

ZÜRCHER HOCHSCHULE FÜR ANGEWANDTE WISSENSCHAFTEN  
DEPARTEMENT LIFE SCIENCES UND FACILITY MANAGEMENT  
INSTITUT FÜR UMWELT UND NATÜRLICHE RESSOURCEN

**Entwicklung eines Topfexperiments zur Phytosanierung eines schwach  
mit Cadmium belasteten Bodens mithilfe von *Brassica napus***

Bachelorarbeit

von

**Fessler Lukas**

Bachelorstudiengang 2019

Abgabedatum 07.07.2022

Studienrichtung Umweltingenieurwesen

Fachkorrektoren:

Dr. Thalmann Basilius

ZHAW Life Sciences und Facility Management,  
Schloss, 8820 Wädenswil

Gerner Gabriel

ZHAW Life Sciences und Facility Management,  
Schloss, 8820 Wädenswil

## Abstract

Schwermetallbelastete Böden können in der Schweiz nur eingeschränkt wiederverwendet oder deponiert werden. Da Boden eine begrenzte Ressource ist, ist die Sanierung leicht belasteter Böden eine Möglichkeit die Ressource zu schonen. Eine kostengünstige und einfache Methode zur Sanierung von Böden ist die Phytoextraktion. In dieser Arbeit wurde versucht ein Topfexperiment zu entwickeln, in dem es möglich ist leicht mit Cadmium belasteten Boden mithilfe von *Brassica napus* zu sanieren. Dazu sollte ermittelt werden, ob sich *B. napus* als Hyperakkumulator für Cadmium eignet und wie viel Cadmium durch Sickerwasser verloren geht. Die Töpfe wurden aus Plexiglasrohren und Polyethylen-Trichtern gefertigt, um Adhäsion von Cadmium zu verhindern. Als Substrat wurde ein Boden der Firma Zurbuchen Bodenschutz GmbH, welcher aufgrund von Klärschlammdüngung mit Cadmium belastet war, verwendet. Der Boden wurde vor Beginn des Experiments mit 35 g Volldünger und 5 g Ammoniumsulfat gedüngt. Aufgrund des eingeschränkten Wachstumszeitraums wurden für die fünf bepflanzten Töpfe *B. napus* Setzlinge verwendet. Im Verlauf des Experiments wurden Wasser-, Boden- und Pflanzenproben gesammelt und analysiert. Die Boden- und Pflanzenproben wurden getrocknet und mit einem Königswasser-Mikrowellen-Aufschluss verarbeitet, die Wasserproben filtriert. Die Cadmiumkonzentrationen aller Proben wurden mittels ICP-OES bestimmt. Die ermittelten Bodenbelastungen waren  $1.79 \text{ mg/kg}_{\text{TM}}$  vor Beginn des Experiments und  $1.69 \pm 0.015 \text{ mg/kg}_{\text{TM}}$  in den bepflanzten, respektive  $1.77 \pm 0.016 \text{ mg/kg}_{\text{TM}}$  in den Töpfen der Negativkontrolle nach der Ernte. In den Pflanzen wurden durchschnittlich  $0.37 \pm 0.038 \text{ mg/kg}_{\text{TM}}$  in den Wurzeln und  $0.31 \pm 0.03 \text{ mg/kg}_{\text{TM}}$  im Spross akkumuliert, mit einem Translokationsfaktor von  $0.858 \pm 0.15$ . Die Cadmiumkonzentrationen im Sickerwasser befanden sich unter der Nachweisgrenze von  $0.015 \text{ mg/l}$ . Während die Aufzucht von *B. napus* in den Töpfen gelang, war die Sanierung des Bodens mittels Phytoextraktion nicht erfolgreich. Von einem insgesamt Rückgang der Cadmiummenge im Boden von  $1.489 - 1.718 \text{ mg}$  konnten nur  $0.027 \text{ mg}$  mit der Phytoextraktion und  $<0.001 \text{ mg}$  mit Auswaschung erklärt werden. *B. napus* konnte aufgrund der tiefen Cadmiumakkumulation in der Pflanze nicht als Hyperakkumulator identifiziert werden.

# Inhalt

1	Einleitung.....	1
1.1	Bodengefährdungen.....	1
1.2	Phytosanierung.....	3
1.3	Aufgabenstellung und Forschungsfragen.....	5
2	Material und Methoden .....	6
2.1	Boden .....	6
2.2	Pflanzenwahl .....	6
2.3	Topfexperiment.....	6
2.3.1	Aufbau des Experiments.....	6
2.3.2	Wachstumsbedingungen.....	7
2.4	Probenahmen.....	8
2.5	Laboranalysen .....	9
2.5.1	Probenvorbereitung .....	9
2.5.2	pH und C <sub>org</sub> .....	9
2.5.3	Mikrowellenaufschluss mit Königswasser.....	10
2.5.4	ICP-OES .....	10
3	Resultate.....	12
3.1	Topf Experiment .....	12
3.2	Boden .....	13
3.3	Sickerwasser .....	15
3.4	Pflanzen .....	15
3.5	Massenbilanz.....	17
4	Diskussion.....	18
4.1	Schwermetallbelastung des Bodens.....	18
4.2	Cadmium im Sickerwasser.....	19
4.3	Cadmiumextraktion mithilfe von <i>B. napus</i> .....	19
4.4	Massenbilanz und Erfolg der Phytosanierung.....	20
4.5	Topfversuche .....	20
4.6	Fazit .....	22
5	Quellen .....	23
6	Abbildungsverzeichnis.....	26
7	Tabellenverzeichnis .....	26
8	Poster .....	27
9	Anhang.....	28
9.1	R-Skript .....	28

# 1 Einleitung

Der Boden dient Mensch und Umwelt als Speicher für Wasser, Nährstoffe und Kohlenstoff. Er filtert und transformiert Stoffe und dient so als Grundlage unserer Ernährung und damit die Lebensgrundlage der Gesellschaft (Krebs et al., 2017). Allein in der Schweiz werden 35.9 % des verfügbaren Bodens landwirtschaftlich genutzt (BAFU, 2017). Er ist jedoch eine limitierte, empfindliche und kurzfristig nicht erneuerbare Ressource, welche auf Umwelteinflüsse äusserst langsam reagiert, wodurch negative Auswirkungen oft stark verzögert erkannt werden (BAFU, 2021b).

## 1.1 Bodengefährdungen

Bodengefährdungen können sowohl natürlichen als auch anthropogenen Ursprungs sein und sind in den meisten Fällen irreversibel. Physikalische Prozesse beeinträchtigen wichtige Bodenfunktionen wie den Wasserhaushalt und die Durchwurzelbarkeit, was zu einer verringerten pflanzlichen Biomasseproduktivität und dadurch zu ökologischen, wirtschaftlichen und Gesellschaftlichen Problemen führt (BAFU, 2017; Krebs et al., 2017).

Ähnliches gilt für chemische Kontaminationen des Bodens durch organische Substanzen oder Schwermetalle (SM) (Bodenschadstoffe). Bodenschadstoffe gefährden und verringern vor allem die Bodenfruchtbarkeit, die Fähigkeit eines Bodens seine Ökosystemfunktionen auszuüben und Nahrungspflanzen in ausreichender Menge bereit zu stellen (Patzel et al., 2000). Einerseits schmälert diese Einschränkung die Versorgung der Gesellschaft, andererseits führt die Akkumulation von Bodenschadstoffen über das Nahrungsnetz zur Gesundheitsgefährdung von Mensch und Tier (Zakaria et al., 2021).

Bodenbelastungen sind bei landwirtschaftlich genutzten Böden, Spielplätzen und Parks fast immer anthropogenen Ursprungs (Krebs et al., 2017). Schadstoffe werden über Deposition von Aerosolen, Stäube, illegale Entsorgung von Abfällen und Chemikalien, Düngerausbringung in den Boden eingetragen. Bis zum Verbot im Jahr 2006 war Düngung mit Klärschlamm eine wichtige Quelle für Schadstoffbelastungen in der Landwirtschaft (Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngern, DüV, 2001). Chemische Bodenbelastungen sind oft auf die Nähe zu Schadstoffquellen, einseitige Bodennutzung oder Altlasten zurückzuführen (BAFU, 2021c). Bodenschadstoffe reichern sich im Boden an und binden, je nach Typ an unterschiedliche Bestandteile des Bodens. Organische Verbindungen adsorbieren grösstenteils an die organische Fraktion des Bodens, während SM an die organische und die Tonfraktion adsorbieren (Krebs et al., 2017).

Wichtige organische Schadstoffgruppen sind Polychlorierte Dioxine (PCDD), Furane (PCDF), polyzyklische Biphenyle (PCB) und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). Da es sich bei diesen Gruppen um hochtoxische und persistente Stoffe handelt, ist ihre Anreicherung oder Verschleppung

eine beträchtliche Gefahr für die Umwelt (BAFU, 2017). SM sind entweder im Grundgestein eines Bodens vorhanden oder werden durch anthropogene Tätigkeiten eingetragen. Ein Grossteil der SM-Belastung in Schweizer Böden ist historisch bedingt, beispielsweise durch die Verwendung von Blei als Antiklopfmittel (seit 2000 verboten) oder das für viele Cadmiumbelastungen verantwortliche Düngen mit Klärschlamm (verboten seit 2006). Seit den 90er Jahren ist der Eintrag für die meisten SM aufgrund deutlich strengerer Grenzwerte für Luftreinhaltung sowie verringertem Einsatz in Industrie und Verkehr deutlich zurückgegangen (BAFU, 2017; Gubler et al., 2015; Taverna et al., 2020).

Aufgrund dieser Gefährdungen, um die Bodenfruchtbarkeit und alle anderen Bodenfunktionen in Zukunft gewährleisten zu können, werden in der «Verordnung über Belastungen des Bodens» (VBBo) (vor Revision 1998 «Verordnung über Schadstoffe im Boden») gestützt auf das Umweltschutzgesetz Massnahmen definiert, wie mit Boden umgegangen werden muss. Darin sind sowohl Richt- (Tabelle 1) Prüf- und Sanierungswerte für SM und organische Schadstoffe vorgegeben, sowie die Art und Weise wie anfallender Boden weiter genutzt werden darf. Boden gilt gemäss VBBo als chemisch unbelastet, wenn kein Bodenschadstoff über dem Richtwert liegt. Abgetragene Böden dürfen gemäss §7 Abs. 2 VBBo nur dort wiederverwendet werden, wo sie die chemische Belastung nicht erhöhen, exakte Beurteilungskriterien zur Art der Wiederverwendung sind in der Vollzugshilfe «Bodenschutz beim Bauen» vorgegeben (BAFU, 2021a; Verordnung über Belastungen des Bodens, VBBo, 1998). Das bedeutet, dass Böden, sobald sie Schadstoffmengen über einem Richtwert aufweisen, nur eingeschränkt wiederverwertet werden können und somit eventuell deponiert werden müssen. Da es sich bei Boden um eine nicht nachwachsende Ressource handelt, ist die Sanierung belasteter Böden eine Möglichkeit, die Ressource Boden zu schonen (BAFU, 2017; Verordnung über Belastungen des Bodens, VBBo, 1998).

*Tabelle 1: Richtwerte für Schwermetalle und organische Verbindungen in Böden gemäss VBBo. \*: PAK haben keinen Richtwert, jeder Nachweis ergibt eine Bodenbelastung. Quelle: (Verordnung über Belastungen des Bodens, VBBo, 1998)*

Bodenschadstoff	Gehalt [mg/kg]	
	Totalgehalt	Löslicher Gehalt
Chrom (Cr)	50	-
Nickel (Ni)	50	0.2
Kupfer (Cu)	40	0.7
Zink (Zn)	150	0.5
Molybdän (Mo)	5	-
Cadmium (Cd)	0.8	0.02
Quecksilber (Hg)	0.5	-
Blei (Pb)	50	-
Fluor (F)	700	20
PCDD	5	-
PCDF	5	-
PCB	1	-
PAK*	0	-

In dieser Arbeit wird die Möglichkeit einer Phytosanierung von cadmiumbelastetem Boden in einem Topfexperiment untersucht. Cadmium ist äusserst giftig und beeinträchtigt schon in kleinsten Mengen die Bodenfruchtbarkeit, da es sowohl Mikro- als auch Makroorganismen beeinträchtigt, dementsprechend liegt der Richtwert gemäss VBBo bei 0.8 mg/kg (Tabelle 1) (Niño-Savala et al., 2019). Hauptquellen für Cadmiumbelastungen in Böden in der Schweiz sind Verkehr, Industrie und das Ausbringen von Klärschlamm als Düngemittel, was seit 2006 verboten ist (BAFU, 2019; Niño-Savala et al., 2019; Wegehlin & Gsponer, 1997). Wie bei den meisten SM nimmt die Mobilität von Cadmium mit zunehmender Versauerung des Bodens, z.B. durch intensive Düngung, zu, wodurch es sowohl zu einer höheren Bioverfügbarkeit wie auch einer stetigen Auswaschung kommt, was weitreichende Konsequenzen für das Boden- und angrenzende Ökosysteme haben kann (Niño-Savala et al., 2019; Voegelin et al., 2003; Zakaria et al., 2021).

Austauschbares Cadmium weist eine hohe Bioverfügbarkeit auf und wird von vielen Pflanzen akkumuliert (Vig et al., 2003; Zakaria et al., 2021). Schon tiefe Bodenkonzentrationen beeinflussen die Entwicklung von Getreide negativ, so reichen 1.2 mg/kg Cadmium bereits aus, um die Gerstenproduktion messbar zu reduzieren, zusätzlich konnten erhöhte Cadmiumkonzentrationen im Korn nachgewiesen werden. Neben der direkten toxischen Wirkung von Cadmium, wie beispielsweise Chlorose, ist Absorptionskonkurrenz ein weiterer Effekt mit dem Cadmium Pflanzen schädigt. Hierbei wird statt der benötigten Nährstoffe (z.B. Zink) Cadmium in die Pflanze aufgenommen. Dieser Effekt verstärkt sich mit zunehmender Cadmiumkonzentration im Boden. (Haider et al., 2021; Ji et al., 2017).

Während direkte Aufnahme von Cadmium z.B. auf Spielplätzen möglich ist, ist die relevanteste Quelle für Menschen die Bioakkumulation über Nahrungsmittel, besonders Getreide, Fisch, Gemüse und Früchte (Skolarczyk et al., 2018). Cadmium wirkt im Körper kanzerogen und kann zu Organversagen, besonders Nierenversagen führen, ausserdem hat es negativen Einfluss auf die Reproduktionsfähigkeit von Mensch und Tier (Niño-Savala et al., 2019). Weitere Schäden langfristiger Cadmium Exposition sind Augen- und Gefässerkrankungen (Zakaria et al., 2021).

