

IV-3.3.2 Phytoremediation

Rainer Schulin, Michael W.H. Evangelou, Héctor M. Conesa und Brett H. Robinson

IV-3.3.2.1 Einleitung: Bodensanierung durch Pflanzen

Der aus dem Englischen übernommene Begriff Phytoremediation bezeichnet den Einsatz von Pflanzen einschließlich der mit ihnen assoziierten Mikroorganismen zur Beseitigung von Umweltschäden oder von Gefährdungen, die von Umweltbelastungen ausgehen. Grundsätzlich beinhaltet dies auch die Verwendung von Pflanzen als Schutz gegen Erosion oder zur Regeneration von verdichteten Böden. In erster Linie wird der Begriff Phytoremediation aber im Zusammenhang mit der Sanierung von Böden verwendet, die durch Schadstoffe belastet sind. Letzteres ist ein Feld, das im Unterschied zur Verbesserung des Wasserhaushalts und der physikalischen Eigenschaften von Böden im Hinblick auf ihre Nutzung durch den Menschen erst in jüngster Zeit aktuell geworden ist und erforscht wird. Dementsprechend gibt es zwar inzwischen bereits eine umfangreiche und weiterhin stark zunehmende wissenschaftliche Literatur zu diesem Thema, aber bisher immer noch relativ wenig verallgemeinerbares Handlungswissen. In diesem Kapitel kann nur ein allgemeiner Überblick gegeben werden. Für eine weitere Vertiefung wird insbesondere auf die folgende Literatur verwiesen: RASKIN & ENSLEY (2000), TERRY & BAÑUELOS (2000), McGRATH et al. (2002), McCUTCHEON & SCHNOOR (2003a) und PILON-SMITS (2005).

IV-3.3.2.1.1 Verfahrensansätze der Phytoremediation

Für die Phytoremediation von Bodenbelastungen durch Schadstoffe kann nach grundsätzlich drei verschiedenen Ansätzen erfolgen: a) **Phytotransformation**, b) **Phytoextraktion** und c) **Phytostabilisierung**. Eine ausführliche Diskussion dieser Begriffe findet sich bei McCUTCHEON & SCHNOOR (2003b).

Phytotransformation heißt, dass die Schadstoffe durch Pflanzen in ungefährliche Substanzen umgewandelt werden. Bei der vollständigen Mineralisierung von organischen Schadstoffen durch Pflanzen spricht man auch von **Phytodegradation**. Phytotransformation im eigentlichen Sinn bedeutet, dass die Schadstoffe entweder aufgenommen und in der Pflanze in unschädliche Substanzen umgewandelt werden (Abb. 1) oder dass eine solche Transformation durch Exoenzyme erfolgt, die von den Wurzeln in die Rhizosphäre ausgeschieden werden (Abb. 2) (McCUTCHEON & SCHNOOR 2003b, Wolfe & Hoehamer 2003). Exoenzymatische Phytotransformation ist in der Praxis nicht von einem durch Pflanzen geförderten mikrobiellen Schadstoffabbau (Phytostimulation) zu unterscheiden. Daher werden diese beiden Prozesse auch unter dem Begriff „pflanzenge-

IV-3.3.2

stützte Bioremediation“ zu einer einzigen Kategorie zusammengefasst. Soweit sich die Transformationsprozesse dabei auf die unmittelbare Umgebung der Wurzeln beschränken, wird auch von Rhizosphären-Bioremediation oder Rhi- zo(sphären)degradation gesprochen (McCUTCHEON & SCHNOOR 2003b).

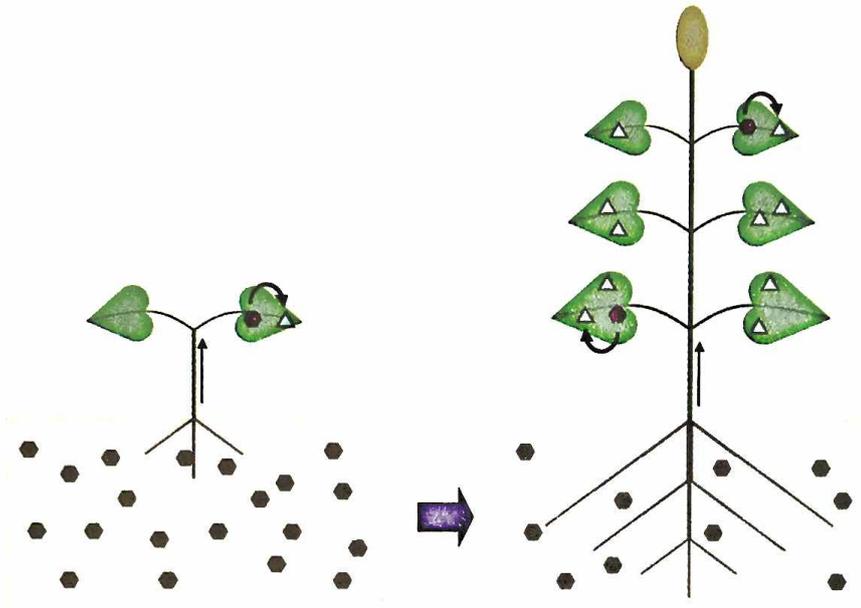


Abb. 1: Prinzip der Phytotransformation mit pflanzeninternem Schadstoffabbau.

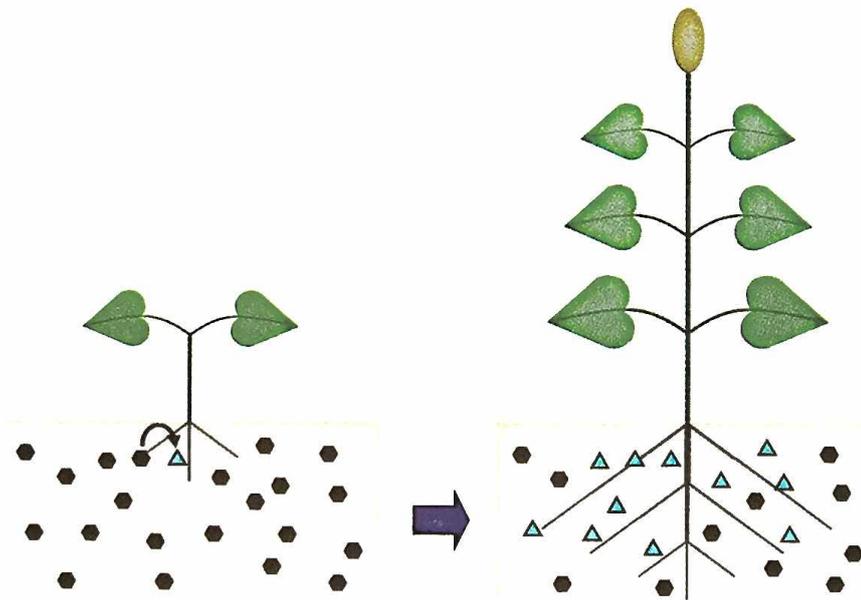


Abb. 2: Prinzip der Phytotransformation mit exoenzymatisch katalysiertem oder phytostimuliertem Schadstoffabbau in der Rhizosphäre.

