erstgenannter N-Dünger die Verfügbarkeit und Aufnahme von Cd steigert.

Angaben von Chaney und Giordano (1977), dass Cd nach der Aufnahme rasch in oberirdische Pflanzenteile translozierbar ist, können für den Senf bestätigt werden. Beim Senf wurden zudem mit etwa 80 % Cd im Spross die höchsten prozentualen Anteile aller untersuchten Pflanzen beobachtet. Warum es jedoch einen deutlich erkennbaren Abfall der Cd-Anteile in der oberirdischen Biomasse auf dem MEC7-Boden nach physiologisch saurer Düngung gibt, kann nicht erklärt werden.

Kupfer

Die Cu-Entzüge zeichneten sich durch eine hohe Variabilität sowohl bei den Wurzeln als auch bei den Sprossen aus. Senf entzog generell mehr Cu durch den Spross nach einer NH_4NO_3 -Düngung als dies bei der sauer wirkenden N-Gabe der Fall war (Tab. 4.14). Einzige Ausnahme hiervon war die $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung bei Kultivierung auf MEC5; auf dieser Bodenvariante erreichte diese N-Form zugleich auch den höchsten Cu-Sprossentzug, wengleich dieser nicht signifikant unterscheidbar zur neutralen N-Gabe war (Tab. 4.15). Bei der physiologisch neutral wirkenden N-Applikation wurde der größte Entzug durch den Spross auf MEC3 erzielt. Eine langjährige Ausbringung von Komposten verringerte den Sprossentzug an Cu erkennbar, wobei dieser Trend mit steigenden Gaben verstärkt wurde und sich zudem bei der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung ausgeprägter beobachten ließ. Die Wurzelentzüge schwankten teils so stark, dass sich kein eindeutiger Trend erkennen ließ. Auffällig war jedoch, dass bei beiden N-Formen die höchsten Wurzelentzüge im Verbund mit der Kompostgabe beobachtet werden konnten. Bei der NH_4NO_3 -Düngung wurde der maximale Entzug auf der Bodenvariante mit der niedrigen Kompostgabe gefunden, wobei die höhere Gabe nur zu einem Entzug führte, der um etwa die Hälfte geringer war. Nach der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung verhielt es sich genau umgekehrt.

Die höchsten prozentualen Cu-Sprossanteile wurden unabhängig von der N-Form bei MEC3 (hier ist der Anteil bei $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -N aber verringert) und MEC5 gefunden. Zufuhr von organischem Material zu dem Versuchsboden resultierte zunächst in einer Abnahme des Sprossanteils, dies galt aber nicht für die hohe Klärschlammgabe. Eine langjährige Kompostgabe führte zu drastisch verringerten Cu-Anteilen im Spross. Diese stiegen mit anwachsender Applikationsmenge bei der NH_4NO_3 -Düngung wieder leicht an, fielen aber nach $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung noch weiter zugunsten des Wurzelanteils ab.

Die Unterschiede bei den Cu-Entzügen, sowohl innerhalb der Böden als auch zwischen den Düngern sind überwiegend auf Differenzen in der TM zurückzuführen. Die meist leicht verringerten Entzüge nach einer physiologisch sauren Düngung lassen sich aber auch - vor allem für den MEC3-Boden - mit der Bildung immobilisierter Cu-Ammonium-Komplexe begründen. Ein weiterer Grund ist die abnehmende Mobilität von Cu-Humin-Komplexen (Brennan *et al.*, 1983), die dann in einer verringerten Verfügbarkeit resultiert. Beobachtungen von Minnich *et al.* (1987), dass die Cu-Konzentration und damit auch der Entzug durch den Spross von Bohnen mit steigenden Cu-Gaben durch applizierten Klärschlamm anwachsen,

während die Gehalte der Wurzeln absanken, können vor allem für die Kompost-Varianten bestätigt werden. Unklar ist jedoch, worauf dieser Effekt beruht. Eine $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung verringerte nicht nur den Sprossentzug auf dem MEC7-Boden, sondern schien allgemein die Verlagerbarkeit von Cu in oberirdische Pflanzenteile zu behindern. Möglicherweise kam es auf diesem Boden im Vergleich zur NH_4NO_3 -Gabe zu einer Veränderung in der Speziation des SM, wodurch dann dessen Translokation gehemmt wurde. Dabei kann eine Bildung von CuSO_4 ausgeschlossen werden, da diese Cu-Spezies sowohl im Boden als auch in der Pflanze über eine hohe Mobilität verfügt und dann zumindest eine Erhöhung der Translokationsrate hätte verzeichnet werden müssen.

Tab. 4.14: Cu-Entzüge von Wurzel- und Spross-TM von Senf (%: prozentualer Cu-Anteil in Wurzel bzw. Spross; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Senf [NH_4NO_3]								
Boden	Cu-Wurzel ($\mu\text{g Topf}^{-1}$)				Cu-Spross ($\mu\text{g Topf}^{-1}$)			
	MW	Min	Max	%	MW	Min	Max	%
MEC3	89,6 ^{a,b}	67,9	111,3	27,6	235,4 ^a	231,1	239,6	72,4
MEC4	190,2 ^{a,b}	185,9	194,4	44,9	233,1 ^a	218,3	247,8	55,1
MEC5	77,5 ^a	26,1	140,9	29,8	182,9 ^a	94,9	239,6	70,2
MEC6	244,1 ^b	89,7	356,6	55,8	193,7 ^a	176,4	230,7	44,2
MEC7	121,6 ^{a,b}	65,1	147,8	46,8	138,3 ^a	135,4	144,6	53,2

Senf [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]								
Boden	Cu-Wurzel ($\mu\text{g Topf}^{-1}$)				Cu-Spross ($\mu\text{g Topf}^{-1}$)			
	MW	Min	Max	%	MW	Min	Max	%
MEC3	112,9 ^a	77,3	146,6	36,2	199,2 ^{a,b}	153,5	246,1	63,8
MEC4	198,1 ^a	89,3	354,6	49,3	204,0 ^{a,b}	182,4	225,4	50,7
MEC5	101,0 ^a	70,4	148,8	29,4	243,1 ^a	213,1	283,0	70,6
MEC6	155,2 ^a	70,6	224,6	47,5	171,3 ^b	155,0	190,8	52,5
MEC7	270,5 ^a	260,3	280,6	66,1	139,0 ^b	90,8	283,0	33,9

Tab. 4.15: Unterscheidbarkeit der pflanzlichen Cu-Entzüge bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: $P < 0,05$; **: $P < 0,01$; ***: $P < 0,001$; n.s.: nicht signifikant).

Boden	Senf	
	Cu-Wurzel	Cu-Spross
MEC3	n.s.	n.s.
MEC4	n.s.	n.s.
MEC5	n.s.	n.s.
MEC6	n.s.	n.s.
MEC7	**	n.s.

Blei

Bei den Pb-Entzügen durch ober- und unterirdische Biomasse von Senf ergab sich nur eine geringe Differenzierung (Tab. 4.16). Der höchste Sprossentzug wurde auf dem MEC7-Boden nach einer physiologisch sauren Düngung beobachtet. Bei dieser N-Form fanden sich generell die höchsten Sprossentzüge, mit Ausnahme einer Kultivierung auf MEC3 und MEC5; hier konnte ein gegenläufiger Effekt beobachtet werden. Auch bezüglich des verwendeten N-Düngers wurden häufig gegenteilige Effekte beobachtet. So führten steigende Klärschlamm- bzw. Kompostgaben bei NH_4NO_3 -Düngung zu einem Anwachsen bzw. Absinken des Pb-Entzugs durch den Spross von Senf. Bei der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung verhielt es sich genau umgekehrt. Dennoch ließ sich ein signifikanter Unterschied zwischen den N-Formen nur für den MEC7-Boden belegen (Tab. 4.17).

Auch bei der prozentualen Pb-Verteilung auf die ober- und unterirdische Biomasse ergaben sich Unterschiede sowohl die N-Form als auch die Düngungshistorie betreffend. Den größten Anteil an Pb im Spross mit etwa 10 % fand sich auf dem MEC3-Boden bei NH_4NO_3 -Düngung. Bei der physiologisch sauren Variante betrug dieser Anteil nur circa die Hälfte. Bei dem letztgenannten N-Dünger ließen sich im Vergleich zum langjährig mineralisch gedüngten Boden bei nahezu allen anderen Bodenvarianten höhere Pb-Anteile im Spross auffinden (Ausnahme MEC4). Lagen bei den niedrigeren Ausbringungsraten von Klärschlamm (MEC4) bzw. Kompost (MEC6) die prozentualen Pb-Anteile im Spross nach einer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung über denen einer NH_4NO_3 -Düngung, so ließ sich für die höhere Befruchtung mit organischer Substanz (MEC5 bzw. MEC7) genau Gegenläufiges beobachten.

Tab. 4.16: Pb-Entzüge von Wurzel- und Spross-TM von Senf (%: prozentualer Pb-Anteil in Wurzel bzw. Spross; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Senf [NH_4NO_3]								
Boden	Pb-Wurzel ($\mu\text{g Topf}^{-1}$)				Pb-Spross ($\mu\text{g Topf}^{-1}$)			
	MW	Min	Max	%	MW	Min	Max	%
MEC3	82,8 ^a	69,5	96,1	89,9	9,3 ^a	7,9	10,7	10,1
MEC4	199,9 ^a	184,8	214,9	96,4	7,5 ^a	5,0	8,8	3,6
MEC5	83,3 ^a	22,8	160,8	91,1	8,1 ^a	7,3	8,9	8,9
MEC6	238,0 ^a	91,7	331,3	96,1	9,6 ^a	6,8	12,8	3,9
MEC7	115,9 ^a	38,5	157,5	93,4	8,2 ^a	4,6	10,9	6,6

Senf [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]								
Boden	Pb-Wurzel ($\mu\text{g Topf}^{-1}$)				Pb-Spross ($\mu\text{g Topf}^{-1}$)			
	MW	Min	Max	%	MW	Min	Max	%
MEC3	145,3 ^a	83,6	200,8	94,5	8,4 ^a	8,0	8,8	5,5
MEC4	164,4 ^a	80,8	250,5	95,4	8,5 ^a	7,9	9,7	4,6
MEC5	92,2 ^a	52,0	144,9	93,3	6,6 ^a	2,9	8,2	6,7
MEC6	148,2 ^a	67,2	215,4	92,6	11,8 ^b	11,2	12,4	7,4
MEC7	223,6 ^a	214,1	233,1	94,3	13,5 ^b	11,7	15,6	5,7

Mit Ausnahme der Kompost-Varianten (MEC6 und 7) lassen sich die Unterschiede im Pb-Entzug auf die Differenz in der TM zurückführen. Zudem weist Pb die geringsten Unterschiede im Entzug (Spross) von allen untersuchten SM auf. Unklar bleibt jedoch die Steigerung im Sprossentzug der Kompost-Varianten nach physiologisch saurer Düngung. Eigentlich wäre dieser Effekt eher für die Varianten mit Klärschlamm-Applikation zu erwarten gewesen, da die Stabilitätskonstanten für Pb-Humat-Komplexe über denen niedermolekularer Komplexe liegen (Martell und Smith, 1989), die auf den Klärschlamm-Varianten vorherrschen. Offenbar gibt es aber auf den Böden MEC6 und 7 einen Pool mit mobilisierbarem Pb.

Angaben von Zimdahl (1975), dass nur maximal 3 % des durch die Pflanze aufgenommenen Pb in den Spross transloziert wird, können nicht bestätigt werden. Es fanden sich allerdings prozentuale Pb-Anteile im Spross, die nur wenig über dem angegebenen Wert liegen (4 - 10 %).

Tab. 4.17: Unterscheidbarkeit der pflanzlichen Pb-Entzüge bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: $P < 0,05$; **: $P < 0,01$; ***: $P < 0,001$; n.s.: nicht signifikant).

Boden	Senf	
	Pb-Wurzel	Pb-Spross
MEC3	n.s.	n.s.
MEC4	n.s.	n.s.
MEC5	n.s.	n.s.
MEC6	n.s.	n.s.
MEC7	*	*

Zink

Die Zn-Entzüge durch die Wurzeln von Senf waren von so großer Variabilität, dass sich keine einheitliche Aussage ableiten ließ (Tab. 4.18). Auffällig war das schon beim Cu angesprochene und dem auch hier entsprechende unterschiedliche Verhalten im Zn-Entzug der Wurzeln nach Kultivierung auf den Kompost-Bodenvarianten. Die Sprosse erzielten durchweg einen Entzug, der erheblich über dem der Wurzeln lag. Die Bodenvarianten mit mineralischer Düngung sowie die Applikation von Klärschlamm resultierten in den höchsten Sprossentzügen. Einzig bei der NH_4NO_3 -Düngung verringerte sich der Entzug auf der Bodenvariante mit der größten Klärschlammgabe (MEC5) erkennbar, während er bei einer physiologisch sauren Düngung sein absolutes Maximum erreichte, welches sich zudem signifikant von dem Entzug nach Applikation der anderen N-Form unterschied (Tab. 4.19). Die Bodenvarianten mit Kompostgabe zeichneten sich unabhängig von dem applizierten N-Dünger durch signifikant verringerte Zn-Sprossentzüge aus.

Das Verhalten des Zn bezüglich seiner Verteilung in der Senfpflanze ähnelte dem des Cd. Auffällig auch hier - mit etwa um die 90 % - der enorm hohe Anteil an Zn im Spross. Die kompostgedüngten Bodenvarianten führten erneut zu einem verringerten Sprossanteil. Bezüglich der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung verschoben sich die Anteile bei der höchsten Kompostgabe noch weiter zugunsten der Wurzel.

Tab. 4.18: Zn-Entzüge von Wurzel- und Spross-TM von Senf (%: prozentualer Zn-Anteil in Wurzel bzw. Spross; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Senf [NH_4NO_3]								
Boden	Zn-Wurzel ($\mu\text{g Topf}^{-1}$)				Zn-Spross ($\mu\text{g Topf}^{-1}$)			
	MW	Min	Max	%	MW	Min	Max	%
MEC3	705,9 ^a	576,2	835,5	8,7	7373,3 ^{a,b}	7295,4	7451,2	91,3
MEC4	1074,4 ^a	892,7	1256,1	12,0	7864,2 ^a	7172,6	8552,2	88,0
MEC5	571,4 ^a	198,3	871,3	10,1	5105,1 ^{a,b}	2075,0	7138,6	89,9
MEC6	1209,5 ^a	498,5	2116,3	21,3	4480,9 ^{b,c}	4217,4	4743,9	78,7
MEC7	540,2 ^a	303,4	665,5	19,6	2211,2 ^c	2090,4	2363,9	80,4

Senf [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]								
Boden	Zn-Wurzel ($\mu\text{g Topf}^{-1}$)				Zn-Spross ($\mu\text{g Topf}^{-1}$)			
	MW	Min	Max	%	MW	Min	Max	%
MEC3	762,1 ^a	541,7	914,6	9,6	7172,8 ^{a,b}	4813,9	9457,9	90,4
MEC4	1331,9 ^a	749,6	2022,7	15,3	7345,4 ^{a,b}	5996,2	9441,8	84,7
MEC5	784,0 ^a	594,9	1087,6	8,2	8756,2 ^a	7070,4	9974,3	91,8
MEC6	828,5 ^a	440,1	1125,5	15,7	4443,5 ^{b,c}	3616,4	4755,3	84,3
MEC7	1103,2 ^a	1066,6	1139,7	34,6	2086,5 ^c	1398,6	2476,0	65,4

Die beobachtete Differenzierung im Zn-Entzug lässt sich nur bedingt mit Unterschieden in der TM erklären. Im Allgemeinen entsprechen die Beobachtungen denen des Cd, mit Ausnahme der Höhe des Entzugs. Auch beim Zn lässt sich anhand des Sprossentzugs eine sinkende Verfügbarkeit des SM in den organisch gedüngten Böden erkennen. Von einer sinkenden Verfügbarkeit von Zn-Humat-Komplexen berichten auch Mirave und Orioli (1989). Dass auf dem MEC3-Boden trotz $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung im Vergleich zur physiologisch neutralen N-Gabe ein geringerer Entzug gefunden wurde, ist wohl eher auf die Unterschiede in der TM denn auf mangelnde oder eingeschränkte Bioverfügbarkeit des Zn zurückzuführen.

Die stark sinkenden Entzüge bzw. die Abnahme der prozentualen Sprossanteile an Zn auf dem MEC7-Boden nach einer physiologisch sauren Düngung entsprechen dem Verhalten, dass zuvor schon für Cd und Cu beobachtet wurde. Worin dieser Effekt aber begründet ist, konnte in der vorliegenden Arbeit nicht geklärt werden.

Tab. 4.19: Unterscheidbarkeit der pflanzlichen Zn-Entzüge bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: $P < 0,05$; **: $P < 0,01$; ***: $P < 0,001$; n.s.: nicht signifikant).

Boden	Senf	
	Zn-Wurzel	Zn-Spross
MEC3	n.s.	n.s.
MEC4	n.s.	n.s.
MEC5	n.s.	*
MEC6	n.s.	n.s.
MEC7	**	n.s.

4.1.3.4 Schwermetallgehalte der Böden

Im Folgenden werden die Ergebnisse der einzelnen Extraktionen aus Übersichtsgründen in Tabellenform dargestellt. Eine Darstellung der jeweiligen extrahierbaren SM-Gehalte des Rb und nRb in Form eines Balkendiagramms ist dem Anhang beigefügt (Abb. D1.1-D1.6).

4.1.3.4.1 H₂O-extrahierbare Gehalte

Cadmium

Die H₂O-extrahierbaren Cd-Gehalte unterschieden sich deutlicher bezüglich der verwendeten Böden als hinsichtlich der N-Form (Tab. 4.20).

Die Rb-Gehalte lagen stets und deutlich über denen des nRb, wobei sich dies für die (NH₄)₂SO₄-Variante noch deutlicher ausgeprägter darstellte. Tendenziell stieg der extrahierbare Cd-Gehalt mit der Zugabe von organischer Substanz an. Ein signifikanter Unterschied war jedoch nur für die hohe Kompost-Gabe (MEC7) nachweisbar. Generell stiegen die Cd-Gehalte nach einer physiologisch sauren Düngung an; signifikant belegen (Tab. 4.21) ließ sich dies aber nur für den mineralisch gedüngten Boden (MEC3). Der prozentuale H₂O-extrahierbare Cd-Anteil am Gesamtgehalt der Böden war mit 0,2 - 0,5 % relativ gering.

Tab. 4.20: H₂O-extrahierbarer Cd-Gehalt von Rhizoboden (Rb) und Nicht-Rhizosphärenboden (nRb) (%: prozentualer Anteil des nRb-Gehalts am Gesamtgehalt der jeweiligen Böden; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, P < 0,05).

Senf [NH ₄ NO ₃]							
Boden	Cd-Rb (mg kg ⁻¹)			Cd-nRb (mg kg ⁻¹)			%
	MW	Min	Max	MW	Min	Max	
MEC3	0,0094 ^a	0,0081	0,0106	0,0015 ^a	0,0013	0,0017	0,2
MEC4	0,0071 ^a	0,0044	0,0113	0,0020 ^a	0,0014	0,0028	0,3
MEC5	0,0033 ^a	0,0026	0,0039	0,0019 ^a	0,0014	0,0024	0,2
MEC6	0,0067 ^a	0,0052	0,0091	0,0019 ^a	0,0015	0,0026	0,2
MEC7	0,0354 ^b	0,0210	0,0738	0,0052 ^b	0,0043	0,0062	0,5

Senf [(NH ₄) ₂ SO ₄]							
Boden	Cd-Rb (mg kg ⁻¹)			Cd-nRb (mg kg ⁻¹)			%
	MW	Min	Max	MW	Min	Max	
MEC3	0,0090 ^a	0,0079	0,0108	0,0024 ^a	0,0020	0,0031	0,3
MEC4	0,0082 ^a	0,0060	0,0106	0,0024 ^a	0,0020	0,0028	0,3
MEC5	0,0086 ^a	0,0065	0,0106	0,0027 ^a	0,0015	0,0037	0,2
MEC6	0,0104 ^a	0,0064	0,0213	0,0022 ^a	0,0018	0,0026	0,3
MEC7	0,0205 ^b	0,0154	0,0233	0,0048 ^b	0,0037	0,0059	0,5

Tab. 4.21: Unterscheidbarkeit der H₂O-extrahierbaren Cd-Gehalte des Rb und nRb bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: P < 0,05; **: P < 0,01; ***: P < 0,001; n.s.: nicht signifikant).

Senf		
Boden	Cd-Rb	Cd-nRb
MEC3	n.s.	*
MEC4	n.s.	n.s.
MEC5	**	n.s.
MEC6	n.s.	n.s.
MEC7	n.s.	n.s.

Die beobachteten nRb-Gehalte an H₂O-extrahierbarem Cd bestätigen Ergebnisse aus den Rhizobox-Versuchen mit dem MEC1-Boden. Die teilweise 5-fach höheren Rb-Gehalte im Vergleich zum Cd-Gehalt im nRb deuten auf eine Anlieferung zur Wurzel hin, welche die

pflanzliche Aufnahme bei weitem überschreitet. Zudem berichten Khan *et al.* (1985) von einer anwachsenden Mobilität von organischen Komplexen entlang der Bodenfestphase. Die Steigerung der H₂O-extrahierbaren Cd-Gehalte nach einer physiologisch sauren Düngung war so erwartet worden, da bekannt ist, dass Cd durch (NH₄)₂SO₄ mobilisiert werden kann. Die höhere Löslichkeit von Cd bei den organisch gedüngten Böden steht scheinbar in Widerspruch zu Ergebnissen von Piccolo (1989), nach denen Huminsäuren die Cd-Verfügbarkeit absenken sollten. Allerdings weisen Mirave und Orioli (1989) darauf hin, dass Komplexbildung mit bestimmten Fraktionen - vor allem die mit geringem bis mittlerem Molekulargewicht - die Bioverfügbarkeit von Cd steigern kann. Ergänzend dazu fand Grzybowski (2000) bei Untersuchungen von Meerwasser, dass Cd bevorzugt Komplexe mit Huminstoffen < 1000 Dalton (D) bildet. Dies wäre auch bei den vorliegenden Ergebnissen ein guter Erklärungsansatz für die anwachsende Mobilität von Cd auf den organisch gedüngten Böden. Unklar bleibt jedoch der deutliche Anstieg in der Löslichkeit von Cd auf dem MEC7-Boden. Denkbar wäre allerdings, dass es durch den großen mengenmäßigen Eintrag von Komposten und dessen chemisch/biologischer Degradation zu einem erhöhten Angebot an niedermolekularen Huminstoffen gekommen ist. Zwar würde dies theoretisch auch für die hohe Klärschlammgabe gelten, doch scheinen hier noch andere Einflussgrößen zu greifen.

Kupfer

Bei den H₂O-extrahierbaren Cu-Gehalten zeigten sich nur geringe Unterschiede sowohl zwischen den Böden als auch hinsichtlich der verwendeten N-Form (Tab. 4.22).

Die Cu-Gehalte des Rb lagen dabei stets über denen des nRb. Bei beiden N-Formen stieg der extrahierbare Bodengehalt im Vergleich zur mineralisch gedüngten Variante bei den Böden mit langjähriger Zufuhr von organischer Substanz an. Die Unterschiede waren jedoch nur für den Boden mit der hohen Kompostgabe (MEC7) auch signifikant. Es fiel auf, dass bei den Klärschlamm gedüngten Bodenvarianten der H₂O-extrahierbare Cu-Gehalt mit steigender Ausbringungsmenge vermindert wurde. Wurde der Boden jedoch mit Kompost gedüngt, ergab sich ein gegenläufiger Effekt. Eine physiologisch saure Düngung verringerte im Vergleich zur NH₄NO₃-Düngung die extrahierbaren Cu-Gehalte tendenziell; die einzige Ausnahme bildete der MEC5-Boden, hier verhielt es sich entgegengesetzt (Tab. 4.23).

Tab. 4.22: H₂O-extrahierbarer Cu-Gehalt von Rhizoboden (Rb) und Nicht-Rhizosphärenboden (nRb) (%: prozentualer Anteil des nRb-Gehalts am Gesamtgehalt der jeweiligen Böden; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, P < 0,05).

Senf [NH ₄ NO ₃]							
Boden	Cu-Rb (mg kg ⁻¹)			Cu-nRb (mg kg ⁻¹)			%
	MW	Min	Max	MW	Min	Max	
MEC3	0,21 ^a	0,19	0,23	0,18 ^a	0,17	0,19	0,8
MEC4	0,29 ^{b,c}	0,27	0,31	0,29 ^a	0,26	0,32	1,3
MEC5	0,27 ^{a,b}	0,22	0,32	0,17 ^a	0,14	0,18	0,5
MEC6	0,29 ^{b,c}	0,26	0,33	0,25 ^a	0,19	0,32	0,9
MEC7	0,80 ^d	0,78	0,80	0,55 ^b	0,37	0,86	1,4

Senf [(NH ₄) ₂ SO ₄]							
Boden	Cu-Rb (mg kg ⁻¹)			Cu-nRb (mg kg ⁻¹)			%
	MW	Min	Max	MW	Min	Max	
MEC3	0,21 ^a	0,17	0,23	0,19 ^a	0,16	0,22	0,9
MEC4	0,33 ^b	0,28	0,38	0,27 ^b	0,25	0,29	1,2
MEC5	0,28 ^{a,b}	0,21	0,37	0,26 ^b	0,22	0,31	0,7
MEC6	0,23 ^a	0,21	0,24	0,23 ^{a,b}	0,20	0,25	0,9
MEC7	0,64 ^c	0,60	0,69	0,41 ^c	0,40	0,43	1,0

Auch beim Cu fanden sich in der mineralisch gedüngten Variante nRb-Gehalte, die denen des MEC1-Bodens (Rhizobox-Versuche) entsprechen. Die im Vergleich zum nRb höheren Rb-Gehalte lassen ebenfalls eine die Aufnahme übersteigende Anlieferung erkennen. Die Angaben zur Bioverfügbarkeit von Cu sind widersprüchlich. So beobachteten Bolter *et al.* (1975) eine erhöhte Löslichkeit von Cu-Organokomplexen, während Brennan *et al.* (1983) von einem gegenteiligen Effekt berichten. Gryschko *et al.* (2000) weisen auf stark erhöhte Cu-Gehalte in Wasserextrakten aufgrund von Kolloidbildung bei pH-Werten > 6,5 hin. Es steht jedoch nicht zu vermuten, dass dies ein Erklärungsansatz für das Anwachsen der löslichen Cu-Konzentration ist. So weisen nämlich nach Verloo (1979) und Alloway (1999) gerade SM-Fulvate nur schwache Kolloideigenschaften auf. Diese Fulvate würden ebenso wie die in alkalischen Medien vollständig löslichen Huminsäuren erst bei einer hohen Elektrolytkonzentration ausflocken. Die Verfügbarkeit von Cu scheint also durch ein steigendes Angebot an organischer Substanz anzuwachsen. Dies stellt sich aber für die Kompost-Varianten als ausgeprägter dar als nach einer Applikation von Klärschlämmen.