## 1.2 Phytosanierung

Eine günstige, effiziente und einfach anwendbare Methode zur Bodensanierung bietet die Phytosanierung. Dabei werden Pflanzen und assoziierte Mikroorganismen (MO) genutzt, um die Konzentration von Schadstoffen im Boden zu reduzieren, wobei je nach Umweltbedingungen und der vorhandenen Belastung verschiedene Techniken zur Anwendung kommen (Ali et al., 2013). Phyto- oder Rhizodegradation sind Prozesse, bei denen organische Schadstoffe in den Pflanzen oder durch in den Wurzeln lebende MO metabolisiert werden. Mittels Phytostabilisierung binden Pflanzen organische und anorganische Schadstoffe, womit deren Mobilität verringert wird (Ali et al., 2013; Patra et al., 2020). Für

die Extraktion von SM aus dem Boden ist jedoch nur Phytoextraktion geeignet, bei der die Pflanzen SM vorzugsweise in den oberirdischen Teilen akkumulieren (Ali et al., 2013). Im Gegensatz zu vielen chemisch-physikalischen Sanierungsmethoden kann Phytosanierung *In Situ* durchgeführt werden, was den Vorteil hat, dass die Bodenstruktur erhalten bleibt (Shikha & Singh, 2021).

Während viele Pflanzen SM anreichern können, sind sogenannte Hyperakkumulatoren dazu am besten geeignet. Dabei handelt es sich um Pflanzen, die unter normalen Wachstumsbedingungen hypertolerant gegenüber SM sind und ein Vielfaches der Bodenkonzentration an SM in den überirdischen Pflanzenteilen aufnehmen können (Ali et al., 2013). Als Mass für dieses Konzentrationsverhältnis zwischen Spross und Wurzel dient der Translokationsfaktor (TF). Ist dieser grösser als 1 wird mehr als die Hälfte der absorbierten SM-Menge im Spross akkumuliert (Ali et al., 2013; Zakaria et al., 2021). Neben einem  $TF > 1$  muss ein Hyperakkumulator pro kg Trockenmasse (TM) ( $kg_{TM}$ ) mindestens 100 mal mehr an SM akkumulieren können als Nichthyperakkumulatoren (Tabelle 2) (Ali et al., 2013; Belouchrani et al., 2016). Die Pflanzenfamilie, welche die meisten Hyperakkumulatoren enthält, ist die Familie der *Brassicaceae*, zu der auch der in dieser Arbeit verwendete Raps (*Brassica napus L.*) gehört (Herrero et al., 2003).

Tabelle 2: Minimale Schwermetallakkumulation im Spross für Hyperakkumulatoren. Quelle: (Ali et al., 2013)

Schwermetall	mg/kg <sub>TM</sub> Spross
Cu	1'000
Cd	100
Ni	1'000
Mn	10'000
Pb	1'000
Zn	10'000

Ob und wieviel Cadmium von Pflanzen akkumuliert werden kann, hängt zusätzlich zur Art der Pflanze auch von der Gesamtmenge an Cadmium im Boden ab sowie der Art wie die Metall-Ionen an den Boden gebunden sind (Schwitzguébel et al., 2011; Voegelin et al., 2003). Die relevantesten Bodenparameter sind der pH, da durch Versauerung des Bodens die Kationenaustauschkapazität (KAK) sinkt, als auch der Anteil organischer Substanz im Boden (Prokop et al., 2003; Sukreeyapongse et al., 2002; Voegelin et al., 2003). Bei neutralem bis leicht saurem pH ist der grösste Teil des Cadmium an Bodenpartikel adsorbiert, bei sehr saurem Boden-pH werden jedoch innert Tagen bis zu 50 % des Cadmiumgehalts ausgewaschen (Sukreeyapongse et al., 2002). Abhängig von der Sorptionskapazität des Bodens binden über 90 % des im Boden verbleibenden, immobilen Cadmiums an Huminstoffe und weniger als 2 % an die Tonfraktion (Prokop et al., 2003).

### 1.3 Aufgabenstellung und Forschungsfragen

Die Zurbuchen Bodenschutz GmbH beschäftigt sich unter anderem mit der Sanierung von belasteten Böden. Um zu verhindern, dass Boden mit SM-Konzentrationen leicht über dem Richtwert entsorgt werden muss, sollte in einem Experiment herausgefunden werden, wie gut sich tiefwurzelnde Pflanzen zur Sanierung mit Cadmium belasteter Böden eignen. Weiter sollte ermittelt werden wie viel des im Boden vorhandenen Cadmiums durch Auswaschung verloren geht. Zu diesem Zweck wurde ein Topfexperiment entwickelt, mit dem sich die Massenflüsse von Cadmium vom Boden in die Pflanzen und das Sickerwasser quantifizieren liessen. Für das Experiment wurde leicht mit Cadmium belasteter Oberboden einer Baustelle der Firma Lidl in Weinfelden als Substrat verwendet. Als Akkumulator wurden Winterraps *Brassica napus L.* Setzlinge verwendet und 11 Wochen in den Töpfen in einem Gewächshaus gezogen. Während dieser Zeit wurden regelmässig Sickerwasser und Bodenproben entnommen. Nach der Ernte wurde für die Proben und getrockneten Pflanzen der Cadmiumgehalt mittels Königswasser-aufschluss ermittelt.

Das Experiment soll folgende Fragen beantworten:

- Kann ein Topfsystem für tiefwurzelnde Pflanzen konstruiert werden, in dem die Bioakkumulation und die Auswaschung von Cadmium gemessen werden kann?
- Wieviel Cadmium wird über eine Vegetationsperiode aus dem Boden über Pflanzenaufnahme und Auswaschung entfernt?
- Lässt sich ein leicht belasteter Boden durch *Brassica napus* sanieren?

## 2 Material und Methoden

### 2.1 Boden

Bei dem zu sanierenden Boden handelt es sich um Aushub ehemaliger Landwirtschaftsfläche, welche zwischenzeitlich mit Klärschlamm gedüngt wurde (ThurGIS, 2009). Der Boden wurde im Rahmen der Bauarbeiten zur Erstellung eines Grosslagers des Detailhändlers Lidl ausgehoben und ist in der Bodenbelastungshinweiskarte des Kantons Thurgau aufgeführt (Gredig, 2022; ThurGIS, 2009). Gemäss im April 2020 von der Bachema AG durchgeführten Flächenproben auf sechs Teilflächen wurden Cadmiumkonzentrationen von 0.8 – 1.3 mg/kg Erde (Mittelwert = 1.12 mg/kg) in den obersten 20 cm und 0.8 – 1.1 mg/kg (Mittelwert = 0.93 mg/kg) in 20 – 40 cm Tiefe ermittelt.

Für das Topfexperiment wurden ca. 100 l Boden benötigt. Da die Dichte des Bodens unbekannt ist, wird eine Dichte von 1.3 – 1.5 t/m<sup>3</sup> angenommen, was einer gesamt Erdmasse von 130 – 150 kg entspricht (Gredig, 2022). Der Boden wurde aus einem Container der Firma Zurbuchen in Lippoldswilen entnommen. Da es sich nicht um ein ordentliches Bodendepot handelte, war nicht direkt nachvollziehbar, ob das verwendete Bodenmaterial aus dem Ober- oder Unterboden stammt.

### 2.2 Pflanzenwahl

Für die Phytoremediation des belasteten Bodens wurden Winterraps-Setzlinge (*Brassica napus* var. *oleifera*) verwendet, da die Zeitspanne des Experiments die Aufzucht aus Rapssamen nicht erlaubte. Die Setzlinge wurden von Peter Rothenbühler in Wynigen bezogen. *B. napus* ist als Akkumulator für mehrere SM bekannt und erzielt gute Cadmiumakkumulation, wird bei hohen Cadmiumkonzentration aber im Wachstum gehemmt (Herrero et al., 2003; Selvam & Wong, 2008). Da *B. napus* eine Cadmiumentoleranz bis 30 mg/kg<sub>TM</sub> hat, sollte die Cadmiumkonzentration des Bodens keinen negativen Einfluss auf das Pflanzenwachstum gehabt haben (Carrier et al., 2003). Je nach Wachstumsbedingungen wurden verschiedene Organe als wichtigste Speicher für akkumuliertes Cadmium identifiziert, meistens handelte es sich dabei um Blätter und Wurzel (Carrier et al., 2003; Selvam & Wong, 2008).

### 2.3 Topfexperiment

#### 2.3.1 Aufbau des Experiments

Um zu ermitteln in welchen Mengen und in welchen Pflanzenteilen *B. napus* Cadmium akkumuliert, wurde ein Topfexperiment mit acht Kunststofftöpfen durchgeführt. Für die Töpfe wurden Acrylglasrohre (PMMA) der Firma Röhm AG verwendet, um Adsorption und somit Rückhaltung von Cadmium zu vermeiden (Duru et al., 2001). Die 50 cm langen Rohre wurden auf der Unterseite mit einem LUX Trichter (Ø 20 cm, bezogen bei OBI) aus PE verschlossen und mit Silikon abgedichtet. Der Auslass der Trichter wurde mit einem PE Abflusssieb versehen, welches mit Silikon festgeklebt wurde. Die Töpfe

wurden anschliessend zuerst mit einer 10 – 12 cm tiefen Filterschicht aus Splitt (5 – 8 mm) aufgefüllt, mit Wasser gewaschen und mit einem PE Trenngewebe mit Maschenweite 1 mm versehen (Abbildung 2 C). Auf diesen Aufbau wurden 40 cm des zu sanierenden Bodens geschüttet (Abbildung 1). Dabei wurde darauf geachtet, dass der Boden nicht verdichtet wurde, sich aber auch keine von aussen sichtbaren Poren bildeten, die mehr als 5 mm gross waren, um Stauschichten oder präferenzielle Fliesswege zu vermeiden. Um Algenbildung vorzubeugen, wurden die Töpfe mithilfe einer schwarzen Folie vor Licht abgeschirmt (Abbildung 2 D). Die Töpfe wurden mithilfe eines Holzgestells, welches aufgrund der hohen Töpfe im Stil eines Reagenzglas-Racks gestaltet wurde, auf einer Europalette gehalten (Abbildung 2 B). Unter jedem Topf wurde eine 500 ml Probenahme-Flasche zum Sammeln des Sickerwassers gestellt. In fünf Töpfen (Nr. 1, 4, 6, 7, 8) wurden *B. napus* Setzlinge gezogen, während drei zufällig ausgewählte Töpfe (Nr. 2, 3, 5) als Negativkontrolle dienten (Abbildung 2 A). Um sicherzustellen, dass in allen bepflanzt Töpfen gesunde Pflanzen wuchsen, wurden die Töpfe (Nr. 1, 4, 6, 7, 8) mit je drei Setzlingen bestockt, wobei zwei nach ca. 4 Wochen zugunsten der stärksten Pflanze geerntet wurden.

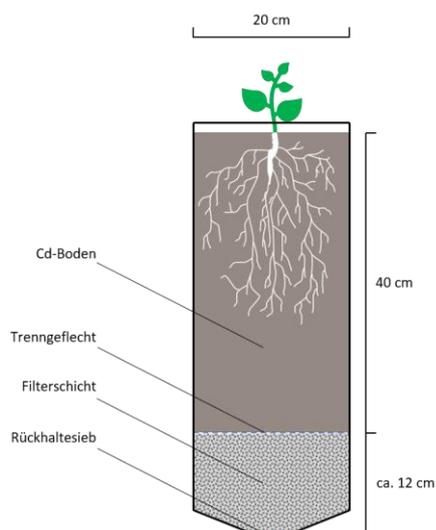


Abbildung 1: Schematischer Aufbau der Töpfe



Abbildung 2: A: Positionen der Töpfe im Haltegestell; B: Auf Palette montiertes Gestell für die 50 cm tiefen Töpfe; C: Filterschicht mit Trenngewebe aus PE; D: Fertiger Aufbau mit bepflanzt Töpfen.

### 2.3.2 Wachstumsbedingungen

Da Raps im Frühjahr einen hohen Nährstoffbedarf, besonders von Schwefel (S), aufweist, wurde das vorhandene Substrat mit Hauert Volldünger «Gartensegen» sowie Ammoniumsulfat gedüngt, um sicherzustellen, dass alle Nährstoffe in ausreichendem Mass vorhanden waren (Sokrat et al., 2017). Gemäss Vorgaben für Pflanzen mit hohem Nährstoffbedarf wurden für die 0.25 m<sup>2</sup> Fläche 35 g Volldünger

verwendet. Um sicherzustellen, dass genug S im Substrat vorhanden war wurden 5 g Ammoniumsulfat beigemischt (Hauert, o. J.; Sokrat et al., 2017). Durch diese Zugabe sollte auch der pH im Bereich von 6 bis 7 stabilisiert werden.

Da das Experiment in einem Folientunnel durchgeführt wurde und möglichst standortgetreue Bedingungen geschaffen werden sollten, wurden die Pflanzen entsprechend dem Niederschlagsregime von Wädenswil während der Monate März bis Mai gegossen (Tabelle 3) (Meteo Schweiz, 2021). Das Sickerwasser wurde in 500 ml Probenahme-Flaschen gesammelt. Um darin gelöstes Cadmium zu stabilisieren, wurde in jeder Flasche 0.5 ml 0.1 M  $\text{HNO}_3$  vorgelegt. Der Inhalt von vollen Flaschen, oder nach Probenahmen, wurde in 10 l Containern aus Polyethylen (PE) gesammelt.

*Tabelle 3: Giessmenge pro Topf und Woche, in Abhängigkeit des Normniederschlags der Gemeinde Wädenswil. Quelle: Meteo Schweiz, 2021.*

Monat	Niederschlag [mm/m <sup>2</sup> ]	Fläche der Töpfe [m <sup>2</sup> ]	Giessmenge [l/Topf/Woche]
März	99	0.25 (0.031/Topf)	0.75
April	100		0.8
Mai	135		1

Um nachweisen zu können, dass keine Umweltbedingungen das Wachstum der Setzlinge negativ beeinflussten, wurde für den Tunnel eine Minimaltemperatur von 5 °C und eine Solltemperatur von 20 °C eingestellt (Borrmann & Böttcher, 2021). Um die Lichtverhältnisse zu überprüfen, wurde vom 6. - 7. März sowie vom 14. - 15. April mithilfe eines PAR-Sensors (Licor LI-1500 Light Sensor Logger) die tägliche Lichtmenge (DLI) am Standort des Experiments ermittelt. Dazu wurde von 07.15 bis 18.30 Uhr in einem 15 Minuten Intervall die Strahlung gemessen und am Ende jeder täglichen Messung die Lichtmenge berechnet.

## 2.4 Probenahmen

Da der verwendete Boden wenig strukturiert war und vor Beginn des Experiments Dünger mit der Schaufel beigemischt wurde, wurde von einer tiefen Heterogenität der Schadstoffverteilung ausgegangen. Im Verlauf des Experiments wurden gemäss Probenahme-Regime Sickerwasserproben gesammelt, Bodenproben entnommen und Pflanzen geerntet (Tabelle 4). Für die Sickerwasserproben wurden die Probenahmeflaschen auf 0.1 g genau gewogen und 50 ml direkt aus den Probenahmeflaschen (500 ml) in Falcon-Tubes überführt, allfällige Sedimente wurden zuvor aufgeschlämmt. Der Restinhalt der Flaschen wurde in den jeweiligen Container gegossen. Für die Bodenproben wurden mit einem Edelman-Bohrer über die Gesamttiefe des Bodens (40 cm) Mischproben entnommen, dabei wurden in jeden Topf acht Einstiche durchgeführt. Alle Pflanzenproben wurden mit Wasser von der restlichen Erde befreit und in unter- sowie oberirdische Teile getrennt, jede der frischen Proben wurde gewogen.