Bei der **Phytoextraktion** werden die belastenden Stoffe dem Boden durch Pflanzen entzogen, aber nicht zerstört. Je nach weiterem Schicksal der dem Boden entzogenen Stoffe, kann zwischen **Phytoextraktion** im engeren Sinn, **Phytovolatilisierung** und **Phytomining** unterschieden werden (ROBINSON et al. 1997). Bei

der Phytoextraktion im engeren Sinn wird das Pflanzenmaterial mit den akkumulierten Schadstoffen geerntet und entweder für Zwecke verwertet, für welche die Akkumulation nicht problematisch ist, oder als Abfall behandelt und entsorgt (Abb. 3). Wird die Phytoextraktion mit dem Ziel durchgeführt, wertvolle Spurenelemente zu gewinnen, so spricht man auch von Phytomining. Bei der Phytovolatilisierung werden die extrahierten Stoffe nicht in der Pflanze gespeichert, sondern in flüchtiger Form in die Atmosphäre abgegeben (Abb. 4). Von manchen Autoren wird diese Methode nicht als Phytoextraktion betrachtet, da eine unkontrollierte Verteilung von Schadstoffen in der Umwelt über die Atmosphäre im Falle von toxischen Elementen wie insbesondere Hg die Kontamination nur verbreitet und damit das Problem nicht wirklich löst, sondern primär nur verlagert (ERNST 2005). Wesentlich positiver kann die Ökobilanz einer Phytovolatilisierung jedoch aussehen, wenn es sich um biologisch schwer abbaubare Schadstoffe wie zum Beispiel chlorierte Kohlenwasserstoffe handelt, die aber in der Atmosphäre vergleichsweise schnell photolytisch abgebaut werden. Auch die **Rhizofiltration** kann nur bedingt als Phytoextraktion angesehen werden. Hier geht es nicht um Boden- sondern um Wasserreinigung, indem gelöste Schadstoffe aus kontaminiertem Wasser filtriert werden, welches den Wurzelraum durchströmt.

Bei der **Phytostabilisierung** bleiben die Schadstoffe im Unterschied zur Phytoextraktion im Boden. Ziel ist es, sie zu immobilisieren, um eine weitere Ausbreitung in die Umwelt zu verhindern. Dies kann eine chemische Umwandlung beinhalten. Im Unterschied zur Phytotransformation werden die Schadstoffe dabei aber nicht in irreversibler Weise verändert und dadurch auf Dauer unschädlich gemacht. Es wird durch die Pflanzen lediglich ein Zustand herbeigeführt, der die von ihnen ausgehenden Gefährdungen von Menschen, Umwelt und anderen Schutzgütern auf ein tolerierbares Maß herabsetzt. Die Phytostabilisierung eines Bodens zielt also nicht auf die Beseitigung des Schadens, sondern nur auf eine Kontrolle der Risikosituation.

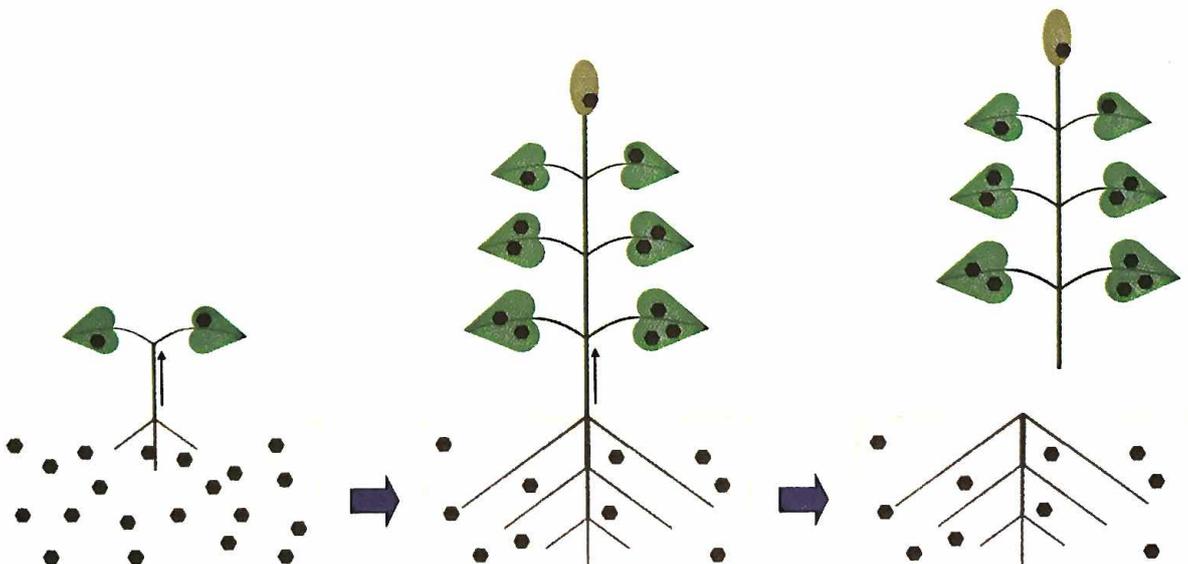


Abb. 3: Prinzip der Phytoextraktion.

IV-3.3.2

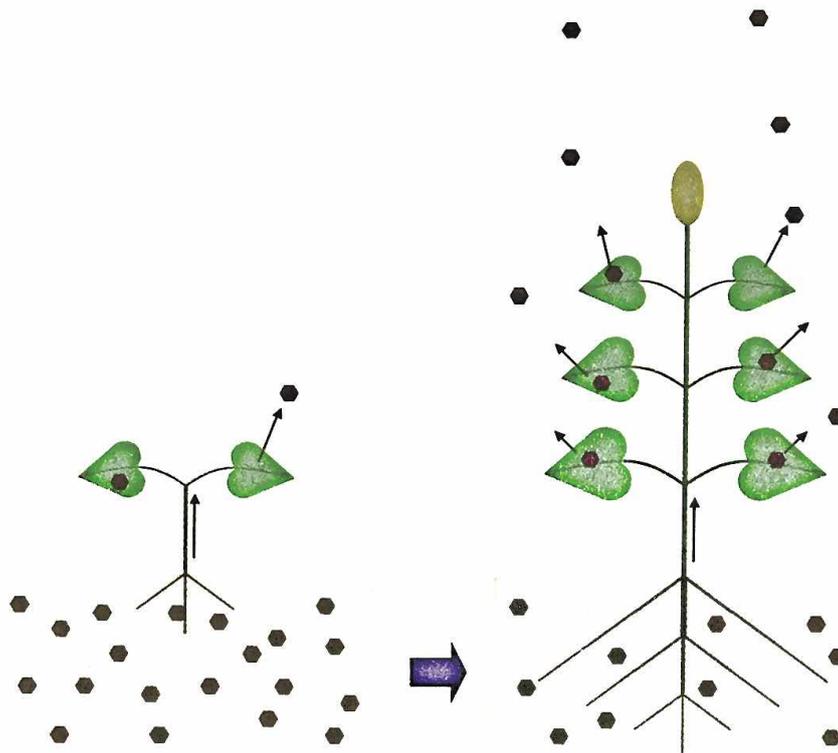


Abb. 4: Prinzip der Phytovolatilisierung.

Die verschiedenen Ansätze der Phytoremediation schließen sich nicht gegenseitig aus. Es sind auch Kombinationen möglich, vor allem wenn verschiedene Schadstoffe im Spiel sind, wie z. B. die Phytodegradation von organischen Schadstoffen und die Phytoextraktion von Schwermetallen. Auch kann eine Phytoremediation durch physikalische und chemische Maßnahmen zur Bodenbehandlung unterstützt werden, z. B. durch die Zugabe von Agenzien, welche die Verfügbarkeit von Schadstoffen für die Pflanzenaufnahme erhöhen oder die Toxizität von Schadstoffen für die Pflanzen verringern. Die Vielfalt an möglichen Verfahren lässt es kaum zu, scharfe Grenzen zwischen verschiedenen Verfahrenskategorien zu ziehen.