Entscheidend für die Bioverfügbarkeit von Cu ist offenbar neben der Herkunft auch die ausgebrachte Menge an organischer Substanz. Die meist sinkende Mobilität von Cu nach einer physiologisch sauren Düngung ist bekannt und beruht auf der Bildung schlecht verfügbarer Cu-Ammonium-Komplexe.

Tab. 4.23: Unterscheidbarkeit der H₂O-extrahierbaren Cu-Gehalte des Rb und nRb bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: P < 0,05; **: P < 0,01; ***: P < 0,001; n.s.: nicht signifikant).

Boden	Senf	
	Cu-Rb	Cu-nRb
MEC3	n.s.	n.s.
MEC4	n.s.	n.s.
MEC5	n.s.	*
MEC6	*	n.s.
MEC7	***	n.s.

Blei

Bei den H₂O-extrahierbaren Pb-Gehalten ergaben sich nur zum Teil recht große Unterschiede sowohl zwischen den Böden als auch hinsichtlich der applizierten N-Form (Tab. 4.24).

Die Rb-Gehalte lagen nahezu durchweg unter denen des nRb. Einzige Ausnahme hiervon ist der Boden MEC7, hier verhielt es sich gegenläufig. Tendenziell erhöhten sich die extrahierbaren Pb-Gehalte durch die Zufuhr organischer Substanz. Besonders auffällig erwies sich die unterschiedliche N-Form bezüglich ihrer Wirkung auf den langjährig organisch gedüngten Böden. Bei der NH₄NO₃-Gabe wuchsen vor allem bei den Böden mit hohen Gaben an Klärschlamm (MEC5) bzw. Kompost (MEC7) die H₂O-extrahierbaren Pb-Gehalte an. Nach einer physiologisch sauren Düngung jedoch konnte dieser Effekt bei den Böden mit den jeweils niedrigeren Ausbringungsraten (MEC4 bzw. MEC6) beobachtet werden. Die Unterschiede, die sich hieraus ergaben, waren aber nicht für alle Böden signifikant (Tab. 4.25).

Tab. 4.24: H₂O-extrahierbarer Pb-Gehalt von Rhizoboden (Rb) und Nicht-Rhizosphärenboden (nRb) (%: prozentualer Anteil des nRb-Gehalts am Gesamtgehalt der jeweiligen Böden; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, P < 0,05).

Senf [NH ₄ NO ₃]							
Boden	Pb-Rb (mg kg ⁻¹)			Pb-nRb (mg kg ⁻¹)			%
	MW	Min	Max	MW	Min	Max	
MEC3	0,08 ^a	0,08	0,08	0,13 ^{a,b}	0,11	0,14	0,2
MEC4	0,08 ^a	0,06	0,11	0,12 ^b	0,05	0,17	0,2
MEC5	0,08 ^a	0,07	0,09	0,18 ^{a,c}	0,18	0,19	0,2
MEC6	0,11 ^b	0,09	0,14	0,15 ^{a,b,c}	0,12	0,17	0,2
MEC7	0,25 ^c	0,23	0,27	0,19 ^c	0,17	0,21	0,2

Senf [(NH ₄) ₂ SO ₄]							
Boden	Pb-Rb (mg kg ⁻¹)			Pb-nRb (mg kg ⁻¹)			%
	MW	Min	Max	MW	Min	Max	
MEC3	0,04 ^a	0,01	0,05	0,07 ^a	0,06	0,08	0,1
MEC4	0,04 ^a	0,03	0,06	0,16 ^{a,b}	0,08	0,3	0,3
MEC5	0,03 ^a	0,03	0,04	0,10 ^{a,b}	0,07	0,12	0,1
MEC6	0,05 ^a	0,04	0,06	0,17 ^b	0,15	0,20	0,3
MEC7	0,15 ^b	0,14	0,15	0,13 ^{a,b}	0,12	0,22	0,1

Tab. 4.25: Unterscheidbarkeit der H₂O-extrahierbaren Pb-Gehalte des Rb und nRb bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: P < 0,05; **: P < 0,01; ***: P < 0,001; n.s.: nicht signifikant).

Senf		
Boden	Pb-Rb	Pb-nRb
MEC3	**	***
MEC4	*	n.s.
MEC5	***	***
MEC6	**	n.s.
MEC7	***	n.s.

Die beobachteten Pb-Gehalte im nRb des MEC3-Bodens stimmen gut mit denen des Bodens MEC1 aus den Rhizobox-Versuchen überein. Die deutlich geringeren Rb-Gehalte deuten auf eine Anlieferung zur Wurzel hin, die geringer als die Aufnahme durch den Senf ist. Dies gilt

aber nicht für den MEC7-Boden, hier scheint das Pb-Angebot über der pflanzlichen Aufnahme zu liegen. Eine steigende Wirkung bezüglich der Löslichkeit von Pb nach einer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung konnte aber nicht beobachtet werden. Dies steht zwar im Widerspruch zu eigenen Ergebnissen (Kapitel 2), stimmt aber mit Beobachtungen von Puschenreiter *et al.* (2001a) überein. Möglicherweise kam es zur Bildung von schlecht löslichen Pb-Sulfaten. Die leicht erhöhten Pb-Gehalte des nRb auf den organisch gedüngten Böden im Vergleich zu einem Boden mit langjährigem mineralischen Düngeregime stehen in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Bolter *et al.* (1975).

Zink

Bei den H_2O -extrahierbaren Zn-Gehalten ließen sich Unterschiede erkennen, die innerhalb der Böden stärker ausgeprägt waren als zwischen den N-Formen (Tab. 4.26).

Tab. 4.26: H_2O -extrahierbarer Zn-Gehalt von Rhizoboden (Rb) und Nicht-Rhizosphärenboden (nRb) (%: prozentualer Anteil des nRb-Gehalts am Gesamtgehalt der jeweiligen Böden; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Senf [NH_4NO_3]							
Boden	Zn-Rb (mg kg^{-1})			Zn-nRb (mg kg^{-1})			%
	MW	Min	Max	MW	Min	Max	
MEC3	0,33 ^a	0,30	0,35	0,54 ^a	0,52	0,55	0,6
MEC4	0,37 ^a	0,32	0,42	0,72 ^{b,c}	0,66	0,77	0,7
MEC5	0,44 ^a	0,30	0,74	0,51 ^a	0,46	0,57	0,3
MEC6	0,41 ^a	0,37	0,44	0,60 ^{a,b}	0,50	0,73	0,5
MEC7	1,16 ^b	1,09	1,23	0,84 ^c	0,72	0,93	0,5
Senf [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]							
Boden	Zn-Rb (mg kg^{-1})			Zn-nRb (mg kg^{-1})			%
	MW	Min	Max	MW	Min	Max	
MEC3	0,34 ^{a,b}	0,29	0,39	0,48 ^a	0,43	0,53	0,5
MEC4	0,40 ^a	0,33	0,47	0,68 ^b	0,59	0,78	0,7
MEC5	0,32 ^{a,b}	0,31	0,36	0,59 ^{a,b}	0,48	0,73	0,4
MEC6	0,26 ^b	0,23	0,33	0,51 ^a	0,47	0,56	0,4
MEC7	0,76 ^c	0,70	0,82	0,72 ^b	0,60	0,82	0,3

Die Zn-Gehalte im Rb lagen dabei stets unter denen des nRb, mit Ausnahme des MEC7-Bodens, wo ein gegenläufiger Effekt beobachtet wurde. Auf den organisch gedüngten Böden wurden höhere Zn-Gehalte extrahiert als auf dem mineralisch gedüngten Boden (MEC3). Auch beim Zn zeigte sich, dass steigende Klärschlammgaben zu einer Verringerung der H₂O-extrahierbaren Zn-Gehalte führten, während es bei den Kompost gedüngten Varianten zu einem entgegengesetzten Trend kam. Bei der hohen Kompostgabe wurden zudem die höchsten extrahierbaren Zn-Gehalte gefunden. Interessanterweise wurden nach einer physiologisch sauren Düngung im Vergleich zu den Varianten mit NH₄NO₃-N niedrigere Zn-Gehalte (Ausnahme MEC5 und 6) beobachtet. Dieser Effekt ließ sich aber nur für den MEC3-Boden auch statistisch belegen (Tab. 4.27).

Tab. 4.27: Unterscheidbarkeit der H₂O-extrahierbaren Zn-Gehalte des Rb und nRb bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: P < 0,05; **: P < 0,01; ***: P < 0,001; n.s.: nicht signifikant).

Senf		
Boden	Zn-Rb	Zn-nRb
MEC3	n.s.	*
MEC4	n.s.	n.s.
MEC5	n.s.	n.s.
MEC6	**	n.s.
MEC7	***	n.s.

Die H₂O-extrahierbaren nRb-Gehalte des MEC1-Bodens der Rhizobox-Versuche finden ihre Entsprechung bei den hier beobachteten Zn-Gehalten. Die meist niedrigeren Rb-Gehalte zeigen erneut eine Aufnahme an, die über der Nachlieferung aus dem Boden liegt. Ähnlich dem Pb trifft dies aber für den MEC7-Boden nicht zu; hier übersteigt die Anlieferung den pflanzlichen Entzug. Unklar bleibt, warum nach einer physiologisch sauren Düngung die extrahierbaren Zn-Gehalte absinken. Dies steht in Widerspruch zu den bisherigen Ergebnissen (Kapitel 2), stimmt aber mit Beobachtungen von Puschenreiter *et al.* (2001a) überein. Die verminderte Bioverfügbarkeit des Zn in den organisch gedüngten Böden nach einer (NH₄)₂SO₄-Düngung kann aber mit Ergebnissen von Verloo (1979) und Alloway (1999) erläutert werden. Demnach weisen Zn-Fulvate ein Stabilitätsmaximum bei ungefähr pH 6 auf, wohingegen Huminsäuren in sauren Medien unlöslich sind. Durch die saure N-Form sollte das pH verringert werden, so dass die zuvor angeführte Eigenschaft von organischen Zn-

Komplexen an Relevanz gewinnen und in einer verminderten Zn-Verfügbarkeit resultieren würde. Ein generelles Anwachsen der Zn-Mobilität durch Bildung von Organo-Komplexen bestätigen auch Ergebnisse von Bolter *et al.* (1975).

4.1.3.4.2 Citronensäure-extrahierbare Gehalte

Cadmium

Bei den Citronensäure-extrahierbaren Cd-Gehalten zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen den Böden, aber auch hinsichtlich des verwendeten N-Düngers (Tab. 4.28).

Tab. 4.28: Citronensäure-extrahierbarer Cd-Gehalt von Rhizoboden (Rb) und Nicht-Rhizosphärenboden (nRb) (%: prozentualer Anteil des nRb-Gehalts am Gesamtgehalt der jeweiligen Böden; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Senf [NH_4NO_3]							
Boden	Cd-Rb (mg kg^{-1})			Cd-nRb (mg kg^{-1})			%
	MW	Min	Max	MW	Min	Max	
MEC3	0,0025 ^a	0,0021	0,0030	0,0033 ^a	0,0015	0,0050	0,3
MEC4	0,0017 ^a	0,0011	0,0022	0,0154 ^a	0,0031	0,0410	2,2
MEC5	0,0024 ^a	0,0011	0,0036	0,0037 ^a	0,0034	0,0040	0,3
MEC6	0,0031 ^a	0,0014	0,0070	0,0145 ^a	0,0042	0,0442	1,8
MEC7	0,0073 ^b	0,0067	0,0076	0,0052 ^a	0,0028	0,0066	0,5

Senf [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]							
Boden	Cd-Rb (mg kg^{-1})			Cd-nRb (mg kg^{-1})			%
	MW	Min	Max	MW	Min	Max	
MEC3	0,0031 ^a	0,0028	0,0036	0,0122 ^a	0,0065	0,0218	1,5
MEC4	0,0040 ^a	0,0022	0,0059	0,0222 ^a	0,0040	0,0653	2,0
MEC5	0,0031 ^a	0,0022	0,0047	0,0270 ^a	0,0142	0,0494	2,5
MEC6	0,0063 ^a	0,0033	0,0080	0,0218 ^a	0,0043	0,0448	2,7
MEC7	0,0058 ^a	0,0046	0,0078	0,0078 ^a	0,0075	0,0080	0,8

Die Rb-Gehalte lagen dabei durchgängig unter denen des nRb. Ähnlich der H_2O -Extraktion ließen sich nach einer physiologisch sauren Düngung im Vergleich zur NH_4NO_3 -Düngung höhere Cd-Gehalte im nRb beobachten. Bei letztgenannter N-Form zeigten sich die

Cd-Gehalte vor allem auf den Böden erhöht, die weniger stark mit organischer Substanz beaufschlagt wurden (MEC4 und 5). Bei der N-Gabe als $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ließ sich - wie beim Pb - ein gegenteiliger Effekt beobachten. Eine Erhöhung der Cd-Gehalte auf den Böden mit größerer Zufuhr an organischer Substanz konnte aber nur für den Boden MEC5 beobachtet werden. Die Unterschiede bezüglich der N-Form waren zwar meist deutlich erkennbar, aber nicht für alle Böden auch signifikant (Tab. 4.29). Der prozentuale Cd-Anteil am Gesamtgehalt der Böden erhöhte sich im Vergleich zur H_2O -Extraktion deutlich.

Tab. 4.29: Unterscheidbarkeit der Citronensäure-extrahierbaren Cd-Gehalte des Rb und nRb bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: $P < 0,05$; **: $P < 0,01$; ***: $P < 0,001$; n.s.: nicht signifikant).

Boden	Senf	
	Cd-Rb	Cd-nRb
MEC3	n.s.	*
MEC4	n.s.	n.s.
MEC5	n.s.	*
MEC6	n.s.	n.s.
MEC7	n.s.	*

Dass gerade bei den Böden mit der jeweils geringeren Zufuhr organischen Materials die nRb-Gehalte anwachsen, verglichen mit der entsprechend höheren Beaufschlagungsrate, deutet auf eine bessere Verfügbarkeit von Cd hin. Offenbar werden erst durch die hohen Klärschlamm- bzw. Kompostgaben stabilere Verbindungen im Boden aufgebaut, die dann auch mittels Citronensäure-Extraktion nicht mobilisiert werden können. Die gebildeten Komplexe müssten dabei eine Stabilitätskonstante $> 3,75$ haben, da dies dem log K-Wert für Cd-Citronensäure-Komplexe entspricht (Martell und Smith, 1989). Die meist deutlich niedrigeren Rb-Gehalte im Vergleich zu den Cd-Gehalten des nRb sind hingegen nur schwer erklärbar. Denkbar wäre, dass im Rb noch andere Faktoren die Citronensäure-Extraktion beeinflussen. Welche Effekte jedoch verantwortlich dafür zeichnen, konnte nicht geklärt werden. Der Anstieg der Cd-Gehalte nach einer physiologisch sauren Düngung war so erwartet worden.

Kupfer

Bei den Citronensäure-extrahierbaren Cu-Gehalten zeigten sich deutlich ausgeprägte Unterschiede sowohl zwischen den Böden als auch hinsichtlich der verwendeten N-Form (Tab. 4.30).

Tab. 4.30: Citronensäure-extrahierbarer Cu-Gehalt von Rhizoboden (Rb) und Nicht-Rhizosphärenboden (nRb) (%: prozentualer Anteil des nRb-Gehalts am Gesamtgehalt der jeweiligen Böden; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Senf [NH_4NO_3]							
Boden	Cu-Rb (mg kg^{-1})			Cu-nRb (mg kg^{-1})			%
	MW	Min	Max	MW	Min	Max	
MEC3	0,04 ^a	0,02	0,06	0,13 ^{a,b}	0,09	0,17	0,6
MEC4	0,11 ^b	0,10	0,12	0,24 ^{b,c}	0,21	0,28	1,0
MEC5	0,13 ^a	0,04	0,27	0,07 ^a	0,01	0,09	0,2
MEC6	0,28 ^a	0,16	0,41	0,13 ^{a,b}	0,05	0,25	0,5
MEC7	0,89 ^c	0,73	1,2	0,37 ^c	0,21	0,44	0,9

Senf [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]							
Boden	Cu-Rb (mg kg^{-1})			Cu-nRb (mg kg^{-1})			%
	MW	Min	Max	MW	Min	Max	
MEC3	0,24 ^a	0,18	0,32	0,11 ^a	0,08	0,13	0,5
MEC4	0,39 ^a	0,34	0,42	0,25 ^b	0,19	0,30	1,1
MEC5	0,36 ^a	0,29	0,46	0,22 ^{a,b}	0,11	0,42	0,6
MEC6	0,42 ^{a,b}	0,24	0,84	0,39 ^{a,b}	0,15	1,0	1,4
MEC7	0,84 ^b	0,71	0,99	0,40 ^b	0,35	0,43	1,0

Die Ausbildung der Cu-Gehalte entsprach vielmehr denen der H_2O -Extraktion, mit zwei Ausnahmen. So wurden einerseits mit der Citronensäure-Extraktion im Vergleich zur letztgenannten Extraktion durchweg niedrigere Cu-Gehalte beobachtet. Der zweite Unterschied ergibt sich aus dem Vergleich der extrahierbaren Cu-Gehalte bei unterschiedlicher N-Dünger-Applikation. Es zeigte sich, dass bei der physiologisch sauren Variante die Cu-Gehalte im Vergleich zur NH_4NO_3 -Düngung meist leicht erhöht waren. In keinem Fall ließ sich jedoch ein statistisch signifikanter Unterschied belegen.

Tab. 4.31: Unterscheidbarkeit der Citronensäure-extrahierbaren Cu-Gehalte des Rb und nRb bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: $P < 0,05$; **: $P < 0,01$; ***: $P < 0,001$; n.s.: nicht signifikant).

Boden	Senf	
	Cu-Rb	Cu-nRb
MEC3	**	n.s.
MEC4	***	n.s.
MEC5	*	n.s.
MEC6	n.s.	n.s.
MEC7	n.s.	n.s.

Der hemmende Einfluss einer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung auf die Verfügbarkeit von Cu ist bekannt und war so erwartet worden. Beim Cu verringerten sich die extrahierbaren Gehalte im Vergleich zur H_2O -Extraktion leicht. Dies könnte zum einen an der leicht versauernden Wirkung dieses Extraktionsmittels liegen, die dann die Verfügbarkeit vor allem von Cu-Humin-Komplexen verringern würde. Zudem war die Komplexbildungsstärke der Citronensäure (5,90; Martell und Smith, 1989) wohl nicht ausreichend, um das organisch gebundene Cu verstärkt zu mobilisieren. Nach Finger und Klamberg (1993) ergeben sich Stabilitätskonstanten bei pH 7 für Komplexe von Cu mit Huminsäuren von 7,4 - 7,6. Bei Fulvosäuren scheint die Stabilitätskonstante vor allem von der Art der Bindungsstelle beeinflusst zu werden. Dieselben Autoren fanden in schwach bindenden Bereichen Stabilitätskonstanten von etwa 4,4, während für Bereiche hoher Bindungsenergie log K-Werte von 6,6 - 8,9 ermittelt wurden.

Blei

Bei den Citronensäure-extrahierbaren Pb-Gehalten ergaben sich Unterschiede sowohl zwischen den Böden als auch die N-Form betreffend (Tab. 4.32).

Die Rb-Gehalte an Pb lagen stets unter denen des nRb (Ausnahme NH_4NO_3 -Düngung auf MEC7). Bei der NH_4NO_3 -Variante wurden die höchsten nRb-Gehalte auf dem mineralisch gedüngten Boden beobachtet (Ausnahme MEC6). Nach einer physiologisch sauren Düngung kehrte sich dieser Effekt um; die niedrigsten Werte wurden nun in Zusammenhang mit dem MEC3-Boden gefunden. Lagen bei erstgenannter N-Form die Pb-Gehalte der Kompost-Varianten noch deutlich über denen einer Klärschlamm-Applikation, so

kehrte sich dieses Verhältnis bei Düngung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ um. Dennoch waren nur die Böden mit der langjährigen Zugabe von Klärschlamm bezüglich der unterschiedlichen N-Form auch signifikant voneinander unterscheidbar (Tab. 4.33). Auch der prozentuale extrahierbare Pb-Anteil am Gesamtgehalt der Böden erhöhte sich generell nach einer physiologisch sauren N-Düngung. Erneut stellte sich dies auf den mit Klärschlamm gedüngten Böden (MEC4 und 5) ausgeprägter dar, wobei es auf dem MEC4-Boden im Vergleich zur NH_4NO_3 -Düngung zu einer Steigerung der extrahierbaren Pb-Gehalte um das 9-fache kam.

Tab. 4.32: Citronensäure-extrahierbarer Pb-Gehalt von Rhizoboden (Rb) und Nicht-Rhizosphärenboden (nRb) (%: prozentualer Anteil des nRb-Gehalts am Gesamtgehalt der jeweiligen Böden; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Senf [NH_4NO_3]							
Boden	Pb-Rb (mg kg^{-1})			Pb-nRb (mg kg^{-1})			%
	MW	Min	Max	MW	Min	Max	
MEC3	0,08 ^{a,b}	0,07	0,09	0,68 ^a	0,20	1,16	1,2
MEC4	0,13 ^{a,b}	0,06	0,26	0,14 ^a	0,09	0,20	0,2
MEC5	0,07 ^a	0,06	0,08	0,29 ^a	0,19	0,39	0,3
MEC6	0,44 ^b	0,12	0,86	0,74 ^a	0,20	1,83	1,1
MEC7	0,36 ^{a,b}	0,2	0,51	0,32 ^a	0,24	0,43	0,3

Senf [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]							
Boden	Pb-Rb (mg kg^{-1})			Pb-nRb (mg kg^{-1})			%
	MW	Min	Max	MW	Min	Max	
MEC3	0,22 ^a	0,003	0,37	0,53 ^a	0,27	0,72	0,9
MEC4	0,20 ^a	0,02	0,50	1,23 ^a	0,87	1,86	2,0
MEC5	0,10 ^a	0,01	0,36	1,07 ^a	0,57	1,47	1,1
MEC6	0,11 ^a	0,02	0,34	0,77 ^a	0,47	1,30	1,1
MEC7	0,15 ^a	0,11	0,18	0,51 ^a	0,23	1,04	0,5

Die im Vergleich zur H_2O -Extraktion deutlich höheren Pb-Gehalte des nRb lassen sich mit den vorliegenden Ergebnissen nicht erklären. Die Stabilitätskonstante von Pb mit Citronensäure liegt mit 4,08 (Ionenstärke von 1,0) deutlich unter der von Cu (Martell und Smith, 1989). Es wäre daher keine verstärkte Mobilisierung erwartet worden. Offenbar vermag diese Agens aber dennoch erhebliche Mengen an Pb zu mobilisieren. Dies gilt vor

allein für die Varianten mit Klärschlamm. Eine physiologisch saure Düngung verstärkte diesen Effekt (Ausnahme MEC3), wobei sich dies auf den Böden mit Klärschlammgabe (MEC4 und 5) ausgeprägter darstellte. Unklar bleibt somit vor allem, warum die Citronensäure, noch dazu in der geringen Konzentration, dennoch in der Lage war, Pb zu mobilisieren; dieses SM liegt allgemein relativ stark komplexiert vor (Alloway, 1999; Kabata-Pendias, 2001).

Tab. 4.33: Unterscheidbarkeit der Citronensäure-extrahierbaren Pb-Gehalte des Rb und nRb bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: $P < 0,05$; **: $P < 0,01$; ***: $P < 0,001$; n.s.: nicht signifikant).

Boden	Senf	
	Pb-Rb	Pb-nRb
MEC3	n.s.	n.s.
MEC4	n.s.	**
MEC5	n.s.	**
MEC6	n.s.	n.s.
MEC7	*	n.s.

Zink

Bei den Citronensäure-extrahierbaren Zn-Gehalten zeigten sich deutliche Unterschiede sowohl die N-Form und die Düngungshistorie betreffend als auch im Vergleich zur H₂O-Extraktion (Tab. 4.34).

Auch bei dieser Extraktion lagen die Zn-Gehalte des Rb unter denen des nRb, wiederum mit Ausnahme des MEC7-Bodens. Bei den NH₄NO₃-gedüngten Varianten wurden zwar die gleichen Effekte wie nach einer H₂O-Extraktion beobachtet, die Zn-Gehalte waren jedoch verringert. Bei der physiologisch sauren Düngung hingegen kam es zu einem deutlichen Anstieg der extrahierbaren Zn-Gehalte. Dieser Anstieg war für die jeweils niedrigere Applikation von organischer Substanz (Klärschlamm (MEC4) und Kompost (MEC6)) stärker ausgeprägt. Ein Vergleich der beiden N-Formen ergab so auch eine nahezu durchweg signifikante Unterscheidbarkeit (Tab. 4.35).

Tab. 4.34: Citronensäure-extrahierbarer Zn-Gehalt von Rhizoboden (Rb) und Nicht-Rhizosphärenboden (nRb) (%: prozentualer Anteil des nRb-Gehalts am Gesamtgehalt der jeweiligen Böden; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Senf [NH_4NO_3]							
Boden	Zn-Rb (mg kg^{-1})			Zn-nRb (mg kg^{-1})			%
	MW	Min	Max	MW	Min	Max	
MEC3	0,20 ^a	0,16	0,24	0,33 ^a	0,30	0,36	0,3
MEC4	0,97 ^{b,c}	0,25	1,7	0,62 ^a	0,44	0,79	0,6
MEC5	0,21 ^a	0,17	0,29	0,34 ^a	0,27	0,42	0,2
MEC6	0,45 ^{a,b}	0,30	0,59	0,38 ^a	0,28	0,45	0,3
MEC7	1,1 ^c	1,1	1,2	0,89 ^a	0,61	1,2	0,5

Senf [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]							
Boden	Zn-Rb (mg kg^{-1})			Zn-nRb (mg kg^{-1})			%
	MW	Min	Max	MW	Min	Max	
MEC3	0,27 ^a	0,23	0,29	0,61 ^a	0,58	0,65	0,6
MEC4	0,46 ^a	0,36	0,62	1,1 ^b	0,87	1,3	1,1
MEC5	0,32 ^a	0,23	0,37	0,70 ^{a,b}	0,62	0,75	0,4
MEC6	0,46 ^{a,b}	0,27	0,87	0,91 ^{a,b}	0,83	1,0	0,7
MEC7	0,95 ^b	0,85	1,1	0,99 ^{a,b}	0,68	1,5	0,6

Tab. 4.35: Unterscheidbarkeit der Citronensäure-extrahierbaren Zn-Gehalte des Rb und nRb bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: $P < 0,05$; **: $P < 0,01$; ***: $P < 0,001$; n.s.: nicht signifikant).

Senf		
Boden	Zn-Rb	Zn-nRb
MEC3	*	***
MEC4	n.s.	**
MEC5	*	***
MEC6	n.s.	***
MEC7	*	n.s.

Der Anstieg der extrahierbaren Zn-Gehalte nach einer physiologisch sauren Düngung war so erwartet worden. Die im Vergleich zur H_2O -Extraktion geringeren Zn-Gehalte im nRb lassen

sich aber mit den Stabilitätskonstanten erklären. Schnitzer und Khan (1978), Finger und Klamberg (1993) sowie Oste *et al.* (2002) ermittelten Stabilitätskonstanten für Zn-Fulvate bzw. Zn-Huminstoff-Komplexe von 3,9 - 6,7 bzw. 7,0 - 7,2. Diese Werte liegen meist über dem log K-Wert von Zn mit Citrat von 4,98 (Martell und Smith, 1989), so dass keine verstärkte Mobilisierung erwartet wurde.