Von den Pflanzenproben, die beim Ausdünnen anfielen, wurde die Frischmasse (FM) bestimmt (Sartorius CPA64, Ablesbarkeit 0.1 mg), anschliessend wurden sie bei 40 °C für 24 h getrocknet und luftdicht in Plastikflaschen gelagert. Die Pflanzenproben der Ernte wurden nach dem Ermitteln der FM direkt weiterverarbeitet. Proben wurden mit Datum, Topfnummer und Art der Probe beschriftet. Alle Proben wurden bis zur Analyse bei 4 °C gelagert.

*Tabelle 4: Probenahme-Regime des Topfversuchs. Zwischenzeitliches Leeren von vollen Probenahmeflaschen wurde nicht aufgeführt.*

Datum	Arbeitsschritt	Probenahmen		
		Wasser	Boden	Pflanzen
04.03.2022	Aufbau und Beginn des Experiments	8	1 (Rückstellprobe)	-
18.03.2022	Probenahme	8	-	-
01.04.2022	Probenahme & Ausdünnen	8	-	5x Wurzel 5x Spross
05.05.2022	Probenahme	8	8	
20.05.2022	Ernte	8	8	5x Wurzel 5x Spross

## 2.5 Laboranalysen

### 2.5.1 Probenvorbereitung

Die Bodenproben wurden nach der Ernte für drei Tage bei 105 °C getrocknet. Die getrockneten Proben durch ein 2 mm Sieb gesiebt und die Feinerde in Probeflaschen gefüllt. Circa 15 g der Feinerde wurden in einer Kugelmühle gemahlen und in ein 50 ml Falcon-Tube überführt. Die noch frischen Proben der Ernte wurden mit Wasser von Erdresten befreit, abgetropft und die FM wurde erhoben. Alle Pflanzenproben (Ausdünnung + Ernte) wurden bei 105 °C für 48 h getrocknet, im Exsikkator auf Raumtemperatur gekühlt und die TM mit einer Präzisionswaage (Sartorius CPA64, Ablesbarkeit 0.1 mg) bestimmt. Die Wasserproben wurden geschüttelt, um allfällige Sedimente in Suspension zu bringen und in 15 ml Falcon-Tubes filtriert (Filterpapier MN 615 ¼, Porengrösse 4 - 12 µm). Das Permeat wurde bis zur ICP-OES-Messung bei 5 °C gelagert.

### 2.5.2 pH und C<sub>org</sub>

Zur Bestimmung des pH der getrockneten Bodenproben wurden von jeder Probe 12 g Feinerde in 50 ml Falcon-Tubes eingewogen (Sartorius CPA64, Ablesbarkeit 0.1 mg) und mit 30 ml 0.01 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung versetzt. Die pH-Proben wurden für 12 h bei 150 rpm in einen Schüttler gestellt und anschliessend stehen gelassen, bis sich ein klarer Überstand gebildet hatte. Der pH wurde mit einer frisch geeichten Messsonde (Hach PHC 101) im Überstand ermittelt. Die Messungen wurden im Triplikot durchgeführt und gemittelt (Wanner, 2013a).

Zur Ermittlung des organischen Kohlenstoffgehalts ( $C_{org}$ ) des Bodens wurden von der Rückstellprobe zweimal 0.1 g des gemahlene Bodenmaterials mit einer Präzisionswaage (ME-T Präzisionswaage, Mettler Toledo, Genauigkeit 0.0001 g) in ein Zinntütchen eingewogen und dessen Endgewicht nach dem Verschliessen notiert. Die Messung des  $C_{org}$  erfolgte mittels CHN Analyzer (Leco TruSpec Macro Analyser) bei 550 °C (Wanner, 2013b).

### 2.5.3 Mikrowellenaufschluss mit Königswasser

Für den Mikrowellenaufschluss wurde das CEM Discover SP-D Aufschlussgerät verwendet. Dieses entnimmt die in einem Pyrex- Aufschlussgefäss mit Königswasser (KW) versetzten Proben aus dem Sampler und schliesst sie einzeln nacheinander auf.

Jedes Aufschlussgefäss wurde mit einer Tefloneinlage versehen. Mithilfe einer Präzisionswaage (ME-T Präzisionswaage, Mettler Toledo, Genauigkeit 0.0001 Gramm) wurden je 0.5 g der Boden- oder Pflanzenproben eingewogen und mit 2 ml Reinstwasser in das Aufschlussgefäss gespült. Alle Einwaagen wurden exakt notiert. Anschliessend wurden mit Eppendorf-Pipetten je 2 ml 68 %  $HNO_3$  ultrapur sowie 6 ml 37 % HCL ultrapur in jedes Aufschlussgefäss pipettiert (= 10 ml Königswasser). Die Aufschlussgefässe wurden zum Reagieren 1 h bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach der Vorreaktion wurden die Aufschlussgefässe mit einer Verschlusskappe verschlossen und in den Sampler des Mikrowellenaufschlussgerätes gestellt. Jede Probe wurde für 35 min bei 175°C und 300 psi aufgeschlossen. Die auf Zimmertemperatur abgekühlten Proben wurden in einen 25 ml Messkolben überführt. Das Aufschlussgefäss wurde dreimal mit 2 ml Reinstwasser gewaschen, der Trichter wurde ebenfalls zweimal mit 2 ml Reinstwasser gewaschen, um Rückstände des Aufschlusses in den Messkolben zu spülen. Der Messkolben wurde mit Reinstwasser auf 25 ml aufgefüllt. Der Inhalt des Messkolbens wurde in 50 ml Falcon-Tubes filtriert (Filterpapier MN 615  $\frac{1}{4}$ , Porengrösse 4 - 12  $\mu m$ ). Das Permeat wurde bis zur ICP-OES-Messung bei 5 °C gelagert. Alle Bodenproben wurden zweimal aufgeschlossen (Total 34 Bodenproben), von den Wurzel- und Sprossproben wurden, ausser für diejenigen aus Topf 8 nur ein Aufschluss gemacht. Die beiden Proben vom 20. Mai aus Topf 8 wurden im Triplikat durchgeführt (Total 24 Pflanzenproben).

### 2.5.4 ICP-OES

Als Methode zur Bestimmung der Cadmiumkonzentrationen in den Proben wurde optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) (Agilent 5800, USA) angewandt. Mit einer Multielement-Standardlösung mit einer Konzentration von 1000 Milligramm pro Liter für die Elemente Cadmium, Kupfer, Zink, Blei und Kalium wurden zwei Verdünnungsreihen mit folgenden Konzentrationen für die Kalibration des Massenspektrometers angelegt: 0.001 mg/l, 0.01 mg/l, 0.05 mg/l, 0.1 mg/l, 0.5 mg/l, 1 mg/l und 2 mg/l. Die erste Verdünnungsreihe, für die Boden und Pflanzenproben wurde mit 2:1 Gemisch aus Reinstwasser und Königswasser hergestellt. Die Verdünnungsreihe für die

Wasserproben wurde mit einer  $\text{HNO}_3$ -Lösung von 1 ml/l hergestellt. Die Kalibrationslösungen sowie die entsprechenden Proben wurden in den Sampler des Massenspektrometers gegeben und analysiert. Es wurden die Wellenlängen 214.44 nm, 226.502 nm und 228.802 nm gemessen.

Aus den gemessenen Intensitäten wurde mithilfe eines R-Skripts (Anhang) über eine lineare Regression die Cadmiumkonzentration in mg/l der gemessenen Probelösungen berechnet. Aus dieser Konzentration liess sich mithilfe der notierten Einwaagen der Proben eine Cadmium Konzentration in  $\text{mg/kg}_{\text{TM}}$  der Boden- und der Pflanzenproben berechnen. Von den doppelt bestimmten Bodenproben wurde für die weitere Auswertung der Mittelwert berechnet. Um einen Eindruck zur Analysegenauigkeit zu gewinnen, wurde von den beiden Triplikats-Messungen der Pflanzen aus Topf 8 die Standardabweichung berechnet.

## 3 Resultate

### 3.1 Topf Experiment

Gesamthaft hat das Topfexperiment die Erwartungen erfüllt, die Rapspflanzen waren von gutem Wuchs und hatten die Töpfe bis in die Filterschicht hinein durchwurzelt (Abbildung 3, Abbildung 4). Die Pflanzen wiesen keine Mangelercheinungen auf, es kann davon ausgegangen werden, dass ausreichend Nährstoffe vorhanden waren. Die Pflanzen entwickelten sich von Anfang an ohne Probleme, keiner der Setzlinge starb ab, was ein frühes Ausdünnen der Töpfe ermöglichte.



Abbildung 3: Situation vor der Ernte. Alle Pflanzen trugen Früchte und waren normal entwickelt.



Abbildung 4: *B. napus* durchwurzeln die gesamte Tiefe des Topfes bis in die Filterschicht hinein.

Die gemessenen täglichen Lichtmengen während der beiden Messperioden vom 6. März – 7. März und 14. April – 15. April bewegten sich im Bereich der Durchschnittswerte (März 17.2 mol/m<sup>2</sup>d , April 23.2 mol/m<sup>2</sup>d) für Wädenswil zu dieser Jahreszeit (Abbildung 5, Tabelle 5) (Kapan, o. J.).

Tabelle 5: Tägliche Lichtmengen am Standort des Experiments im Folientunnel während der Lichtmessperioden.

Datum	6.3.	7.3.	14.4	15.4.
DLI [mol/m <sup>2</sup> d]	15.5	15.9	26.8	20.9

Gemäss des Wetterarchivs von Meteoblue gab es nur vom 4.-9. März sowie vom 1.-5. April Perioden in denen die Tagestemperatur in Wädenswil unter 5 °C sanken. Da sich das Experiment aber nicht im freien Befand und die Temperaturen im Folientunnel am Tag schnell steigen, kann angenommen werden, dass die untere Temperaturgrenze von 5 °C während des Tages nie unterschritten wurde.

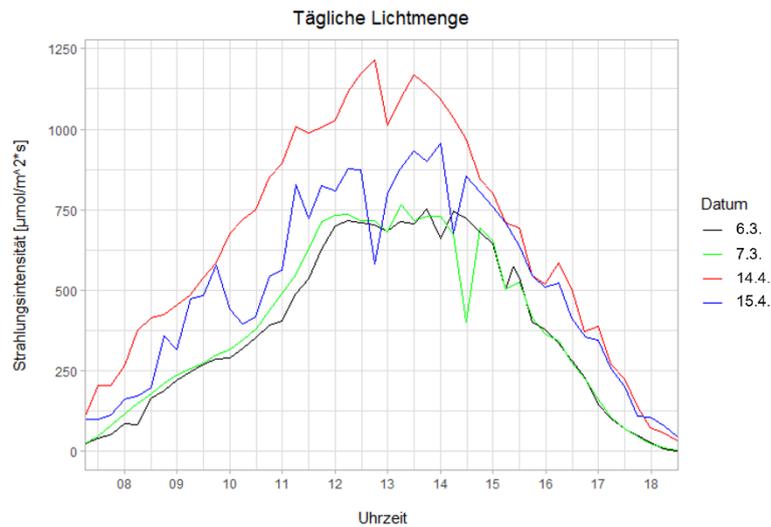


Abbildung 5: Tagesverlauf der Lichtintensität während der Messtage. schwarz: 6.3.; grün: 7.3.; rot: 14.4.; blau: 15.4.

Bis auf Topf 6 (Abbildung 3, vorne links) drainierten alle Böden gut, bei den Negativkontrollen (Töpfe 2, 3 und 5) kam es aufgrund der Austrocknung und Wiederbefeuchtung des Bodens zu einer Schrumpfung des Bodenkörpers im Topf. Dies führte zur Bildung von präferenziellen Fließwegen zwischen Topfwand und Boden, was sich auch in den Sickerwassermengen widerspiegelt (Tabelle 6). Aus der Gesamtmenge des Sickerwassers der verschiedenen Töpfe wird ersichtlich, dass die bepflanzt Töpfe durchschnittlich 1.97 l weniger Wasser durch Versickerung verloren. Dies liegt einerseits an der Evaporation und Wasserspeicherung der Pflanzen, als auch an einem besseren Rückhaltevermögen des bepflanzt Bodens und einer schwächeren Ausprägung präferenzieller Fließwege.

Tabelle 6: Gesamtsickerwassermenge pro Topf. Bepflanzte Töpfe: 1, 4, 6, 7 und 8. Negativkontrolle: Töpfe 2, 3 und 5.

Topf	Giessmenge [l]	Sickerwasser gesamt [l]
1	10.35	0.49
2		2.33
3		2.08
4		0.29
5		2.58
6		0.23
7		0.51
8		0.25

### 3.2 Boden

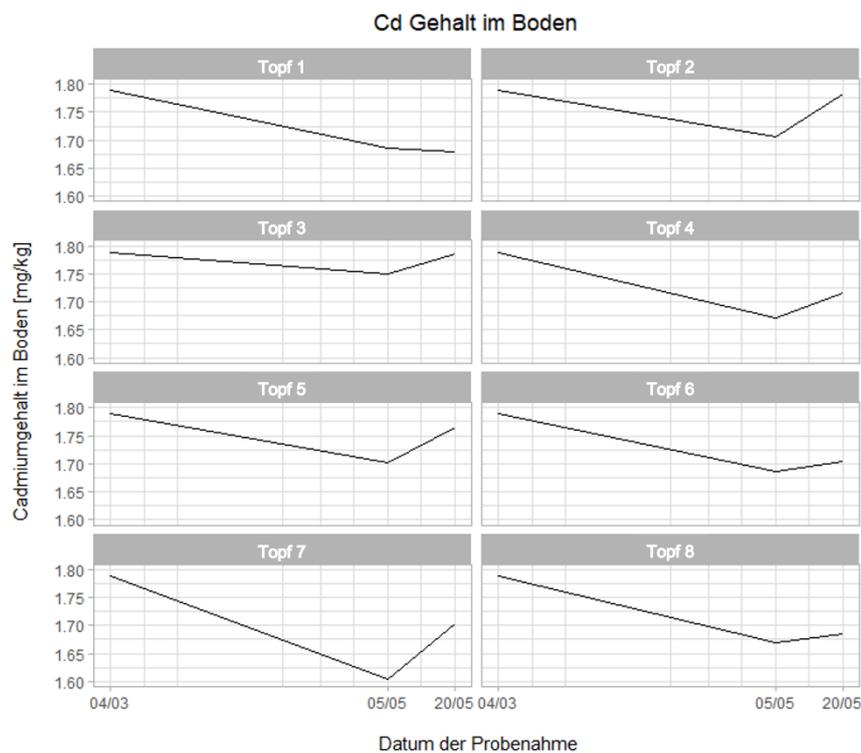
Der pH -Wert des Bodens war bei allen Proben neutral bis leicht sauer und lag somit im gewünschten Bereich (Tabelle 7). Der pH des Bodens blieb im Verlauf des Experiments sehr stabil. Der C<sub>org</sub>-Gehalt

der Rückstellprobe lag bei 1.51 %, was einem Humusgehalt von 2.6 % entspricht, womit es sich um einen schwachhumosen Boden handelt.