In neuerer Zeit wird Phytoremediation in zunehmendem Maße als Teil einer umfassenderen Strategie zum langfristigen Umgang mit belasteten Böden gesehen, die weiterhin für die Produktion von Pflanzen genutzt oder für eine solche Nutzung wiederhergestellt werden sollen. Dies bedeutet, dass der Aspekt der Bodennutzung vermehrt in den Vordergrund rückt und die Behandlung des Bodens nicht allein unter dem Aspekt der Sanierung gesehen wird. Um diese Integration der Phytoremediation in eine umfassendere Strategie der Bodennutzung zum Ausdruck zu bringen, ist der Begriff **Phytomanagement** geprägt worden (ROBINSON et al. 2007, Domínguez et al. 2008).

IV-3.3.2.1.2 Voraussetzungen und Grenzen für den Einsatz von Pflanzen zur Bodensanierung

Die Sanierung von Umweltbelastungen mit Hilfe von Pflanzen ist vor allem dort attraktiv, wo der Boden als Standort für Pflanzenwachstum erhalten oder wiederhergestellt werden soll. Viele nicht-biologische Verfahren der Sanierung von

Bodenbelastungen wie die Bodenwäsche (s. IV-3.1.1), die Verbrennung und die Verglasung (s. IV-3.2) haben in diesen Fällen den wesentlichen Nachteil, dass sie die Qualität des Bodens zur Erfüllung ökologischer Funktionen stark beeinträchtigen bis völlig zerstören. Auch die bei Bodensanierungen am häufigsten praktizierte Strategie, den belasteten Boden abzutragen und in einer Deponie abzulagern, lässt am Standort einen als Boden unentwickelten, wenig fruchtbaren Untergrund zurück. Phytoremediation bedingt demgegenüber, dass der Boden eine minimale ökologische Qualität aufweist, und bietet vom Verfahrensprinzip her die besten Voraussetzungen für eine schonende Behandlung.

Andererseits ergeben sich aus der Verwendung von Pflanzen auch grundsätzliche Limitierungen für den möglichen Einsatzbereich von Phytoremediations-Verfahren. Damit die verwendeten Pflanzen gedeihen können, muss eine Reihe von Voraussetzungen erfüllt sein. Grüne Pflanzen benötigen für ihr Wachstum nicht nur Licht und Kohlendioxid, sondern auch Wasser und Nährstoffe. Zudem können Gifte, Fraß durch Tiere und Krankheiten ihre Entwicklung stark beeinträchtigen. Viele mit Schadstoffen belastete Standorte sind für Pflanzen Extremstandorte bezüglich einzelner oder mehrerer dieser Faktoren. Abraum aus dem Bergbau oder Industrieschlämme weisen häufig nicht nur sehr hohe Konzentrationen an toxischen Schwermetallen auf, sondern auch extreme pH-Werte. Böden industriell und gewerblich genutzter Areale sind, auch wenn sie nicht versiegelt sind, oft stark verdichtet, was den Wasser- und Lufthaushalt des Bodens beeinträchtigt. Ein geringer Gehalt an Feinkorn und organischer Substanz kann die Fähigkeit eines Bodens stark limitieren, pflanzenverfügbares Wasser und Nährstoffe zu speichern.

Eine grundsätzliche Beschränkung ergibt sich daraus, dass die Wirksamkeit einer Phytoremediation in der Tiefe mit der Durchwurzelung des Bodens abnimmt. Dies gilt insbesondere für die Phytoextraktion, da den Wurzeln gelöste Stoffe nur im Einzugsbereich ihrer Wasseraufnahme zugänglich sind. Stabilisierende und transformierende Wirkungen auf Schadstoffe sind dagegen in einem gewissen Masse auch mit einer größeren Tiefenwirkung möglich. Die Tiefe der Durchwurzelung variiert stark zwischen verschiedenen Pflanzen. Langlebige verholzte Pflanzen können Wurzeln bis in Tiefen von vielen Metern (5 m und mehr) entwickeln (NEGRI et al. 2003). Dies gilt insbesondere für Arten, die an trockene Standorte mit Grundwasseranschluss in tiefen Untergrund angepasst sind (Phreatophyten). Neben Pappeln- und Föhrenarten gehören Arten der Gattung *Eucalyptus* zu dieser Kategorie. Auf der anderen Seite bilden Gräser und einjährige Krautpflanzen meist nur sehr flachgründige Wurzelsysteme von weniger als 0.5 m Tiefe aus. Die Entwicklung des Wurzelsystems einer Pflanze hängt auch sehr stark von den Eigenschaften des Bodens ab, insbesondere von Dichte, Durchlüftung, Wasserversorgung, der Verteilung von Nähr- und Schadstoffen. Gerade der letztere Faktor kann für die Wirksamkeit des Verfahrens entscheidend sein (KELLER 2006).

Abgesehen von der Verfügbarkeit geeigneter Pflanzen, den logistischen und technischen Voraussetzungen zur Durchführung des Verfahrens, den Parametern der Bodenbelastung und den ökologischen Voraussetzungen des Standorts hängt die Eignung eines auf Pflanzen beruhenden Verfahrens zur Sanierung einer Boden-

IV-3.3.2

belastung ganz wesentlich von der Risikosituation, dem Sanierungsziel, den gesetzlichen Vorgaben, der verfügbaren Zeit, den Kosten und den zur Wahl stehenden Alternativen ab.

Während es ein Vorteil der Phytoremediation ist, im Vergleich zu anderen Verfahren nicht nur relativ kostengünstig sondern auch umweltfreundlich und landschaftlich ästhetisch zu gelten, ist der Faktor Zeit in der Regel eines der Hauptprobleme. Insbesondere bei der Phytoextraktion von anorganischen Schadstoffen ist meist die lange Dauer, mit der zu rechnen ist, bis tolerierbare Konzentrationen erreicht sind, das Hauptproblem; aber auch bis ein Wurzelsystem so weit entwickelt ist, dass eine genügende stabilisierende Wirkung eintritt, kann der Faktor Zeit für eine technische Lösung sprechen, wenn dadurch eine Gefährdung viel schneller beseitigt werden kann als mit Hilfe von Pflanzen.

IV-3.3.2.2 Wirkungen von Pflanzen auf Schadstoffe im Boden

Zwischen Boden und Pflanzen bestehen vielfältige Wechselwirkungen, die für eine Phytoremediation ausgenutzt werden können (PILON-SMITS 2005). Die wesentlichen Wirkungen sollen im Folgenden kurz charakterisiert werden, bevor in den weiteren Abschnitten auf die Besonderheiten der einzelnen Phytoremediations-Verfahren eingegangen wird.