4.1.3.4.3 NH_4NO_3 -extrahierbare Gehalte

Cadmium

Bei den NH_4NO_3 -extrahierbaren Cd-Gehalten war eine Differenzierung zwischen den Böden, aber auch bezüglich der verwendeten N-Dünger gegeben (Tab. 4.36).

Tab. 4.36: NH_4NO_3 -extrahierbarer Cd-Gehalt von Rhizoboden (Rb) und Nicht-Rhizosphärenboden (nRb) (%: prozentualer Anteil des nRb-Gehalts am Gesamtgehalt der jeweiligen Böden; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Senf [NH_4NO_3]							
Boden	Cd-Rb (mg kg^{-1})			Cd-nRb (mg kg^{-1})			%
	MW	Min	Max	MW	Min	Max	
MEC3	0,04 ^a	0,04	0,04	0,30 ^a	0,06	0,97	37,5
MEC4	0,06 ^b	0,05	0,07	0,12 ^a	0,07	0,15	17,1
MEC5	0,04 ^a	0,04	0,05	0,06 ^a	0,03	0,09	5,5
MEC6	0,01 ^c	0,01	0,01	0,01 ^b	0,01	0,02	1,2
MEC7	0,02 ^c	0,0	0,03	0,01 ^b	0,004	0,01	1,0
Senf [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]							
Boden	Cd-Rb (mg kg^{-1})			Cd-nRb (mg kg^{-1})			%
	MW	Min	Max	MW	Min	Max	
MEC3	0,05 ^a	0,05	0,06	0,07 ^a	0,07	0,07	8,8
MEC4	0,06 ^a	0,04	0,07	0,06 ^a	0,04	0,07	5,7
MEC5	0,05 ^a	0,05	0,06	0,07 ^a	0,05	0,08	6,4
MEC6	0,01 ^b	0,01	0,02	0,01 ^b	0,01	0,02	1,2
MEC7	0,01 ^b	0,01	0,02	0,01 ^b	0,01	0,01	1,0

Die Rb-Gehalte lagen bei beiden N-Formen meist unter denen des nRb. Es ergab sich - unabhängig von der N-Form - ein genereller Trend, mit sinkenden Cd-Anteilen im nRb bei zunehmender organischer Düngung. Der Effekt war bei den Kompost-Varianten noch deutlicher ausgeprägt als nach Applikation von Klärschlamm. Erstaunlich war der hohe extrahierbare Cd-Gehalt auf dem mineralisch gedüngten Boden (MEC3) im Vergleich zur $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Variante nach N-Düngung mit NH_4NO_3 . Dennoch ließ sich dieser Unterschied nicht signifikant belegen (Tab. 4.37). Generell zeigte die physiologisch saure Düngung in Relation zur anderen verwendeten N-Form nur schwache Effekte bezüglich einer Erhöhung der extrahierbaren Cd-Gehalte.

Tab. 4.37: Unterscheidbarkeit der NH_4NO_3 -extrahierbaren Cd-Gehalte des Rb und nRb bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: $P < 0,05$; **: $P < 0,01$; ***: $P < 0,001$; n.s.: nicht signifikant).

Boden	Senf	
	Cd-Rb	Cd-nRb
MEC3	**	n.s.
MEC4	n.s.	*
MEC5	*	n.s.
MEC6	n.s.	n.s.
MEC7	n.s.	n.s.

Die deutlichen Unterschiede im nRb-Gehalt auf dem MEC3-Boden sind nicht direkt erklärbar. Die im Mittel etwa 4-fach höheren extrahierbaren Cd-Gehalte nach NH_4NO_3 -Düngung sind vor dem Hintergrund einer sehr hohen Varianz bei dieser Variante zu betrachten. Dies gilt um so mehr, da der Cd-Gehalt im nRb dieses Bodens bei der physiologisch sauren Düngung den Ergebnissen der Rhizobox-Versuchen entspricht. Die Tatsache, dass auf den Böden mit Applikation von Klärschlamm nahezu keine Veränderung in den extrahierbaren Cd-Gehalten zu finden ist, deutet auf eine Bindung des Cd mit eher niedermolekularen organischen Huminstoffen hin. Der deutliche und auch signifikante Abfall der Gehalte bei der langjährigen Kompostgabe kann dann als Hinweis auf die Bildung stabilerer Cd-Organo-Komplexe gewertet werden. Dies bedeutet aber auch, dass ein langjähriger Eintrag an organischer Substanz das vorwiegend kationische gebundene Cd im Boden in eine stärker immobile Form überführt. Der Effekt ist offenbar bei organischem

Material mit einem großen Anteil der höhermolekularen Fraktion (> 1000 D) stärker ausgeprägt.

Kupfer

Bei den NH_4NO_3 -extrahierbaren Cu-Gehalten ergaben sich Unterschiede sowohl zwischen den Böden als auch hinsichtlich der verwendeten N-Form (Tab. 4.38).

Tab. 4.38: NH_4NO_3 -extrahierbarer Cu-Gehalt von Rhizoboden (Rb) und Nicht-Rhizosphärenboden (nRb) (%: prozentualer Anteil des nRb-Gehalts am Gesamtgehalt der jeweiligen Böden; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Senf [NH_4NO_3]							
Boden	Cu-Rb (mg kg^{-1})			Cu-nRb (mg kg^{-1})			%
	MW	Min	Max	MW	Min	Max	
MEC3	0,25 ^a	0,19	0,31	0,24 ^a	0,21	0,28	1,1
MEC4	0,31 ^{a,b}	0,19	0,45	0,32 ^{a,b}	0,16	0,71	1,4
MEC5	0,40 ^b	0,37	0,43	0,54 ^b	0,49	0,59	1,5
MEC6	0,45 ^b	0,42	0,46	0,42 ^{a,b}	0,34	0,52	1,6
MEC7	0,97 ^c	0,84	1,09	0,77 ^b	0,66	0,93	1,7

Senf [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]							
Boden	Cu-Rb (mg kg^{-1})			Cu-nRb (mg kg^{-1})			%
	MW	Min	Max	MW	Min	Max	
MEC3	0,23 ^a	0,17	0,28	0,22 ^a	0,18	0,25	1,0
MEC4	0,34 ^{a,b}	0,27	0,44	0,29 ^{a,b}	0,23	0,37	1,3
MEC5	0,46 ^b	0,40	0,52	0,60 ^{a,b,c}	0,28	1,20	1,7
MEC6	0,48 ^b	0,40	0,58	0,37 ^b	0,33	0,43	1,2
MEC7	1,02 ^c	0,92	1,08	0,93 ^c	0,79	1,10	2,3

Die Rb-Gehalte lagen meist geringfügig über denen des nRb. Generell ließen sich höhere extrahierbare Cu-Gehalte auf den Böden mit Zufuhr organischer Dünger beobachten, unabhängig vom applizierten N-Dünger. Zudem fanden sich größere Anteile an NH_4NO_3 -extrahierbarem Cu bei den Varianten mit der höchsten Beaufschlagungsrate an Klärschlamm bzw. Kompost. Dieser Effekt blieb auch nach einer physiologisch sauren Düngung erkennbar.

Die extrahierbaren Cu-Gehalte wurden sogar tendenziell, wenn auch nicht signifikant (Tab. 4.39) gesteigert, mit Ausnahme des mineralisch gedüngten Bodens, wo ein gegenläufiges Ergebnis erzielt wurde. Die prozentualen NH_4NO_3 -extrahierbaren Cu-Anteile am Gesamtgehalt der jeweiligen Böden bewegten sich unabhängig von der applizierten N-Form bei etwa 1 - 2 %.

Tab. 4.39: Unterscheidbarkeit der NH_4NO_3 -extrahierbaren Cu-Gehalte des Rb und nRb bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: $P < 0,05$; **: $P < 0,01$; ***: $P < 0,001$; n.s.: nicht signifikant).

Boden	Senf	
	Cu-Rb	Cu-nRb
MEC3	n.s.	n.s.
MEC4	n.s.	n.s.
MEC5	n.s.	n.s.
MEC6	n.s.	n.s.
MEC7	n.s.	n.s.

Beim Cu verwundern zunächst die im Vergleich zur ausschließlich mineralischen Düngung hohen extrahierbaren Cu-Gehalte im nRb der organisch gedüngten Varianten. Nach Angaben von Fletcher und Beckett (1987) liegen nämlich bei pH 7 mehr als 99 % des Cu an der organischen Substanz gebunden vor. Zudem lassen sich die höchsten Gehalte immer bei den Böden mit der jeweils größeren Ausbringungsrate an organischer Substanz finden. Dies kann aber vermutlich mit Ergebnissen von Finger und Klamberg (1993) erklärt werden. Durch die verstärkte Zufuhr von organischer Substanz können im Boden auch höhermolekulare Verbindungen aufgebaut werden. Diese weisen Bereiche mit niedriger und hoher Bindungsstärke auf. Letztgenannte Autoren geben für die schwächer gebundenen Bereiche für Cu einen log K-Wert von etwa 4,4 an, dieser liegt somit deutlich unter der Komplexbildungskonstante von Cu mit Ammonium (5,93; Martell und Smith, 1989). Zudem steigt die Extrahierbarkeit von Cu mit NH_4NO_3 ab pH 6,5 aufgrund der Bildung leichtlöslicher Cu-Ammin-Komplexe an (Gryschko *et al.*, 2000). Des Weiteren weisen Finger und Klamberg (1993) darauf hin, dass in Böden und in Bodenwässern die Hochenergie-Bindungsstellen in der Regel meist von dreiwertigen Kationen besetzt werden, so dass für die zweiwertigen SM im wesentlichen nur die niederenergetischen Bindungsstellen zur Komplexbildung zur Verfügung stehen. Dies würde auch erklären, warum nach einer

physiologisch sauren Düngung die nRb-Gehalte tendenziell ansteigen, zumindest für die Varianten mit hoher Ausbringungsrate an organischem Material.

Blei

Bei den NH_4NO_3 -extrahierbaren Pb-Gehalten zeigten sich meist nur schwach ausgeprägte Unterschiede zwischen den einzelnen Böden, bezüglich der applizierten N-Form ergaben sich deutlichere Differenzierungen (Tab. 4.40).

Tab. 4.40: NH_4NO_3 -extrahierbarer Pb-Gehalt von Rhizoboden (Rb) und Nicht-Rhizosphärenboden (nRb) (%: prozentualer Anteil des nRb-Gehalts am Gesamtgehalt der jeweiligen Böden; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Senf [NH_4NO_3]							
Boden	Pb-Rb (mg kg^{-1})			Pb-nRb (mg kg^{-1})			%
	MW	Min	Max	MW	Min	Max	
MEC3	0,10 ^a	0,09	0,11	0,06 ^a	0,02	0,10	0,10
MEC4	0,09 ^a	0,02	0,14	0,11 ^a	0,07	0,15	0,18
MEC5	0,10 ^a	0,08	0,12	0,06 ^a	0,02	0,10	0,06
MEC6	0,09 ^a	0,04	0,14	0,04 ^a	0,02	0,07	0,06
MEC7	0,20 ^b	0,12	0,28	0,06 ^a	0,05	0,07	0,06

Senf [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]							
Boden	Pb-Rb (mg kg^{-1})			Pb-nRb (mg kg^{-1})			%
	MW	Min	Max	MW	Min	Max	
MEC3	0,14 ^a	0,05	0,27	0,22 ^a	0,04	0,70	0,38
MEC4	0,09 ^a	0,06	0,12	0,06 ^a	0,05	0,08	0,10
MEC5	0,09 ^a	0,06	0,17	0,04 ^a	0,01	0,07	0,04
MEC6	0,10 ^a	0,07	0,15	0,02 ^a	0,01	0,04	0,03
MEC7	0,22 ^a	0,08	0,36	0,03 ^a	0,02	0,05	0,03

Die Pb-Gehalte des Rb lagen dabei nahezu durchgängig über denen des nRb. Bei der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung sanken die Pb-Gehalte im nRb gegenüber der neutralen N-Form erkennbar, aber meist nicht signifikant ab (Tab. 4.41). Als einzige Ausnahme hiervon muss der MEC3-Boden angesehen werden; hier konnte eine deutliche, wenn auch nicht signifikante

Steigerung der Pb-Gehalte nach einer physiologisch sauren Düngung beobachtet werden. Unabhängig von der verwendeten N-Form verringerte sich der extrahierbare Pb-Anteil am jeweiligen Gesamtgehalt der Böden von dem mineralisch gedüngten Boden über die Klärschlamm-Applikation hin zur langjährigen Kompost-Gabe. Bei letztgenannter Boden-Variante stellte sich die Abnahme der extrahierbaren Pb-Gehalte nach $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung noch ausgeprägter dar als bei den Klärschlamm-Varianten.

Tab. 4.41: Unterscheidbarkeit der NH_4NO_3 -extrahierbaren Pb-Gehalte des Rb und nRb bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: $P < 0,05$; **: $P < 0,01$; ***: $P < 0,001$; n.s.: nicht signifikant).

Boden	Senf	
	Pb-Rb	Pb-nRb
MEC3	n.s.	n.s.
MEC4	n.s.	n.s.
MEC5	n.s.	n.s.
MEC6	n.s.	n.s.
MEC7	n.s.	**

Die nur sehr geringen extrahierbaren Pb-Anteile stehen im Zusammenhang mit der Bildung von stabilen Pb-Komplexen mit der organischen Substanz (Zeien, 1995). Die leichte Verringerung der nRb-Gehalte nach einer physiologisch sauren Düngung lässt sich mit der Bildung immobilisierter Pb-Sulfate erklären (Puschenreiter *et al.*, 2001a). Die Unterschiede, die auf dem MEC3-Boden beobachtet wurden, sind vermutlich - wie beim Cd - ebenfalls auf die große Varianz zurückzuführen.

Zink

Bei den NH_4NO_3 -extrahierbaren Zn-Gehalten zeigten sich größere Unterschiede innerhalb der Böden als zwischen den applizierten N-Düngern (Tab. 4.42).

Mit Ausnahme der Kompostvarianten (MEC6 und 7) lagen die Zn-Gehalte des Rb stets unter denen des nRb, unabhängig von der verwendeten N-Form. Besonders auffällig waren die extrem niedrigen NH_4NO_3 -extrahierbaren Zn-Gehalte der Kompostvarianten; diese lagen um bis das 15-fache unter denen der anderen Bodenvarianten und erreichten in etwa das Niveau des H_2O -extrahierbaren Zn. Die höchsten Zn-Gehalte wurden auf dem MEC4-Boden

beobachtet; die höhere Klärschlammgabe führte hingegen zu verringerten Zn-Gehalten. Dies trifft bei den Kompostvarianten nur nach einer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung zu; bei der physiologisch neutralen N-Form verhält es sich gegenläufig. Tendenziell wurden nach einer NH_4NO_3 -Düngung höhere Zn-Gehalte beobachtet als nach einer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung, auch wenn sich dies statistisch nicht absichern ließ (Tab. 4.43).

Tab. 4.42: NH_4NO_3 -extrahierbarer Zn-Gehalt von Rhizoboden (Rb) und Nicht-Rhizosphärenboden (nRb) (%: prozentualer Anteil des nRb-Gehalts am Gesamtgehalt der jeweiligen Böden; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, $P < 0,05$).

Senf [NH_4NO_3]							
Boden	Zn-Rb (mg kg^{-1})			Zn-nRb (mg kg^{-1})			%
	MW	Min	Max	MW	Min	Max	
MEC3	1,7 ^{ab}	1,2	2,2	5,5 ^a	4,6	6,4	5,8
MEC4	2,8 ^a	2,0	3,5	10,0 ^b	10,0	10,1	10,1
MEC5	2,9 ^{ab}	2,3	4,6	7,1 ^{ac}	6,0	7,9	4,2
MEC6	0,69 ^b	0,59	0,82	0,65 ^d	0,41	0,81	0,5
MEC7	1,1 ^a	1,1	1,2	0,78 ^d	0,66	0,92	0,4

Senf [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]							
Boden	Zn-Rb (mg kg^{-1})			Zn-nRb (mg kg^{-1})			%
	MW	Min	Max	MW	Min	Max	
MEC3	3,0 ^a	2,8	3,3	5,5 ^a	5,4	5,6	5,8
MEC4	4,6 ^a	3,7	5,5	9,1 ^a	6,5	11,2	9,2
MEC5	3,6 ^a	2,8	4,4	6,0 ^a	4,8	6,7	3,6
MEC6	0,84 ^b	0,73	0,92	0,79 ^b	0,36	1,2	0,6
MEC7	1,2 ^b	1,1	1,4	0,63 ^b	0,55	0,71	0,4

Die im Vergleich zu den Kompostvarianten drastisch höheren Zn-Gehalte im nRb nach Ausbringung von Klärschlämmen stehen vermutlich in Verbindung mit der Komplexbildung an unterschiedlichen Bindungsstellen. So geben Finger und Klamberg (1993) einen log K-Wert für Zn in niederenergetischen Bindungsbereichen von Fulvosäuren von etwa 3,9 an. Dieser Wert liegt zwar erkennbar über dem von Zn-Ammonium-Komplexen (2,38 bei einer Ionenstärke von 2,0; Martell und Smith, 1989), allerdings führen letztgenannte Autoren eine Komplexbildungskonstante für 1:2 SM-Ligand-Komplexen von Zn mit NH_4^+ von 4,88 (bei

einer Ionenstärke von 2,0) an. Die log K-Werte für Hochenergie-Bindungsstellen bzw. Bindungen an Huminsäuren betragen hingegen etwa 6,5 bzw. 7,0 (Finger und Klamberg, 1993). Diese Unterschiede könnten also erklären, warum es gerade bei Komposten zu einer Immobilisierung von Zn kommt. Völlig unklar und widersprüchlich zu eigenen Ergebnissen (Kapitel 2) sind die sinkenden Zn-Gehalte nach einer physiologisch sauren Düngung im Vergleich zur Applikation von N-Dünger als NH_4NO_3 .

Tab. 4.43: Unterscheidbarkeit der NH_4NO_3 -extrahierbaren Zn-Gehalte des Rb und nRb bezüglich der N-Form (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: $P < 0,05$; **: $P < 0,01$; ***: $P < 0,001$; n.s.: nicht signifikant).

Boden	Senf	
	Zn-Rb	Zn-nRb
MEC3	**	n.s.
MEC4	*	n.s.
MEC5	n.s.	n.s.
MEC6	n.s.	n.s.
MEC7	n.s.	n.s.

4.1.3.5 Beziehung zwischen Boden- und Pflanzgehalten

Eine Verrechnung der experimentell ermittelten SM-Boden- und Pflanzgehalten mittels linearer Regression ergab, dass die generell beste Prognostizierung der pflanzlichen Gehalte mit der H_2O - und der NH_4NO_3 -Extraktion gegeben war (Tab. 4.44). Die Voraussagbarkeit sank, wenn die Böden physiologisch sauer gedüngt wurden. Dies ist wohl auf das häufig indifferente Verhalten der SM nach Applikation dieses Agens zurückzuführen. Die Citronensäure ergab vor allem für Cu, aber auch für Zn noch eine gute Abschätzung der zu erwartenden Pflanzgehalten. Die Tatsache, dass sich mit den nach *aqua regia*-Aufschluss bestimmten Gesamtgehalten der Böden ebenfalls eine sehr gute Prognostizierung der pflanzlichen Gehalte ergab, verwundert, da die nur geringen Unterschieden der SM-Bodengehalte und der ebenfalls nur wenig variierenden Pflanzgehalten keine besonders gute Anpassung erwarten ließ. Dies gilt in einem schwächerem Ausmaß auch für die anderen verwendeten Extraktionsmittel. Dennoch kann man am Beispiel des Pb gut erkennen, dass schon geringe Veränderungen an den Einflussfaktoren (hier durch die physiologisch saure N-Form) zu drastischen Veränderungen in der Prognose der erwarteten Pflanzgehalten führen können.

Tab. 4.44: Regressionsgleichungen und -koeffizienten der Beziehung zwischen SM-Pflanzen- und Bodengehalten unter Berücksichtigung der applizierten N-Form (y: SM-Gehalt des Sprosses der Pflanzen; x: die mit dem jeweiligen Extraktionsmittel erhaltenen SM-Gehalte des nRb; *: die angegebene Regressionsgleichung ist signifikant mit *: P < 0,05; **: P < 0,01; ***: P < 0,001; n = 20).

SM		Cd	Cu	Pb	Zn
Extraktion	Düngung				
H ₂ O	NH ₄ NO ₃	y = -411,159·x + 2,646 R ² = 0,45**	y = -8,94·x + 10,903 R ² = 0,46**	y = -2,503·x + 0,744 R ² = 0,60***	y = -332,37·x + 446,399 R ² = 0,21*
	(NH ₄) ₂ SO ₄	y = -528,233·x + 3,587 R ² = 0,26*	y = -13,653·x + 12,453 R ² = 0,37**	y = 0,673·x + 0,353 R ² = 0,08	y = -281,032·x + 436,688 R ² = 0,07
Citronensäure	NH ₄ NO ₃	y = 1,339·x + 1,668 R ² = 0,00	y = -9,348·x + 10,086 R ² = 0,27*	y = -0,14·x + 0,368 R ² = 0,00	y = -237,554·x + 349,332 R ² = 0,23*
	(NH ₄) ₂ SO ₄	y = -0,3963·x + 2,008 R ² = 0,00	y = -4,812·x + 9,962 R ² = 0,22*	y = -0,159·x + ,571 R ² = 0,22*	y = -203,039·x + 443,612 R ² = 0,15
NH ₄ NO ₃	NH ₄ NO ₃	y = 15,466·x + 0,781 R ² = 0,75***	y = -7,636·x + 11,848 R ² = 0,62***	y = 0,895·x + 0,302 R ² = 0,07	y = 21,731·x + 127,919 R ² = 0,69***
	(NH ₄) ₂ SO ₄	y = 36,099·x + 0,426 R ² = 0,74***	y = -3,437·x + 10,319 R ² = 0,26*	y = -2,238·x + 0,545 R ² = 0,11	y = 30,992·x + 135,247 R ² = 0,69***
Aqua regia	NH ₄ NO ₃	y = -2,791·x + 4,11 R ² = 0,25*	y = -0,214·x + 14,605 R ² = 0,47**	y = -0,003·x + 0,607 R ² = 0,24*	y = -1,325·x + 409,959 R ² = 0,21*
	(NH ₄) ₂ SO ₄	y = -4,362·x + 5,842 R ² = 0,24*	y = -0,184·x + 14,129 R ² = 0,41**	y = 0,001·x + 0,404 R ² = 0,00	y = -2,242·x + 567,86 R ² = 0,35**

4.1.4 ZUSAMMENFASSUNG

Es zeigte sich, dass die Verfügbarkeit von SM im Boden durch eine langjährige Zufuhr organischer Substanz gesenkt wird, bei gleichzeitig anwachsenden SM-Gesamtgehalten der Böden. Dabei scheint vor allem die Kompostgabe stärker als eine Applikation von Klärschlamm zu einer Immobilisierung und Festlegung von SM zu führen. Dies lässt sich auch mittels den bei letztgenannter Variante im Vergleich zum nRb meist deutlich höheren SM-Gehalten im Rb belegen. Dieser Effekt ist für Zn sehr deutlich ausgeprägt und dürfte wohl vor allem in Hinblick auf Betriebe mit ausschließlicher organischer Düngung von besonderem Interesse sein. Beachtenswert sind ebenfalls die extrem hohen Cd-Anteile im

Spross von Senf, die möglicherweise als ein Hinweis auf eine fehlende Wurzel/Spross-Barriere für Cd bei dieser Pflanzenart interpretiert werden können.

5

Statistik

Alle statistischen Berechnungen wurden mit SPSS Version 12.01 (2004) durchgeführt.

Die Anzahl der Wiederholungen wird im jeweils entsprechenden Kapitel oder in den Tabellen und Abbildungen selbst genannt. Auf eine Darstellung der Standardabweichung wird meist aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Falls nicht ausdrücklich anders vermerkt ist bei Nennung eines signifikanten Zusammenhangs ein Signifikanzniveau von $P < 0,05$ gegeben.

Die aus den Versuchen erhaltenen Mittelwerte wurden mit einer einfaktoriellen ANOVA auf ihre Unterscheidbarkeit geprüft. Dabei wurden entsprechend den Angaben von Dytham (2003) die Werte zunächst mit dem Kolmogorov-Smirnov-Test auf Normalverteilung überprüft. Mit einem Box and Whisker-Test (Boxplot) wurden Ausreißer bestimmt und gegebenenfalls eliminiert. Als dritter Punkt wurde dann mit dem Levene-Test die Varianzhomogenität geprüft. Bei vorliegender Homogenität der Varianzen wurde der Tukey-Test, andernfalls der Dunnet-C-Test verwendet.

Die in den jeweiligen Rhizosphärenprofilen dargestellte Unterscheidbarkeit einzelner Werte, bezogen auf den wurzelnächsten Wert, wurden mit Hilfe des Allgemeinen Linearen Modells (Meßwertwiederholung) bestimmt.

Beziehungen zwischen SM in Pflanzen und Böden wurden mittels einer linearen Regression (Modell I Lineare Regression) bestimmt. Die Signifikanz der jeweils ermittelten Regressionsgleichungen wurde mit einer einfaktoriellen ANOVA geprüft.

6

Zusammenfassung

Das Ziel der durchgeführten Untersuchungen war es, weitere Erkenntnisse über die Mobilität von Schwermetallen (SM) in Böden zu gewinnen und somit die Prognostizierung ihrer Bio- und Pflanzenverfügbarkeit zu verbessern. Hierzu wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

1. In einer Klimakammer durchgeführten Rhizobox-Versuchen kamen insgesamt acht Böden (fünf als wenig bis nicht belastet geltende sowie drei mit SM kontaminierte Böden) sowie vier Pflanzen (Feldsalat, Spinat, Weizen und Sonnenblume) zum Einsatz. Nach einer definierten Versuchsdauer wurden mittels einer speziellen Technik Bodenproben bis 10 mm Abstand zur Wurzeloberfläche, unterteilt in Segmente von einem halben bis einem mm, gewonnen. Die Bodenproben wurden mit verschiedenen Extraktionsmitteln extrahiert. In weiteren Versuchen wurde zudem der zeitliche Verlauf der SM-Dynamik in der Rhizosphäre von Weizen erfasst. Des Weiteren wurden der Einfluss chemischer Agenzien auf die Mobilisierung von SM evaluiert.
2. Um das Verhalten von SM in langjährig organisch gedüngten Böden (Klärschlamm bzw. Kompost in zwei Applikationsraten und ausschließliche Mineraldüngung) zu untersuchen, wurde ein Gewächshausversuch mit Gelbsenf, der mit N in Form von NH_4NO_3 bzw. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gedüngt wurde, durchgeführt. Die Gewinnung von wurzelnahen Boden erfolgte durch vorsichtiges Abschütteln der Wurzeln.
3. Bei den Versuchen zur induzierten Phytosanierung wurden im Gewächshaus Sonnenblumen bzw. Schnittsalat in Kick-Brauckmann-Gefäßen bzw. 4 l PE-Gefäßen angezogen. Neben EDTA und Citronensäure wurden auch NTA, elementarer Schwefel sowie $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ appliziert. Es sollte überprüft werden, inwieweit diese mobilisierenden Agenzien den Transfer der SM vom Boden in die Pflanze erhöhen können und welche spezifischen Prozesse dabei in der Rhizosphäre ablaufen. Bei diesen Versuchen kamen drei mäßig bis stark belastete Böden zum Einsatz. Die Gewinnung von wurzelnahen Boden erfolgte ebenfalls durch Abschütteln der Wurzeln.

Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

Generell wurde sowohl eine SM-Verarmung als auch eine SM-Anreicherung im Rhizosphärenboden (Rb) nachgewiesen. Dabei stehen diese Effekte in direktem Zusammenhang mit dem verwendeten Extraktionsmittel, dem jeweils untersuchten SM sowie dem Belastungsgrad der Böden. So wies die H₂O-extrahierbare ebenso wie die Citronensäure-extrahierbare SM-Fraktion von Cd, Pb und Zn meist eine Verarmung im Rb auf, während bei Cu überwiegend Anreicherungen beobachtet wurden. Die Verarmung bzw. Anreicherung war bei Cd deutlich und bei Pb weniger prägnant von der jeweiligen Höhe der SM-Belastung des Bodens abhängig. Dabei führten hohe Gehalte zu einer Anreicherung löslicher Fraktionen in der Rhizosphäre, während Verarmungen eher mit einem niedrigen Belastungsniveau verknüpft waren. Die mittels NH₄NO₃-Extraktion charakterisierte mobile SM-Fraktion war in Wurzelnähe fast durchweg angereichert. Als Sonderfall muss Zn angesehen werden, bei dem eine Verarmung ebenso wie eine Anreicherung nachgewiesen werden konnte, was offenbar in Zusammenhang mit der verwendeten Pflanze steht. Nur beim Weizen konnten mit der letztgenannten Extraktion Zn-Verarmungsprofile gewonnen werden. Die verwendeten Dikotylen wiesen durchgängig eine Anreicherung im Rb auf, wobei sich diese Anreicherung sowohl von der räumlichen als auch der mengenmäßigen Intensität von Feldsalat über Spinat hin zu Sonnenblume deutlich ausgeprägter darstellte. Diese Reihung korreliert mit dem in dieser Folge anwachsenden TM-Ertrag der Wurzeln. Dabei agieren Dikotyle nach Strategie I meist durch Abgabe organischer Komplexbildner, während Weizen als Strategie II-Pflanze in der Lage ist, Phytosiderophore auszuschleiden. Auf einem sehr sauren Boden wurde zudem eine Verarmung des NH₄NO₃-extrahierbaren Pb bei Feldsalat beobachtet. Offenbar ist auf sauren Böden mit geringen Gehalten an organischer Substanz diese mobile Pb-Fraktion für diese Pflanze direkt verfügbar. Insgesamt entzog der Feldsalat im Vergleich zu den anderen verwendeten Pflanzen sehr hohe Mengen an Pb und Cd durch den Spross (eine Übersicht der experimentell ermittelten Transferfaktoren kann der Tab. A3.1 im Anhang entnommen werden). Dass bei Zn und deutlich schwächer ausgeprägt auch für Cu häufig Anreicherungen gefunden wurden, hängt offenbar mit der nur äußerst geringen bis nicht vorhandenen Fähigkeit der Pflanzen zusammen, diese SM in organisch komplexierter Form aufzunehmen. Gerade bei Zn zeigten die Untersuchungen, dass hohe Anteile an organisch gebundenem Zn seine Bioverfügbarkeit deutlich herabsetzten, wobei aus Komposten resultierende Zn-Organokomplexe offenbar noch weniger verfügbar sind als solche aus Klärschlämmen. Die Versuche mit Gelbsenf gaben zudem einen Hinweis auf eine möglicherweise schlechte Verlagerbarkeit von organisch gebundenem Zn in der Pflanze. Eine Verarmung lässt sich

zudem meist weniger ausgeprägt bei Böden beobachten, bei denen größere Anteile an SM organisch gebunden sind.

Mittels Citronensäure-Extraktion gewonnene Rhizosphärenprofile weisen im Vergleich zu den mittels H₂O-Extraktion gewonnenen Rhizosphärenprofilen meist geringere SM-Gehalte in unmittelbarer Wurzelnähe auf. Dies lässt darauf schließen, dass die bevorzugt aufgenommene und damit verarmte SM-Spezies das freie zweiwertige Kation ist (Me²⁺). Die Versuche mit Zugabe mobilisierender Agenzien lassen zudem erkennen, dass chelatisierte SM-Formen von den Pflanzen gut aufgenommen und verlagert werden können. Dabei nimmt die Verlagerung in den Spross von Cu über Zn und Cd zum Pb hin zu. Eine vollständige Entleerung der Rhizosphäre wie bei Nährlösungsversuchen berichtet, konnte in keinem Fall nachgewiesen werden. Es gibt offenbar eine Minimalkonzentration, ab welcher der Efflux gleich dem Influx ist.

Vor allem die Ergebnisse der Rhizobox-Versuche lassen vermuten, dass eine Nachlieferung für Cd, Cu und Pb aus der H₂O- und der NH₄NO₃-extrahierbaren mobilen Fraktion erfolgt. Bei Zn ist der Entzug durch die Pflanze höher als die NH₄NO₃-extrahierbare Zn-Menge, so dass offensichtlich noch mindestens eine weitere Fraktion an der Zn-Aufnahme der Pflanzen beteiligt ist. Die Ergebnisse der Sequentiellen Extraktion (ein mehrstufiges Verfahren zur Festlegung von mobilen bzw. mobilisierbaren SM-Gehalten in Böden sowie zur Ermittlung der SM-Bindungspartner) lassen eine Beteiligung des in Mn-Oxiden okkludierten Zn vermuten. Der Einsatz mobilisierender Agenzien zeigt, dass besonders Cu und Pb aus organischen Verbindungen gelöst werden, was zur Nachlieferung beiträgt.

Die Rhizobox-Versuche und die Versuche mit Gelbsenf ergaben, dass eine unterschiedliche N-Düngungsstrategie in besonderem Maße geeignet ist, die Bioverfügbarkeit von SM zu beeinflussen. Eine physiologisch saure N-Düngung erhöht dabei sowohl die Mobilität von Cd, Zn und eingeschränkter auch von Pb im Boden als auch deren Verlagerung in den Spross. Sie schränkt zwar beim Cu die Verfügbarkeit im Boden ein, die Verlagerung innerhalb der Pflanze wird jedoch verbessert.

Das Ausmaß der SM-Verarmung in der Rhizosphäre weist in der Regel keinen quantitativen Zusammenhang mit dem Entzug durch die Pflanzen auf. Der Unterschied zwischen SM-Gehalten im Rb und nRb ist in starkem Maße von der Pflanze, dem Boden und dem untersuchten SM abhängig. So führt eine H₂O-Extraktion meist zu einer Unterschätzung des Entzugs, während eine NH₄NO₃-Extraktion den Entzug meist deutlich überschätzt. Die Citronensäure-Extraktion führt zu ähnlichen Ergebnissen wie eine H₂O-Extraktion. Aus dem Vergleich dieser beiden Extraktionen lassen sich aber für Zn und Cu deutliche

Speziesunterschiede belegen, aufgrund der starken Affinität des Citrats zu den beiden SM. Die bei den Versuchen mit mobilisierenden Agenzien verwendete EDTA-Extraktion ist gut geeignet, die Gesamtmenge an labilen und nachlieferbaren SM-Mengen zu kennzeichnen. Allerdings ist dieser Vorrat in Relation zu den durch die Versuchspflanzen entzogenen SM-Mengen sehr groß, so dass Veränderungen analytisch kaum nachweisbar sind. Generell ermöglicht der gleichzeitige Einsatz verschiedener Extraktionsmittel eine bessere Aussagekraft über die in der Rhizosphäre ablaufenden Prozesse. Unterzieht man zudem die Ausgangsböden einer Sequentiellen Extraktion, lassen sich noch bessere Aussagen über die Bioverfügbarkeit von SM treffen.

Die Versuche zur induzierten Phytosanierung zeigten, dass alle SM in den Böden durch EDTA und NTA verstärkt mobilisiert wurden, während eine Schwefelgabe nur die Cd- und Zn-Gehalte im Spross erhöhte. Eine physiologisch saure Düngung erhöhte die Mobilität von Zn und etwas schwächer ausgeprägt auch von Cd. Cu wurde durch eine $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung deutlich immobilisiert. Den stärksten Einfluss bei einer Düngung auf die Mobilität von SM im Boden hat vermutlich das mit der Grunddüngung applizierte Phosphat. Es senkt vor allem die NH_4NO_3 -extrahierbaren SM-Gehalte drastisch ab. Der Effekt ist dabei für Cd, Pb und Zn sehr ausgeprägt, während er bei Cu kaum erkennbar ist. Zudem konnte die Bedeutung der Blätter für die pflanzliche Detoxifikation von Cd, Cu und Pb bestätigt werden. Dies gilt zwar auch für Zn, jedoch scheint hier die Speicherung im Stängel ebenfalls von großer Bedeutung zu sein. Bemerkenswert war zudem die Beobachtung einer Cd-Hyperakkumulation bei Salat nach einer 6 mmolaren EDTA-Gabe. Bei dieser Applikation wurden zudem auch für Pb mit im Mittel 894 mg kg^{-1} Spross-TM extrem hohe Werte gefunden.

Die vorliegenden Ergebnisse belegen den Einfluss der SM-Spezies auf deren Bioverfügbarkeit. Die Speziation der SM wird dabei ebenso wie das Ad- und Desorptionsverhalten der SM durch den pH-Wert, die Redoxbedingungen und den Stoffbestand der Böden beeinflusst.

7

Literatur

- AbfKlärV. 1992. Abfall- und Klärschlammverordnung vom 15.5.1992. Bundesgesetzblatt, Teil I, 21: 912-916.
- Adriano, D.C. 1986. Trace elements in the terrestrial environment. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo.
- Ahumada, I.T. und E.B. Schalscha. 1995. Effects of phosphate sorption on cadmium and copper sorption in soils. *Agrochimica* 39: 101-110.
- Albasel, N. und A. Cottenie. 1985. Heavy metals uptake from contaminated soils as affected by peat, lime and chelates. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49: 386-390.
- Alloway, W.H. 1968. Control of the environmental levels of selenium. In: Hemphill, D.D. (Hrsg.). *Trace Subst. Environ. Health Vol. 2*. Uni. Missouri, Columbia/MO: 181.
- Alloway, B.J. 1999. Schwermetalle in Böden. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg: 540.
- Alloway, B.J. und E. Steinnes. 1999. Anthropogenic additions of cadmium to soils. In: McLaughlin, M.J. und B.R. Singh (Hrsg.). *Developments in plant and soil sciences, Vol. 85*. Kluwer Academic Publishers: 97-123.
- Alloway, B.J., A.P. Jackson und H. Morgan. 1990. The accumulation of cadmium by vegetables grown on soils contaminated from a variety of sources. *Sci. Total Environ.* 91: 223-236.
- Alloway, B.J., A.R. Tills und H. Morgan. 1985. In: Hemphill, D.D. (Hrsg.). *Trace substances in environmental health Bd. 18*, Uni. Missouri, Columbia/MO: 187-201.
- Amberger, A. 1996. Pflanzenernährung. 4^{te} Auflage. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart: 319.
- Andersson, A. und M. Hahlin. 1981. Cadmium effects from fertilization in field experiments. *Swed. J. Agric. Res.* 11: 3.
- Athalye, V.V., V. Ramachandran und T.J. D'Souza. 1995. Influence of chelating agents on plant uptake of ⁵¹Cr, ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po. *Environmental Pollution* 89: 47-53.
- Babich, H. und G. Stotzky. 1978. Effects of cadmium on the biota: Influence on environmental factors. *Adv. Appl. Microbiol.* 23: 55.

- Baker, A.J.M. 1981. Accumulators and excluders - Strategies in the response of plants on heavy metals. *J. Plant Nutr.* 3: 643-654.
- Baker, A.J.M. und R.R. Brooks. 1989. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements - A review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery* 1: 81-126.
- Baker, D.E. 1976. In: Wright, M.J. Proc. of workshop on plant adaptation to mineral stress in problem soils. Cornell Uni., Ithaca/New York: 127-149.
- Baumeister, W. und W. Ernst. 1978. Mineralstoffe und Pflanzenwachstum. Fischer Verlag Stuttgart: 416.
- BBodSchG. 1998. Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und Sanierung von Altlasten. *Bundesgesetzblatt, Teil I*, 16: 502.
- BBodSchV. 1999. Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung. *Bundesgesetzblatt, Teil I*, 36: 1554-1583.
- Bergmann, W. (Hrsg.). 1975. Mikronährstoff-Grenzwertbereiche in Pflanzen zur Diagnose des Ernährungszustandes der Pflanzen. Institute für Pflanzenernährung, Jena-Zwätzen, DDR.
- Bergmann, W. 1993. Ernährungsstörungen bei Kulturpflanzen. Entstehung, visuelle und analytische Diagnose. 3^{te} Auflage. Gustav Fischer Verlag, Jena- Stuttgart: 835.
- Bhat, K.K.S. und P.H. Nye. 1973. Diffusion of phosphate to plant roots in soil. I. Quantitative autoradiography of the depletion zone. *Plant Soil* 38: 161-175.
- Bingham, F.T., A.L. Page, R.J. Mahler und T.J. Ganje. 1975. Growth and cadmium accumulation of plants grown on a soil treated with a cadmium-enriched sewage-sludge. *J. Environ. Qual.* 4: 207-211.
- BioAbfV. 1998. Verordnung über die Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden vom 21.9.1998. *Bundesgesetzblatt, Teil I*, 65: 2955.
- Blair, G.J., M.H. Miller und W.A. Mitchell. 1970. Nitrate and ammonium as sources of nitrogen for corn and their influence on the intake of other ions. *Agron. J.* 62: 530-532.
- Blaylock, M.J. und J.W. Huang. 2000. Phytoextraction of metals. In: Raskin, I. und B.D. Ensley (Hrsg.). *Phytoremediation of toxic metals*. John Wiley & Sons: 53-70.
- Blaylock, M.J., D.E. Salt, S. Duhshenkov, O. Zakharova, O. Gussmann, Y. Kapulnik, B.D. Ensley und I. Raskin. 1997. Enhanced accumulation of Pb in Indian Mustard by soil-applied chelating agents. *Environ. Sci. Technol.* 31: 860-865.

- Bloom, P.R. und M.B. McBride. 1979. Metal ion binding and exchange with hydrogen ions in acid-washed peat. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43: 687.
- Bloomfield, C. 1981. The translocation of metals in soils. In: Greenland, D.J. und M.H.B. Hayes (Hrsg.). *The chemistry of soil processes*. Jon Wiley & Sons, New York: 463.
- Blume, H-P. 1990. *Handbuch des Bodenschutzes - Bodenökologie und -belastung, vorbeugende und abwehrende Maßnahmen*. Ecomed, Landsberg/Lech: 686.
- Blume, H-P. und G.W. Brümmer. 1987. Prognose des Verhaltens von Schwermetallen in Böden mit einfachen Feldmethoden. *Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 53: 111-117.
- Blume, H-P., B. Deller, R. Leschber, A. Paetz, S. Schmidt und B.M. Wilke. 2000. *Handbuch der Bodenuntersuchungen*. Beuth und Wiley-VCH, Berlin und Weinheim.
- Bodek, I., W. Lyman, W.F. Reehl und D.H. Rosenblatt (Hrsg.). 1988. *Environmental inorganic chemistry*. Pergamon Press, New York.
- Bodelier, P.L.E., A.G. Wijlhuizen, C.W.P.M. Blom und H.J. Laanbroek. 1997. Effects of photoperiod on growth of and denitrification by *Pseudomonas chlororaphis* in the root zone of *Glyceria maxima*, studied in a gnotobiotic microcosm. *Plant Soil* 190 (1): 91-103.
- Bolhöfer, A. 2003. *Induzierte Phytosanierung schwermetallbelasteter Böden mit Hilfe von Sonnenblumen am Beispiel von Pb und Zn*. Diplomarbeit Uni. Bonn: 64.
- Bolter, E., T. Butz und J.F. Arseneau. 1975. Mobilisation of heavy metals by organic acids in the soils of a lead mining and smelting district. *Trac. Subst. Environ. Health* 9: 107-112.
- Borries, von, D.F.W. 1999. Grundzüge des Bundes-Bodenschutzgesetzes und der Bodenschutzverordnung. In: Umweltbundesamt (Hrsg.). *Pflanzenbelastung auf Kontaminierten Standorten*. Berichte des Umweltbundesamtes 1/99, Erich Schmidt Verlag, Berlin: 14-27.
- Brennan, R.F. 1993. Effects of nitrogen on the availability of previous and current applications of copper fertiliser for grain yield of wheat grown in south-west Western-Australia. *Aust. J. Exp. Agric.* 33: 901-907.
- Brennan, R.F., A.D. Robson und J.W. Gartrell. 1983. Reactions of copper with soil affecting its availability to plants. II. Effect of soil pH, soil sterilisation and organic matter on the availability of applied copper. *Aust. J. Soil Res.* 21: 155-163.
- Breuer, H. 1994. *dtv-Atlas zur Chemie*. dtv-Verlag München.
- Brown, G.A. und H.A. Elliot. 1992. Influence of electrolytes on EDTA extraction of Pb from polluted soil. *Water Air Soil Pollut.* 62: 157-165.

- Brucker, G. und D. Kalusche. 1990. Boden und Umwelt. Bodenökologisches Praktikum, 2^{te} Auflage. Biologische Arbeitsbücher, Verlag Quelle und Meyer: 260.
- Brümmer, G.W., J. Gerth und U. Herms. 1986. Heavy metal species, mobility and availability in soils. Z. Pflanzenernähr. Bodenkd. 149: 382-398.
- Brümmer, G.W., J. Gerth und K.G. Tiller. 1988. Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. J. Soil Sci. 27: 32-41.
- Brümmer, G.W., V. Hornburg und D.A. Hiller. 1991. Schwermetallbelastung von Böden. Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 63: 31-42.
- Brümmer, G.W., G. Welp, F. Liebe und J. Keppler. 1998. Mobile und mobilisierbare Fraktionen anorganischer Schadstoffe in Böden. DVWK-Schriften 122: 403-419.
- Cabrera, D., S.D. Young und D.L. Rowell. 1988. The toxicity of cadmium to barley plants as affected by complex formation with humic acid. Plant Soil 105: 195-204.
- Cairney, T. 1987. Reclaiming contaminated land. Blackie, Glasgow London: 260.
- Cannon, H.L. 1976. Lead in vegetation. In: Lovering, T.G. (Hrsg.). Lead in the environment. U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 957: 23.
- Chaney, R.L und P.M. Giordano. 1977. In: Elliot, L.F. und F.J. Stevenson (Hrsg.). Soils for the management of organic wastes and waste water. Soil Sci. Soc. Am., Am. Soc. Agron. und Crop Sci. Soc. Am., Madison/WI: 235-279.
- Chaney, R.L. und S.B. Hornick. 1977. Accumulation and effects of cadmium on crops. Int. Cadmium Conf., San Francisco, 31.01.1977: 125.
- Chaney, R.L., S. Hornick und L. Sikora. 1981. Review and preliminary studies of industrial land treatment practice. Proc. 7th Annu. Res. Symp. Land Disposal: Hazardous waste, Cincinnati/Oh: 201-203.
- Chen, H. und T. Cutright. 2001. EDTA and HEDTA effects on Cd, Cr and Ni uptake by *Helianthus annuus*. Chemosphere 45: 21-28.
- Chumbley, C.G. und R.J. Unwin. 1982. Cadmium and lead content of vegetable crops grown on land with a history in sewage sludge application. Environ. Pollut. B4: 231-237.
- Claassen, N. 1993. Die Pflanzenverfügbarkeit der Nährstoffe im Boden: chemische und räumliche Aspekte. In: Berichte über Landwirtschaft. Neue Folge, 207. Sonderheft, Band 5: Nährstoffhaushalt. Verlag Paul Parey: 85-107.
- Claassen, N. und S.A. Barber. 1974. A method for characterizing the relation between nutrient concentration and flux into roots of intact plants. Plant Physiol. 54: 564-568.

- Claassen, N., L. Hendricks und A. Jungk. 1981. Rubidium-Verarmung des wurzelnahen Bodens durch Maispflanzen. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 144: 533-545.
- Collins, R.N., G. Merrington, M.J. McLaughlin und C. Knudsen. 2002. Uptake of zinc-diethylenediaminetetraacetic acid from soil is dependent on plant species and complex concentration. *Environ. Toxicol. Chem.* 21: 1940-1945.
- Cooper, E.M., J.T. Sims, S.D. Cunningham, J.W. Huang und W.R. Berti. 1999. Chelate-assisted phytoextraction of lead from contaminated soils. *J. Environ. Qual.* 28: 1709-1719.
- Corey, R.B., L.D. King, C. Lue-Hing, D.S. Fanning, J.J. Street und M. Walker. 1987. Effects of sludge properties on accumulation of trace elements by crops. In: Page, A.L., T.J. Logan und J.A. Ryan (Hrsg.). *Land application of sludge: food chain implications.* Lewis, Chelsea/MI: 25-27.
- Cottenie, A., G. Velghe, M. Verloo und L. Kiekens. 1982. Biological and analytical aspects of soil pollution. Lab of analytical and agrochemistry. Uni. Gent, Belgien.
- Cotter-Howells, J. und S. Caporn. 1996. Remediation of contaminated land by formation of heavy metal phosphates. *Appl. Geochem.* 11: 335.
- Cox, W.J. und H.M. Reisenauer. 1973. Growth and ion uptake by wheat supplied as nitrate, ammonium, or both. *Plant Soil* 38: 363-380.
- Cox, W.J. und H.M. Reisenauer. 1977. Ammonium effects on nutrient cation absorption by wheat. *Agron. J.* 69: 868-871.
- Crawford, N.M. und A.D.M. Glass. 1998. Molecular and physiological aspects of nitrate uptake in plants. *Trends Plant Sci.* 3: 389-395.
- Cunningham, L.M., F.W. Collins und T.C. Hutchinson. 1975. Physiological and biochemical aspects of cadmium toxicity in soybean. *Int. Conf. on heavy metals in the environment, Toronto, 27.10.1975:* 97.
- Cunningham, S.D. und W.R. Berti. 2000. Phytoextraction and phytostabilization: Technical, economic and regulatory considerations of the soil-lead issue. In: Terry, N. und G. Banuelos (Hrsg.). *Phytoremediation of contaminated soils and water.* CRC Press LLC, Boca Raton/Fl: 359.
- Cunningham, S.D. und D.W. Ow. 1996. Promises and prospects of phytoremediation. *Plant Physiology* 110: 393-397.
- Davies, B.E. 1999. Blei. In: Alloway, B.J. (Hrsg.). *Schwermetalle in Böden - Analytik, Konzentrationen, Wechselwirkungen.* Springer Verlag, Berlin - Heidelberg: 131-149.

- Derome, J. und A. Saarsalmi. 1999. The effect of liming and correction fertilization on heavy metal and macronutrient concentrations in soil solution in heavy metal polluted Scots pine stands. *Environ. Poll.* 104: 249-259.
- De Vos, C.H.R., H. Schat, M.A.M. de Waal, R. Vooijs und W.H.O. Ernst. 1991. Increased resistance to copper-induced damage of the root cell plasmalemma in copper tolerant *Silene cucubalus*. *Physiol. Plant.* 82: 523-528.
- Diez, T. und A. Rosopulo. 1976. Schwermetallgehalte in Böden und Pflanzen nach extrem hohen Klärschlammgaben. *Sonderdruck Landw. Forsch.* 33 I: 236-248.
- Dijkshoorn, W., J.E.M. Lampe und L.W. van Broekhoven. 1983. Effect of soil pH and chemical form of nitrogen fertilizer on heavy metal contents in rye grass. *Fert. Res.* 4: 63-74.
- Dytham, C. 2003. Choosing and using statistics: a biologist's guide. 2nd edition, Blackwell Publishing: 248.
- Ebbs, S.D. und L.V. Kochian. 1998. Phytoextraction of zinc by oat (*Avena sativa*), barley (*Hordeum vulgare*), and Indian mustard (*Brassica juncea*). *Environ. Sci. Technol.* 32: 802-806.
- Ebbs, S.D., D.J. Brady und L.V. Kochian. 1998. Role of uranium speciation in the uptake and translocation of uranium by plants. *J. Exp. Bot.* 49: 1183-1190.
- Ebbs, S.D., M.M. Lasat, D.J. Brandy, J. Cornish, R. Gordon und L.V. Kochian. 1997. Heavy metals in the environment: phytoextraction of cadmium and zinc from a contaminated soil. *J. Environ. Qual.* 26: 1424-1430.
- Ebert, K., E. Thalmann, H. Wahl und H. Görlitz. 1971. Einfluß hoher Stickstoffgaben und der P-Düngerform auf den Mikronährstoffgehalt und -entzug landwirtschaftlicher Nutzpflanzen auf sandigem Böden im Bezirk Potsdam. *Arch. Acker- und Pflanzenbau u. Bodenkd.* 15: 841-850.
- Egli, K. 2003. Untersuchungen zum Phosphor-, Kupfer-, Zink- und Cadmium-Aneignungsvermögen von drei Lupinenarten und Weidelgras unter Berücksichtigung wurzelbürtiger organischer Säuren. Shaker Verlag, Aachen: 123.
- Elless, M.P. und M.J. Blaylock. 2000. Amendment optimization to enhance lead extractability from contaminated soils for phytoremediation. *Int. J. Phytol.* 2: 75-89.
- Elliot, H.A. und G.A. Brown. 1989. Comparative evaluation of NTA and EDTA for extractive decontamination of Pb-polluted soils. *Water Air Soil Pollut.* 45: 361-369.
- Elliot, H.A. und C.M. Denny. 1982. Soil adsorption of cadmium from solutions containing organic ligands. *J. Environ. Qual.* 11: 658-662.