*Tabelle 7: Boden-pH zwei Wochen vor und am Tag der Ernte, sowie pH der Rückstellprobe.*

Topf	pH	
	Proben vom 5.5.	Proben vom 20.5.
Rückstellprobe vom 4.3.	7.1	-
1	6.9	6.7
2	7.1	6.9
3	7.2	7.0
4	7.0	6.9
5	7.0	7.0
6	6.8	6.8
7	6.9	6.7
8	7.0	6.8

Aus den in den Bodenproben ermittelten Cadmiumkonzentrationen lässt sich ein leichter Trend zum Rückgang der Belastung feststellen (Abbildung 6, Tabelle 8). Während die Rückstellprobe zwar in jedem Fall die höchste Cadmiumkonzentration aufwies, wiesen bis auf Topf 1 alle Proben vom 5. Mai eine tiefere Cadmiumkonzentration auf als jene vom 20. Mai.



*Abbildung 6: Cd-Konzentration im Verlauf der Zeit. Bepflanzte Töpfe: 1, 4, 6, 7 und 8. Negativkontrolle: Töpfe 2, 3 und 5.*

Diese Diskrepanz deutet auf eine grössere Schadstoffheterogenität als erwartet hin. Die Cadmiumkonzentration in den bepflanzten Töpfen betrug  $1.69 \pm 0.015 \text{ mg/kg}_{\text{TM}}$ . In den drei Negativkontrollen (Töpfe 2, 3, 5) ist die Cadmiumkonzentration nicht signifikant gesunken, der Mittelwert der Bodenproben vom 20. Mai betrug  $1.77 \pm 0.016 \text{ mg/kg}_{\text{TM}}$ .

Tabelle 8: Mittelwerte der Cd-Konzentrationen aus den doppelt bestimmten Bodenproben im Verlauf des Experiments für jeden Topf. Die Werte für den 4.3. stammen aus der Rückstellprobe und sind somit für alle Töpfe identisch.

Topf	Cd-Konzentrationen [mg/kg <sub>TM</sub> ]		
	4.3.	5.5.	20.5.
1	1.79	1.69	1.68
2		1.70	1.78
3		1.75	1.79
4		1.67	1.72
5		1.70	1.76
6		1.69	1.70
7		1.60	1.70
8		1.67	1.69

### 3.3 Sickerwasser

Die für die Sickerwasser gemessenen Intensitäten liegen deutlich unter der Nachweisgrenze von 1961.934, somit lässt sich keine Aussage zur Cadmiumkonzentration im Sickerwasser treffen. Für den linearen Fit der Kalibrationsreihe betrug der  $R^2$ -Wert = 0.99, was auf ein gutes Modell hindeutete. Der Y-Achsenabschnitt des Modells betrug -354.6133, was dazu führte, dass Intensitäten kleiner als 355 negative Konzentrationen ergaben. Die höchste gemessene Intensität der unverdünnten Sickerwasserproben betrug 66.8, was eine Konzentration von -0.002 mg/l Cd ergab. Die Funktion zur Berechnung der Nachweisgrenze, *lod*, ergab eine Nachweisgrenze von 0.015 mg/l oder einer Intensität von 1961.934 (*R: Estimate a limit of detection (LOD)*, o. J.).

### 3.4 Pflanzen

Alle Pflanzen wiesen sowohl in der Wurzel wie auch im Spross Cadmiumkonzentration auf, wobei die Cadmiumkonzentration in der TM der Wurzeln  $0.37 \pm 0.038 \text{ mg/kg}_{\text{TM}}$  und im Spross  $0.31 \pm 0.03 \text{ mg/kg}_{\text{TM}}$  betrug (Abbildung 7,

Tabelle 9). Die höchste Konzentration in der Wurzel wurde mit  $0.41 \text{ mg/kg}_{\text{TM}}$  in Topf 4 gefunden, die höchste Konzentration im Spross mit  $0.35 \text{ mg/kg}_{\text{TM}}$  in Topf 1. Bei Topf 7 war der TF mit 1.09 am höchsten und in Topf 4 mit 0.71 am tiefsten. Bis auf Topf 7 war der TF immer kleiner als 1. Der gemittelte TF betrug 0.858 mit einer Standardabweichung von  $\pm 0.15$ , somit ist ersichtlich, dass Cadmium präferiert in der Wurzel akkumuliert wird.

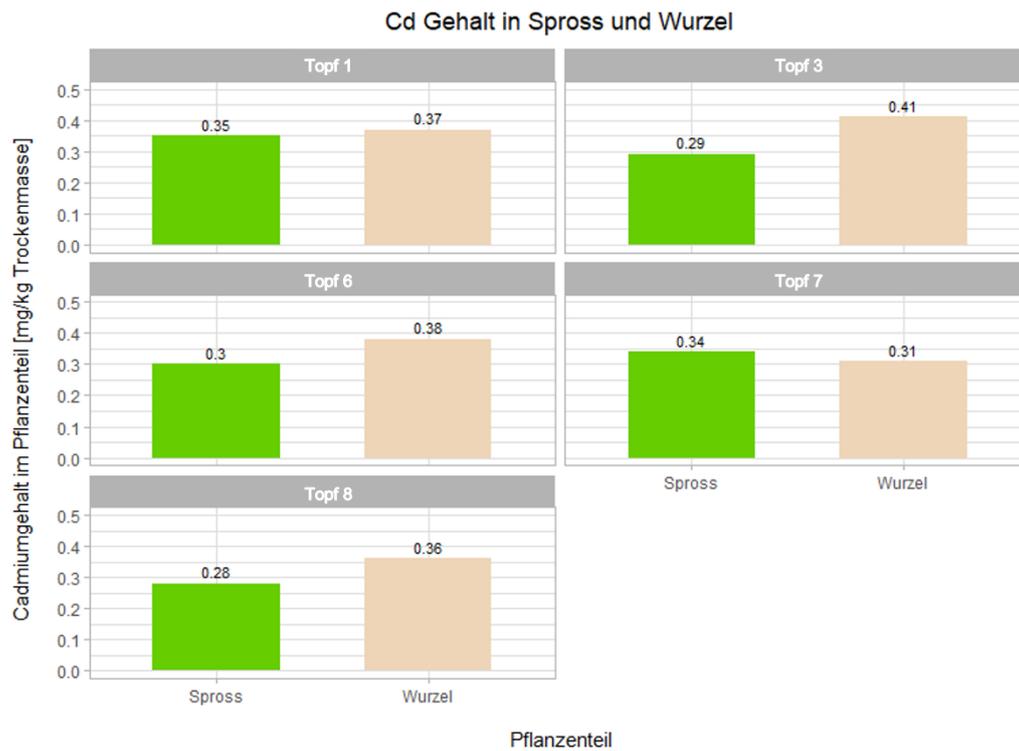


Abbildung 7: Vergleich der Cd-Konzentrationen in Spross (grün) und Wurzel (beige) von *B. napus*.

Tabelle 9: Translokationsfaktoren (TF) der Pflanzen in den jeweiligen Töpfen. TF <1: Höhere Cd-Konzentration in der Wurzel, TF >1: Cd-Konzentration in Spross grösser.

Topf	1	4	6	7	8
TF	0.93	0.72	0.79	1.09	0.76

Insgesamt wurden 678 g Biomasse geerntet, wovon 588 g auf oberirdische- und 90 g auf unterirdische Pflanzenteile entfielen, was einem FM-Verhältnis von Spross zu Wurzel von ca. 13:2 entspricht. Der Trocknungsverlust betrug 66 – 71 % (Tabelle 10).

Tabelle 10: Masseverlust durch Trocknung der ganzen Pflanzen (Wurzel + Spross). Der Wassergehalt von *B. napus* beträgt ca. 70 %.

Topf	FM [g]	TM [g]	Verlust [%]
1	144.32	44.85	68.92
4	127.18	39.98	68.56
6	140.85	41.23	70.73
7	120.16	40.42	66.36
8	145.47	43.27	70.26

In absoluten Zahlen wurden im Spross gemittelt aufgrund der 6.5-mal grösseren Gesamtmasse die 6.4-fache Menge an Cadmium akkumuliert (Tabelle 11). Die Gesamtmenge des von allen Pflanzen aufgenommenen Cadmiums beträgt 0.13 mg.

Tabelle 11: Vergleich der aufgenommenen Menge Cd in mg zwischen Spross und Wurzel von *B. napus*. gesamt wurden 0.13 mg Cd in den Pflanzen akkumuliert

Topf	Spross Cd [mg]	Wurzel Cd [mg]	Gesamtakkumulation [mg]
1	0.0284	0.0031	9:1
4	0.0206	0.0040	5.1:1
6	0.0216	0.0039	5.5:1
7	0.0234	0.0034	6.9:1
8	0.0212	0.0035	6:1

Die Standardabweichung der zur Überprüfung der Streuung im Triplikat aufgeschlossenen Spross- und Wurzelproben vom 20. Mai aus Topf 8 betrug  $0.276 \pm 0.001 \text{ mg/kg}_{\text{TM}}$  im Spross und  $0.361 \pm 0.005 \text{ mg/kg}_{\text{TM}}$  in der Wurzel. Dies lässt den Schluss zu, dass die Probenaufbereitung und die Analyse exakt durchgeführt wurden.

### 3.5 Massenbilanz

Mithilfe der Dichteabschätzung und des genutzten Volumens des Bodens (Kapitel 2.1), sowie den Mittelwerten für die Cadmiumkonzentrationen vor der Bepflanzung und nach der Ernte (Tabelle 8), konnte die Gesamtmenge Cadmium im Boden der bepflanzten Töpfe vor und nach dem Experiment berechnet werden. Da alle Töpfe gleich gross und gleichmässig gefüllt waren, durfte mit einem Bodenvolumen von 12.5 Litern pro Topf gerechnet werden. Der resultierenden Differenz wurde die gemittelte Gesamtextraktionsmenge aller Pflanzen sowie die Auswaschungsmenge des Sickerwassers gegenübergestellt (Tabelle 12).

Tabelle 12: Massenbilanz Cadmium, über alle bepflanzten Töpfe gemittelt. Erdmasse [kg]: Menge der Erde pro Topf; Cd vor [mg]: Absoluter Cadmiumgehalt vor dem Experiment; Cd nach [mg]: Absoluter Cadmiumgehalt nach der Ernte; S Cd nach: Standardabweichung des Cadmiumgehalts nach der Ernte; Differenz [mg]: Differenz des Cadmiumgehalts vor dem Experiment und nach der Ernte; Extraktion [mg]: Durch *B. napus* extrahierte Cadmiummenge; S Extraktion [mg]: Standardabweichung der Extraktion; Eluiert [mg]: Cadmiummenge die mit dem Sickerwasser ausgewaschen wurde.

Erdmasse [kg]	Cd vor [mg]	Cd nach [mg]	S Cd nach [mg]	Differenz [mg]	Extraktion [mg]	S Extraktion [mg]	Eluiert [mg]
16.25	29.071	27.583	$\pm 0.015$	-1.489	0.027	$\pm 0.003$	< 0.001
18.75	33.544	31.826	$\pm 0.015$	-1.718	0.027	$\pm 0.003$	< 0.001

Von der Differenz des Cadmiumgehalts vor und nach dem Experiment konnten nur 1.8 % respektive 1.6 % auf Phytoextraktion und ein nicht bestimmbarer Anteil < 1 µg auf Auswaschung zurückgeführt werden. Zu beachten ist hierbei, dass die Standardabweichung des Cadmiumgehalts des Bodens die gleiche Größenordnung hat wie die dem Boden durch Phytoextraktion entzogene Cadmiummenge.

## 4 Diskussion

### 4.1 Schwermetallbelastung des Bodens

Die mit dem KW-Aufschluss ermittelten Cadmiumkonzentrationen des Bodens (Tabelle 8) liegen mehr als das Doppelte über den Werten die Gredig (2022) mit der VBBo Methode in ihrer Arbeit ermittelt hat ( $0.87 \text{ mg/kg}_{\text{TM}}$ ), sowie den Vergleichswerten der Firma Bachema ( $1.1 \text{ mg/kg}_{\text{TM}}$ ). Dies könnte daran liegen, dass es sich bei der VBBo Methode um eine weniger genaue Messung handelt, während der KW-Aufschluss eine stärkere Annäherung an den wahren Konzentrationswert darstellt. Allein dieser Faktor kann den Unterschied jedoch nicht erklären, da die VBBo Methode ansonsten zu ungenau wäre, um damit verwertbare Resultate zu generieren. Dies gilt besonders, da die von Gredig (2022) durchgeführten XRF Messungen eine viel kleinere Abweichung aufwiesen. Wahrscheinlicher ist, dass ein besonders stark belasteter Teil des Bodens für das Topfexperiment benutzt wurde. Da die Konzentrationen aller Bodenproben gleichmässig höher sind als die Werte von Gredig (2022) es sind, wäre auch ein systematischer Fehler bei der Aufbereitung der Proben denkbar. In diesem Fall sollte jedoch auch bei den Pflanzenproben eine grössere Abweichung bestehen, was nicht zutrifft. Daher wird diese Möglichkeit ausgeschlossen.

Sollte es sich bei den ermittelten Cadmiumkonzentrationen um für den Boden repräsentative Werte handeln, so wäre eine weiterführende Untersuchung des Bodenmaterials angebracht. Eine Cadmiumkonzentration, welche den Richtwert um mehr als das Doppelte übersteigt und schon fast den Prüfwert für die Nutzung für Nahrungspflanzenanbau erreicht, würde die Wiederverwertbarkeit des Bodens stark beschränken, da der Einsatz des Bodens die Schadstoffbelastung nicht zusätzlich erhöhen darf (BAFU, 2021a).

Im Vergleich zu den Proben vom 5. Mai wiesen die Proben vom 20. Mai deutlich höhere Cadmiumkonzentrationen auf. Dem lag höchstwahrscheinlich die Falschannahme einer tiefen Belastungsheterogenität zugrunde (Tabelle 8). Da die jeweils acht Einstiche mit dem Edelman-Bohrer durchgeführt wurden, wurde nur ein sehr kleiner Teil des Topfvolumens effektiv beprobt. Da die Belastungsheterogenität vermutlich deutlich höher war als angenommen, war diese Art der Beprobung nicht geeignet, um repräsentative Proben zu entnehmen. Robustere Resultate wären mit mehr Probenahmen, um Ausreisser zu kompensieren, oder mehr Beprobungen pro Probenahme, was die Anfälligkeit für Cadmium-Hotspots verringert hätte möglich gewesen. Eine bessere Homogenisierung des Bodens zu Beginn des Experiments hätte diesem Effekt ebenfalls entgegengewirkt. Die Bodenproben in mehr als dem Duplikat auszuwerten, hätte die ermittelten Werte zusätzlich noch robuster gemacht. Dies hätte zur Folge gehabt, dass eine grössere Menge der Bodenprobe ausgewertet worden wäre, was einen Mittelwert näher an der realen Cadmiumkonzentration bedeutet hätte.