IV-3.3.2.2.1 Stoffliche Wirkungen von Pflanzen auf den Boden

Alle grünen Pflanzen assimilieren mit Hilfe von Sonnenlicht im Prozess der Photosynthese Kohlenstoff aus dem Kohlendioxid der Atmosphäre. Bis zu einem Fünftel der Assimilate wird in Form verschiedenster chemischer Verbindungen ausgeschieden (OLSON et al. 2003). Diese als Wurzelexsudate bezeichneten Ausscheidungen haben sehr vielfältige Wirkungen und erfüllen viele für die Pflanzen nützliche Funktionen (WALKER et al. 2003). Schleimstoffe stellen mechanischen Kontakt zwischen Feinwurzeln und Bodenteilchen her und schützen sie vor Austrocknung. Allelopathogene Substanzen hemmen im Konkurrenzkampf das Wachstum der Wurzeln anderer Arten. Organische Säuren erhöhen die Azidität um die Wurzeln herum und bilden als anionische Liganden Komplexe mit Metallkationen. Viele dieser organischen Liganden wie Citrat, Oxalat, Malat und viele andere können mehrfache Komplexbindungen eingehen und damit als Chelate bezeichnete Komplexe bilden, die sich durch eine besonders große Stabilität auszeichnen. Durch pH-Erniedrigung und Bildung gelöster Komplexe werden Spurenelemente wie Kupfer (Cu) und Zink (Zn) vermehrt in Lösung gebracht. Gräser scheiden spezielle Komplexbildner aus, die hochspezifische Chelate mit dreiwertigem Eisen (Fe) bilden und daher als Phytosiderophore bezeichnet werden. Für diese Chelate besitzen sie spezielle Transporter in ihren Zellmembranen, um das auf diese Weise mobilisierte Fe aus der Rhizosphärenlösung in die Wurzeln aufnehmen zu können (MARSCHNER 1995).

Abgestorbene Pflanzensubstanz wird ebenso wie die Wurzelausscheidungen durch die Bodenorganismen größtenteils direkt mineralisiert; ein wesentlicher Anteil wird aber auch in Biomasse anderer Organismen sowie in Humussubstanzen des Bodens umgewandelt. Letztere stellen einen wichtigen Speicher für Nährstoffe im Boden dar, insbesondere auch für leicht austauschbare Kationen und Anionen. Die Humussubstanz ist zudem in der Regel der wichtigste Sorbent im Boden für apolare Stoffe und damit für eine breite Palette an organischen Schadstoffen. Höhermolekulare Komponenten der Wurzelausscheidungen, insbesondere Schleimstoffe, bilden zusammen mit analogen mikrobiellen Polysacchariden und der organischen Substanz des Bodens Kitt- und Klebstoffe, welche die mineralischen Bodenpartikel miteinander verbinden und dadurch einen wesentlichen Beitrag zur Bildung und Stabilisierung der Bodenstruktur liefern. Eine wichtige Komponente der Wurzelexsudation sind auch extrazelluläre Enzyme, welche den Abbau von organischen Polymeren in der Rhizosphäre katalysieren.

Durch aerobe Veratmung der in den Boden gelangenden Assimilate und ihrer Umwandlungsprodukte zu Kohlendioxid kommt es zu einem entsprechenden Eintrag an Kohlensäure in die Bodenlösung. Besonders stark kann sich diese akkumulieren, wenn die Entgasung durch hohe Wassersättigung des Porenraums gehemmt ist. Der hohe Partialdruck führt dann zu einer entsprechend starken Absenkung des pH-Wertes in der Bodenlösung, was wiederum die Löslichkeit von kationisch spezierenden Metallen entsprechend stark erhöht. Dies erhöht die Mobilität dieser Metalle in der Regel aber mehr als ihre Verfügbarkeit für einen Transfer durch Membranen in das Innere von Zellen; denn mit erhöhter Konzentration nimmt auch die Konkurrenz der Protonen in der Bodenlösung um Bindungsplätze an biotischen Liganden wie den Transporter-Proteinen in den Zellmembranen zu. Dies ist ein wesentlicher Grund dafür, dass sich Veränderungen des pH-Wertes der Bodenlösung in der Regel weniger stark auf die Bioverfügbarkeit von Spurenelementen als auf deren Mobilität im Boden auswirken und dass sich teilweise sogar der gegenteilige Effekt in der biologischen Wirkung (wie Toxizität oder Aufnahme durch Organismen) von Metallkationen einstellt.

Die Sauerstoffzehrung, welche die Veratmung von Assimilaten in der Rhizosphäre zur Folge hat, kann vor allem bei eingeschränkter Bodendurchlüftung leicht zu anoxischen Bedingungen und je nach Verfügbarkeit alternativer Elektronenakzeptoren zu einem mehr oder weniger starken Absinken des Redoxpotenzials führen. Oft liegen wegen der geringen Löslichkeit und Diffusivität des molekularen Sauerstoffs in wässriger Lösung anaerobe und aerobe Bereiche im Boden nur um Millimeter- bis Zentimeterdistanzen auseinander, was die Erfassung dieser Prozesse und ihrer Auswirkungen äußerst schwierig macht. Unter anaeroben Bedingungen ändert sich jedoch das chemische Milieu der Bodenlösung in jedem Fall drastisch, und dies umso mehr, je tiefer das Redoxpotenzial absinkt und sukzessive Nitrat und Nitrit, Mangan (Mn), Fe, und Sulfat reduziert, sowie molekularer Wasserstoff und Methan produziert werden. Durch reduktive Auflösung ihrer Oxide und Hydroxide können beim Wechsel von aeroben zu anaeroben Bedingungen Fe und Mn als zweiwertige Kationen in Konzentrationen freigesetzt werden, welche sich auf Pflanzen und andere Organismen toxisch auswirken. Auch in diesen (Hydr)oxiden eingeschlossene oder an ihren Oberflächen sorbierte Schadstoffe werden dabei freigesetzt, wie insbe-

IV-3.3.2

sondere Schwermetalle. Zudem verdrängen die gelösten Fe- und Mnkationen andere Metallkationen auch von sonstigen Sorptionsplätzen und bringen sie dadurch in Lösung. Auch Gärungsprozesse erhöhen im Allgemeinen die Löslichkeit und Mobilität von Metallen, indem sie den gelösten organischen Kohlenstoff (DOC) im Boden durch Verbindungen anreichern, welche lösliche organische Komplexe mit Metallen bilden, insbesondere mit Cu. Während die Löslichkeit von kationisch speziierenden Metallen mit sinkendem Redoxpotenzial zunächst meist erhöht wird, geht sie auf der anderen Seite stark zurück, sobald es in der Folge von Sulfatreduktion zur Ausfällung von Metallsulfiden kommt, da deren Löslichkeit sehr gering ist.

Wurzeln erniedrigen den pH der Rhizosphäre nicht nur durch die Ausscheidung von organischen Säuren und Kohlensäure, sondern auch durch die direkte Ausscheidung von Protonen mittels ATP-getriebener Protonenpumpen in den Zellmembranen. Dadurch wird ein elektrisches Potenzialgefälle über die Membran erzeugt, welches die Aufnahme von Kationen begünstigt und die von Anionen erschwert, und der positive Ladungsüberschuss kompensiert, der daraus entsteht, dass Pflanzen gesamthaft mehr Kationen als Anionen aufnehmen. Dieser Ladungsüberschuss liefert einen wesentlichen Beitrag zur Azidität der Rhizosphäre. Als Anionen werden die Nährelemente Phosphor (P), Schwefel (S), Chlor (Cl) und Molybdän (Mo) aufgenommen, als Kationen Calcium (Ca), Magnesium (Mg), Kalium (K), Zink (Zn), Kupfer (Cu), Eisen (Fe), Cobalt (Co), Mangan (Mn) und Nickel (Ni). Bor ist das einzige essenzielle Element, das in neutraler Form (Borsäure) aufgenommen wird. Stickstoff spielt eine spezielle Rolle, indem er sowohl als Kation (Ammonium) wie auch als Anion (Nitrat) aufgenommen werden kann. Je nachdem, wie stark der Anteil dieser beiden Formen ist, trägt die Stickstoffaufnahme damit zur Anhebung oder zur Absenkung des pH-Wertes in der Rhizosphäre bei.