- Elliot, H.A. und N.L. Shastri. 1999. Extractive decontamination of metal-polluted soils using oxalate. *Water Air Soil Pollut.* 110: 335-346.
- Ensley, B.D., M.J. Blaylock, S. Dushenkov, N.P.B.A. Kumar und Y. Kapulnik. 1999. Inducing hyperaccumulation of metals in plant shoots. U.S. Patent 5917117, 29. Juni.
- Ensminger, A.H., M.E. Ensminger, J.E. Konlande und J.R.K. Roson: 1995. The concise encyclopedia of foods and nutrition. 2nd edition, CRC Press, Boca Raton/FL: 184.
- Embaye, T. 1997. Kupfer-, Zink- und Cadmiumaufnahme von 10 Spinatsorten aus einem mit Schwermetallen belasteten Boden des Harzes. Magisterarbeit Uni. Göttingen.
- EPA. 1998. A Citizen's Guide to Phytoremediation. EPA 542-F-98-011. United States Environmental Protection Agency. Office of Solid Waste and Emergency Response: Washington D.C.
- Faber, A. und J. Niezgoda. 1982. Contamination of soils and plants in a vicinity of the zinc and lead smelter. *Rocz. Glebozn.* 33: 93.
- Farrah, H. und W.F. Pickering. 1977. The sorption of lead and cadmium species by clay minerals. *Aust. J. Chem.* 30: 1417-1422.
- Feng, M.H., X.Q. Shan, S.Z. Zhang und B. Wen. 2005. Comparison of a rhizosphere-based method with other one-step extraction methods for assessing the bioavailability of soil metals to wheat. *Chemosphere* 59 (7): 939-949.
- Finck, A. 1992. Dünger und Düngung: Grundlagen und Anleitung zur Düngung von Kulturpflanzen. 2. Auflage, VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim: 488.
- Finger, W. und H. Klamberg. 1993. Wechselwirkungen zwischen Boden-Huminstoffen und Metall-Ionen. III. Komplexbildung von Boden-Huminsäuren und Boden-Fulvosäuren mit Metall-Ionen. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 156: 19-24.
- Fischer, L., E. zur Mühlen, G.W. Brümmer und H. Niehus. 1996. Atomic force microscopy (AFM) investigations on surface topography of multi-domain porous goethite. *Eur. J. Soil Sci.* 47: 329-334.
- Friesl, W., E. Lombi, O. Horak und W.W. Wenzel. 2003. Immobilization of heavy metals in soils using inorganic amendments in a greenhouse study. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 166: 191-196.
- Gahoonia, T.S., N. Claassen und A. Jungk. 1992. Mobilization of phosphate in different soils by ryegrass supplied with ammonium or nitrate. *Plant Soil* 140: 241-248.
- Gebhardt, H., R. Grün und F. Pusch. 1988. Zur Anreicherung von Schwermetallen in Böden und Kulturpflanzen durch praktische Klärschlamm Düngung. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 59: 235-247.

- Gerke, J. 1995. Chemische Prozesse der Nährstoffmobilisierung in der Rhizosphäre und ihre Bedeutung für den Übergang vom Boden in die Pflanze. Habilitationsschrift, Uni. Göttingen.
- Gerritse, R.G. und W. van Driel. 1984. The relationship between adsorption of trace metals, organic matter, and pH in temperate soils. *J. Environ. Qual.* 13: 197-204.
- Gilkes, R.J. 1981. In: Loneragan J.F., A.D. Robson und R.D. Graham (Hrsg.). *Copper in soils and plants*. Academic Press, New York: 97-117.
- Gisi, U., R. Schenker, R. Schulin, F.X. Stadelmann und H. Sticher. 1997. *Bodenökologie*. 2^{te} Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart: 350.
- Graham, R.D. 1981. Absorption of copper by plant roots. In: Loneragan J.F., A.D. Robson und R.D. Graham (Hrsg.). *Copper in soils and plants*. Academic Press, New York: 141.
- Grčman, H., Š. Velikonja-Bolta, D. Vodnik, B. Kos und D. Leštan. 2001. EDTA enhanced heavy metal phytoextraction: metal accumulation, leaching and toxicity. *Plant Soil* 235: 105-114.
- Gregson, S.K. und B.J. Alloway. 1984. Gel permeation chromatography studies on the speciation of lead in solutions of heavily polluted soils. *J. Soil Sci.* 35: 55-61.
- Grupe, M. und H. Kuntze. 1988. Zur Ermittlung der Schwermetallverfügbarkeit lithogen und anthropogen belasteter Standorte. 1. Cd und Cu. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 151: 319.
- Gryschko, R., R. Kuhnle und K. Terytze. 2000. *Methodenevaluierung zur Extraktion von mobilen Spurenelementen mit 1 molarer NH₄NO₃-Lösung nach DIN 19730*. Verlag Grauer, Stuttgart: 61.
- Grzybowski, W. 2000. Comparison between stability constants of cadmium and lead complexes with humic substances of different molecular weight isolated from Baltic Sea water. *Oceanologia* 42 (4): 473-482.
- Guo, Y.L., R. Schulz und H. Marschner. 1995. Genotypic differences in uptake and distribution of cadmium and nickel in plants. *Angew. Botanik* 69: 42-48.
- Hamon, R.E., S.E. Lorenz, P.E. Holm, T.H. Christensen und S.P. McGrath. 1995. Changes in trace metal species and other components of the rhizosphere during growth of radish. *Plant Cell Environ.* 18: 749-756.
- Hargrove, W.L., B.R. Boek und W.J. Urban. 1988. Comparison of nitrogen sources for surface application to winter wheat. *J. Fert. Issue* 5: 45-49.

- Hasselbach, G., C. Birke, S. Lübben und A. Schaller. 1990. Auswirkungen von Langzeitbelastungen mit Siedlungsabfällen auf den SM-Transfer Boden/Pflanze, Teil III: Bodenspezifische Einflüsse auf die Aufnahme von Schwermetallen. Kongreßband Bayreuth, VDLUFA-Schriftenreihe 30: 279-285.
- Heil, D.M., Z. Samani, A.T. Hanson und B. Rudd. 1999. Remediation of lead contaminated soil by EDTA. I. Batch and column studies. *Water Air Soil Pollut.* 113: 77-95.
- Hemkes, O.J., A. Kemp und L.W. van Broekhoven. 1983. *Neth. J. Agric. Sci.* 31: 217-232.
- Hendriks, L. 1980. Veränderungen der Phosphatkonzentration des Bodens in der Umgebung lebender Pflanzenwurzeln. Dissertation Uni. Hannover.
- Hendriks, L. und A. Jungk. 1981. Erfassung der Mineralstoffverteilung in Wurzelnähe durch getrennte Analyse von Rhizo- und Restboden. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 144: 276-282.
- Henneken, L. 1995. Biologischer Abbau des Komplexbildners EDTA - Reaktionskinetik und Verfahrensentwicklung. *Fortschr.-Ber. VDI Reihe 15, Nr. 146*, VDI-Verlag.
- Henry, C.L. und R.B. Harrison. 1992. In: Adriano, D.C. (Hrsg.). *Biogeochemistry of trace metals*. Lewis, Boca Raton/FL.
- Hermes, U. 1989. Löslichkeit von Schwermetallen unter variierenden Milieubedingungen. In: Behrens, D. und J. Wiesener (Hrsg.). *DECHEMA-Fachgespräche Umweltschutz: Beurteilung von Schwermetallkontaminationen im Boden*: 189-199.
- Hermes, U. und G. Brümmer. 1980. Einfluß der Bodenreaktion auf Löslichkeit und tolerierbare Gesamtgehalte an Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium und Blei in Böden und kompostierten Siedlungsabfällen. *Landw. Forsch.* 33: 408-423.
- Hermes, U. und G. Brümmer. 1984. Einflußgrößen der Schwermetalllöslichkeit und -bindung in Böden. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 147: 400-424.
- Hettiarichchi, G.M., G.M. Pierzynski, J. Zwonitzer und M. Lambert. 1997. Phosphorous sources and rate effects on cadmium, lead and zinc bioavailability in a metal-contaminated soil. *Proc. 4th Intern. Conf. Biogeochem. Trace Elements. Berkeley/CA*, 23.-27. Juni: 463.
- Hildebrand, E.E. und W.E. Blum. 1975. Fixation of emitted lead by soils. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 143: 279-294.
- Hiller, D.A., G.W. Brümmer und D. Ackermann. 1988. Gehalte an Haupt- und Nebenelementen in Konkretionen aus Oberböden von Marschen - Untersuchungen mit einer Mikrosonde. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 151: 47-54.

- Hiltner, L. 1904. Über neue Erfahrungen und Probleme auf dem Gebiete der Bodenbakteriologie. *Arbeiten der Deutschen Landwirtsch. Gesell.* 98: 59-78.
- Hinsinger, P., C. Plassard, C. Tang und B. Jaillard. 2003. Origins of root-mediated pH changes in the rhizosphere and their responses to environmental constraints: A review. *Plant Soil* 248: 43-59.
- Hodgson, J.F, W.L. Lindsay und J.F. Trierweiler. 1966. Micronutrient cation complexes in soil solution. II. Complexing of zinc and copper in displaced solutions from calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 30: 723-726.
- Höfner, W. 1967. Biogene Komplexbildner als Transportformen aufgenommener Mikronährstoffe in die Pflanze. *Habilitationsschrift, Uni. Gießen.*
- Hoffmann, W.F. und S.A. Barber. 1971. Phosphorus uptake by wheat as influenced by ion accumulation in the rhizozylinder. *Soil Sci.* 112: 256-262.
- Hogde, A., D. Robinson, B.S. Griffiths und A.H. Fitter. 1999. Why plants bother: root proliferation results in increased nitrogen capture from an organic patch when two grasses compete. *Plant Cell Environ.* 22: 811-820.
- Hong, J. und P.N. Pintauro. 1996. Desorption-complexation-dissolution characteristics of absorbed cadmium from kaolin by chelators. *Water Air Soil Pollut.* 86: 35-50.
- Hooda, P.S. und B.J. Alloway. 1993. Effects of time and temperature on the bioavailability of Cd and Pb from sludge-amended soils. *J. Soil Sci.* 44: 97-110.
- Horak, O. und M. Puschenreiter. 1999. Einfluss von Zn- und Cu-Düngung auf die Cd-Anreicherung in Weizen und Spinat. *Kongreßband. VDLUFA-Schriftenreihe* 52: 215-218.
- Horak, O., E. Lombi und P. Herger. 1998. Mobile Boden-Schwermetalle und Schwermetallaufnahme durch Sonnenblume. *VDLUFA-Schriftenreihe* 49: 585-588.
- Hornburg, V. und G.W. Brümmer. 1986. Cadmium availability in soils and content of wheat grain. 5th Symposium on iodine and other trace elements, Jena: 916.
- Hornburg, V. und G.W. Brümmer. 1989. *Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 59/11: 727-731.
- Hornburg, V. und G.W. Brümmer. 1993. Heavy metals in soils: 1. Experiments on heavy metal mobility. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 156: 467-477.
- Huang, J.W. und S.D. Cunningham. 1996. Lead phytoextraction: species variation in lead uptake and translocation. *New Phytologists* 134: 75-84.

- Huang, J.W., J. Chen, W.R. Berti und S.D. Cunningham. 1997. Phytoremediation of lead-contaminated soils: Role of synthetic chelates in lead phytoextraction. *Environ. Sci. Technol.* 31: 800-805.
- Hughes, M.K., N.W. Lepp und D.A. Phipps. 1980. Aerial heavy metal pollution and terrestrial ecosystem. *Adv. Ecol. Res.* 11: 217.
- Iimura, K., H. Ito, M. Chino, T. Morishita und H. Hirata. 1977. Behavior of contaminate heavy metals in soil-plant system. *Proc. Inst. Sem. SEFMIA, Tokyo*: 179.
- Imas, P., B. Bar-Yosef, U. Kafkafi und R. Ganmore-Neumann. 1997. Release of carboxylic anions and protons by tomato roots in response to ammonium nitrate ratio and pH in nutrient solution. *Plant Soil* 191: 27-34.
- Jackson, A.P. und B.J. Alloway. 1992. Transfer of cadmium from soils to the human food chain. In: Adriano, D.C. (Hrsg.). *Biogeochemistry of trace metals*. Lewis, Baton Rouge/FL: 109-158.
- James, R.O. und N.J. Barrow. 1981. In: Loneragan J.F., A.D. Robson und R.D. Graham (Hrsg.). *Copper in soils and plants*. Academic Press, New York: 47-68.
- Jarvis, S.C. und A.D. Robson. 1983. The effects of nitrogen nutrition of plants on the development of acidity in Western Australian soils. I. Effects with subterranean clover grown under leaching conditions. *Aust. J. Agric. Res.* 34: 341-353.
- Jing, J. und T.J. Logan. 1992. Effects of sewage sludge cadmium concentration on chemical extractability and plant uptake. *J. Environ. Qual.* 21: 73-81.
- Johansen, C., D.G. Edwards und J.F. Loneragan. 1970. Potassium fluxes during potassium absorption by intact barley plants of increasing potassium content. *Plant Physiol.* 45: 601-603.
- Jones, K.C., C.J. Symon und A.E. Johnston. 1987. Long-term changes in soil and cereal grain cadmium: studies at the Rothamsted Experimental Station. In: Hemphill, D.D. (Hrsg.). *Trace Subst. Environ. Health Vol. 21*, Uni. Missouri, Columbia/MO: 450.
- Jones, L.H.P., S.C. Jarvis und D.W. Cowling. 1973. Lead uptake from soils by perennial ryegrass and its relation to the supply of an essential element (sulphur). *Plant Soil* 38: 605.
- Jungk, A. 1974. Phosphate uptake characteristics of intact root systems in nutrient solution as affected by plant species, age and P supply. *Plant analysis and fertilizer problems. Proc. of 7th Int. Coll.* 1: 185-196.

- Jungk, A. und N. Claassen. 1986. Availability of phosphate and potassium as the result of interactions between root and soil in the rhizosphere. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 149: 411-427.
- Juste, C. und P. Solda. 1988. Changes in the cadmium, manganese, nickel and zinc bioavailability of a sewage sludge-treated sandy soil as a result of ammonium sulphate, acid peat, lime or iron compound addition. *Agronomie (Paris)* 8: 897-904.
- Kabata-Pendias, A. 1979. Effects of inorganic air pollutants on the chemical balance of agricultural ecosystems. United Nations-ECE Symp. on effects of air-borne pollution on vegetation, Warschau, 20.10.1979: 134.
- Kabata-Pendias, A. 2001. Trace elements in soil and plants. 3rd edition CRC Press Boca Raton, London, New York, Washington: 413.
- Kabata-Pendias, A. und B. Gondek. 1978. Bioavailability of heavy metals in the vicinity of a copper smelter. In: Hemphill, D.D. (Hrsg.). *Trace Subst. Environ. Health* Vol. 12. Uni. Missouri, Columbia/MO: 523.
- Kabata-Pendias, A. und K. Wiacek. 1985. Excessive uptake of heavy metals by plants from contaminated soil. *Soil Sci. Ann.* 36/4: 33.
- Kähäri, J. und H. Nissinen. 1978. The mineral element contents of timothy (*Phleum pratense* L.) in Finland. *Acta Agric. Scand. Suppl.* 20: 26.
- Karamanos, R.E., J.R. Bettany und J.W.B. Steward. 1976. The uptake of native and applied lead by alfalfa and brome grass from soil. *Ca. J. Soil Sci.* 56: 485-496.
- Kari, F.G. und W. Giger. 1996. Speciation and fate of Ethylendiaminetetraacetate (EDTA) in municipal wastewater treatment. *Water Research* 30: 122-134.
- Kaselowsky, J. 1985. Einfluß mehrjährig gestaffelter Phosphatdüngergaben auf die Phosphatdynamik im wurzelnahen Boden. Diplomarbeit Uni. Göttingen.
- Kayser, A. 2000. Evaluation and enhancement of phytoextraction of heavy metals from contaminated soils. PhD Dissertation. Swiss Federal Institute of Technology Zürich. No. 13563.
- Kayser, A., R. Schulin und H. Felix. 1999. Field trials for the phytoremediation of soils polluted with heavy metals. In: Umweltbundesamt (Hrsg.). *Proc. Int. Workshop Schmollenberg*. 1.-2. Dez. 1997. Erich Schmidt Verlag.
- Kayser, A., K. Wenger, A. Keller, W. Attinger, H. Felix, S.K. Gupta und R. Schulin. 2000. Enhancement of phytoextraction of Zn, Cd and Cu from calcareous soil: The use of NTA and sulphur amendments. *Environ. Sci. Technol.* 34: 1778-1783.

- Keith, H., J.M. Oades und J.K. Martin. 1986. Input of carbon to soil from wheat plants. *Soil Biol. Biochem.* 18: 445-449.
- Khan, S., N.N. Khan und N. Iqbal. 1985. Influence of organic acids and bases on the mobility of some heavy metals in soil. *J. Ind. Soc. Soil Sci.* 33: 779-784.
- Kiekens, L. 1985. Proc. 1st Int. ISAMA Symp. Gent: 4.
- Kiekens, L. 1999. Zink. In: Alloway, B.J. (Hrsg.). *Schwermetalle in Böden - Analytik, Konzentrationen, Wechselwirkungen.* Springer Verlag, Berlin - Heidelberg: 309-331.
- Kiekens, L. und R. Camerlynck. 1983. Transfer characteristics for uptake of heavy metals by plants. *Landwirtsch. Forsch. Sonderheft* 39: 255-261.
- Kirkby, E.A. 1981. Plant growth in relation to nitrogen supply. In: Clarke, F.E. und T. Rosswall (Hrsg.). *Terrestrial nitrogen cycles, processes, ecosystem strategies and management impacts.* *Ecol. Bull.*, Stockholm: 249-267.
- Kirkby, E.A. und A.D. Hughes. 1970. Some aspects of ammonium and nitrate nutrition in plant metabolism. *Nitrogen nutrition of the plant.* 2nd Agri. Chem. Symp., Uni. Leeds.
- Kirkby, E.A. und K. Mengel. 1967. Ionic balance in different tissues of tomato plant in relation to nitrate, urea or ammonium nutrition. *Plant Physiol.* 42: 6-14.
- Kirkham, M.B. 2000. EDTA-facilitated phytoremediation of soil with heavy metals from sewage sludge. *Int. J. Phytol.* 2: 159-172.
- Kitagishi, K. und I. Yamane (Hrsg.). 1981. *Heavy metal pollution in soils of Japan.* Japan Science Society Press, Tokyo: 302.
- Kloke, A. 1994. Sortenabhängigkeit der pflanzlichen Schwermetallaufnahme. In: Merbach, W. (Hrsg.). *5. Borkheider Seminar zur Ökophysiologie des Wurzelraums:* 74-76.
- Kluge, R. und W. Podlesak. 1984. Phytotoxische Grenzwertbereiche für Kupfer. *Proc. Mengen- und Spurenelemente Arbeitst. Uni. Leipzig:* 351-358.
- Knauff, U. und H.W. Scherer. 1998. Arylsulfatase- Aktivität im Kontaktraum Boden/Wurzel bei verschiedenen landwirtschaftlichen Kulturpflanzen. In: Merbach, W. (Hrsg.). *8. Borkheider Seminar zur Ökophysiologie des Wurzelraums.* B.G. Teubner Verlagsgesellschaft Stuttgart, Leipzig: 196-204.
- Koepe, D.E. 1977. The uptake, distribution and effect of Cd and Pb in plants. *Sci. Total Environ.* 7: 197-206.
- Korcak, R.F. und D.S. Fanning. 1985. Availability of applied heavy metals as a function of type of soil material and metal source. *Soil Sci.* 140: 23-34.

- Kovalevskiy, A.L. 1979. Biogeochemical exploration for mineral deposits. Amerind. Publ. Co. Pvt. Ltd. New Delhi: 136.
- Krishnamurti, G.S.R., G. Cielinski, P.M. Huang und K.C.J. van Rees. 1998. Kinetics of cadmium release from soils as influenced by organic acids: Implementation in cadmium bioavailability. *J. Environ. Qual.* 26: 271-277.
- Kuchenbuch, R. und A. Jungk. 1982. A method for determining concentration profiles at the soil-root interface by thin slicing rhizosphere soil. *Plant Soil* 68: 391-394.
- Kuchenbuch, R. und A. Jungk. 1984. Wirkung der Kaliumdüngung auf die Kaliumverfügbarkeit in der Rhizosphäre von Raps. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 147: 435-448.
- Kulli, B., M. Balmer, R. Krebs, B. Tothenbach, G. Geiger und R. Schulin. 1999. Heavy metals in the environment - The influence of Nitriolotriacetate on heavy metal uptake of lettuce and ryegrass. *J. Environ. Qual.* 28: 1699-1705.
- Kumar, P.B.A.N., V. Dushenkov, H. Motto und I. Raskin. 1995. Phytoextraction: the use of plants to remove heavy metals from soils. *Environ. Sci. Tech.* 29 (5): 1232-1238.
- Kumar, V., D.V. Yadav und D.S. Yadav. 1990. Effects of nitrogen sources and copper levels on yield, nitrogen and copper contents of wheat (*Triticum aestivum* L.). *Plant Soil* 126: 79-83.
- Kuntze, H., G. Roeschmann und G. Schwerdtfeger. 1994. *Bodenkunde*. 5^{te} Auflage. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart: 424.
- Kuzyakov, Y. und K. Schenckenberger. 2004. Review of estimation of plant rhizodeposition and their contribution to soil organic matter formation. *Archives Agron. Soil Sci.* 50: 115-132.
- Lagerwerff, J.V. und G.T. Biersdorff. 1972. Interaction of zinc with uptake and translocation of cadmium in radish. In: Hemphill, D.D. (Hrsg.). *Trace Subst. Environ. Health Vol. 5*, Uni. Missouri, Columbia/MO: 515.
- Lambers, H., F. Posthumus, I. Stulen, L. Lanting, S.J. Van de Dijk und R. Hofstra. 1981. Energy metabolism of *Plantago major* ssp. *major* as dependent on the supply of mineral nutrients. *Physiol. Plant* 51: 245-252.
- Lane, S.D. und E.S. Martin. 1977. A histochemical investigation of lead uptake in *Raphanus sativus*. *New Phytol.* 79: 281-286.
- Lasat, M.M. 2002. Phytoextraction of toxic metals: a review of biological mechanisms. *J. Environ. Qual.* 31: 109-120.

- Lasat, M.M., M. Fuhrmann, S.D. Ebbs und L.V. Kochian. 1998. Phytoremediation of a radiocesium contaminated soil: evaluation of ^{137}Cs bioaccumulation in the shoots of three plant species. *J. Environ. Qual.* 27 (1): 165-168.
- Lehoczky, É, T. Németh, Z. Kiss und T. Szalai. 2002. Heavy metal uptake by ryegrass, lettuce and white mustard plants on different soils. Online abrufbar unter: www.sfst.org/Proceedings/17WCSS_CD/papers/1953.pdf. 11.12.2002.
- Lexmond, T.M. und P.D.J. van der Vorm. 1981. The effect of pH on copper toxicity to hydroponically grown maize. *Neth. J. Agric. Sci.* 29: 217-238.
- Liebe, F. 1999. Spurenelemente in Böden und Pflanzen Nordrhein-Westfalens - Gehalte verschiedener chemischer Fraktionen in Böden und deren Beziehung zu Bodenreaktion und den Gehalten in Pflanzen. Dissertation Uni. Bonn. Bonner Bodenkundl. Abh., Band 28: 375
- Liebe, F., G. Welp und G.W. Brümmer. 1997. Mobilität anorganischer Schadstoffe in Böden Nordrhein-Westfalens. Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz, Band 2: 383.
- Liljeroth, E., J.A. Van Veen und H.J. Miller. 1990. Assimilate translocation to the rhizosphere of two wheat lines and subsequent utilization by rhizosphere microorganisms at two soil nitrogen concentrations. *Soil Biol. Biochem.* 22: 1015-1021.
- Lindsay, W.L. 1972. Inorganic phase equilibria of micronutrients in soils. In: Mortvedt, J.J., P.M. Giordano und W.L. Lindsay (Hrsg.). *Micronutrients in agriculture*. Soil Science Society of America, Madison, WI: 41.
- Lindsay, W.L. 1979. *Chemical equilibria in soils*. Wiley Interscience, New York.
- Liphadzi, M.S., M.B. Kirkham, K.R. Mankin und G.M. Paulsen. 2003. EDTA-assisted heavy metal-uptake by poplar and sunflower grown at long-term sewage-sludge farm. *Plant Soil* 257: 171-182.
- Loneragan, J.F. 1975. The availability and absorption of trace elements in soil-plant systems and their relations to movement and concentration of trace elements in plants. In: Nicholas, D.J.D. and A.R. Egan (Hrsg.). *Trace elements in soil-plant-animal systems*. Academic Press, New York: 165.
- Loneragan, J.F. 1981. Distribution and movement of copper in plants. In: Loneragan, J.F., A.D. Robson und R.D. Graham (Hrsg.). *Copper in soils and plants*. Academic Press, New York: 165.

- Lorenz, S.E., R.E. Hamon und S.P. McGrath. 1994. Differences between soil solutions obtained from rhizosphere and non-rhizosphere soils by water displacement and soil centrifugation. *Europ. J. Soil Sci.* 45: 431-438.
- Lübben, S. 1991. Sortenbedingte Unterschiede bei der Aufnahme von Schwermetallen durch verschiedene Gemüsepflanzen. *VDLUFA-Schriftenreihe 33, Kongreßband*: 605-612.
- Lübben, S. und D. Sauerbeck. 1991. Transferfaktoren und Transferkoeffizienten für den Schwermetallübergang Boden-Pflanze. In: *Forschungszentrum Jülich GmbH (Hrsg.). Auswirkungen von Siedlungsabfällen auf Böden, Bodenorganismen und Pflanzen. Berichte aus der ökologischen Forschung, Band 6, Kapitel 2-5.*
- Lucas, R.L. und B.D. Knezek. 1991. In: *Mordvedt, J.J., P. Giordano und W.L. Lindsay (Hrsg.). Micronutrients in agriculture. Soil Science Society of America, Madison, WI.*
- Lund, L.J., E.E. Betty, A.L. Page und R.A. Elliott. 1981. Occurrence of naturally high cadmium levels in soils and its accumulation by vegetation. *J. Environ. Qual.* 10: 551-556.
- Luo, Y.M., L.H. Wu, X.J. Jiang, P. Christie und A.J.M. Baker. 2001. EDTA-enhanced phytoextraction of Zn, Cu and Cd from contaminated soils. In: *Int. Soc. for Trace Element Biogeochemistry (Hrsg.). Proc. 6th Int. Conf. on the Biogeochem. of trace elements (ICOBTE), Guelph/ON Canada, 29. Juli - 2. August 2001*: 283.
- Mahdy, A.M., E.A. Elkhatib und A.G. Thabet. 2003. Effect of different organic complexing agents on cadmium phytoextraction. *Proc. 7th Int. Conf. on the Biogeochem. of trace elements (ICOBTE). Uppsala 2003.*
- Mahler, R.J., F.T. Bingham und A.L. Page. 1978. Cadmium-enriched sewage sludge application to acid and calcareous soils: effect on yield and cadmium uptake of lettuce and chard. *J. Environ. Qual.* 7: 274-281.
- Malone, G., D.E. Koepe und R.J. Miller. 1974. Localization of lead accumulated by corn plants. *Plant Physiol.* 53: 388.
- Marjanen, H. 1980. On the relationship between the contents of trace elements in soil and plants and the cancer incidence in Finland. In: *Låg, J. (Hrsg.). Geochemical aspects in present and future research. Universitetsforlaget, Oslo*: 149.
- Marschner, H. 1995. *Mineral nutrition of higher plants. 2nd edition, Academic Press London.*
- Marschner, H. und V. Römheld. 1983. *In vivo* measurement of root-induced pH changes at the soil-root interface: effect of plant species and nitrogen source. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 111: 241-251.