## 4.2 Cadmium im Sickerwasser

Im Sickerwasser konnte kein Cadmium nachgewiesen werden, da sich die Konzentration in allen analysierten Proben unter der Nachweisgrenze von 0.015 mg/l befanden. Diese äusserst geringe Auswaschung von Cadmium könnte einerseits daran liegen, dass das Sickerwasser über präferenzielle Fliesswege durch die Töpfe floss und somit wenig Kontakt mit dem Bodenmaterial hatte. Dieser Effekt konnte besonders an der Topfwand der Negativproben beobachtet werden, da bei diesen Töpfen die Quellung und Schrumpfung des Bodens am stärksten war. Weiter könnte der pH der Böden in den Töpfen das Cd weiter stabilisiert haben (Sukreeyapongse et al., 2002). Die Zugabe von Dünger mit einem Anteil organischer Substanz von 35 % wird zusätzlich dazu beigetragen haben, dass mehr Cadmium an organische Substanz adsorbierte und im Boden verblieb (Hauert, o. J.; Prokop et al., 2003). Ein Faktor, der nicht geprüft wurde, ist die Filterschicht. Möglicherweise wurde Cadmium ausgewaschen und adsorbierte in der Filterschicht wieder. Organische Substanz, welche Cadmium adsorbiert hatte und in der Filterschicht hängen blieb wäre auch eine mögliche Cadmiumsenke (Prokop et al., 2003). Um einen Cadmiumnachweis im Wasser erbringen zu können, wäre eine Aufkonzentration der Wasserproben angebracht, wodurch eine Messung, welche auf die ursprüngliche Konzentration zurückgerechnet werden könnte, ermöglicht würde.

## 4.3 Cadmiumextraktion mithilfe von *B. napus*

*B. napus* eignet sich nur bedingt als Hyperakkumulator zur Extraktion von Cadmium. Die z.B. von Grispen et al. (2006) berichtete Cadmiumakkumulation von durchschnittlich 5.6 mg/kg<sub>TM</sub> konnte in diesem Versuch nicht nachgewiesen werden. Ein Grund dafür könnte sein, dass Phytoakkumulation häufig auf mittel- bis hochbelasteten Standorten (5.5 mg/kg<sub>TM</sub> im Fall von Grispen et al.) oder für das Experiment zusätzlich belasteten Böden untersucht wird, wodurch auch eine viel grössere Menge Cadmium pflanzenverfügbar ist (Grispen et al., 2006; Selvam & Wong, 2009).

Während der von Blume et al. (2010) vorgegebene Wert für eine Cadmiumkonzentration von 0.01 mg/kg<sub>TM</sub> in den Blättern höchstwahrscheinlich erreicht wurde (Abbildung 7: Vergleich der Cd-Konzentrationen in Spross (grün) und Wurzel (beige) von *B. napus*.), wurde weder die von Ali et al. (2013) vorgegebene Mindestkonzentration in der gesamten Pflanze von 100 mg/kg<sub>TM</sub> erreicht, noch der erforderliche TF (Tabelle 9) von >1. Dies zeigt auch ein Problem mit der Klassifizierung von Hyperakkumulatoren auf, es handelt sich dabei nicht um eine eindeutige Definition, was jedoch nötig wäre, möchte man eine solche Klasse von Pflanzen beschreiben. Ein weiterer Faktor, der die Cadmium Absorption von *B. napus* negativ hätte beeinträchtigen können, ist das Fehlen von Wurzelhaaren aufgrund eines Nitratüberschusses, da der Boden vor Beginn des Experiments stark gedüngt wurde (Forde & Lorenzo, 2001).

Die bedingte Eignung von *B. napus* für die Extraktion von Cadmium ergibt sich aus der Tatsache, dass die Biomasse der oberirdischen Pflanzenteile ein fünf bis zehnfaches grösser ist als die der unterirdischen. Somit ist bei ähnlicher Konzentration die absolute Menge Cadmium, die im Spross akkumuliert wird, ein Vielfaches grösser als in den Wurzeln (Tabelle 11) (Selvam & Wong, 2009). Hinzu kommt, dass *B. napus* als tiefwurzelnde Pflanze potenziell geeignet ist, auch in grösserer Tiefe liegende Kontaminationen zu Phyto-extrahieren. Dieser Effekt konnte jedoch aufgrund der Art der Probenahmen nicht nachgewiesen werden

#### 4.4 Massenbilanz und Erfolg der Phytosanierung

Der Cadmiumgehalt des Bodens ist in beiden Szenarien gesunken, jedoch liess sich diese Reduktion weder mit der von den Pflanzen aufgenommenen Cadmiummenge (1.8/1.6 %) noch mit einer Auswaschung über das Sickerwasser erklären (Tabelle 13). Möglicherweise befindet sich das fehlende Cadmium wie weiter oben angesprochen in der Filterschicht, die Differenz könnte aber auch auf die Heterogenität des Bodens, sowie die Probenahme und deren Verarbeitung zurückzuführen sein. Dabei könnte es sich bei dem ermittelten Rückgang der Cadmiummenge um einen zufälligen Messfehler handeln.

Tabelle 13: Massenbilanz Cadmium, über alle bepflanzten Töpfe gemittelt. Erdmasse [kg]: Menge der Erde pro Topf; Cd vor [mg]: Absoluter Cadmiumgehalt vor dem Experiment; Cd nach [mg]: Absoluter Cadmiumgehalt nach der Ernte; S Cd nach: Standardabweichung des Cadmiumgehalts nach der Ernte; Differenz [mg]: Differenz des Cadmiumgehalts vor dem Experiment und nach der Ernte; Extraktion [mg]: Durch *B. napus* extrahierte Cadmiummenge; S Extraktion [mg]: Standardabweichung der Extraktion; Eluiert [mg]: Cadmiummenge die mit dem Sickerwasser ausgewaschen wurde.

Erdmasse [kg]	Cd vor [mg]	Cd nach [mg]	S Cd nach [mg]	Differenz [mg]	Extraktion [mg]	S Extraktion [mg]	Eluiert [mg]
16.25	29.071	27.583	± 0.015	-1.489	0.027	± 0.003	< 0.001
18.75	33.544	31.826	± 0.015	-1.718	0.027	± 0.003	< 0.001

Basierend auf den vorgelegten Daten kann man die Phytoremediation des belasteten Bodens als nicht erfolgreich bewerten, die Cadmiumkonzentration konnte nicht unter den Richtwert gesenkt werden. Mit einem Richtwert von 0.8 mg/kg<sub>TM</sub> hätte die Cadmiumgehalt im Boden nach der Ernte maximal (0.8 mg/kg<sub>TM</sub>\*18.75 kg) 15 mg betragen dürfen. Von den mindestens 18.5 mg Cadmium die hätten extrahiert werden müssen, haben die Pflanzen lediglich 0.027 mg extrahiert. Gründe hierfür könnten der pH sein, welcher das Cadmium zu stark immobilisierte, sowie eine nicht ausreichende Bildung von Wurzelhaaren und somit reduzierter Cadmiumabsorption durch die Pflanze (Forde & Lorenzo, 2001).

#### 4.5 Topfversuche

Während die Aufzucht von *B. napus* in den Töpfen als erfolgreich bewertet werden konnte, gab es bei der Probenahme und im analytischen Teil des Experiments grosse Defizite. Mit Ausnahme der etwas

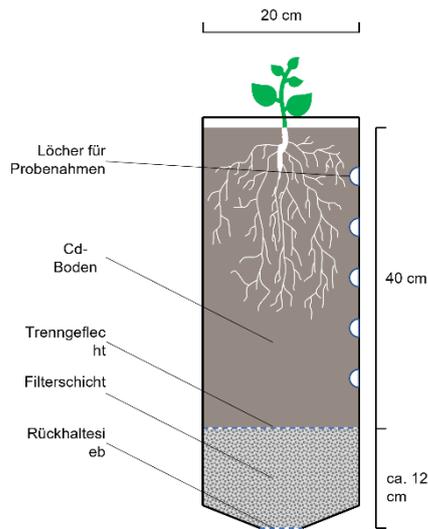


Abbildung 8: Vorschlag für weitere Topfversuche.

zu tief liegenden Topfstützen, was den Zugang zu den Probenahmeflaschen für das Sickerwasser erschwerte, wurden im Aufbau keine gravierenden Mängel identifiziert. Die Töpfe sollten für weitere Versuche modifiziert werden, um die Entnahme von Bodenproben zu erleichtern. Eine Möglichkeit wäre, in regelmässigen Intervallen entlang der Höhe der Töpfe verschliessbare Löcher zu bohren, was ein präziseres und einfacheres Entnehmen der Bodenproben ermöglichen würde (Abbildung 8). Die Filterschicht dient als mechanische Barriere und sollte daher aus einem inerten Material bestehen, um zu verhindern, dass Cadmium binden kann, z.B. Kunststoff-

perlen. Um die Bildung von präferenziellen Fließwegen durch Schrumpfen und Quellen von nicht bepflanzen Böden zu reduzieren, muss die innere Oberfläche der Töpfe umstrukturiert werden. Dazu würde sich eventuell ein loses Kunststoffnetz eignen, welches in die Erde eingearbeitet wird. Die Idee wäre, dass Spalten, die beim Quellen und Schrumpfen des Bodens entstehen, im Bodenkörper selbst und nicht an der Grenze zum Topf entstehen.

Um eine möglichst hohe Belastungsheterogenität zu gewährleisten, sollte der Boden vor dem Experiment gut homogenisiert werden. Dies kann durch Zerkleinern mit der Schaufel, aber auch durch nachfolgendes Sieben und Verwenden der Feinerde erreicht werden (Herrero et al., 2003; Selvam & Wong, 2009). Bezüglich der Probenahmen und deren Verarbeitung und Analyse, wäre es angebracht, mehr dafür kleinere Proben zu entnehmen und auf Mischproben zu verzichten. Diese Methode liesse zusätzlich zu einer besseren Annäherung an die wahren Konzentrationswerte auch Aussagen über die Cadmiumextraktion in verschiedenen Bodentiefen zu. Zusätzlich sollte zumindest am Ende des Experiments die Filterschicht beprobt werden, um ausschliessen zu können, dass sich Cadmium darin akkumuliert hat.

Für zukünftige Versuche, in denen es darum geht Pflanzen auf ihr Potenzial zur Hyperakkumulation von Cadmium oder sonstigen Schadstoffen zu prüfen, wäre es möglich, das Substrat selbst zu kontaminieren. Damit könnte potenziell die Schadstoffkonzentration besser gesteuert und eine höhere Belastungshomogenität gewährleistet werden (Herrero et al., 2003; Selvam & Wong, 2009).

Die Bepflanzungsdichte war in diesem Versuch wahrscheinlich nicht ausreichend, um eine wirkliche Phytoremediation zu ermöglichen. In der Landwirtschaft werden für Bio-Raps Saatmengen von 55-70 Körnern/m<sup>2</sup> empfohlen (Landi Seeland, 2019). Ein Topf im Experiment hatte eine Fläche von 0.031 m<sup>2</sup>

und enthielt eine Pflanze für eine Saatmenge von 32 Körnern/m<sup>2</sup>. Für eine ähnliche Saatedichte wären entweder 2 Pflanzen pro Topf mit  $\varnothing$  20 cm nötig oder Töpfe mit  $\varnothing$  15 cm für einzelne Pflanzen.

#### 4.6 Fazit

Das konstruierte Topfsystem ermöglichte die Aufzucht von tiefwurzelnden Pflanzen wie *B. napus*, muss jedoch zur repräsentativen Beprobung angepasst werden. Im durchgeführten Versuch konnte keine erfolgreiche Phytosanierung des verwendeten Bodens nachgewiesen werden, da die Veränderungen der Cadmiumkonzentration des Bodens nicht mit der Cadmiumextraktion durch die Pflanzen erklärt werden konnten. *B. napus* konnte nicht definitiv als Hyperakkumulator für Cadmium identifiziert werden, dies sollte jedoch weiter untersucht werden. Zukünftige Experimente sollten mit standardisiertem oder sehr gut homogenisiertem Boden durchgeführt werden, zusätzlich sollte die Bepflanzungsdichte verdoppelt werden.

## 5 Quellen

- Ali, H., Khan, E., & Sajad, M. A. (2013). Phytoremediation of heavy metals—Concepts and applications. *Chemosphere*, *91*(7), 869–881. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.01.075>
- BAFU. (2017). *Boden in der Schweiz. Zustand und Entwicklung. Stand 2017*. (Umwelt-Zustand Nr. 1721; S. 86). Bundesamt für Umwelt.
- BAFU. (2019, Juni 27). *Klärschlamm*. <https://www.bafu.admin.ch/bafu/de/home/themen/thema-abfall/abfallwegweiser--stichworte-a--z/biogene-abfaelle/abfallarten/klaerschlamm.html>
- BAFU. (2021a). *Beurteilung von Boden im Hinblick auf seine Verwertung. Verwertungseignung von Boden. Ein Modul der Vollzugshilfe Bodenschutz beim Bauen*. (Umwelt-Vollzug Nr. 2112; S. 34). Bundesamt für Umwelt. [https://www.bafu.admin.ch/dam/bafu/de/dokumente/boden/uv-umwelt-vollzug/verwertungseignung-von-boden.pdf.download.pdf/de\\_BAFU\\_UV-2112\\_Verwertungseignung\\_von\\_Boden.pdf](https://www.bafu.admin.ch/dam/bafu/de/dokumente/boden/uv-umwelt-vollzug/verwertungseignung-von-boden.pdf.download.pdf/de_BAFU_UV-2112_Verwertungseignung_von_Boden.pdf)
- BAFU. (2021b, August 24). *Boden und seine Funktionen*. <https://www.bafu.admin.ch/bafu/de/home/themen/thema-boden/boden--fachinformationen/boden-und-seine-funktionen.html>
- BAFU. (2021c, August 24). *Physikalische, chemische und biologische Bodenbelastungen*. <https://www.bafu.admin.ch/bafu/de/home/themen/thema-boden/boden--fachinformationen/physikalische--chemische-und-biologische-bodenbelastungen.html>
- Belouchrani, A. S., Mameri, N., Abdi, N., Grib, H., Lounici, H., & Drouiche, N. (2016). Phytoremediation of soil contaminated with Zn using Canola (*Brassica napus* L). *Ecological Engineering*, *95*, 43–49. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.06.064>
- Blume, H.-P., Brümmer, G. W., Horn, R., Kandeler, E., Kögel-Knabner, I., Kretschmar, R., Stahr, K., & Wilke, B.-M. (2010). *Scheffer/Schachtschabel: Lehrbuch der Bodenkunde*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-49960-3>
- Borrmann, P., & Böttcher, F. (2021, August 4). *Anbau von Winterraps: Wer friert, kann auch vertrocknen*. Bauernzeitung. <https://www.bauernzeitung.de/agrarpraxis/anbau-von-winterraps-wer-friert-kann-auch-vertrocknen/>
- Carrier, P., Baryla, A., & Havaux, M. (2003). Cadmium distribution and microlocalization in oilseed rape (*Brassica napus*) after long-term growth on cadmium-contaminated soil. *Planta*, *216*(6), 939–950. <https://doi.org/10.1007/s00425-002-0947-6>
- Duru, P. E., Bektas, S., Genc, O., Patir, S., & Denizli, A. (2001). Adsorption of heavy-metal ions on poly(ethylene imine)-immobilized poly(methyl methacrylate) microspheres. *Journal of Applied Polymer Science*, *81*(1), 197–205. <https://doi.org/10.1002/app.1429>
- Forde, B., & Lorenzo, H. (2001). The nutritional control of root development. *Plant and Soil*, *232*(1), 51–68. <https://doi.org/10.1023/A:1010329902165>
- Gredig, E. U. (2022). *Bodensanierung durch Phytoremediation Praxisversuch zur Behandlung von belastetem Aushub* [Bachelorarbeit]. Zürcher Hochschule für angewandte Wissenschaften.
- Grispen, V. M. J., Nelissen, H. J. M., & Verkleij, J. A. C. (2006). Phytoextraction with *Brassica napus* L.: A tool for sustainable management of heavy metal contaminated soils. *Environmental Pollution*, *144*(1), 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.01.007>
- Gubler, A., Schwab, P., Wächter, D., Meuli, R. G., & Keller, A. (2015). *Ergebnisse der Nationalen Bodenbeobachtung (NABO) 1985-2009. Zustand und Veränderungen der anorganischen Schadstoffe und Bodenbegleitparameter*. (Umwelt-Zustand Nr. 1507; S. 81). Bundesamt für Umwelt.
- Haider, F. U., Liqun, C., Coulter, J. A., Cheema, S. A., Wu, J., Zhang, R., Wenjun, M., & Farooq, M. (2021). Cadmium toxicity in plants: Impacts and remediation strategies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *211*, 111887. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111887>
- Hauert, H. D. A. (o. J.). *Datenblatt: Hauert Volldünger gartensegen*.
- Herrero, E. M., López-González, A., Ruiz, M. A., Lucas-García, J. A., & Barbas, C. (2003). Uptake and Distribution of Zinc, Cadmium, Lead and Copper in *Brassica napus* var. *Oleifera* and *Helianthus annuus* Grown in Contaminated Soils. *International Journal of Phytoremediation*, *5*(2), 153–167. <https://doi.org/10.1080/713610177>