Die Aufnahme von Stoffen durch die Wurzeln führt zur Verringerung ihrer Konzentrationen in der Bodenlösung an der Kontaktfläche zur Wurzel und damit zu entsprechenden Gradienten in den chemischen Potenzialen dieser Stoffe in der Rhizosphäre. Diese lösen Diffusions-, Lösungs- und Desorptionsprozesse aus, welche daraufhin ausgerichtet sind, diesen Ungleichgewichtszustand durch Nachlieferung der aufgenommenen Stoffe aus wurzelfernerer Bereichen des Bodens wieder auszugleichen.

IV-3.3.2.2 Physikalische Wirkungen von Pflanzen auf den Boden

Neben dem Eintrag und Entzug von Stoffen prägen Pflanzen einen Boden auch sehr stark durch physikalische Einwirkungen. Zu diesen wird hier auch die Aufnahme von Wasser durch die Wurzeln gezählt. In vernässten Böden kann die Entwässerungswirkung einer Vegetation die Durchlüftung wesentlich fördern. Dadurch werden vermehrt aerobe Bedingungen geschaffen, was die Erschließung des Bodens durch Pflanzenwurzeln weiter begünstigt. Der Wasserentzug vermindert die Tiefensickerung und damit die Auswaschung von Stoffen. Er schafft Rückhalteraum für infiltrierendes Niederschlagswasser und puffert dadurch die

Abflüsse. Der durch die Transpiration verursachte Wasserstrom führt gelöste Stoffe zu den Wurzeln mit sich (advektiver Transport). Die kapillare Spannung gekrümmter Wasseroberflächen trägt durch mechanische Kohäsion zwischen benetzten Bodenpartikeln zur Stabilisierung der Bodenstruktur bei. Auch die Wurzeln selbst spielen durch ihre armierende Wirkung eine wichtige Rolle für die mechanische Stabilität eines Bodens. Des Weiteren schützt Vegetation einen Boden auch gegen erosive mechanische Einwirkungen von Niederschlägen und Wind. Pflanzen stabilisieren die Bodenstruktur nicht nur, sondern haben auch einen direkten Einfluss auf ihre Entwicklung und Dynamik. Einerseits bilden durch Wurzeln geschaffene oder erweiterte Poren effiziente Wege für die Ableitung von Infiltrationswasser und den Gasaustausch mit der Atmosphäre, andererseits können Wurzeln bei begrenzter Wassernachlieferung einen Boden so stark austrocknen, dass es zur Bildung von Schrumpfrissen kommt, was Entwässerung und Durchlüftung weiter fördert.

IV-3.3.2.2.3 Bedeutung der Vielfalt pflanzlicher Wirkungen auf den Boden für die Phytoremediation

Fazit dieser kurzen Zusammenstellung ist, dass Pflanzen auf verschiedene Weise einen direkten starken Einfluss auf die chemische Zusammensetzung und Reaktivität der Bodenlösung, die organische Substanz, den Wasser-, Stoff- und Lufthaushalt, die Bodenstruktur und damit indirekt auch auf alle anderen Bodenprozesse nehmen kann, die von diesen Faktoren abhängen. Durch die Vielfalt der Wirkungspfade gehen auf einen Wirkungspunkt oft sehr unterschiedliche, nicht selten entgegen gesetzt gerichtete Einflüsse aus. Die Netto-Wirkung kann je nach den herrschenden Standortsbedingungen sehr unterschiedlich sein und ist oft schwer vorherzusagen. Deshalb sind zur Vorbereitung einer Phytoremediation in der Regel Testversuche auf dem zu behandelnden Standort notwendig, wenn sie Aussicht auf Erfolg haben soll.

IV-3.3.2.3 Phytotransformation

Die irreversible Umwandlung von Schadstoffen in harmlose Substanzen ist die nachhaltigste Methode zur Sanierung von Boden, der mit organischen Schadstoffen belastet ist. Um dieses Ziel auf umweltschonende Weise zu erreichen, werden schon seit langem mikrobiologische Verfahren entwickelt und auch in der Praxis eingesetzt. Diese Verfahren werden mit dem Begriff Bioremediation bezeichnet. Auch Phytotransformation kann dazu verwendet werden, kontaminierte Böden von einer breiten Palette von organischen Schadstoffen zu befreien, insbesondere, wenn man dabei auch den phytostimulierten Abbau organischer Schadstoffen durch assoziierte Mikroorganismen mit einschließt (NEWMAN & REYNOLDS 2004).

Bei der Gegenüberstellung von Bioremediation und Phytotransformation ist zu beachten, dass sich der photoautotrophe Stoffwechsel grüner Pflanzen wesentlich vom Stoffwechsel heterotropher Mikroorganismen unterscheidet. Grüne Pflanzen assimilieren durch Photosynthese Kohlenstoff aus der Atmosphäre, um

IV-3.3.2

Substrat für die Zellatmung zu gewinnen, und synthetisieren aus den Assimilaten auch alle von ihnen benötigten organischen Baustoffe. Biochemische Fähigkeiten zum Umgang mit nicht selbst produzierten Stoffen benötigen sie nur dazu, um diese zu entgiften, soweit sich ihre Aufnahme nicht verhindern lässt. Die Prozesse, die sich dabei abspielen, sind in der Regel relativ unspezifisch und bestehen in der enzymatischen Transformation des Schadstoffs in ein Produkt, das an die Zellwand gebunden oder in der Vakuole abgelagert werden kann. Im Unterschied zu grünen Pflanzen sind heterotrophe Bakterien und Pilze darauf angewiesen, ihren Energie- und Baustoffbedarf durch die Aufnahme von organischen Verbindungen aus der Umwelt zu decken. Eine effiziente Einschleusung dieser Verbindungen in den Stoffwechsel erfordert sehr spezifische Transformationsprozesse. Daher ist es nicht überraschend, dass Mikroorganismen eine extrem breite Palette an kata- und anabolischen Enzymen entwickelt haben; denn diese erlaubt es ihnen, die verschiedensten organischen Verbindungen als Stoffwechselsubstrat nutzen zu können.

Wegen dieser grundlegenden Unterschiede im Stoffwechsel sind xenobiotische Stoffe für Pflanzen primär Gifte, für Mikroorganismen aber praktisch immer auch potenzielle Energiequellen und Stoffwechselsubstrate. Mikrobielle Transformation bedeutet daher in der Regel, dass organische Schadstoffe abgebaut und mineralisiert werden, während sie in Pflanzen meist nur soweit umgewandelt werden, dass sie in für die Pflanze unschädlicher Weise entsorgt werden können. Aus diesem Grund ist es wichtig, zwischen Phytotransformation im engeren Sinn und pflanzengestützter Biodegradation zu unterscheiden (MCCUTCHEON & SCHNOOR 2003b). Bei letzterer besteht die Rolle der Pflanzen primär darin, ein für den mikrobiellen Abbau von Schadstoffen im Boden günstiges Milieu zu schaffen, geeignete Mikroorganismen-Populationen durch Exsudate im Wachstum zu fördern und ihre Abbau-Aktivität zu stimulieren (Phytostimulation).