- Marschner, H., V. Römheld, W.J. Horst und P. Martin. 1986. Root-induced changes in the rhizosphere: importance for the mineral nutrition of plants. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 149: 441-456.
- Martell, A. und R. Smith. 1989. Critical stability constants. Volume 1-5. Plenum Press, New York.
- McBride, M.B. 1978. Retention of Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} and Mn^{2+} by amorphous alumina. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 27.
- McBride, M.B. 1981. Forms and distribution of copper in solid and solution phases of soil. In: Loneragan, J.F., A.D. Robson und R.D. Graham (Hrsg.). *Copper in soils and plants.* Academic Press, New York: 25.
- McGrath, S.P. 1998. Plants that hyperaccumulate heavy metals: their role in Archaeology, Microbiology, Mineral Exploration, Phytomining and Phytoremediation. Brooks, R.R. (Hrsg.) CAB International. Wallingford: 261-287.
- McGrath, S.P., A.C. Chang, A.L. Page und E. Witter. 1994. Land application of sewage sludge: scientific perspectives of heavy metal loading limits in Europe and the United States. *Environ. Rev.* 2: 108.
- McLaughlin, M.J. und B.R. Singh. 1999. Cadmium in soils and plants - a global perspective. In: McLaughlin, M.J. und B.R. Singh (Hrsg.). *Developments in plant and soil sciences*, Vol. 85. Kluwer Academic Publishers: 1-9.
- Meine, I. 2003. Induzierte Phytosanierung schwermetallbelasteter Böden mit Hilfe von Sonnenblumen am Beispiel von Cd und Cu. Diplomarbeit Uni. Bonn: 66.
- Mench, M. und E. Martin. 1991. Mobilization of cadmium and other metals from two soils by root exudates of *Zea mays* L., *Nicotiana tabacum* L. and *Nicotiana rustica* L. *Plant Soil* 132: 187-196.
- Mench, M., J.L. Morel und A. Guckert. 1998. Metal binding with root exudates of low molecular weight. *J. Soil Sci.* 39: 521-527.
- Mench, M., J. Tancogne, A. Gomez und C. Juste. 1989. Cadmium bioavailability to *Nicotiana tabacum* L., *Nicotiana rustica* L. and *Zea mays* L. grown in a soil amended or not amended with cadmium nitrate. *Biol. Fertil. Soils* 8: 48-53.
- Mengel, K. 1964. Influx und Efflux bei der Kaliumaufnahme junger Gerstenwurzeln. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 106: 193-206.
- Mengel, K. 1991. Ernährung und Stoffwechsel der Pflanze. 7^{te} Auflage. Gustav Fischer Verlag, Jena: 466.

- Mengel, K., E.A. Kirkby, H. Kosegarten und T. Appel. 2001. Principles of plant nutrition. 5th edition. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Merian, E., M. Anke, M. Inhat und M. Stoeppler. 2004. Elements and their compounds in the environment. 2nd edition. Wiley-VCH Verlag: 1247.
- Merckx, R., A. Dijkstra, A. den Hartog und J.A. Van Veen. 1987. Production of root-derived material and associated microbial growth in soil at different nutrient level. *Biol. Fertil. Soils* 5: 126-132.
- Meyer, U., J. Gerke und W. Römer. 1994. Einfluss von Citronensäure auf die Löslichkeit und die Aufnahme von Cu und Zn durch Weidelgras. *Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 73: 99-102.
- Minnich, M.M., M.B. McBride und R.L. Chaney. 1987. Copper activity in soil solution. II. Relation to copper accumulation in young snap beans. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51: 573.
- Mirave, J.P. und G.A. Orioli. 1989. Zinc absorption and transport from complete humate and high and medium molecular weight fractions. *Sci. Tot. Environ.* 81/82: 679-682.
- Morche, L. 2004. Einfluss verschiedener Agenzien auf die Mobilität von Cd, Cu, Pb und Zn in der Rhizosphäre von Schnittsalat. Diplomarbeit Uni. Bonn: 86.
- Netzer, A. und S. Beszedits. 1979. In: Nriagu, J.O. (Hrsg.). *Copper in the environment. Part I: Ecological cycling.* Wiley, New York: 123-169.
- Nigam, R., S. Srivastava, S. Prakash und M.M. Srivastava. 2001. Cadmium mobilization and plant availability - the impact of organic acids commonly exuded from roots. *Plant Soil* 230: 107-113.
- Nörtemann, B. 1999. Biodegradation of EDTA. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 51: 751-759.
- Nomoto, K., Y. Sugiura und S. Takagi. 1987. Mugineic acids, studies on phytosiderophores. In: Winkelmann, G., D. van der Helm und J. Neilands (Hrsg.). *Iron transport in animal, plants and microorganism.* Verlag Chemie Weinheim: 401-424.
- Norrish, K. 1975. The geochemistry and mineralogy of trace elements. In: Nicholas, D.J.D. und A.R. Egan (Hrsg.). *Trace elements in soil-plant-animal systems.* Academic Press, New York: 55.
- Norvell, W.A. 1991. Reactions of metal chelates in soils and nutrient solutions. In: Mortvedt, J.J., F.R. Cox, L.M. Shuman und R.M. Welch (Hrsg.). *Micronutrients in agriculture.* 2nd edition. Soil Science Society of America, Madison, WI: 187-227.
- Norvell, W.A., H. Dabkowska-Naskret und E.E. Cary. 1987. Effect of phosphorus and zinc fertilization on the solubility of Zn²⁺ in two alkaline soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51: 584.

- Nye, P.H. 1981. Changes in the pH across the rhizosphere induced by roots. *Plant Soil* 61: 7-26.
- Oelschläger, W. 1974. Über die Kontamination von Futtermitteln und Nahrungsmitteln mit Cadmium. *Landwirtsch. Forsch.* 27: 247-263.
- Olsen, S.R. 1972. Micronutrient interactions. In: Mortvedt, J.J., P.M. Giordano und W.L. Lindsay (Hrsg.). *Micronutrients in agriculture*. Soil Science Society of America, Madison/WI: 243-261.
- Oste, L.A., E.J.M. Temminghoff, T.M. Lexmond und W.H. Van Riemsdijk. 2002. Measuring and modelling zinc and cadmium binding by humic acid. *Analytical Chem.* 74: 856-862.
- Padeken, K. 1998. Schwermetallaufnahme verschiedener Pflanzenarten unter besonderer Berücksichtigung der N- und P-Ernährung. *Landbauforschung Völkenrode, Sonderheft* 182: 137.
- Papassiodi, N., S. Tambouris und A. Kontopoulos. 1999. Removal of heavy metals from calcareous contaminated soils by EDTA leaching. *Water Air Soil Pollut.* 109: 1-15.
- Parker, D., J. Aguilera und N. Thomason. 1992. Zinc-phosphorus interaction in two cultivars of tomato (*Lycopersicon esculentum* L.) grown in chelator buffered nutrient solutions. *Plant Soil* 143: 163-177.
- Piccolo, A. 1989. Reactivity of added humic substances towards plant available heavy metals. *Sci. Tot. Environ.* 81/82: 607-614.
- Pichtel, J. und T.M. Pichtel. 1997. Comparison of solvents for ex situ removal of chromium and lead from contaminated soil. *Environ. Engineer. Sci.* 14: 97-104.
- Pinton, R., Z. Varanini und P. Nannipieri. 2001. *The rhizosphere: biochemistry and organic substances at the soil-plant interface*. Marcel Dekker New York.
- Pluquet, E. 1983. Die Bedeutung des Tongehaltes und des pH-Wertes für die Schwermetallaufnahme einiger Kulturpflanzen. *Umweltbundesamt-Texte* 40.
- Poletschny, H. und H. Kick. 1981. Cadmiumgehalte von Boden und Pflanzen in einem langjährigen Phosphatformenversuch. *Landwirtsch. Forsch. Sonderheft* 38: 256-263.
- Pott, R. 1995. *Die Pflanzengesellschaften Deutschlands*. 2^{te} Auflage. Ulmer Verlag, Stuttgart: 622.
- Prasad, M.N.V. und H.M. Freitas. 2003. Metal hyperaccumulation in plants - biodiversity prospecting for phytoremediation technology. *Electronic J. Biotech.* 6 (3).
- Puschenreiter, M., G. Stöger, E. Lombi, O. Horak und W.W. Wenzel. 2001a. Phytoextraction of heavy metal contaminated soils with *Thlaspi goesingense* and *Amaranthus*

- hybridus*: Rhizosphere manipulation using EDTA and ammonium sulfate. J. Plant Nutr. Soil Sci. 164: 615-621.
- Puschenreiter, M., M. Tesar, O. Horak und W.W. Wenzel. 2001b. Rhizosphere manipulation using EDTA to enhance phytoextraction. In: Powlsen, D.S. (Hrsg.). Proc. Int. Conf. on interactions in the root environment - An integrated approach. Rothamsted, UK.
- Raskin, I., N.P.B.A. Kumar, S. Dushenkov und D.E. Salt. 1994. Bioconcentration of heavy metals by plants. Current Opinion in Biotechnology 5: 285-290.
- Rausser, W.E. 1990. Phytochelatins. Ann. Rev. Biochem. 59: 61-86.
- Reeves, R.D., A.J.M. Baker und R.R. Brooks. 1995. Abnormal accumulation of trace metal by plants. Mining Environmental Management 3: 4-8.
- Rennenberg, H. und G.L. Lamoureux. 1990. Physiological processes that modulate the concentration of glutathione in plant cells. In: Rennenberg, H. (Hrsg.). Sulfur nutrition and sulfur assimilation in higher plants. XPB Academic Publishers, Den Haag: 53-65.
- Riffaldi, R., R. Levi-Minzi und G.E. Soldatini. 1976. Pb absorption by soils. Water Air Soil Pollut. 6: 119.
- Riley, D. und S.A. Barber. 1969. Bicarbonate accumulation and pH-changes at the soybean root soil interface. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 33: 905-908.
- Riley, D. und S.A. Barber. 1970. Salt accumulation at the soybean (*Glycine max* L. Merr.) root-soil interface. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 34: 154-155.
- Riley, D. und S.A. Barber. 1971. Effect of ammonium and nitrate fertilization on phosphorus uptake as related to root-induced pH changes at the root-soil interface. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 35: 301-306.
- Roberts, T.M., W. Gyzin und T.C. Hutchinson. 1974. Lead contamination of air, soil, vegetation and people in the vicinity of secondary lead smelters. In: Hemphill, D.D. (Hrsg.). Trace Subst. Environ. Health Bd. 8. Uni. Missouri, Columbia/MO: 155.
- Robson, A.D. und D.J. Reuter. 1981. Diagnosis of copper deficiency and toxicity. In: Loneragan, F.J., A.D. Robson und R.D. Graham (Hrsg.). Copper in soils and plants. Academic Press, London: 287-312.
- Römer, W., T. Embaye und H. Keller. 1998. Abhängigkeit der Cu-, Zn- und Cd-Konzentration in 10 Spinatgenotypen von der Wurzelmorphologie und der Aufnahmerate. VDLUFA-Schriftenreihe 49, Kongreßband: 159-162.
- Römheld, V. 1986. pH-Veränderungen in der Rhizosphäre verschiedener Kulturpflanzenarten in Abhängigkeit vom Nährstoffangebot. Kali-Briefe 18: 13-30.

- Römheld, V. 1991. The role of phytosiderophores in acquisition of iron and other micronutrients in graminaceous species: an ecological approach. *Plant Soil* 130: 127-134.
- Roperia, S.S. 1998. Wachstum, Entwicklung und Ertragsbildung bei Triticale und Weizen in Abhängigkeit von der Art der Versorgung mit Stickstoff und der Anwendung von Phytohormonen. Dissertation Uni. Bonn: 96.
- Roos, H-J. 1995. Schwermetallentfernung aus Böden mit Hilfe organischer Komplexbildner. Abfall - Recycling - Altlasten, Band 7. Dissertation Uni. Aachen: 221.
- Rosopulo, A. und T. Diez. 1981. Die Anreicherung von Schwermetallen verschiedener auf kontaminierten Böden angebaute Pflanzen. *Landw. Forsch., Sonderheft* 38: 751-767.
- Ross, S.M. 1994. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. In: Ross, S.M. (Hrsg.). *Toxic metals in soil-plant systems*. Wiley CH: 63-153.
- Rützel, H., A. Pohlmeier und H-D. Narres. 1997. Wechselwirkung von Huminsäure/Tonmineralen mit organischen Umweltchemikalien und Schwermetallen. 2: Schwermetallionen. *Mitt. Deutsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 83: 45-47.
- Salt, D.E., R.D. Smith und I. Raskin. 1998. Phytoremediation. *Ann. Rev. Plant Physiol.*: 643-668.
- Sanders, J.R. 1982. The effect of pH upon the copper and cupric ion concentrations in soil solutions. *J. Soil Sci.* 33: 679-689.
- Sauerbeck, D. 1982. Welche Schwermetallgehalte in Pflanzen dürfen nicht überschritten werden, um Wachstumsbeeinträchtigungen zu vermeiden? *Landw. Forsch. Sonderheft* 39: 108-129.
- Sauerbeck, D. 1989. Der Transfer von Schwermetallen in die Pflanze. In: Behrens, D. und J. Wiesner (Hrsg.). *DECHEMA-Fachgespräche Umweltschutz: Beurteilung von Schwermetallkontaminationen im Boden*. 2^{te} Auflage, Frankfurt: 281-316.
- Sauerbeck, D. und S. Lübben. 1991. Auswirkungen von Siedlungsabfällen auf Böden, Bodenorganismen und Pflanzen. Abschlussbericht an den Projektträger Biologie, Energie, Ökologie des BMFT-Förderschwerpunkts „Bodenbelastung und Wasserhaushalt“.
- Savage, W., W.L. Berry und C.A. Reed. 1981. Effects of trace element stress on the morphology of developing seedlings of lettuce (*Lactuca sativa* L. Grand Rapids) as shown by scanning electron microscopy. *J. Plant Nutr.* 3: 129-138.

- Schaaf, H. 1986. Untersuchungen über Akkumulation, Aufnahme und Verlagerung von Schwermetallen bei langjähriger Anwendung von Klärschlämmen verschiedener Aufbereitung im Landbau. Dissertation Uni. Gießen.
- Schaller, A. und T. Diez. 1991. Pflanzenspezifische Aspekte der Schwermetallaufnahme und Vergleich mit den Richt- und Grenzwerten für Lebens- und Futtermittel. In: Forschungszentrum Jülich GmbH (Hrsg.). Auswirkungen von Siedlungsabfällen auf Böden, Bodenorganismen und Pflanzen. Berichte aus der ökologischen Forschung, Band 6: 92-125.
- Schaller, A., G. Hasselbach, C. Birke und S. Lübben. 1990. Pflanzenspezifische Einflüsse auf die SM-Aufnahme und den Entzug von Schwermetallen. Kongreßband Bayreuth, VDLUFA-Schriftenreihe 28, Kongreßband II: 1105-1116.
- Scheffer, E., P. Schachtschabel, H-P. Blume, G. Brümmer, K.H. Hartge und U. Schwertmann (Hrsg.). 2002. Lehrbuch der Bodenkunde, 15. Auflage. Ferdinand Enke, Stuttgart.
- Scheffer, K., W. Stach und F. Vardakis. 1979. Über die Verteilung der Schwermetalle Eisen, Mangan, Kupfer und Zink in Sommergerstepflanzen. Landwirtsch. Forsch. 32: 326-334.
- Scherer, H.W. und G. Ahrens. 1994. Untersuchungen zum Stickstoffumsatz in der Rhizosphäre. In: Merbach, W. (Hrsg.). Mikroökologische Prozesse im System Boden-Pflanze. 5. Borkheider Seminar zur Ökophysiologie des Wurzelraums. B.G. Teubner Verlagsgesellschaft Stuttgart, Leipzig: 83-90.
- Schilling, G. 2000. Pflanzenernährung und Düngung. Ulmer, Stuttgart: 464.
- Schindler, P. und W. Stumm. 1987. The surface chemistry of oxides, hydroxides and oxide minerals. In: Stumm, W. (Hrsg.). Aquatic surface chemistry. Chemical processes at the particle-water interface. John Wiley, New York: 83-110.
- Schlichting, E., H-P. Blume und K. Stahr (Hrsg.). 1995. Bodenkundliches Praktikum. 2nd Auflage Berlin - Oxford. Blackwell Wiss.-Verlag: 295.
- Schnug, E. 1982. Untersuchungen zum Einfluß bodenversauernder Düngung auf die Spuren-Nährstoffversorgung von Kulturpflanzen. Dissertation Uni. Kiel.
- Schmidt, U. 2003. Enhancing phytoextraction: The effect of chemical soil manipulation on mobility, plant accumulation and leaching of heavy metals. J. Environ. Qual. 32: 1939-1954.
- Schnitzer, M. und H. Kerndorff. 1981. Reactions of fulvic acid with metal ions. Water Air Soil Pollut. 15: 97.
- Schnitzer, M. und S.U. Khan. 1978. Soil organic matter. Elsevier, Amsterdam.

- Schremmer, D., U. Schmidt und M. Kaupenjohann. 1999. Effect of acidification by fertiliser application on heavy metal mobility. In: Wenzel, W. (Hrsg.). Proc. 5th Int. Conf. on the Geochemistry of Trace Elements (ICOBTE), Wien.
- Seggewiß, B. 1986. Magnesiumdynamik im wurzelnahen Boden und Magnesiumverfügbarkeit unter dem Einfluß von Kalium. Dissertation Uni. Göttingen.
- Shacklette, H.T. 1980. Elements in fruits and vegetable from areas of commercial production in the conterminous United States. U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 1178: 149.
- Shan, X.Q., Z. Wang, W. Wang, S. Zhang und B. Wen. 2003. Labile rhizosphere soil solution fraction for prediction of bioavailability of heavy metals and rare earth elements to plants. Anal. Bioanal. Chem. 375: 400-407.
- Shen, Z.G., X.D. Li, C.C. Wang, H.M. Chen und H. Chua. 2002. Lead phytoextraction from contaminated soil with high-biomass plant species. J. Environ. Qual. 31: 1893-1900.
- Shorrocks, V.M. und B.J. Alloway. 1987. Copper in plant, animal and human nutrition. Copper Development Assn. Potters Bar.
- Shuman, L.M. und J. Wang. 1997. Effect of rice variety on zinc, cadmium, iron, and manganese content in rhizosphere and non-rhizosphere soil fractions. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 28: 23-36.
- Siegel, F.R. 2002. Environmental geochemistry of potentially toxic metals. Springer Verlag, Berlin Heidelberg: 218.
- Sillanpää, M. und H. Jansson. 1992. Status of cadmium, lead, cobalt and selenium in soils and plants of thirty countries. FAO Soil Bull., Rome 65: 195.
- Simon, S.L. und S.A. Ibrahim. 1987. The plant/soil ratio for calcium, radium, lead, and polonium: Evidence of non-linearity with reference to substrate concentration. J. Environ. Radioactivity 5: 127-130.
- Singh, B.R. und K. Myhr. 1997. Cadmium uptake by barley as affected by Cd sources and pH levels. Geoderma 84: 185-194.
- Sinha, B.K. und N.T. Singh. 1976. Salt distribution around roots of wheat under different transpiration rates. Plant Soil 44: 141-147.
- Siniakina, S.V. und Y. Kuzyakov. 2002. The ¹⁴C tracer study of carbon turnover in soil in a model experiment. Euras. Soil Sci. 35: 1287-1295.
- Skórzynska-Polit, E. und T. Baszyński. 1997. Differences in sensitivity of the photosynthetic apparatus in Cd-stressed runner bean plants in relation to their age. Plant Sci. 128: 11.

- Smeyers-Verbeke, J., M. de Graeve, M. Francois, R. de Jaegere und D.L. Massart. 1978. Cd uptake by intact wheat plants. *Plant Cell Environ.* 1: 291.
- Schnitzer, M. und S.U. Khan. 1978. *Soil organic matter*. Elsevier, Amsterdam.
- Sodek, L., S.T.C. Wright und C.M. Wilson. 1970. Effect of EDTA on two RNases from wheat leaf. *Plant Cell Physiol.* 11: 167-171.
- Spivey-Fox, M.R. 1988. Nutritional factors that may influence bioavailability of cadmium. *J. Environ. Qual.* 17: 175-180.
- Sposito, G. 1998. *Bodenchemie*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart: 230.
- SPSS Version 12.0. 2004. Programm zur statistischen Datenanalyse. SPSS Inc., Chicago/IL, USA.
- Steingroever, E. 1981. The relationship between cyanid-resistant root respiration and the storage of sugars in the taproot in *Daucus carota* L. *J. Exp. Bot.* 130: 911-919.
- Stevenson, F.J. 1976. Stability constants of Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Cd^{2+} complexes with humic acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40: 665-672.
- Sticher, H. und J. Boehringer. 1983. Ionenaustausch an Torf in den Systemen H-Ca-Pb und H-Ca-Zn. *Mitt. Deutsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 38: 289-294.
- Sticher, H., S. Juchler und U. Gasser. 1987. Speziation von Chrom und Nickel in Serpentinböden. *Mitt. Deutsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 55/I: 433-438.
- Studenikina, T.A. 1999. Interaction of copper (II) with soil components under influence of organic matter dissolved in soil solution. Dissertation Uni. Moskau 21.
- Sun, B., F.J. Zhao, E. Lombi und S.P. McGrath. 2001. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. *Environ. Pollut.* 113: 111-120.
- Swinnen, J., J.A. Van Veen und R. Merckx. 1994. ^{14}C pulse-labelling of field-grown spring wheat: an evaluation of its use in rhizosphere carbon budget estimations. *Soil Biol. Biochem.* 26: 161-170.
- Thoresby, P. und I. Thornton. 1979. Heavy metals and arsenic in soil, pasture herbage and barley in some mineralised areas in Britain. In: Hemphill, D.D. (Hrsg.). *Trace Subst. Environ. Health Bd.* 13, Uni. Missouri, Columbia/MO: 93.
- Thornton, I. und J.S. Webb. 1976. In: Hemphill, D.D. (Hrsg.). *Trace substances in environmental health*, Bd. 9, Uni. Missouri, Columbia/MO: 14-25.
- Tichy, R., J.T.C. Grotenhuis und W.H. Rulkens. 1993. *Integrated soil and sediment research: A basis for proper protection*. Kluwer Academic Publishers: 686-687.

- Tichy, R., J. Fajtl, S. Kuzel und L. Kolar. 1997. Use of elemental sulphur to enhance a cadmium solubilization and its vegetative removal from contaminated soil. *Nutr. Cycling Agroecosyst.* 46: 249-255.
- Tidball, R.R. 1976. Lead in soils. In: Lovering, T.G. (Hrsg.). *Lead in the environment*. U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 957: 43.
- Tiffin, L.O. 1972. Translocation of micronutrients in plants. In: Mortvedt, J.J., P.M. Giordano und W.L. Lindsay (Hrsg.). *Micronutrients in agriculture*. Soil Science Society of America, Madison, WI: 199.
- Tiffin, L.O. 1977. The form and distribution of metals in plants: an overview. In: U.S. Department of Energy (Hrsg.). *Proc. Hanford Life Sciences Symp., Symposium Series*, Washington/D.C.: 315.
- Tills, A.R. und B.J. Alloway. 1981. The effect of ammonium and nitrate nitrogen sources on copper uptake and amino acid status of cereals. *Plant Soil* 62: 279-290.
- Tills, A.R. und B.J. Alloway. 1983. The speciation of lead in soil solution from very polluted soils. *Environ. Technol. Lett.* 4: 529-534.
- Tinker, P.B. 1981. Levels, distribution and chemical forms of trace elements in food plants. *Philos. Trans. R. Soc. London* 294b: 41.
- Tomsett, A.B. und D.A. Thurman. 1988. Molecular biology of metal tolerances of plants. *Plant Cell Environ.* 11: 383-394.
- Tschörtner, M. 2004. Heavy metals in the rhizosphere: Effect of plant species and soil treatment. *Diplomarbeit Uni. Bonn*: 87.
- Tukendorf, A. und W.E. Rauser. 1990. Changes in glutathione and phytochelatins in roots of maize seedlings exposed to cadmium. *Plant Sci.* 70: 155-166.
- Van Goor, B.J. und D. Wiersma. 1974. Chemical form of manganese and zinc in phloem exudates. *Physiol. Plant* 36: 213.
- Vassil, A.D., Y. Kapulnik, I. Raskin und D.E. Salt. 1998. The role of EDTA in lead transport and accumulation in Indian mustard. *Plant Physiol.* 117: 447-453.
- Verloo, M.G. 1974. Komplekvorming van sporenelementen met organische bodemcomponenten. *Dissertation Uni. Gent*.
- Wada, K. und A. Abd-Elfattah. 1978. Characterization of zinc adsorption sites in two mineral soils. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 24: 17-26.
- Wang, M.Y., M.Y. Siddiqi, T.J. Ruth und A.D.M. Glass. 1993. Ammonium uptake by rice roots. *Plant Physiol.* 103: 1259-1267.

- Warren, H.V. 1978. Biogeochemical prospecting for lead. In: Nriagu, J.O. (Hrsg.). The biogeochemistry of lead in the environment. Elsevier, Amsterdam: 395.
- Weinberger, P. und D. Yee. 1984. The influence of nitrogen sources on root-mediated changes in substrate pH. *Can. J. Bot.* 62: 161-162.
- Welch, R., W. Novell, S. Schaefer, J. Shaff und L. Kochian. 1993. Induction of iron (III) and copper (II) reduction in pea (*Pisum sativum* L.) roots by Fe and Cu status. Does the root-cell plasma Fe(III) chelate reductase perform a general role in regulating cation uptake? *Planta* 190: 555-561.
- Welp, G., F. Liebe und G.W. Brümmer. 1999. Mobilität von Schwermetallen in Böden und ihre Verfügbarkeit für Pflanzen. In: Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie (Hrsg.). Pflanzenbelastung auf kontaminierten Standorten. *Berichte* 1/99: 28-39.
- Wenger, K., S.K. Gupta, G. Furrer und R. Schulin. 2003. The role of Nitritotriacetate in copper uptake by tobacco. *J. Environ. Qual.* 32: 1669-1676.
- Wenger, K., T. Hari, M.D. Gupta, R. Krebs, R. Rammelt und C.D. Leumann. 1998. Possible approaches for in situ restoration of soils contaminated by Zn. In: Blume, H.P. (Hrsg.). *Toward sustainable land use. Adv. in Geoecol. ISSS.* Catena Verlag, Reiskirchen: 745-753.
- White, M.C., A.M. Decker und R.L. Chavey. 1981. Metal complexation in xylem fluid. I. Chemical composition of tomato and soybean stem exudate. *Plant Physiol.* 67: 292-300.
- Wilson, D.O. und J.F. Cline. 1966. Removal of plutonium-239, tungsten-185, and lead-210 from soils. *Nature (London)* 209: 941.
- Wu, J., F.C. Hsu und S.D. Cunningham. 1999. Chelate-assisted Pb phytoextraction: Pb availability, uptake and translocation constraints. *Environ. Sci. Technol.* 33: 1898-1904.
- Youssef, R.A. 1997. Studies of nickel and manganese dynamics in the rhizosphere of wheat. *Soil Sci. Plant Nutr.* 43: 1021-1024.
- Youssef, R.A. und M. Chino. 1988. Development of a new rhizobox system to study the nutrient status in the rhizosphere. *Soil Sci. Plant Nutr.* 34: 461-465.
- Youssef, R.A. und M. Chino. 1989. Root-induced changes in the rhizosphere of plants. *Soil Sci. Plant Nutr.* 35: 609-621.