- Ji, Y., Zhou, Y., Ma, C., Feng, Y., Hao, Y., Rui, Y., Wu, W., Gui, X., Le, V. N., Han, Y., Wang, Y., Xing, B., Liu, L., & Cao, W. (2017). Jointed toxicity of TiO<sub>2</sub> NPs and Cd to rice seedlings: NPs alleviated Cd toxicity and Cd promoted NPs uptake. *Plant Physiology and Biochemistry*, *110*, 82–93. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2016.05.010>
- Kapan, A. (o. J.). *DLI Calculator*. AGRITECTURE. Abgerufen 2. Juli 2022, von <https://www.agritec-ture.com/dli-calculator>
- Krebs, R., Egli, M., Schulin, R., & Tobias, S. (2017). *Bodenschutz in der Praxis* (A. 1, Hrsg.). Haupt Verlag. <https://elibrary.utb.de/doi/book/10.36198/9783838548203>
- Landi Seeland. (2019). *Anbauempfehlungen Raps 2019*. [http://www.landiseeland.ch/media/141f7df9-5687-4397-8e18-d545b5560d6b/qYAmlA/Medien%20LANDI%20Seeland/PDF/Anbauempfeh-lung\\_Raps.pdf](http://www.landiseeland.ch/media/141f7df9-5687-4397-8e18-d545b5560d6b/qYAmlA/Medien%20LANDI%20Seeland/PDF/Anbauempfeh-lung_Raps.pdf)
- Meteo Schweiz. (2021). *Klimanormwerte Wädenswil 1981-20210*. [https://www.meteoschweiz.ad-min.ch/product/output/climate-data/climate-diagrams-normal-values-station-proces-sing/WAE/climsheet\\_WAE\\_np8110\\_d.pdf](https://www.meteoschweiz.ad-min.ch/product/output/climate-data/climate-diagrams-normal-values-station-proces-sing/WAE/climsheet_WAE_np8110_d.pdf)
- Niño-Savala, A. G., Zhuang, Z., Ma, X., Fangmeier, A., Li, H., Tang, A., & Liu, X. (2019). Cadmium pollution from phosphate fertilizers in arable soils and crops: An overview. *Frontiers of Agricultural Science and Engineering*, *6*(4), 419–430. <https://doi.org/10.15302/J-FASE-2019273>
- Patra, D. K., Pradhan, C., & Patra, H. K. (2020). Toxic metal decontamination by phytoremediation approach: Concept, challenges, opportunities and future perspectives. *Environmental Technology & Innovation*, *18*, 100672. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100672>
- Patzel, N., Sticher, H., & Karlen, D. L. (2000). Soil Fertility—Phenomenon and Concept. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, *163*(2), 129–142. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1522-2624\(200004\)163:2<129::AID-JPLN129>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/(SICI)1522-2624(200004)163:2<129::AID-JPLN129>3.0.CO;2-D)
- Prokop, Z., Cupr, P., Zlevorova-Zlamalikova, V., Komarek, J., Dusek, L., & Holoubek, I. (2003). Mobility, bioavailability, and toxic effects of cadmium in soil samples. *Environmental Research*, *91*(2), 119–126. [https://doi.org/10.1016/S0013-9351\(02\)00012-9](https://doi.org/10.1016/S0013-9351(02)00012-9)
- R: *Estimate a limit of detection (LOD)*. (o. J.). Abgerufen 5. Juli 2022, von <https://search.r-pro-ject.org/CRAN/refmans/chemCal/html/lod.html>
- Schwitzguébel, J.-P., Comino, E., Plata, N., & Khalvati, M. (2011). Is phytoremediation a sustainable and reliable approach to clean-up contaminated water and soil in Alpine areas? *Environmental Science and Pollution Research*, *18*(6), 842–856. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0498-0>
- Selvam, A., & Wong, J. W. C. (2008). Phytochelatin Synthase and Cadmium Uptake of Brassica Napus. *Environmental Technology*, *29*(7), 765–773. <https://doi.org/10.1080/09593330801987079>
- Selvam, A., & Wong, J. W.-C. (2009). Cadmium uptake potential of Brassica napus cocropped with Brassica parachinensis and Zea mays. *Journal of Hazardous Materials*, *167*(1), 170–178. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.103>
- Shikha, D., & Singh, P. K. (2021). In situ phytoremediation of heavy metal-contaminated soil and groundwater: A green inventive approach. *Environmental Science and Pollution Research*, *28*(4), 4104–4124. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11600-7>
- Skolarczyk, J., Budzynski, M., Pekar, J., Malecka-Massalska, T., & Skorzynska-Dziduszko, K. (2018). The Impact of Cadmium on Male Infertility. *Journal of Elementology*, *23*(1), 35–44. <https://doi.org/10.5601/jelem.2017.22.2.1320>
- Sokrat, S., Raphaël, C., Alice, B., Brice, D., Jürg, H., Lilia, L., Didier, P., Guillaume, B., & Bernard, J. (2017). Düngung von Ackerkulturen. *Agrarforschung Schweiz*, *8*, 46.
- Sukreeyapongse, O., Holm, P. E., Strobel, B. W., Panichsakpatana, S., Magid, J., & Hansen, H. C. B. (2002). PH-Dependent Release of Cadmium, Copper, and Lead from Natural and Sludge-Amended Soils. *Journal of Environmental Quality*, *31*(6), 1901–1909. <https://doi.org/10.2134/jeq2002.1901>
- Taverna, R., Wicki, A., Plüss, P., Hagenbuch, M., & Reimann, X. (2020). *Blei in der Schweiz: Verwendung, Ent-sorgung und Umwelteinträge. Studie im Auftrag des Bun-desamts für Umwelt BAFU*. GEO Partner AG, Zürich.
- ThurGIS. (2009, Januar 1). [Map.geo.tg.ch]. ThurGIS Kartenportal Thurgau. <https://map.geo.tg.ch>

- Verordnung über Belastungen des Bodens, VBBo, Pub. L. No. SR 814.12 (1998). [https://www.fedlex.admin.ch/eli/cc/1998/1854\\_1854\\_1854/de](https://www.fedlex.admin.ch/eli/cc/1998/1854_1854_1854/de)
- Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngern, DüV, Pub. L. No. SR 916.171 (2001). <https://www.fedlex.admin.ch/eli/cc/2001/105/de>
- Vig, K., Megharaj, M., Sethunathan, N., & Naidu, R. (2003). Bioavailability and toxicity of cadmium to microorganisms and their activities in soil: A review. *Advances in Environmental Research*, 8(1), 121–135. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(02\)00135-1](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(02)00135-1)
- Voegelin, A., Barmettler, K., & Kretzschmar, R. (2003). Heavy Metal Release from Contaminated Soils. *Journal of Environmental Quality*, 32(3), 865–875. <https://doi.org/10.2134/jeq2003.8650>
- Wanner, R. (2013a). *Bestimmung des pH von Bodenproben mit 0.01 molarer CaCl<sub>2</sub>-Lösung* [SOP-UI1350b]. Forschungsgruppe Bodenökologie.
- Wanner, R. (2013b). *CHNO Messung mit TruSpec Macro Analyser* [SOP-UI1356a]. Forschungsgruppe Bodenökologie.
- Wegelin, T., & Gsponer, R. (1997). PAK und Schwermetalle in Böden entlang stark befahrener Strassen. *Umwelt Praxis*, 11, 27–29.
- Zakaria, Z., Zulkafflee, N. S., Mohd Redzuan, N. A., Selamat, J., Ismail, M. R., Praveena, S. M., Tóth, G., & Abdull Razis, A. F. (2021). Understanding Potential Heavy Metal Contamination, Absorption, Translocation and Accumulation in Rice and Human Health Risks. *Plants*, 10(6), 1070. <https://doi.org/10.3390/plants10061070>

## 6 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematischer Aufbau der Töpfe.....	7
Abbildung 2: A: Positionen der Töpfe im Haltegestell; B: Auf Palette montiertes Gestell für die 50 cm tiefen Töpfe; C: Filterschicht mit Trenngewebe aus PE; D: Fertiger Aufbau mit bepflanzten Töpfen. ...	7
Abbildung 3: Situation vor der Ernte. Alle Pflanzen trugen Früchte und waren normal entwickelt. ...	12
Abbildung 4: B. napus durchwurzelt die gesamte Tiefe des Topfes bis in die Filterschicht hinein. .	12
Abbildung 5: Tagesverlauf der Lichtintensität während der Messtage. schwarz: 6.3.; grün: 7.3.; rot: 14.4.; blau: 15.4.....	13
Abbildung 6: Cd-Konzentration im Verlauf der Zeit. Bepflanzte Töpfe: 1, 4, 6, 7 und 8. Negativkontrolle: Töpfe 2, 3 und 5.....	14
Abbildung 7: Vergleich der Cd-Konzentrationen in Spross (grün) und Wurzel (beige) von B. napus. ...	16
Abbildung 8: Vorschlag für weitere Topfversuche.....	21

## 7 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Richtwerte für Schwermetalle und organische Verbindungen in Böden gemäss VBBö. *: PAK haben keinen Richtwert, jeder Nachweis ergibt eine Bodenbelastung. Quelle: (Verordnung über Belastungen des Bodens, VBBö, 1998).....	2
Tabelle 2: Minimale Schwermetallakkumulation im Spross für Hyperakkumulatoren. Quelle: (Ali et al., 2013).....	4
Tabelle 3: Giessmenge pro Topf und Woche, in Abhängigkeit des Normniederschlags der Gemeinde Wädenswil. Quelle: Meteo Schweiz, 2021.....	8
Tabelle 4: Probenahme-Regime des Topfversuchs. Zwischenzeitliches leeren von vollen Probenahmeflaschen wurde nicht aufgeführt. ....	9
Tabelle 5: Tägliche Lichtmengen am Standort des Experiments im Folientunnel während der Lichtmessperioden. ....	12
Tabelle 6: Gesamtsickerwassermenge pro Topf. Bepflanzte Töpfe: 1, 4, 6, 7 und 8. Negativkontrolle: Töpfe 2, 3 und 5.....	13
Tabelle 7: Boden-pH zwei Wochen vor und am Tag der Ernte, sowie pH der Rückstellprobe. ....	14
Tabelle 8: Mittelwerte der Cd-Konzentrationen aus den doppelt bestimmten Bodenproben im Verlauf des Experiments für jeden Topf. Die Werte für den 4.3. stammen aus der Rückstellprobe und sind somit für alle Töpfe identisch.....	15
Tabelle 9: Translokationsfaktoren (TF) der Pflanzen in den jeweiligen Töpfen. TF <1: Höhere Cd-Konzentration in der Wurzel, TF >1: Cd-Konzentration in Spross grösser. ....	16
Tabelle 10: Masseverlust durch Trocknung der ganzen Pflanzen (Wurzel + Spross). Der Wassergehalt von B. napus beträgt ca. 70 %. ....	16
Tabelle 11: Vergleich der aufgenommenen Menge Cd in mg zwischen Spross und Wurzel von B. napus. gesamt wurden 0.13 mg Cd in den Pflanzen akkumuliert .....	17
Tabelle 12: Massenbilanz Cadmium, über alle bepflanzten Töpfe gemittelt. Erdmasse [kg]: Menge der Erde pro Topf; Cd vor [mg]: Absoluter Cadmiumgehalt vor dem Experiment; Cd nach [mg]: Absoluter Cadmiumgehalt nach der Ernte; S Cd nach: Standardabweichung des Cadmiumgehalts nach der Ernte; Differenz [mg]: Differenz des Cadmiumgehalts vordem Experiment und nach der Ernte; Extraktion [mg]: Durch B. napus extrahierte Cadmiummenge; S Extraktion [mg]: Standardabweichung der Extraktion; Eluiert [mg]: Cadmiummenge die mit dem Sickerwasser ausgewaschen wurde.....	17
Tabelle 13: Massenbilanz Cadmium, über alle bepflanzten Töpfe gemittelt. Erdmasse [kg]: Menge der Erde pro Topf; Cd vor [mg]: Absoluter Cadmiumgehalt vor dem Experiment; Cd nach [mg]: Absoluter Cadmiumgehalt nach der Ernte; S Cd nach: Standardabweichung des Cadmiumgehalts nach der Ernte; Differenz [mg]: Differenz des Cadmiumgehalts vordem Experiment und nach der Ernte; Extraktion [mg]: Durch B. napus extrahierte Cadmiummenge; S Extraktion [mg]: Standardabweichung der Extraktion; Eluiert [mg]: Cadmiummenge die mit dem Sickerwasser ausgewaschen wurde.....	20

# 8 Poster

## Phytosanierung eines schwach mit Cadmium belasteten Bodens mithilfe von *Brassica napus*

### Einleitung

Schwermetallbelastungen in Böden gefährden und verringern die Bodenfruchtbarkeit, die Fähigkeit eines Bodens seine Ökosystemfunktionen auszuüben und Nahrungspflanzen in ausreichender Menge bereit zu stellen. Einerseits schmäler diese Einschränkung die Versorgung der Gesellschaft, andererseits führt die Akkumulation von Bodenschadstoffen über das Nahrungsnetz zur Gesundheitsgefährdung von Mensch und Tier.

Cadmium (Cd) ist schon in geringen Mengen toxisch für Mensch und Umwelt, weshalb der VBBo-Richtwert für Boden bei nur 0.2 mg/kg Trockenmasse (TM) liegt. Cadmium ist jedoch eine auf Landwirtschaftsflächen häufige Belastung, welche meist auf das Ausbringen von Klärschlamm als Dünger zurückzuführen ist.