IV-3.3.2.3.1 Das Modell der „grünen Leber“

Da Pflanzen Biomasse nicht nur aufbauen, sondern, wenn sie nicht mehr benötigt wird, zumindest teilweise auch wieder abbauen, um Ausgangsstoffe für neue Synthesen oder Brennstoff zur Veratmung zu gewinnen, gibt es auch in Pflanzen ein breites Spektrum an katabolischen Stoffwechselwegen und zugehörigen Enzymen, über die Syntheseprodukte des Pflanzenstoffwechsels wieder metabolisiert und mineralisiert werden können. Je ähnlicher xenobiotische Substanzen solchen Molekülen sind, desto eher können sie von Pflanzen auch abgebaut werden.

Die Entgiftung von organischen Stoffen in Pflanzen hat viele Gemeinsamkeiten mit den Prozessen, die sich in der Leber von Tieren abspielen (BURKEN 2003). Aus diesem Grund wurde auch der Begriff der „grünen Leber“ eingeführt (SANDERMANN 1994). Weitgehende Parallelen scheinen zum Beispiel bei der Entgiftung von TCE (Trichlorethylen) in Pflanzen und Tieren zu bestehen (SHANG et al. 2003). In Pflanzen wird TCE in einem ersten Schritt durch Oxygenasen zu Trichloräthanol, Trichlorazetat und Dichlorazetat oxidiert, im zweiten Schritt werden diese Produkte mit Kohlenhydratbausteinen verbunden (Trichloräthanol beispielsweise mit Glucose), und im dritten Schritt werden die Konjugate in der Vakuole eingeschlossen oder in die Zellwand eingebunden („bound resi-

due“). In Tieren finden die analogen Schritte statt, aber mit dem Unterschied, dass Trichloroethanol mit Glucuron-Säure konjugiert wird und die Konjugate nicht dauerhaft gebunden, sondern mit dem Urin ausgeschieden werden. Solche Analogien in den Mechanismen des Entgiftungsstoffwechsels von Pflanzen und Tieren wurden auch für viele andere xenobiotische Substanzen gefunden. Dazu gehören Triazine wie das Pestizid Atrazin und der Sprengstoff RDX, Nitroaromate wie TNT und chlorierte aromatische Verbindungen wie PCB, Pentachlorophenol und 2,4-D.

Das Prinzip der grünen Leber ist in Abbildung 5 dargestellt. Der erste Schritt zur Detoxifikation einer organischen Verbindung in einer Pflanze besteht normalerweise in einer enzymatisch katalysierten Modifikation der Verbindung, durch welche eine geeignete Bindungsstelle für die nachfolgende Konjugation geschaffen wird (BURKEN 2003). Mehrheitlich erfolgt diese initiale Modifikation wie im Fall von Atrazin und vielen anderen Pestiziden durch Oxidation, beispielsweise in Form einer Hydroxylierung, d. h. der Addition einer OH-Gruppe. Durch Oxidation wird auch die Wasserlöslichkeit lipophiler Schadstoffe erhöht. Eine Schlüsselrolle bei der oxidativen Transformation von xenobiotischen organischen Verbindungen spielen in Pflanzen Enzyme vom Typ Cytochrom P-450 (SCHRÖDER 2006). Weitere wichtige Klassen von Enzymen, welche die Transformation von organischen Xenobiotika in Pflanzen katalysieren, sind Peroxidasen, Peroxygenasen und Carboxylesterasen. Neben Oxidationen spielen auch Reduktionen eine gewisse Rolle als initiale Transformationsreaktionen, beispielsweise die Reduktion von Nitro-Gruppen durch Nitroreduktasen bei der Entgiftung von Nitroaromaten wie TNT (PILON-SMITS 2005).

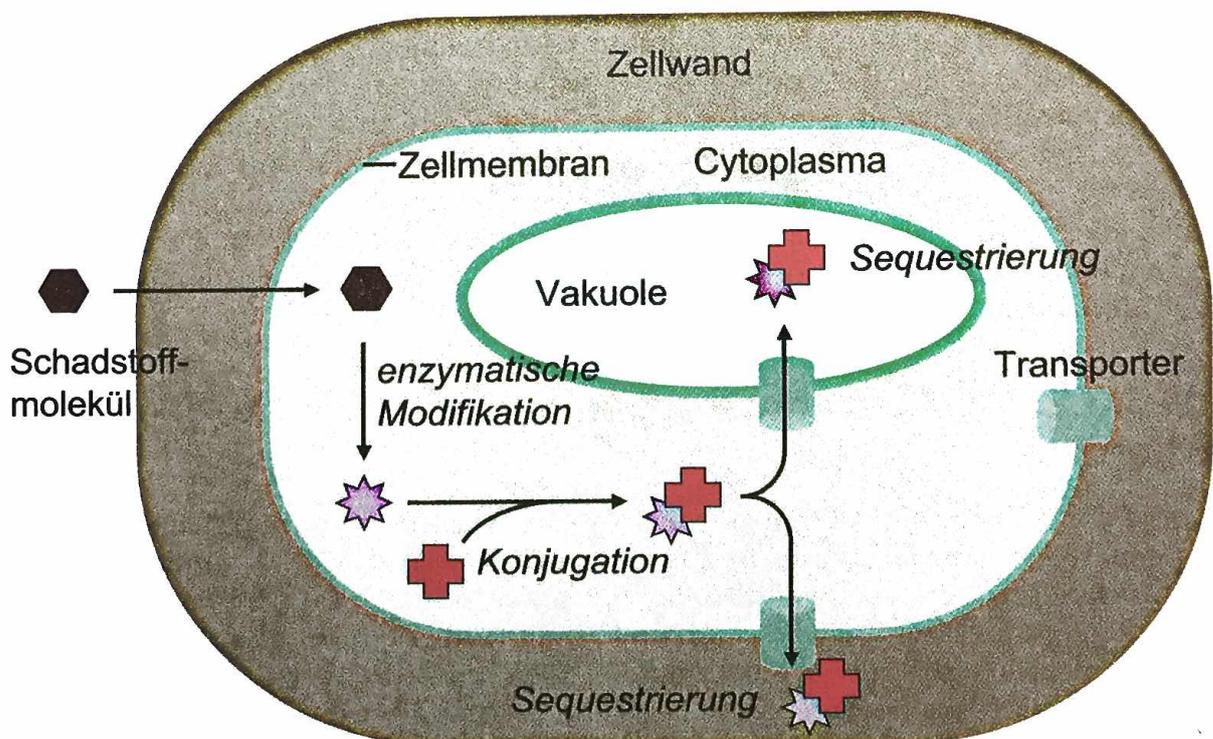


Abb. 5: Prinzip der Phytotransformation von organischen Schadstoffen nach dem Prinzip der „grünen Leber“.

IV-3.3.2

Der normalerweise auf die initiale chemische Modifikation folgende zweite Schritt der Detoxifikation von xenobiotischen Verbindungen wird als Konjugation bezeichnet (BURKEN 2003). Manchmal findet Konjugation aber auch ohne vorherige Transformation statt. Die Konjugate sind im Allgemeinen weniger toxisch und besser wasserlöslich als die unkonjugierten Verbindungen. Neben der Bildung von löslichen Konjugaten kommt auch direkte Konjugation an Zellwand-Lignin vor. Konjugationspartner sind in erster Linie Malonsäure, Glucose, Glutathion, Cystein und weitere Aminosäuren. Gut untersucht ist die Konjugation von Herbiziden an Glutathion, welche durch Glutathion-S-Transferasen (GST) katalysiert wird. GST spielen auch eine wichtige Rolle bei der Reaktion von Pflanzen auf Stress, z. B. bei der Abwehr von Pathogenen. Ebenfalls sehr weit verbreitet im Pflanzenreich ist die Konjugation mit Glucose, z. B. bei der Entgiftung von Chlorphenylverbindungen wie den Metaboliten von DDT.