- Zaurov, D.E., P. Perdomo und I. Raskin. 1999. Optimizing soil fertility and pH to maximize cadmium removed by Indian Mustard from contaminated soils. *J. Plant Nutr.* 22 (6): 977-986.
- Zeien, H. 1995. Chemische Extraktion zur Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen in Böden. Dissertation Uni. Bonn. *Bonner Bodenkundl. Abh.*, Band 17: 284.
- Zeien, H. und G.W. Brümmer. 1991. Ermittlung der Mobilität und Bindungsformen von Schwermetallen in Böden mittels sequentieller Extraktion. *Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 66/1: 439-442.
- Zhang, F.S., H. Marschner und V. Römheld. 1989. Release of zinc and iron mobilizing root exudates by zinc deficient wheat. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 152: 205-210.
- Ziegenfuß, S. 2005. Zeitlicher Verlauf der Mobilität von Cd, Pb, Cu und Zn in der Rhizosphäre von *Triticum aestivum* L. nach einer physiologisch sauren Düngung. Diplomarbeit Uni. Bonn: 116.
- Zimdahl, R.L. 1975. Entry and movement in vegetation of lead derived from air and soil sources. 68th Ann. meeting of the air pollution control association. Boston/Ma, 15. Juni.
- Zimdahl, R.L. und D.E. Koeppe. 1977. Uptake by plants. In: Boggess, W.R. und B.G. Wixson (Hrsg.). *Lead in the environment*. Report National Science Foundation, Washington D.C.: 99.
- Zook, E.G., F.E. Greene und E.R. Morris. 1970. Nutrient composition of selected wheats and wheat products. *Cereal Chem.* 47: 72.

8

Anhang

- A: Böden**
1. **Ergebnisse der Sequentiellen Extraktion**
 2. **Ergebnisse des *aqua regia*-Aufschluß**
 3. **Transferfaktoren Boden/Spross**
- B: Rhizobox-Versuche**
1. **Pufferung nach Claassen**
 2. **Zeitreihen-Versuch**
- C: Phytosanierung**
1. **Sonnenblumen-Versuch**
 2. **Salat-Versuch**
- D: Senf-Versuch**
1. **Rhizo-Gehalte**

A1 Ergebnisse der Sequentiellen Extraktion

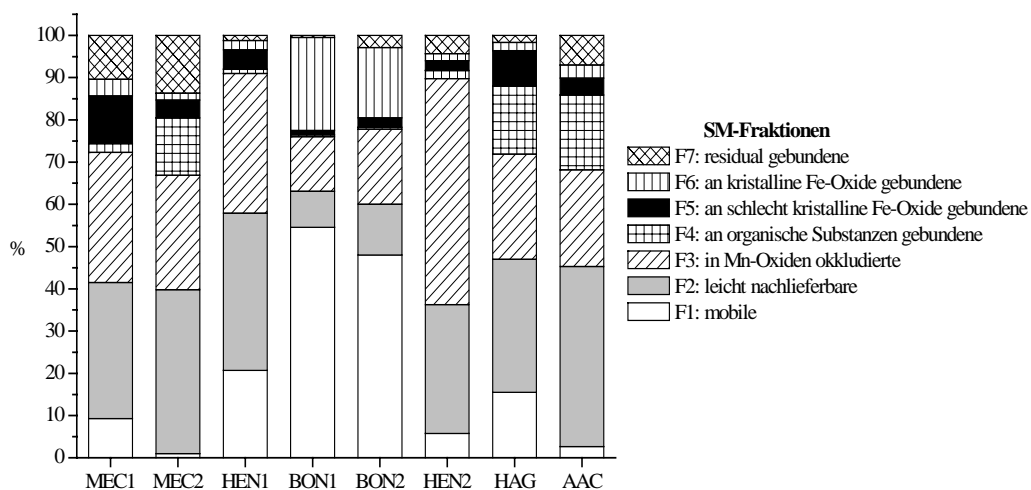


Abb. A1.1: Prozentuale Verteilung von Cd auf die einzelnen SM-Fractionen der Versuchsböden.

Tab. A1.1: Cd-Gehalte der einzelnen SM-Fractionen der Versuchsböden (G-SE: aus der Sequentiellen Extraktion ermittelter Gesamtgehalt des Bodens; G-AR: Gesamtgehalt nach *aqua regia*-Aufschluß; n.n.: nicht nachweisbar).

Boden	MEC1	MEC2	HEN1	BON1	BON2	HEN2	HAG	AAC	
Fraktion	Cd (mg kg⁻¹)								
F 1	0,05	0,01	0,28	0,19	0,14	0,14	1,0	0,28	
F 2	0,16	0,30	0,50	0,03	0,04	0,74	2,1	4,4	
F 3	0,16	0,21	0,45	0,05	0,05	1,3	1,7	2,4	
F 4	0,01	0,10	0,01	n.n.	n.n.	0,05	1,1	1,8	
F 5	0,06	0,03	0,06	n.n.	0,01	0,06	0,57	0,42	
F 6	0,02	0,01	0,03	0,08	0,05	0,04	0,13	0,32	
F 7	0,05	0,11	0,01	n.n.	0,01	0,10	0,12	0,73	
G-SE	0,51	0,77	1,4	0,35	0,29	2,4	6,7	10,4	
G-AR	0,53	0,85	1,6	0,50	0,40	3,1	7,9	11,9	

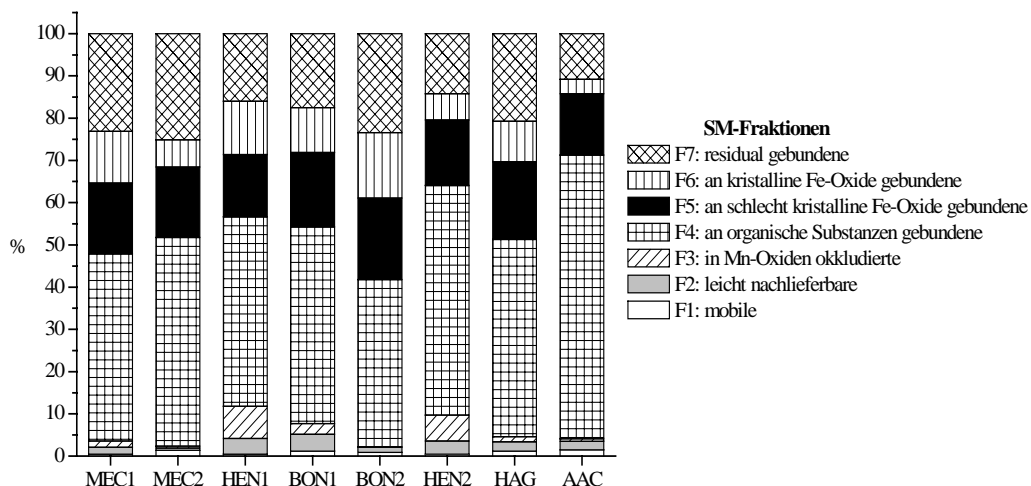


Abb. A1.2: Prozentuale Verteilung von Cu auf die einzelnen SM-Fractionen der Versuchsböden.

Tab. A1.2: Cu-Gehalte der einzelnen SM-Fractionen der Versuchsböden (G-SE: aus der Sequentiellen Extraktion ermittelter Gesamtgehalt des Bodens; G-AR: Gesamtgehalt nach *aqua regia*-Aufschluß; n.n.: nicht nachweisbar).

Boden	MEC1	MEC2	HEN1	BON1	BON2	HEN2	HAG	AAC
Fraktion	Cu (mg kg⁻¹)							
F 1	0,05	0,58	0,21	0,27	0,14	0,58	0,38	2,0
F 2	0,39	0,34	2,3	0,89	0,20	3,3	0,73	2,8
F 3	0,35	n.n.	4,6	0,57	0,01	6,5	0,40	0,79
F 4	10,3	19,7	27,4	10,4	6,3	57,8	15,0	91,9
F 5	3,9	6,6	9,0	3,9	3,1	16,5	5,9	19,7
F 6	2,9	2,6	7,7	2,4	2,5	6,5	3,1	4,5
F 7	5,4	10,1	9,8	3,9	3,7	15,0	6,7	14,6
G-SE	23,3	39,9	61	22,2	16	106	32,2	136
G-AR	19,1	39,8	63	17,3	17	118	33,7	155

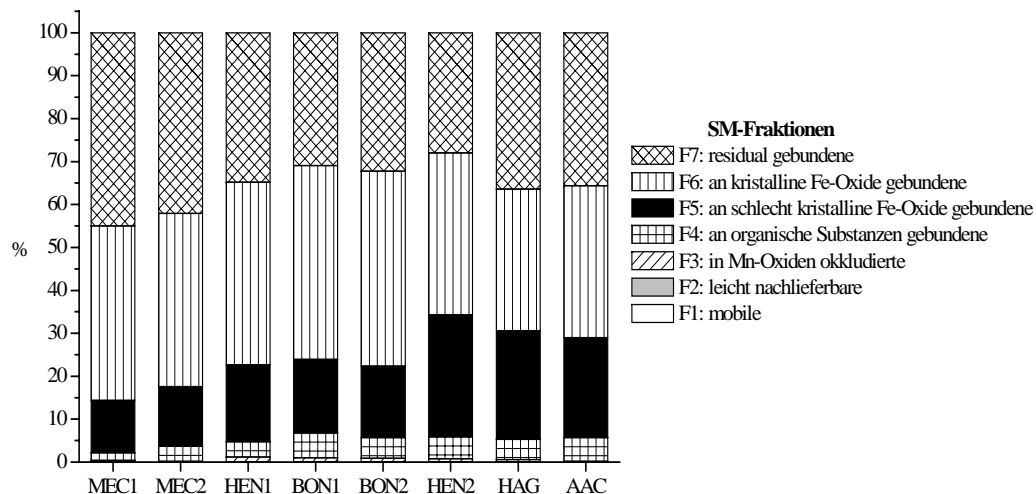


Abb. A1.3: Prozentuale Verteilung von Fe auf die einzelnen SM-Fractionen der Versuchsböden.

Tab. A1.3: Fe-Gehalte der einzelnen SM-Fractionen der Versuchsböden (G-SE: aus der Sequentiellen Extraktion ermittelter Gesamtgehalt des Bodens; G-AR: Gesamtgehalt nach *aqua regia*-Aufschluß; n.n.: nicht nachweisbar).

Boden	MEC1	MEC2	HEN1	BON1	BON2	HEN2	HAG	AAC	
Fraktion	Fe (mg kg⁻¹)								
F 1	1,2	1,9	0,75	2,5	1,1	2,5	1,6	2,2	
F 2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
F 3	56,5	29,7	365	157	139	270	101	7,5	
F 4	398	751	1.184	953	817	1.923	1.059	1.082	
F 5	2.623	2.996	5.882	2.813	2.824	10.632	5.665	4.539	
F 6	8.717	8.635	13.962	7.402	7.625	14.068	7.316	6.879	
F 7	9.681	9.033	11.438	5.070	5.409	10.448	8.056	6.892	
G-SE	21.477	21.447	32.833	16.397	16.814	37.343	22.198	19.401	
G-AR	19.975	21.450	31.000	15.950	15.850	36.000	21.500	19.400	

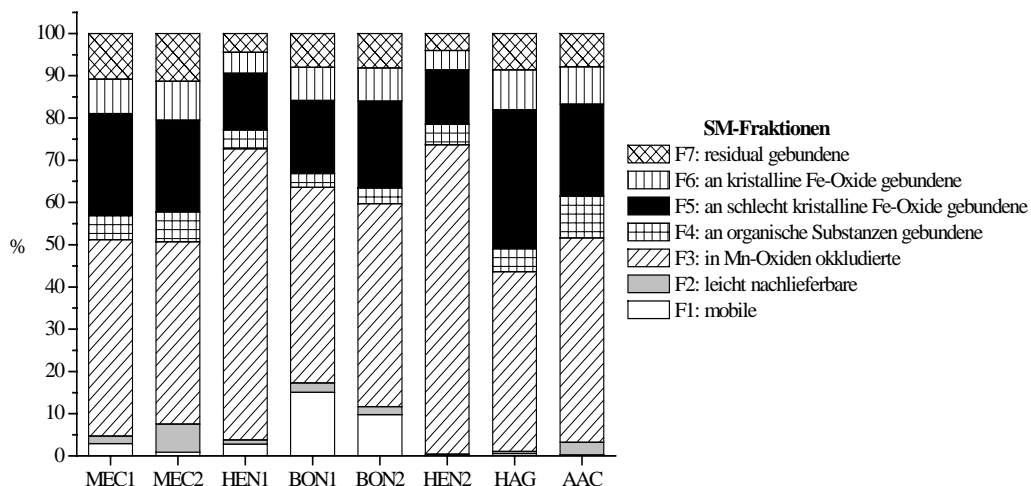


Abb. A1.4: Prozentuale Verteilung von Mn auf die einzelnen SM-Fractionen der Versuchsböden.

Tab. A1.4: Mn-Gehalte der einzelnen SM-Fractionen der Versuchsböden (G-SE: aus der Sequentiellen Extraktion ermittelter Gesamtgehalt des Bodens; G-AR: Gesamtgehalt nach *aqua regia*-Aufschluß).

Boden	MEC1	MEC2	HEN1	BON1	BON2	HEN2	HAG	AAC
Fraktion	Mn (mg kg⁻¹)							
F 1	19,4	6,0	79,4	73,0	49,4	2,6	5,1	1,9
F 2	12,4	47,3	29,0	10,7	9,5	8,7	3,80	21
F 3	315	303	1.939	224	242	2.511	345	340
F 4	38,8	50,2	128	16,2	19,2	171	44,7	85,5
F 5	164	152	374	83,7	103	438	268	167
F 6	55	64,3	141	37,0	40,0	155	75,4	76,7
F 7	73	80,0	120	38,6	40,5	138	69,8	82,1
G-SE	677	703	2.811	483	503	3.424	812	774
G-AR	720	740	3.025	530	530	3.525	981	770

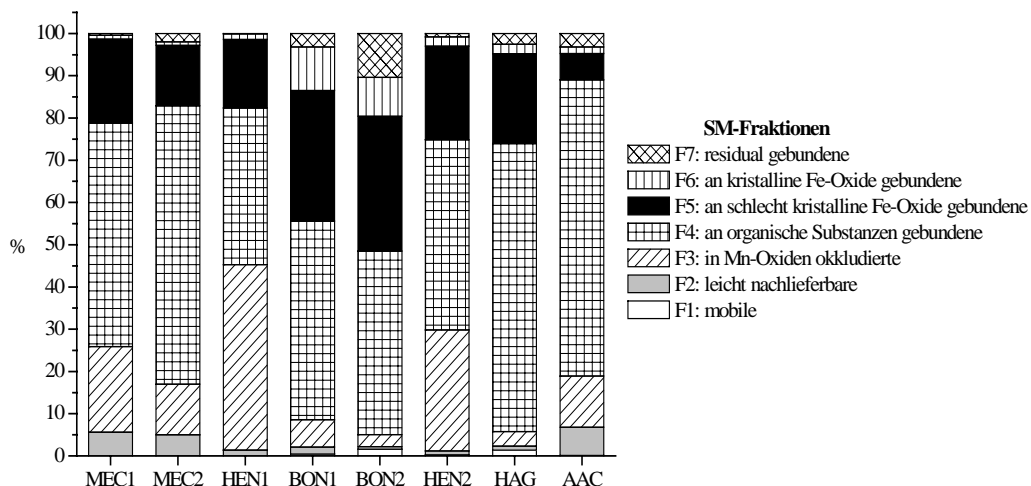


Abb. A1.5: Prozentuale Verteilung von Pb auf die einzelnen SM-Fractionen der Versuchsböden.

Tab. A1.5: Pb-Gehalte der einzelnen SM-Fractionen der Versuchsböden (G-SE: aus der Sequentiellen Extraktion ermittelter Gesamtgehalt des Bodens; G-AR: Gesamtgehalt nach *aqua regia*-Aufschluß; n.n.: nicht nachweisbar).

Boden	MEC1	MEC2	HEN1	BON1	BON2	HEN2	HAG	AAC
Fraktion	Pb (mg kg⁻¹)							
F 1	n.n.	n.n.	n.n.	0,19	0,57	0,43	0,60	1,2
F 2	2,4	4,8	3,1	0,63	0,20	1,7	0,47	68,5
F 3	8,8	11,6	102	2,5	1,0	121	1,1	131
F 4	22,8	63,3	86	18,1	15,1	154	26,7	741
F 5	8,6	13,7	38	11,9	11,1	70,7	16,3	81,1
F 6	0,41	0,79	3,0	3,9	3,2	10,3	2,4	25,6
F 7	0,17	2,0	0,09	1,2	3,7	2,1	1,1	64,0
G-SE	43,2	96,1	231	38,5	34,9	360	48,7	1.113
G-AR	52	106	206	51	45,2	443	71	1.045

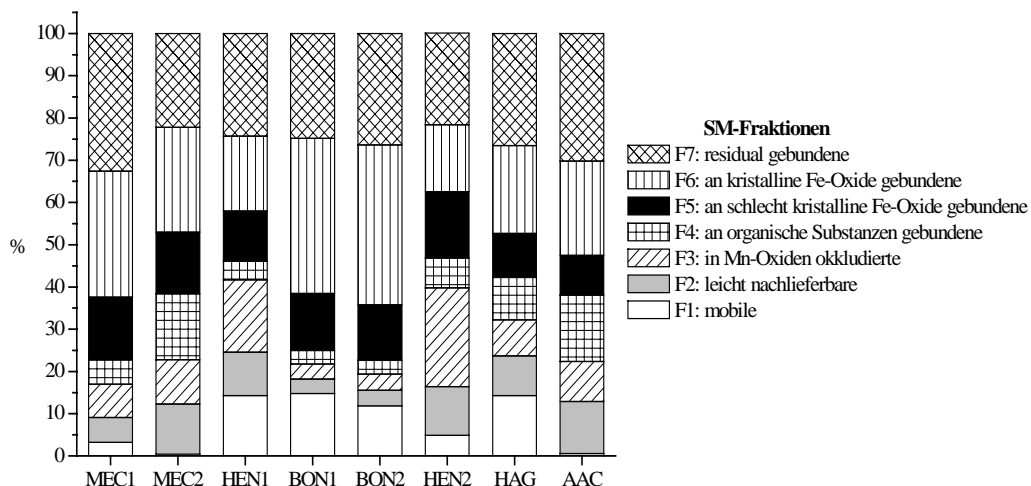


Abb. A1.6: Prozentuale Verteilung von Zn auf die einzelnen SM-Fractionen der Versuchsböden.

Tab. A1.6: Zn-Gehalte der einzelnen SM-Fractionen der Versuchsböden (G-SE: aus der Sequentiellen Extraktion ermittelter Gesamtgehalt des Bodens; G-AR: Gesamtgehalt nach *aqua regia*-Aufschluß).

Boden	MEC1	MEC2	HEN1	BON1	BON2	HEN2	HAG	AAC
Fraktion	Zn (mg kg⁻¹)							
F 1	3,2	0,82	75,3	13,4	10,3	43,4	33,6	6,7
F 2	5,9	24,4	54,3	3,0	3,2	101	22,2	148
F 3	7,9	21,6	90,1	3,3	3,3	207	19,8	111
F 4	5,8	31,9	23,3	2,9	2,9	63,1	23,7	228
F 5	14,8	29,8	62,9	12,2	11,3	139	24,4	133
F 6	29,7	50,7	93,6	33,1	32,6	140	48,5	302
F 7	32,5	45,4	128	22,4	22,7	191	62,2	461
G-SE	100	205	528	90	86	885	234	1.389
G-AR	101	210	550	97	93	1.005	268	1.410

A2 Ergebnisse des *aqua regia*-Aufschluß

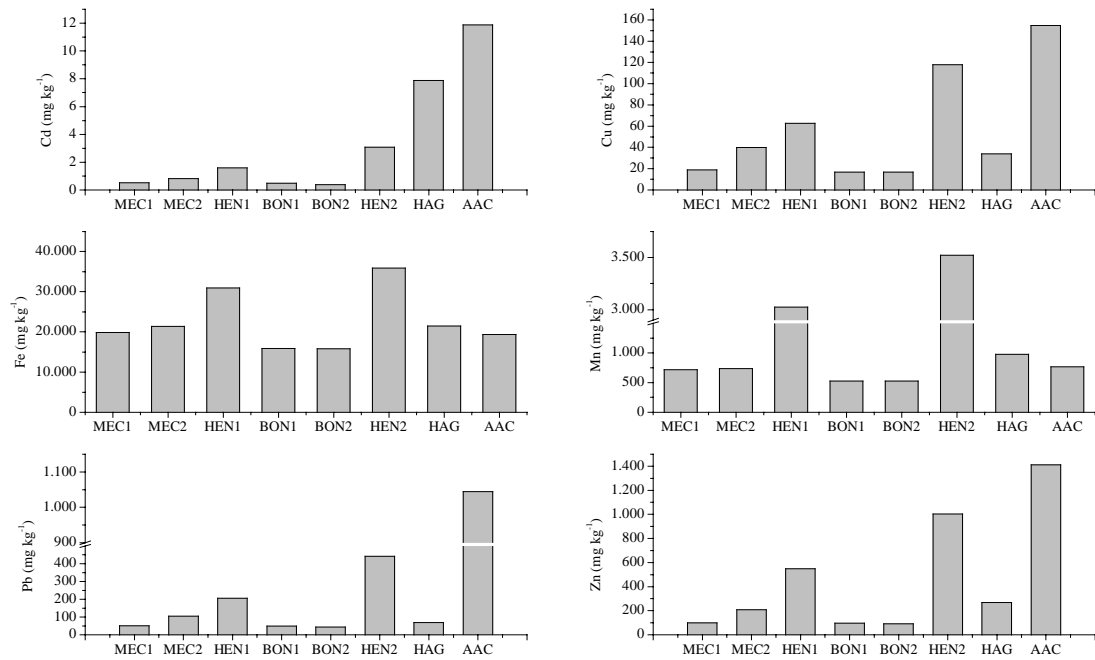


Abb. A2.1: *Aqua regia*-extrahierbare SM-Gehalte der bei den Rhizobox- und Phytosanierungs-Versuchen verwendeten Böden (Angaben zum jeweiligen SM-Gehalt werden in Tab. A1.1 bis A1.6 gemacht).

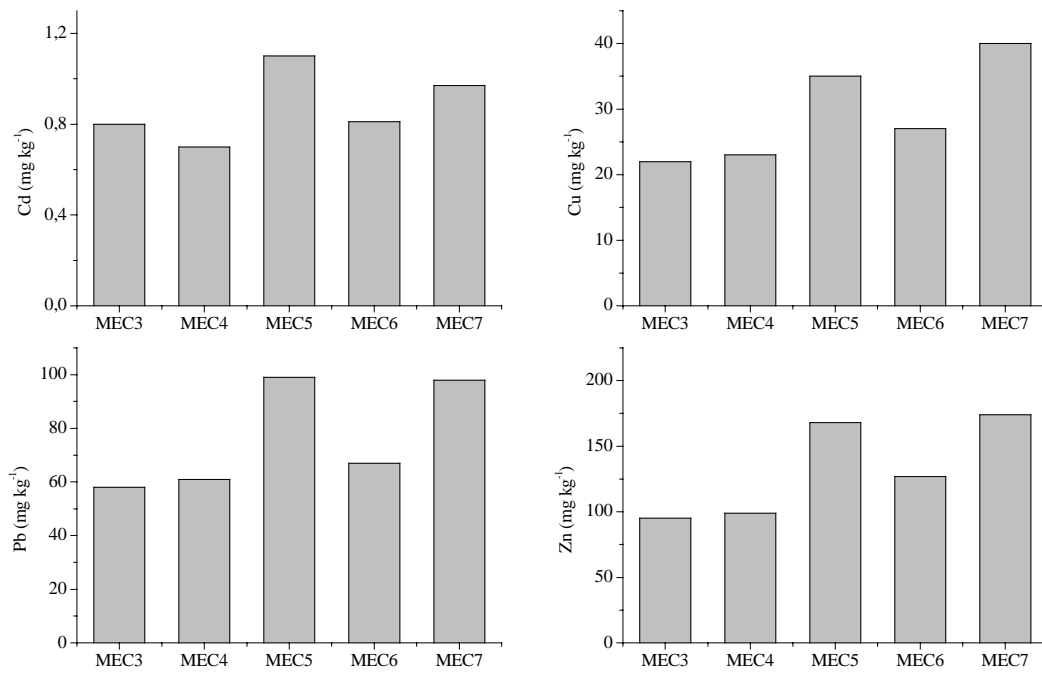


Abb. A2.2: *Aqua regia*-extrahierbare SM-Gehalte der bei den Versuchen zur langjährig differenzierten Düngung verwendeten Böden.

Tab. A2.2: SM-Gehalte der bei den Versuchen zur langjährig differenzierten Düngung verwendeten Versuchsböden (Gesamtgehalt nach *aqua regia*-Aufschluß).

SM	Cd	Cu	Pb	Zn
Boden	(mg kg ⁻¹)			
MEC3	0,80	22	58	95
MEC4	0,70	23	61	99
MEC5	1,1	35	99	168
MEC6	0,81	27	67	127
MEC7	0,97	40	98	174

A3 Transferfaktoren Boden/Spross

Tab. A3.1: Transferfaktoren (Gehalt Spross/Gehalt Boden) der verwendeten Versuchspflanzen - ohne Berücksichtigung der Ergebnisse mit Zugabe mobilisierender Agenzien - sowie vergleichende Angaben von Lübben und Sauerbeck (1991) (kursive Werte sind Mittelwerte).

SM	Cd	Cu	Pb	Zn
Pflanze				
Eigene Werte				
Feldsalat	0,02 - 0,43	0,47 - 4,14	0,02 - 0,44	1,09 - 12,66
	<i>0,18</i>	<i>1,21</i>	<i>0,16</i>	<i>3,57</i>
Spinat	0,91 - 11,23	0,23 - 2,16	0,002 - 0,38	3,07 - 39,81
	<i>3,04</i>	<i>0,90</i>	<i>0,09</i>	<i>11,10</i>
Weizen	0,03 - 2,86	0,36 - 3,44	0,001 - 0,56	0,48 - 7,58
	<i>0,63</i>	<i>0,75</i>	<i>0,14</i>	<i>2,50</i>
Sonnenblume	0,46 - 2,37	0,06 - 0,35	0,002 - 0,056	0,20 - 1,66
	<i>1,24</i>	<i>0,18</i>	<i>0,025</i>	<i>0,75</i>
Salat	1,90 - 6,10	0,07 - 0,12	0,003 - 0,006	0,4 - 1,2
	<i>3,87</i>	<i>0,08</i>	<i>0,004</i>	<i>0,73</i>
Senf	0,47 - 4,33	0,12 - 0,47	0,003 - 0,008	0,45 - 3,63
	<i>2,18</i>	<i>0,31</i>	<i>0,01</i>	<i>2,14</i>
Werte nach Lübben und Sauerbeck (1991)				
Feldsalat	0,1 - 0,5	0,3 - 0,5	0,01 - 0,05	1,0 - 4,0
Spinat	3,0 - 6,0	0,3 - 0,5	0,05 - 0,1	1,0 - 4,0
Weizen	0,1 - 0,5	0,2 - 0,3	0,001 - 0,006	0,5 - 1,0
Pflücksalat	3,0 - 6,0	0,3 - 0,5	0,05 - 0,1	0,5 - 1,0

B1 Rhizobox-Versuche

Tab. A3.1: H₂O-, Citronensäure-, NH₄NO₃-, EDTA- und *aqua regia*-extrahierbare SM-Gehalte sowie das Verhältnis der Citronensäure-, NH₄NO₃-, EDTA- und *aqua regia*-extrahierbare Gehalte zu den jeweiligen H₂O-extrahierbaren Gehalten (mg kg⁻¹: mittlerer SM-Gehalt des nRb; b: in Anlehnung an Pufferungswerte nach Claassen (1990); µg: mittlerer Entzug durch Extraktionsmittel des nRb; n.b.: nicht bestimmt).