Belastete Böden dürfen nur eingeschränkt verwendet oder allenfalls deponiert werden. Da Boden eine endliche Ressource ist, bietet sich die Sanierung von leicht belasteten Böden unter den Richtwert des Schadstoffes als Schutzmassnahme für die Ressource Boden an. Eine kostengünstige und einfache Methode zur Sanierung ist die Phytoakkumulation. Dabei handelt es sich um ein Verfahren der Phytoremediation, bei dem Schadstoffe in den oberirdischen Pflanzenteilen akkumuliert wird (Abb. 1). Pflanzen, welche grosse Mengen an Schadstoffen hauptsächlich im Spross akkumulieren können (> 100 mg/kg<sub>TM</sub> für Cd) und gegenüber vorhandenen Belastungen hochtolerant sind, werden als Hyperakkumulatoren bezeichnet.

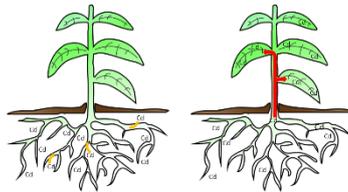


Abbildung 1: Phytoakkumulation. Cadmium wird im Boden von den Wurzeln aufgenommen und in den oberirdischen Pflanzenteilen, vorwiegend die Blätter, akkumuliert. Durch Möhnen oder Limben wird das oberirdisch akkumulierte Cadmium mit dem Pflanzenmaterial entzogen, in den Wurzeln akkumuliertes Cadmium verbleibt im Boden.

Die Zürcher Boden Schutz GmbH beschäftigt sich unter anderem mit der Sanierung von belasteten Böden. Um zu verhindern, dass Boden mit Schwermetallkonzentrationen leicht über dem Richtwert entsorgt werden muss, wollten die Auftraggeber in einem Experiment herausfinden, wie gut sich tiefwurzelnde Pflanzen zur Sanierung mit Cadmium belasteter Böden eignen.

- Das Experiment soll folgende Fragen beantworten:
- Kann ein Topfsystem für tiefwurzelnde Pflanzen konstruiert werden, in dem die Bioakkumulation und die Auswaschung von Cadmium gemessen werden kann?
  - Wieviel Cadmium wird über eine Vegetationsperiode aus dem Boden über Pflanzenaufnahme und Auswaschung entfernt?
  - Lässt sich ein leicht belasteter Boden durch *Brassica napus* sanieren?

### Material & Methoden

Bei dem zu sanierenden Boden handelt es sich um Aushub ehemaliger Landwirtschaftsfläche, welche mit Klärschlamm gedüngt wurde. Der Boden wurde im Rahmen der Bauarbeiten zur Erstellung eines Grosslagers des Detailhändlers Lidl ausgehoben und ist in der Bodenbelastungshinweiskarte des Kantons Thurgau aufgeführt.

Zur Sanierung des Bodens wurden Winterrapssetzlinge (*B. napus* var. *oleifera*) verwendet. *B. napus* hat eine Cadmium-Toleranz bis 30 mg/kg<sub>TM</sub> und akkumuliert Cadmium vor allem in den Blättern und der Wurzel.

Für die Töpfe wurden Plexiglasrohre verwendet, welche auf der Unterseite mit einem Trichter versehen wurden, um Sickerwasser aufzufangen und beproben zu können (Abb. 2, 3). Die Setzlinge wurden vom 4.3.2022 bis am 20.5.2022 in den Töpfen im Folientunnel 2 des ZHAW Campus Gröntal gezogen.

Die während des Experiments gesammelten Boden und Pflanzen wurden getrocknet und mit einem Mikrowellenaufschluss mit Königswasser verarbeitet, ihr Cadmiumgehalt wurde mittels ICP-OES ermittelt. Die Wasserproben wurden filtriert und ebenfalls mit ICP-OES gemessen. Ebenso wurden der Boden pH und der Gehalt organischen Kohlenstoffes gemessen. Aus den ermittelten Cadmiumkonzentrationen liess sich eine Massenbilanz erstellen um die Cadmiumflüsse zu quantifizieren.

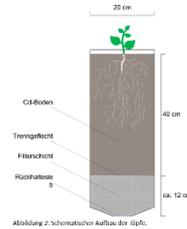


Abbildung 2: Schematische Aufbau der Töpfe.



Abbildung 3: A: Proben der Töpfe im Folientunnel, B: Auffanggefäss montiertes Gefäss für die Sickerwasser. C: Filterschicht mit Trenngitter aus PE. D: Fertiger Aufbau mit befeuchteten Töpfen.

### Resultate

Die Aufzucht in den Töpfen verlief erfolgreich und die Pflanzen durchwurzelten den gesamten Boden. Jedoch gestaltete sich die repräsentative Beprobung der Töpfe mit einem Edelman-Bohrer schwierig. Die Cadmiumkonzentrationen in den beplanten Töpfen waren im Vergleich zu vor dem Experiment leicht zurückgegangen (Abb. 5). Das Konzentrationsverhältnis von Cadmium in Wurzeln und Spross lag leicht auf Seite der Wurzeln (Abb. 6). Die Cadmiumkonzentration im Sickerwasser lag unter der Nachweisgrenze von 0.015 mg/l. Aus der Massenbilanz wird ersichtlich, dass 1.6 - 1.8 % des Cadmiums aus dem Boden von den Pflanzen akkumuliert wurde (Tabelle 1).

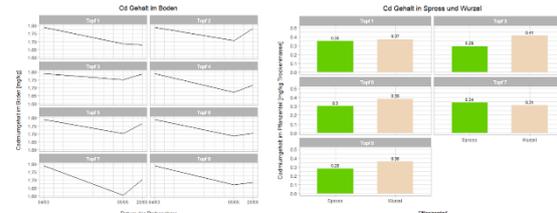


Abbildung 4: Cadmiumkonzentration des Bodens im Verlauf des Experimentes, basierend auf drei Probenahme-Tagen zu zwei Reibungen. Rückgang Cd im 20% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Extrakt (1, 4, 6, 7, 8, 9, 10) ± 0.015 mg/kg<sub>TM</sub> Nachkontrolle (2, 3, 5): ± 0.7 (0.02) mg/kg<sub>TM</sub>.

Tabelle 1: Massenbilanz des Cadmiumgehalts des Bodens. Die Dichte des Bodens betrug 1.345 t/m<sup>3</sup> und es wurden 1000 Boden für das Experiment verwendet.

Erdbmasse [kg]	Cd vor [mg]	Cd nach [mg]	S Cd nach [mg]	Differenz [mg]	Extraktion [mg]	S Extraktion [mg]	Eluiert [mg]
16.25	29.073	27.583	± 0.015	-1.489	0.027	± 0.003	< 0.001
18.75	33.544	31.826	± 0.015	-1.718	0.027	± 0.003	< 0.001

### Diskussion

Die stark unterschiedlichen Cadmiumkonzentrationen in den Bodenproben vom 5. und 20. Mai sind auf eine Belastungsheterogenität zurückzuführen, die deutlich grösser war als angenommen. Dem hätte durch besseres homogenisieren des Bodens oder einer grösseren Probenzahl entgegengewirkt werden können.

*B. napus* konnte nicht als Hyperakkumulator für Cadmium identifiziert werden, da die Extraktionsmengen zu gering waren (Tabelle 1) und keine vorwiegende Cadmiumakkumulation im Spross nachgewiesen wurde (TF < 1) (Abbildung 5).

Möglicherweise wurde Cadmium ausgewaschen und adsorbierte in der Filterschicht wieder. Organische Substanz, welche Cadmium adsorbiert hatte und in der Filterschicht hängen blieb wäre auch eine mögliche Cadmium-Senke. Für einen besseren Nachweis von Cadmium im Sickerwasser, wäre das Aufkonzentrieren der Wasserproben denkbar.

Die Phytosanierung war nicht erfolgreich. Weder war die Cadmiumkonzentration unter den Richtwert gesunken, noch konnte der Rückgang des Cadmiumgehalts des Bodens durch die Phytoextraktion erklärt werden, da diese nur 1.6 – 1.8 % des Rückgangs der Cadmiummenge ausmachte (Tabelle 1).

In zukünftigen Experimenten sollten mehr, dafür kleinere Proben entnommen, die Filterschicht beprobt und ein Quellen und Schrumpfen des Bodens im Topf reduziert werden, z.B. durch Aufrauen der Topf-Innenwand mit einem Netz. Der Boden sollte sehr gut homogenisiert sein, oder ein eigenes Substrat, welches kontaminiert wurde verwendet werden.

Quellen: Fessler, L. (2022). Sanierung eines Topfsystems zur Phytosanierung eines schwach mit Cadmium belasteten Bodens mithilfe von *Brassica napus* (Bachelorarbeit). Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften, Departement für Life Sciences and Facility Management, Institut für Umwelt und Nachhaltige Ressourcen.

Abb. 1: Phytoremediation. (2022). In Wikibooks. <https://en.wikibooks.org/wiki/Phytoremediation#/media:Datei:20041115122>