Der dritte Schritt der Detoxifikation nach dem Schema der „grünen Leber“, die Sequestrierung der konjugierten Verbindungen, unterscheidet sich vom analogen Schritt in einer tierischen Leber dadurch, dass Pflanzen nicht über Mechanismen verfügen, welche diese Verbindungen vollständig aus dem Organismus entfernen, sondern sie aktiv nur aus dem Cytosol ausscheiden können (BURKEN 2003). Die Konjugate werden entweder in die Zell-Vakuolen oder in den Apoplasten befördert. Der dazu notwendige Transport durch die Membran des Tonoplasten (Vakuole) oder des Zytoplasmas erfolgt mittels „Pumpen“, welche auf das konjugierte Glutathion ansprechen und durch Stoffwechselenergie angetrieben werden, die aus der Spaltung von ATP gewonnen wird. Ein passiver Rücktransport der Konjugate durch Diffusion ist nicht möglich, so dass sie dauerhaft aus dem Cytosol entfernt werden. Die Akkumulation von Glutathion-Konjugaten in Vakuolen ist gewebespezifisch. In den Mesophyllzellen der Blätter verschiedener Pflanzen wurde eine sehr rasche Akkumulation gefunden, in den Epidermiszellen dagegen keine. Viele Verbindungen, die als Konjugate in den Apoplasten ausgeschieden werden, werden dort kovalent an die Zellwand gebunden und bilden dort so genannte „bound residues“. Viele bound residues sind am Lignin der Zellwand gebunden. Ein solcher Einbau von Metaboliten in die Zellwand wird auch als Lignifizierung bezeichnet. Lignifizierung wurde bei Triazolen und DDT gefunden. Neben Lignin können auch Hemizellulosen und Pektine bound residues binden.

IV-3.3.2.3.2 Aufnahme organischer Fremdstoffe durch Pflanzen

Bevor ein Stoff in einer Pflanze transformiert werden kann, muss er von dieser aufgenommen werden. Die Aufnahme von organischen Stoffen durch Pflanzen ist in der Regel ein passiver Prozess (COLLINS et al. 2006). Sie kann je nach Flüchtigkeit nur über die wässrige, sondern auch über die Gasphase erfolgen. Bei Bodensanierungen ist die Verlagerung mit dem Strom des Transpirationswassers in der Regel der wichtigste Transportmechanismus (BURKEN 2003). Das Verhältnis zwischen der Konzentration des Stoffes im Xylemsaft zu seiner Konzentration im Porenwasser der Wurzelzone wird dabei als „transpiration stream concentration factor“ (TSCF) bezeichnet (BURKEN & SCHNOOR 1998). Für nicht-

ionische organische Stoffe ist die Wasserlöslichkeit, ausgedrückt durch den Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{OW} , der beste bekannte Indikator. Die Beziehung zwischen den beiden Parametern ist nicht linear, sondern weist in semi-logarithmischer Darstellung (Abb. 6) in etwa den Verlauf einer Glockenkurve auf (BURKEN & SCHNOOR 1998). Bei Werten von $\log K_{OW}$ zwischen 1 und 4 ist der TSCF maximal. Bei kleineren Werten ist die Lipophilie zu klein für einen nennenswerten Transfer durch die Zellmembranen der Endodermis, welche den inneren Wurzelzylinder (Stele) vom Interzellularraum der Wurzelrinde (Cortex) trennt und damit den apoplastischen Weg des Wassers unterbricht. Bei größeren Werten von $\log K_{OW}$ limitiert vermutlich die starke Bindung zu den Zellmembranen den Transfer in das Xylem.

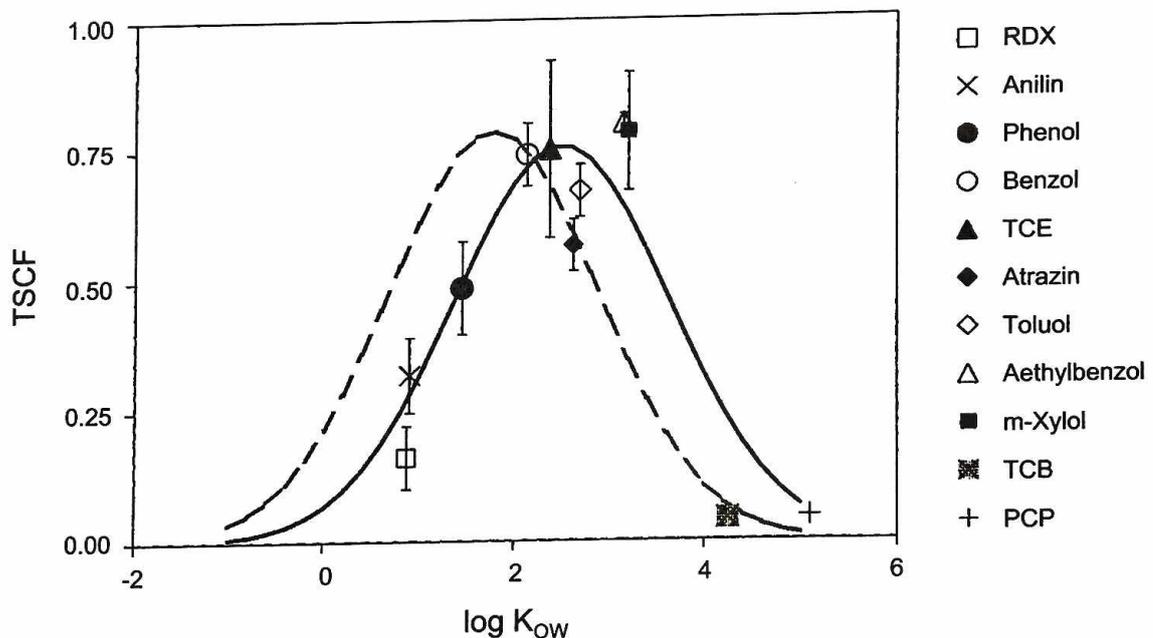


Abb. 6: Experimentelle (Punkte) und durch ein Regressionsmodell (durchgezogene Linie) angepasste Beziehung zwischen „transpiration stream concentration factor“ (TSCF) und dem Logarithmus des Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{OW}) organischer Schadstoffe nach BURKEN & SCHNOOR (1998). Die Fehlerbalken repräsentieren Standardabweichungen. Die gestrichelte Linie stellt Vorhersagen nach einem von BRIGGS et al. (1982) publizierten analogen Modell dar (Zitat aus BURKEN & SCHNOOR 1998). Die Abbildung ist BURKEN & SCHNOOR (1998) entnommen, aber leicht verändert.