SM		Cd			Cu			Pb			Zn		
Boden	Extraktion	mg kg ⁻¹	b	µg	mg kg ⁻¹	b	µg	mg kg ⁻¹	b	µg	mg kg ⁻¹	b	µg
MEC1	H ₂ O	0,001		0,17	0,37		63	0,14		24	0,32		55
	Citro		n.b.			n.b.			n.b.		0,32	1,0	54
	NH ₄ NO ₃	0,08	80	14	0,21	0,57	36	0,05	0,36	8,5	2,2	7,0	381
	EDTA	0,40	400	68	11	30	1870	33	236	5610		n.b.	
	Köwasser	0,53	530	90	19	51	3230	52	371	8840	101	315	17170
MEC2	H ₂ O	0,004		0,68	0,67		114	0,15		26	0,62		105
	Citro		n.b.		0,66	1,0	111	0,17	0,87	29	0,60	1,0	101
	NH ₄ NO ₃	0,003	0,75	0,51	0,50	0,75	85	0,85	5,7	145	0,75	1,2	128
	EDTA	0,62	155	105	25	37	4250	101	673	17170		n.b.	
	Köwasser	0,85	213	145	40	60	6800	106	707	18020	210	340	35700
HEN1	H ₂ O	0,006		1,02	0,25		43	0,30		51	0,88		149
	Citro	0,004	1,5	0,68		n.b.		0,18	1,6	31	1,3	0,66	226
	NH ₄ NO ₃	0,23	38	39	0,32	1,3	54	0,23	0,77	39	43	49	7246
	EDTA	1,1	183	187	30	120	5100	147	490	24990		n.b.	
	Köwasser	1,6	267	272	63	252	10710	206	687	35020	550	626	93500
BON1	H ₂ O	0,004		0,68	0,62		105	0,16		27	0,39		66
	Citro	0,004	1,0	0,68	0,37	1,7	63	0,16	0,99	27	0,28	1,4	47
	NH ₄ NO ₃	0,14	35	24	0,27	0,44	46	0,12	0,75	20	4,1	10	691
	EDTA	0,31	78	53	1,0	1,6	170	31	194	5270		n.b.	
	Köwasser	0,50	125	85	17	27	2890	51	319	8670	97	249	16490
BON2	H ₂ O	0,003		0,51	0,19		32	0,09		15	0,50		84
	Citro	0,002	1,5	0,34	0,33	0,58	56	0,14	0,66	23	0,90	0,55	153
	NH ₄ NO ₃	0,10	33	17	0,24	1,3	41	0,13	1,4	22	7,6	15	1289
	EDTA		n.b.			n.b.			n.b.			n.b.	
	Köwasser	0,40	133	68	17	89	2890	45	500	7650	93	187	15810

B2 Zeitreihen-Versuch

Tab. B2.1: Einfluß einer differenzierten Düngung auf Cd- und Cu-Gehalte der einzelnen Fraktionen nach einer Sequentiellen Extraktion (n.b.: nicht bestimmt).

<i>1. Ernte</i>	Cd				Cu			
	mg kg ⁻¹							
	(NH ₄) ₂ SO ₄		NH ₄ NO ₃		(NH ₄) ₂ SO ₄		NH ₄ NO ₃	
Düngung Fraktion	1. mm	9. mm	1. mm	9. mm	1. mm	9. mm	1. mm	9. mm
F 1	0,35	0,34	0,20	0,23	0,83	0,76	1,3	1,1
F 2	1,2	1,3	1,4	1,4	4,9	5,3	4,5	4,9
F 3	1,3	1,3	1,3	1,3	3,6	4,5	4,6	4,3
F 4	0,09	0,10	0,09	0,09	56,0	55,0	57,6	56,8
F 5	0,18	0,19	0,20	0,20	18,1	18,5	17,9	17,8
F 6	0,08	0,08	0,08	0,08	5,9	5,6	6,0	5,7
F 7	0,08	0,08	0,08	0,08	14,9	14,5	15,0	14,6
Gesamt	3,3	3,4	3,4	3,3	104	104	107	105

<i>2. Ernte</i>	Cd				Cu			
	mg kg ⁻¹							
	(NH ₄) ₂ SO ₄		NH ₄ NO ₃		(NH ₄) ₂ SO ₄		NH ₄ NO ₃	
Düngung Fraktion	1. mm	9. mm	1. mm	9. mm	1. mm	9. mm	1. mm	9. mm
F 1	0,29	0,37	n.b.	n.b.	0,92	0,76	n.b.	n.b.
F 2	1,0	1,3	n.b.	n.b.	4,7	5,5	n.b.	n.b.
F 3	1,1	1,3	n.b.	n.b.	4,9	5,9	n.b.	n.b.
F 4	0,09	0,10	n.b.	n.b.	57,3	58,6	n.b.	n.b.
F 5	0,18	0,19	n.b.	n.b.	16,0	16,1	n.b.	n.b.
F 6	0,08	0,08	n.b.	n.b.	6,1	6,1	n.b.	n.b.
F 7	0,07	0,07	n.b.	n.b.	14,8	14,3	n.b.	n.b.
Gesamt	2,9	3,4			105	107		

<i>3. Ernte</i>	Cd				Cu			
	mg kg ⁻¹							
	(NH ₄) ₂ SO ₄		NH ₄ NO ₃		(NH ₄) ₂ SO ₄		NH ₄ NO ₃	
Düngung Fraktion	1. mm	9. mm	1. mm	9. mm	1. mm	9. mm	1. mm	9. mm
F 1	0,22	0,34	0,19	0,28	1,1	0,67	0,88	0,59
F 2	1,1	1,2	1,3	1,2	4,8	5,1	4,3	5,2
F 3	1,2	1,3	1,3	1,2	5,3	6,1	6,2	7,1
F 4	0,08	0,09	0,11	0,09	62,4	60,3	61,1	65,3
F 5	0,20	0,20	0,21	0,21	15,2	15,8	17,0	17,8
F 6	0,08	0,08	0,08	0,08	5,9	5,4	6,1	5,9
F 7	0,06	0,07	0,07	0,05	14,9	15,0	14,8	15,3
Gesamt	3,0	3,2	3,2	3,1	110	108	110	117

Tab. B2.2: Einfluß einer differenzierten Düngung auf Pb- und Zn-Gehalte der einzelnen Fraktionen nach einer Sequentiellen Extraktion (n.b.: nicht bestimmt).

<i>1. Ernte</i>	Pb				Zn			
	mg kg⁻¹							
	(NH₄)₂SO₄		NH₄NO₃		(NH₄)₂SO₄		NH₄NO₃	
Düngung Fraktion	1. mm	9. mm	1. mm	9. mm	1. mm	9. mm	1. mm	9. mm
F 1	0,08	0,06	0,01	0,03	53,6	49,1	13,9	21,1
F 2	9,5	9,6	7,6	7,2	156,1	173,0	180,7	173,5
F 3	233,7	219,8	207,2	225,1	198,3	216,4	232,0	220,9
F 4	182,1	158,2	176,5	169,7	63,1	64,6	73,4	69,0
F 5	82,5	82,1	93,3	87,8	180,1	190,5	186,3	186,6
F 6	9,3	8,8	8,5	9,5	159,5	166,9	164,6	165,3
F 7	6,0	5,4	7,0	6,8	229,2	220,5	248,2	230,2
Gesamt	523	484	500	506	1040	1081	1099	1067

<i>2. Ernte</i>	Pb				Zn			
	mg kg⁻¹							
	(NH₄)₂SO₄		NH₄NO₃		(NH₄)₂SO₄		NH₄NO₃	
Düngung Fraktion	1. mm	9. mm	1. mm	9. mm	1. mm	9. mm	1. mm	9. mm
F 1	0,08	0,04	n.b.	n.b.	47,0	59,2	n.b.	n.b.
F 2	8,7	8,1	n.b.	n.b.	134,7	167,5	n.b.	n.b.
F 3	226,1	224,8	n.b.	n.b.	206,0	224,8	n.b.	n.b.
F 4	216,6	217,2	n.b.	n.b.	63,5	67,1	n.b.	n.b.
F 5	108,6	106,2	n.b.	n.b.	169,6	175,9	n.b.	n.b.
F 6	10,0	11,5	n.b.	n.b.	156,5	158,0	n.b.	n.b.
F 7	6,7	6,0	n.b.	n.b.	231,0	212,3	n.b.	n.b.
Gesamt	577	574			1008	1065		

<i>3. Ernte</i>	Pb				Zn			
	mg kg⁻¹							
	(NH₄)₂SO₄		NH₄NO₃		(NH₄)₂SO₄		NH₄NO₃	
Düngung Fraktion	1. mm	9. mm	1. mm	9. mm	1. mm	9. mm	1. mm	9. mm
F 1	0,04	0,06	0,01	0,03	25,2	48,1	15,2	33,8
F 2	8,1	8,6	6,7	8,1	154,2	156,8	165,9	166,0
F 3	209,7	222,3	209,7	188,6	213,6	224,0	236,4	227,7
F 4	217,3	199,6	212,0	218,9	73,7	71,9	77,0	76,1
F 5	102,0	83,9	70,1	70,6	167,4	174,2	173,2	175,2
F 6	10,38	10,37	9,3	9,8	161,9	159,8	184,8	179,5
F 7	5,8	5,4	4,75	4,72	219,5	211,1	219,4	216,8
Gesamt	553	530	513	501	1015	1046	1072	1075

C1 Sonnenblumen-Versuch

Tab. C1.1: Zeitlicher Verlauf des pH nach Applikation mobilisierender Agenzien auf den jeweiligen unbewachsenen Versuchsböden (pH in 0,01 m CaCl₂; h: Stunden; d: Tage; Böden eingestellt auf 60 % der maximalen Wasserhaltekapazität).

Zeit	1 h	4 h	24 h	2 d	3 d	7 d	14 d	21 d	28 d	42 d
HEN2										
Kontrolle	6,47	6,43	6,26	5,78	6,00	5,80	5,82	5,61	5,52	5,81
EDTA 1	6,52	6,27	6,21	6,10	6,01	5,87	5,78	5,72	5,75	5,82
EDTA 2,5	6,23	6,17	6,16	6,13	6,09	5,90	5,77	5,75	5,74	5,83
Citro	5,46	5,50	5,97	6,08	6,12	5,94	5,85	5,74	5,70	5,81
Kombi	5,26	5,34	5,89	6,09	6,16	6,09	5,84	5,75	5,77	5,80
HAG										
Kontrolle	5,84	5,83	5,69	5,34	5,38	5,25	5,21	5,06	5,04	5,16
EDTA 1	5,74	5,69	5,56	5,47	5,48	5,31	5,24	5,10	5,09	5,17
EDTA 2,5	5,71	5,65	5,55	5,53	5,53	5,46	5,34	5,20	5,16	5,15
Citro	4,58	4,59	4,82	5,38	5,51	5,55	5,36	5,23	5,23	5,20
Kombi	4,42	4,54	4,92	5,39	5,55	5,68	5,55	6,34	5,36	5,27
AAC										
Kontrolle	6,67	6,53	6,39	6,28	6,20	6,22	6,10	6,09	6,12	6,15
EDTA 1	6,56	6,44	6,34	6,31	6,27	6,17	6,05	6,12	6,08	6,25
EDTA 2,5	6,50	6,43	6,41	6,34	6,31	6,24	6,15	6,18	6,16	6,28
Citro	5,79	5,77	6,41	6,51	6,54	6,53	6,30	6,35	6,38	6,44
Kombi	5,71	5,76	6,43	6,44	6,52	6,53	6,30	6,37	6,31	6,47

C2 Salat-Versuch

Tab. C2.1: pH-Werte nach Applikation mobilisierender Agenzien auf den jeweiligen Versuchsböden (pH in 0,01 m CaCl₂, die Messung erfolgte an Proben zum jeweiligen Erntetermin; *: Pflanzen abgestorben; n.b.: nicht bestimmt; unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede innerhalb einer Kolumne, P < 0,05).

Boden		HEN2		AAC		
Versuch	Ernte	Variante	Rb	nRb	Rb	nRb
pH (CaCl ₂)						
1.	1.	Kontrolle	n.b.	5,5 ^a	n.b.	6,0 ^a
		(NH ₄) ₂ SO ₄	n.b.	5,4 ^a	n.b.	5,9 ^a
		EDTA	n.b.	5,7 ^b	n.b.	6,1 ^a
	2.	Kontrolle	5,4 ^a	5,6 ^{a,b}	6,1 ^a	6,1 ^a
		(NH ₄) ₂ SO ₄	5,0 ^b	5,4 ^a	5,7 ^b	6,0 ^a
		EDTA	n.b.	5,7 ^b	6,0 ^a	6,1 ^a
2.	Kontrolle	5,2 ^a	5,5 ^a	5,7 ^a	6,0 ^a	
	Citro	5,4 ^b	5,8 ^a	5,9 ^b	6,6 ^b	
	Schwefel	*	*	4,6 ^c	5,0 ^c	
	NTA	5,1 ^a	5,5 ^a	5,7 ^a	6,1 ^a	

D Senf-Versuch

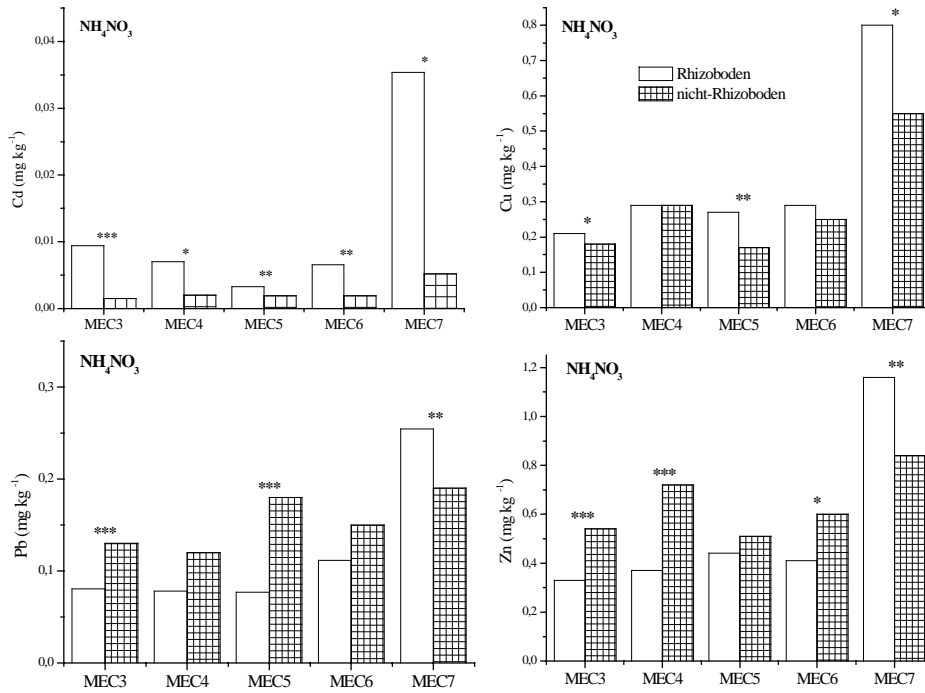


Abb. D1.1: H₂O-extrahierbare SM-Gehalte der Versuchsböden nach N-Düngung mit NH₄NO₃. (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: P < 0,05; **: P < 0,01; ***: P < 0,001).

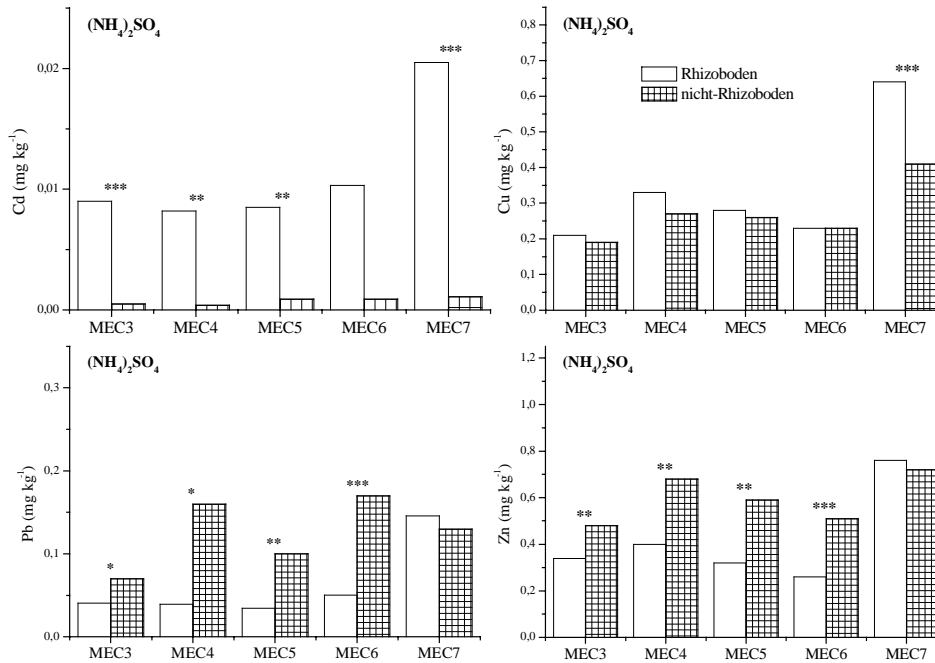


Abb. D1.2: H₂O-extrahierbare SM-Gehalte der Versuchsböden nach N-Düngung mit (NH₄)₂SO₄. (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: P < 0,05; **: P < 0,01; ***: P < 0,001).

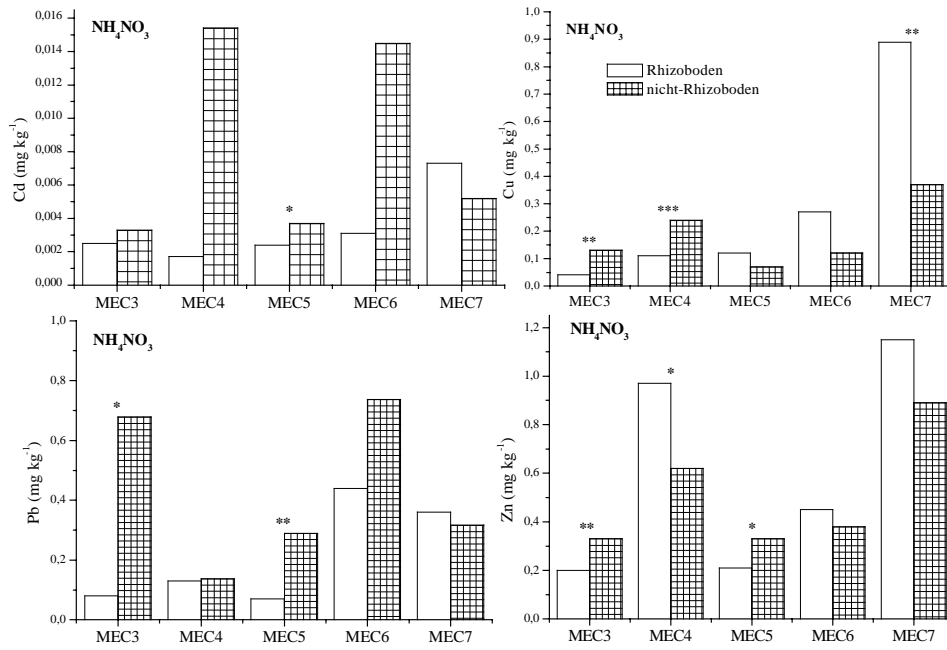


Abb. D1.3: Citro-extrahierbare SM-Gehalte der Versuchsböden nach N-Düngung mit NH_4NO_3 . (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: $P < 0,05$; **: $P < 0,01$; ***: $P < 0,001$).

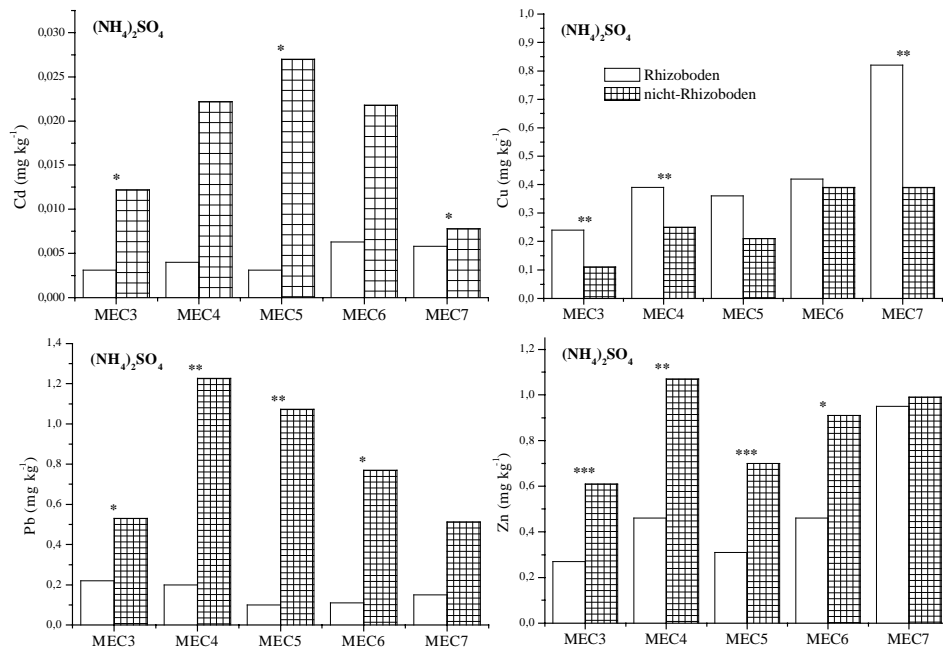


Abb. D1.4: Citro-extrahierbare SM-Gehalte der Versuchsböden nach N-Düngung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: $P < 0,05$; **: $P < 0,01$; ***: $P < 0,001$).

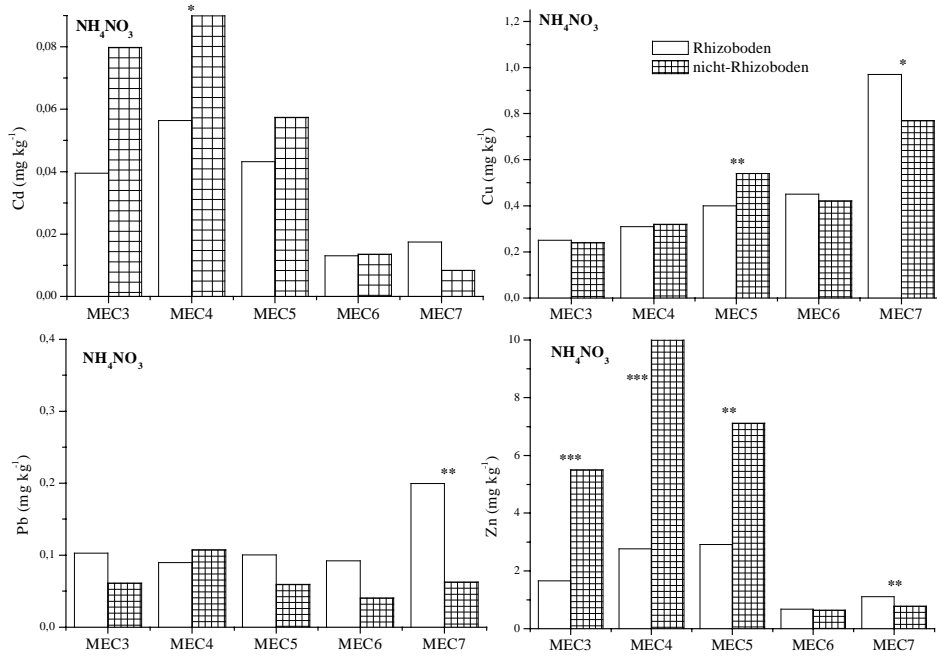


Abb. D1.5: NH₄NO₃-extrahierbare SM-Gehalte der Versuchsböden nach N-Düngung mit NH₄NO₃. (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: P < 0,05; **: P < 0,01; ***: P < 0,001).

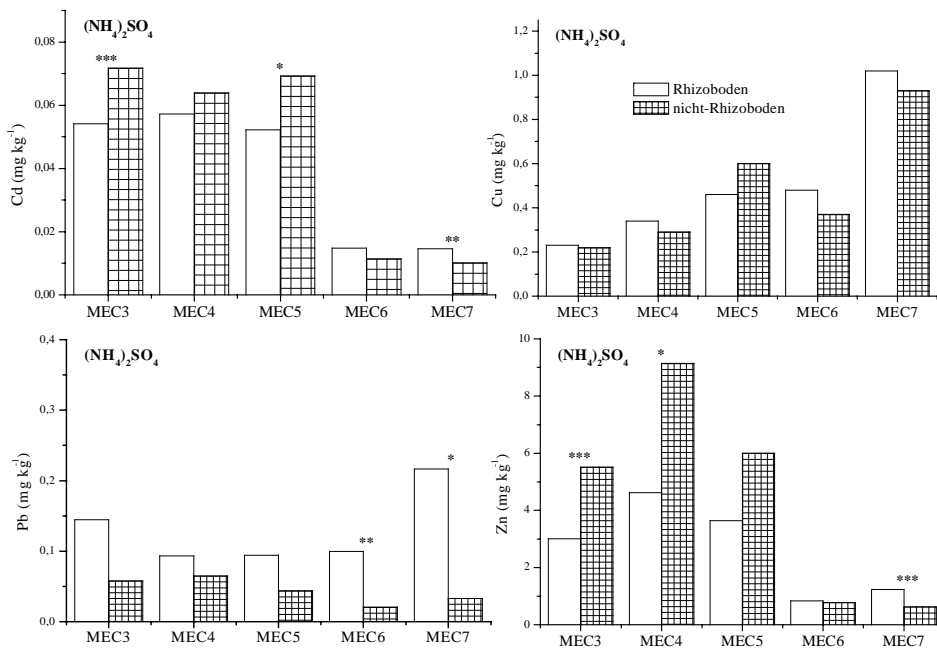


Abb. D1.6: NH₄NO₃-extrahierbare SM-Gehalte der Versuchsböden nach N-Düngung mit (NH₄)₂SO₄. (*: Werte sind signifikant unterscheidbar, mit *: P < 0,05; **: P < 0,01; ***: P < 0,001).