Abb. 2-4: Eigene Darstellungen

Abb. 5: Tabelle 1

## 9 Anhang

### 9.1 R-Skript

```
#### Auswertung Daten für Bachelorarbeit FS 22 ####
```

```
setwd("C:/Users/Lukas/Documents/Bachelorarbeit")
```

```
lct <- Sys.getlocale("LC_TIME"); Sys.setlocale("LC_TIME", "C")
```

```
library(dplyr)
```

```
library(ggplot2)
```

```
library(tibble)
```

```
library(chron)
```

```
library(chemCal)
```

```
#### Rohdaten ####
```

```
Bod.raw <- read.delim("20220609_Boden.txt",header = TRUE,sep = "\t",dec = ".")
```

```
Pfl.raw <- read.delim("20220609_Wurzel_Spross.txt",header = TRUE,sep = "\t",dec = ".")
```

```
h2o.raw <- read.delim("Wasserproben_Lukas.txt",header = TRUE,sep = "\t",dec = ".")
```

```
Einwaagen.bod <- read.csv2("Auswertung_ICP.csv")
```

```
par.1.raw <- read.delim("BALF1.txt",header = TRUE,sep = "\t",dec = ".")
```

```
par.2.raw <- read.delim("BALF2.txt",header = TRUE,sep = "\t",dec = ".")
```

```
#### Bodenproben #####
```

```
## restructure
```

```
# remove unnecessary data

Bod.raw <- subset(Bod.raw, select = -c(Rack.Tube,Cd.214.439.nm.c.s,Cd.228.802.nm.c.s))

Bod.raw <- Bod.raw[-c(1),]

str(Bod.raw)

# make separate set for calibration

Bod.eich <- Bod.raw[c(1:8),]

Bod <- Bod.raw[-c(1:8),]

# add relevant data and define classes

Bod.eich$Cd.226.502.nm.c.s <- as.numeric(Bod.eich$Cd.226.502.nm.c.s)

Bod.eich <- Bod.eich %>%

  add_column(konz = c(0, 0.001, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 2), .before = "Cd.226.502.nm.c.s")

Bod[Bod == "Boden 1 unverdünnt"] <- 1

Bod$Solution.Label <- as.numeric(Bod$Solution.Label)

Bod$Cd.226.502.nm.c.s <- as.numeric(Bod$Cd.226.502.nm.c.s)

Bod <- Bod %>%

  mutate(Datum = case_when(

    Solution.Label <= 16 ~ "05-05-22",

    (Solution.Label >= 17 & Solution.Label < 33) ~ "20-05-22",

    Solution.Label >= 33 ~ "04-03-22")
```

```
)  
  
Bod$Datum <- as.Date(Bod$Datum, format = "%d-%m-%y")  
  
Bod <- Bod %>%  
  add_column(Topf = c(rep(c(1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8), each = 2),  
                    rep(c(1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8), each = 2), 0, 0),  
            .before = "Datum")  
  
Bod <- Bod %>%  
  add_column(Einwaage = Einwaagen.bod$Eingewogen[11:44], .before = "Topf")  
Bod$Einwaage <- as.numeric(Bod$Einwaage)  
  
str(Bod)  
  
## calculate concentrations  
  
# regression  
  
plot(Bod.eich$konz, Bod.eich$Cd.226.502.nm.c.s)  
abline(lm(Bod.eich$Cd.226.502.nm.c.s~Bod.eich$konz))  
  
model.bod <- lm(Cd.226.502.nm.c.s~konz, data = Bod.eich)  
  
# Cd mg/l  
  
Bod <- Bod %>% rowwise() %>%
```

```
mutate("Cd_mg/l" = (Cd.226.502.nm.c.s - model.bod$coefficients[1]) / model.bod$coefficients[2])

# Cd/sample mg

Bod <- Bod %>% rowwise() %>%

  mutate("Cd_eff" = `Cd_mg/l`*0.025)

# Cd/kg soil TM mg/kg

Bod <- Bod %>% rowwise() %>%

  mutate("Cd_mg/kg" = `Cd_eff`*(1000/Einwaage))

# create table with means of each Sample

Bod.mean <- Bod %>%

  group_by(Topf, Datum) %>%

  mutate(`Cd_mg/kg` = mean(`Cd_mg/kg`))

# sd planted pots

sd.p <- Bod.mean[which(Bod.mean$Topf == 1 |Bod.mean$Topf == 4 |Bod.mean$Topf == 6
|Bod.mean$Topf == 7 |Bod.mean$Topf == 8), ]

sd.p <- sd.p[-which(sd.p$Datum == "2022-05-05"),]

sd_p <- c(mean(sd.p$`Cd_mg/kg`), sd(sd.p$`Cd_mg/kg`))

# sd negctrl

sd.b <- Bod.mean[which(Bod.mean$Topf == 2 |Bod.mean$Topf == 3 |Bod.mean$Topf == 5), ]

sd.b <- sd.b[-which(sd.b$Datum == "2022-05-05"),]

sd_b <- c(mean(sd.b$`Cd_mg/kg`), sd(sd.b$`Cd_mg/kg`))
```

```
#### Pflanzen ####
```

```
## restructure
```

```
# remove unnecessary data
```

```
Pfl.raw <- subset(Pfl.raw, select = -c(Rack.Tube,Cd.226.502.nm.c.s,Cd.228.802.nm.c.s))
```

```
Pfl.raw <- Pfl.raw[-c(1),]
```

```
str(Pfl.raw)
```

```
# make separate set for calibration
```

```
Pfl.eich <- Pfl.raw[c(1:8),]
```

```
Pfl <- Pfl.raw[-c(1:8),]
```

```
# add relevant data and define classes
```

```
Pfl.eich$Cd.214.439.nm.c.s <- as.numeric(Pfl.eich$Cd.214.439.nm.c.s)
```

```
Pfl.eich <- Pfl.eich %>%
```

```
  add_column(konz = c(0, 0.001, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 2), .before = "Cd.214.439.nm.c.s")
```

```
Pfl[Pfl == "Wurzel W1 unverdünnt"] <- "w1"
```

```
Pfl[Pfl == "Spross s1 unverdünnt"] <- "s1"
```

```
Pfl[Pfl == "w11" | Pfl == "w12"] <- "w10"
```

```
Pfl[Pfl == "s11" | Pfl == "s12"] <- "s10"
```

```
Pfl$Solution.Label <- as.character(Pfl$Solution.Label)
```

```
Pfl$Cd.214.439.nm.c.s <- as.numeric(Pfl$Cd.214.439.nm.c.s)
```

```
w1 <- c("w1", "w2", "w3", "w4", "w5")
```

```
w2 <- c("w6", "w7", "w8", "w9", "w10")
```

```
s1 <- c("s1", "s2", "s3", "s4", "s5")
```

```
s2 <- c("s6", "s7", "s8", "s9", "s10")
```

```
Pfl <- Pfl %>%
```

```
  mutate(Datum = case_when(
```

```
    (Solution.Label %in% w1 | Solution.Label %in% s1) ~ "05-04-22",
```

```
    (Solution.Label %in% w2 | Solution.Label %in% s2) ~ "20-05-22")
```

```
  )
```

```
Pfl$Datum <- as.Date(Pfl$Datum, format = "%d-%m-%y")
```

```
Pfl <- Pfl %>%
```

```
  mutate(Pflanzenteil = case_when(
```

```
    (Solution.Label %in% w1 | Solution.Label %in% w2) ~ "Wurzel",
```

```
    (Solution.Label %in% s1 | Solution.Label %in% s2) ~ "Spross")
```

```
  )
```

```
t <- c(1, 4, 6, 7, 8, 1, 4, 6, 7, 8, 8, 8)
```

```
Pfl <- Pfl %>%
```

```
  add_column(Topf = c(t, t), .before = "Datum")
```

```
Einwaage <- c(0.5049, 0.5038, 0.5026, 0.5033, 0.5032, 0.5000, 0.5032, 0.5032, 0.5025, 0.5026, 0.5008,
0.5036,
          0.5041, 0.5038, 0.5014, 0.5026, 0.5002, 0.5041, 0.5047, 0.5038, 0.5001, 0.5023, 0.5037,
0.5041)

Pfl <- Pfl %>%

  add_column(Einwaage = Einwaage, .before = "Topf")

Pfl$Einwaage <- as.numeric(Pfl$Einwaage)

str(Pfl)

## calculate concentrations

# regression

plot(Pfl.eich$konz, Pfl.eich$Cd.214.439.nm.c.s)

abline(lm(Pfl.eich$Cd.214.439.nm.c.s~Pfl.eich$konz))

model.Pfl <- lm(Cd.214.439.nm.c.s~konz, data = Pfl.eich)

# Cd mg/l

Pfl <- Pfl %>% rowwise() %>%

  mutate("Cd_mg/l" = (Cd.214.439.nm.c.s - model.Pfl$coefficients[1]) / model.Pfl$coefficients[2])

# Cd/sample mg

Pfl <- Pfl %>% rowwise() %>%

  mutate("Cd_eff" = `Cd_mg/l`*0.025)
```

```
# Cd/kg plant TM mg/kg

Pfl <- Pfl %>% rowwise() %>%

  mutate("Cd_mg/kg" = `Cd_eff`*(1000/Einwaage))

# create table with means of each Sample

Pfl.mean <- Pfl %>%

  group_by(Solution.Label) %>%

  mutate(`Cd_mg/kg` = mean(`Cd_mg/kg`))

Pfl.mean <- Pfl.mean[!duplicated(Pfl.mean[,c("Solution.Label")]), ]

# sd for root and shoot

Pfl.sdw <- Pfl[which(Pfl$Topf == 8 & Pfl$Datum == "2022-05-20" & Pfl$Solution.Label %in% w2), ]

Pfl.sds <- Pfl[which(Pfl$Topf == 8 & Pfl$Datum == "2022-05-20" & Pfl$Solution.Label %in% s2), ]

sd.wurzel <- sd(Pfl.sdw$`Cd_mg/kg`)

sd.spross <- sd(Pfl.sds$`Cd_mg/kg`)

# total Cd accumulation

fm <- c(128.01, 110.73, 119.8, 103.35, 125.81, 16.31, 16.45, 21.05, 16.81, 19.66)

tm <- c(40.65, 35.07, 36.08, 34.89, 38.41, 4.2, 4.91, 5.15, 5.53, 4.86)

Pfl.acc <- aggregate(`Cd_mg/kg`~Topf+Pflanzenteil, data=Pfl.mean, FUN=sum)

colnames(Pfl.acc)[3] <- "Cd_mg/kg_tm"

Pfl.acc <- Pfl.acc %>%

  add_column(tm = tm)
```

```
Pfl.acc <- Pfl.acc %>%  
  add_column(fm = fm)  
str(Pfl.acc)  
Pfl.acc <- Pfl.acc %>% rowwise() %>%  
  mutate("Cd_total [mg]" = `Cd_mg/kg_tm`*(tm/1000))  
Pfl.acc <- Pfl.acc %>% rowwise() %>%  
  mutate("Cd_mg/kg_fm" = `Cd_total [mg]`/(fm/1000), .before = "fm")  
  
s <- Pfl.acc[which(Pfl.acc$Pflanzenteil == "Spross"),]  
w <- Pfl.acc[which(Pfl.acc$Pflanzenteil == "Wurzel"),]  
acc.means <- c(mean(s$fm), sd(s$fm), mean(w$fm), sd(w$fm), mean(s$fm)/mean(w$fm),  
sum(s$`Cd_total [mg]`)/sum(w$`Cd_total [mg]`))  
  
# translocation factor  
Pfl.tf <- aggregate(`Cd_mg/kg`~Topf+Pflanzenteil, data=Pfl.mean, FUN=mean)  
TF <- c(Pfl.tf$`Cd_mg/kg`[1]/Pfl.tf$`Cd_mg/kg`[6], Pfl.tf$`Cd_mg/kg`[2]/Pfl.tf$`Cd_mg/kg`[7],  
        Pfl.tf$`Cd_mg/kg`[3]/Pfl.tf$`Cd_mg/kg`[8], Pfl.tf$`Cd_mg/kg`[4]/Pfl.tf$`Cd_mg/kg`[9],  
        Pfl.tf$`Cd_mg/kg`[5]/Pfl.tf$`Cd_mg/kg`[10])  
print(TF)  
sd.tf <- c(mean(TF), sd(TF))  
  
# trocknungsverlust  
Pfl.fm <- aggregate(fm~Topf, data=Pfl.acc, FUN=sum)  
Pfl.tm <- aggregate(tm~Topf, data=Pfl.acc, FUN=sum)  
Pfl.tr <- merge(x = Pfl.fm, y = Pfl.tm, by = "Topf", all = TRUE)
```

```
Pfl.tr <- Pfl.tr %>% rowwise() %>%  
  
  mutate("TrVerl" = ((fm-tm)/fm)*100)  
  
# sd for root and shoot concentrations  
  
Pfl.sdtf <- aggregate(`Cd_mg/kg`~Topf+Pflanzenteil, data=Pfl.mean, FUN=mean)  
  
s <- Pfl.sdtf[which(Pfl.sdtf$Pflanzenteil == "Spross"),]  
  
w <- Pfl.sdtf[which(Pfl.sdtf$Pflanzenteil == "Wurzel"),]  
  
sd.s <- c(mean(s$`Cd_mg/kg`), sd(s$`Cd_mg/kg`))  
  
sd.w <- c(mean(w$`Cd_mg/kg`), sd(w$`Cd_mg/kg`))  
  
#### Wasserproben ####  
  
## restructure  
  
# remove unnecessary data  
  
h2o.raw <- subset(h2o.raw, select = -c(Rack.Tube,Cd.226.502.nm.c.s,Cd.228.802.nm.c.s))  
  
h2o.raw <- h2o.raw[-c(1),]  
  
str(h2o.raw)  
  
# make separate set for calibration  
  
h2o.eich <- h2o.raw[c(1:8),]  
  
h2o <- h2o.raw[-c(1:8),]  
  
# add relevant data and define classes  
  
h2o.eich$Cd.214.439.nm.c.s <- as.numeric(h2o.eich$Cd.214.439.nm.c.s)
```

```
h2o.eich <- h2o.eich %>%  
  
  add_column(konz = c(0, 0.001, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 2), .before = "Cd.214.439.nm.c.s")  
  
h2o[h2o == "Wasser 1 unverdünnt, filtriert"] <- 1  
h2o$Solution.Label <- as.numeric(h2o$Solution.Label)  
h2o$Cd.214.439.nm.c.s <- as.numeric(h2o$Cd.214.439.nm.c.s)  
  
h2o <- h2o %>%  
  
  mutate(Datum = case_when(  
    Solution.Label <= 5 ~ "04-03-22",  
    (Solution.Label >5 & Solution.Label <=13) ~ "18-03-22",  
    (Solution.Label >13 & Solution.Label <=21) ~ "01-04-22",  
    (Solution.Label >21 & Solution.Label <=27) ~ "05-05-22",  
    Solution.Label >= 28 ~ "20-05-22")  
  )  
h2o$Datum <- as.Date(h2o$Datum, format = "%d-%m-%y")  
  
t1 <- c(1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8)  
h2o <- h2o %>%  
  
  add_column(Topf = c(0, 2, 3, 5, 7, t1, t1, 1, 2, 3, 4, 5, 8, t1),  
    .before = "Datum")  
str(h2o)  
  
## calculate concentrations
```

```
# regression
```

```
plot(h2o.eich$konz, h2o.eich$Cd.214.439.nm.c.s)
```

```
abline(lm(h2o.eich$Cd.214.439.nm.c.s~h2o.eich$konz))
```

```
model.h2o <- lm(Cd.214.439.nm.c.s~konz, data = h2o.eich)
```

```
# Cd mg/l
```

```
h2o <- h2o %>% rowwise() %>%
```

```
  mutate("Cd_mg/l" = (Cd.214.439.nm.c.s - model.h2o$coefficients[1]) / model.h2o$coefficients[2])
```

```
#create data frame for visualization
```

```
h2o.bar <- h2o
```

```
summary(model.h2o)
```

```
plot(model.h2o$residuals, x= h2o.eich$konz)
```

```
LOD <- lod(model.h2o, alpha = 0.01, beta = 0.5)
```

```
#### PAR Data ####
```

```
# combine data frames
```

```
par.raw <- rbind(par.1.raw,par.2.raw)
```

```
str(par.raw)
```

```
# restructure
```

```
par.raw <- subset(par.raw, select = -c(DATAH, Record, X))

par.raw$Date <- as.factor(par.raw$Date)

par.raw$Time <- as.POSIXct(par.raw$Time, format = "%H:%M:%S")

str(par.raw)

#### Visualize Data ####

## soil

# create data frame for visualization

Bod.mean <- Bod.mean[!duplicated(Bod.mean[,c("Topf", "Datum")]), ]

proben <- Bod.mean[-which(Bod.mean$Topf == 0), ]

null <- Bod.mean[which(Bod.mean$Topf == 0), ]

null <- null %>%

  slice(rep(1:n(), each = 8))

null$Topf <- replace(null$Topf, c(1:8), c(1:8))

Bod.line <- bind_rows(proben, null)

# lineplots for Cd decline in soil

ggplot(data = Bod.line, aes(x = Datum, y = `Cd_mg/kg`)) +

  geom_line() +

  facet_wrap(~ Topf, ncol = 2) +

  scale_x_date(breaks = unique(Bod.line$Datum), date_labels = "%d/%m") +

  labs(y = "\n Cadmiumgehalt im Boden [mg/kg] \n", x = "\n Datum der Probenahme") +
```

```
theme_light() +  
ggtitle("Cd Gehalt im Boden") +  
theme(plot.title = element_text(hjust = 0.5, vjust = 2)) +  
ylim(1.6, 1.8)  
  
## plants  
  
# create data frame for visualization  
  
Pfl.bar <- aggregate(`Cd_mg/kg`~Topf+Pflanzenteil, data=Pfl.mean, FUN=mean)  
Pfl.bar$`Cd_mg/kg` <- round(Pfl.bar$`Cd_mg/kg`, digits = 2)  
  
# stacked barplots for root/shoot Cd distribution  
ggplot(data = Pfl.bar, aes(x = Pflanzenteil, y = `Cd_mg/kg`, fill = Pflanzenteil, label = `Cd_mg/kg`)) +  
  geom_bar(position="dodge", stat="identity", width = 0.6) +  
  facet_wrap(~ Topf, ncol = 2) +  
  scale_x_discrete(breaks = unique(Pfl.bar$Pflanzenteil)) +  
  theme_light() +  
  labs(y="\n\n Cadmiumgehalt im Pflanzenteil [mg/kg Trockenmasse] \n", x="\n\n Pflanzenteil") +  
  scale_fill_manual(values = c("Spross" = "chartreuse3", "Wurzel" = "bisque2")) +  
  geom_text(size = 3, position = position_dodge(width = 1), vjust = -0.5) +  
  theme(legend.position="none") +  
  ggtitle("Cd Gehalt in Spross und Wurzel") +  
  theme(plot.title = element_text(hjust = 0.5, vjust = 2)) +
```

```
ylim(0, .5)
```

```
## PAR Data
```

```
#make data frame for visualization
```

```
par.line <- par.raw[-which(par.raw$Date == "2022-03-05" | par.raw$Date == "2022-04-13"), ]
```

```
# lineplots per day
```

```
ggplot(data = par.line, aes(x = Time, y = INPUT1, color = Date)) +
```

```
  geom_line(aes(group = Date)) +
```

```
  scale_x_datetime(breaks = "1 hour", date_labels = "%H", expand=c(0,0)) +
```

```
  labs(y="\n\ Strahlungsintensität [ $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$ ] \n", x="\n Uhrzeit") +
```

```
  theme_light() +
```

```
  ggtitle("Tägliche Lichtmenge") +
```

```
  theme(plot.title = element_text(hjust = 0.5, vjust = 2)) +
```

```
  scale_color_manual("Datum", values = c("black", "green", "red", "blue"))
```

```
#### Massenbilanz ####
```

```
Boden_kg <- c(16.25, 18.75)
```

```
Cd_vor_mg <- c(mean(null$`Cd_mg/kg`)*Boden_kg[1], mean(null$`Cd_mg/kg`)*Boden_kg[2])
```

```
Cd_nach_mg <- c(mean(Bod.mean$`Cd_mg/kg`[c(9, 12, 14, 15, 16)])*Boden_kg[1],  
mean(Bod.mean$`Cd_mg/kg`[c(9, 12, 14, 15, 16)])*Boden_kg[2])
```

```
Sd_nach_mg <- c(rep(sd(Bod.mean$`Cd_mg/kg`[c(9, 12, 14, 15, 16)]), 2))
```

```
Pfl.ext <- aggregate(`Cd_total [mg]`~Topf, data=Pfl.acc, FUN=sum)
Pfl_ext <- c(rep(mean(Pfl.ext$`Cd_total [mg]`), 2))
Pfl_sd <- c(rep(sd(Pfl.ext$`Cd_total [mg]`), 2))
Sw_mg <- c(rep((mean(c(0.49, 0.29, 0.23, 0.51, 0.25))/5*0.015), 2))
Mb<- data.frame(Boden_kg, Cd_vor_mg, Cd_nach_mg, Sd_nach_mg, Pfl_ext, Pfl_sd, Sw_mg)
Mb <- Mb %>% rowwise() %>%
  mutate("diff" = Cd_nach_mg - Cd_vor_mg, .before = "Pfl_ext")
```

```
#### End of Code ####
```