IV-3.3.2.3.3 Risiken, Unsicherheiten und Grenzen der pflanzeninternen Phytotransformation

Problematisch bei einer pflanzeninternen Phytotransformation kann sein, dass die Produkte vor allem bei einer Lokalisation in oberirdischen Pflanzenteilen eine erhöhte Exposition für die Aufnahme durch Tiere und eventuell sogar auch durch Menschen aufweisen (BURKEN 2003). Auch wenn der Metabolismus der „grünen Leber“ dafür sorgt, dass der Schadstoff für die Pflanze unschädlich ist, so heißt dies noch nicht zwingend, dass das Produkt auch für Tiere oder Men-

IV-3.3.2

schen, welche die Pflanze verzehren, unbedenklich ist. Grundsätzlich kann wohl davon ausgegangen werden, dass die Transformationsprodukte weniger toxisch als die Ausgangssubstanzen sind und dass sie als bound residues zudem nur in sehr verringertem Masse bioverfügbar sind (GEVAO et al. 2000). Jedoch muss grundsätzlich immer auch damit gerechnet werden, dass nur ein Teil der Schadstoffe in den Pflanzen transformiert wird und dass eine Remobilisierung der gebundenen Metabolite möglich ist. Solange diese Fragen nicht zuverlässig abgeklärt sind, ist hier entsprechende Vorsicht in Bezug auf die Exposition der angebauten Pflanzen geboten.

Werden die Pflanzen nicht geerntet, sondern gelangen die Reste der Pflanzen nach ihrem Absterben wieder auf und in den Boden, so läuft die Phytotransformation organischer Schadstoffe bei unvollständigem Abbau letztlich auf dasselbe hinaus wie eine Phytostabilisierung der Metaboliten. Dies zeigt, dass zwischen den beiden Ansätzen keine absolut scharfe Grenze gezogen werden kann. Es stellt sich in diesem Fall wie bei einer Stabilisierung sonst auch insbesondere die Frage, wie weit eine Remobilisierung der bound residues mit dem mikrobiellen Ab- und Umbau der organischen Substanz im Boden möglich ist. Dies kann unter Umständen auch noch lange Zeit, nachdem die Zellwandreste durch Humifizierung in sekundäre organische Bodensubstanz umgewandelt worden sind, erfolgen.

Die wichtigste Beschränkung der Phytotransformation von Xenobiotika in Pflanzen resultiert jedoch daraus, dass die pflanzliche Aufnahme vieler der aus dem Boden zu entfernenden Stoffe limitiert ist. Dies wird nicht nur durch die Erreichbarkeit und Verfügbarkeit der Kontamination für eine Aufnahme durch die Wurzeln, sondern auch durch die grundsätzliche Fähigkeit der Pflanze bestimmt, die betreffenden Stoffe aufzunehmen. Die extrem niedrige Löslichkeit von PAK und ihre starke Sorption an Bodenpartikel, insbesondere durch Humussubstanz, ist einer der wesentlichen Gründe, warum Pflanzen den Abbau von PAK im Boden höchstens indirekt fördern (MCCUTCHEON & SCHNOOR 2003). Wohl ist theoretisch eine Phytotransformation von PAK auch mittels pflanzlichen Exoenzymen in der Rhizosphäre möglich; jedoch sind die indirekten Wirkungen auf die mikrobielle Aktivität wohl entscheidend für den Einfluss, den Pflanzen auf den Abbau von PAK im Boden haben (PILON-SMITS 2005). Auch PCB werden von Pflanzen wegen ihrer sehr geringen Löslichkeit kaum aufgenommen. Der $\log K_{ow}$ der verschiedenen PCB-Kongenerere reicht von 4.5 bis >8 , was entsprechend tiefe TSCF-Werte zur Folge hat (vgl. Abb. 6). Zudem sind PCB grundsätzlich schwer abbaubar. Die Abbaubarkeit hängt insbesondere von der Anzahl der Chloratome und deren Position (ortho, meta und para) im Molekül ab. Je geringer die Anzahl der Chloratome ist, desto leichter ist ein PCB-Kongener im Allgemeinen abbaubar.

Es gibt aber auch Verbindungen, die trotz hohem $\log K_{ow}$ gut von Pflanzen aufgenommen und in die oberirdischen Teile transportiert werden. Dazu gehören Pentachlorphenole (PCP). HARMS et al. (2003) berichten von Untersuchungsergebnissen, wonach ca. 16 % der von Pflanzen aufgenommenen PCP in bound residues umgewandelt wurden. Andere Verbindungen werden zwar gut aufgenommen, aber kaum metabolisiert oder inaktiviert. Beispielsweise wird Trinitro-

toluol (TNT), welches einen $\log K_{OW}$ von etwa 2.5 hat, gut von Pflanzen aufgenommen, in den Pflanzen aber gewöhnlich nur in geringem Masse metabolisiert (SUBRAMANIAN and SHANKS 2003). Durch Einbau des Nitroreduktasegens von *Enterobacter cloacae* konnten HANNINK et al. (2001) die Metabolisierung von TNT in Tabakpflanzen jedoch signifikant steigern und damit auch die TNT-Toleranz entsprechend erhöhen. Trichloethylene (TCE) schließlich ist ein Beispiel für eine Verbindung, die durch Pflanzen sowohl leicht aufgenommen als auch metabolisiert wird. In den USA werden Weiden und Pappeln eingesetzt um TCE aus belastetem Grundwasser zu entfernen. Das aufgenommene TCE wird zu einem großen Teil volatilisiert, zu einem gewissen Teil aber auch transformiert und mineralisiert, wobei das freiwerdende Chlorid durch die Wurzeln in die Rhizosphäre exudiert wird (NEWMAN et al. 1997, SHANG et al. 2003).

IV-3.3.2.3.4 Wirkungen von Pflanzen auf den mikrobiellen Abbau von Schadstoffen im Boden

Pflanzen können den mikrobiellen Abbau von PAK und anderen aromatischen Schadstoffen stimulieren, indem sie durch Exsudation niedermolekularer aromatischer Verbindungen (z. B. phenolischer Verbindungen) die Synthese mikrobieller Enzyme induzieren, welche dann auch die resistenteren höher-ringigen PAK angreifen (MCCUTCHEON & SCHNOOR 2003). Generell wird der Abbau hydrophober Schadstoffe durch die Ausscheidung von Substanzen gefördert, welche die Löslichkeit dieser Schadstoffe erhöhen (SICILIANO & GERMIDA 1998). Dazu gehören insbesondere benetzungsfördernde Substanzen (surfactants). Auf analoge Weise kann auch der Abbau von PCB durch Dioxygenase-Enzyme in der Rhizosphäre induziert werden. Generell führt die stark erhöhte Verfügbarkeit von abbaubarer organischer Substanz in der Gegenwart von Pflanzenwurzeln zu stark erhöhten Dichten und Aktivitäten mikrobieller Populationen in der Rhizosphäre, wodurch auch der Abbau resistenter Verbindungen beschleunigt wird (KARTHIKEYAN et al. 2004). Die Komplexität dieser Effekte ist kaum überschaubar und wird weiter dadurch gesteigert, dass es auch pflanzliche Effekte gibt, welche die Bioverfügbarkeit von organischen Schadstoffen im Boden herabsetzen. Beispielsweise kann sich mit der Humifizierung von Exsudaten und pflanzenbürtigen Reststoffen die Sorptionskapazität für lipophile Verbindungen erhöhen und auch eine vermehrte Bildung von bound residues einhergehen.

Von großer Bedeutung für die mikrobielle Transformation von Schadstoffen im Boden ist vor allem der Einfluss von Pflanzen auf die Redoxverhältnisse im Boden. Durch den Entzug von Wasser aus dem Porenraum werden einerseits aerobe Bedingungen begünstigt; andererseits kann durch die Wurzelatmung und durch die mikrobielle Veratmung von Wurzelexsudaten der Sauerstoffverbrauch beschleunigt werden, so dass in Wurzelnähe bei limitierter Bodendurchlüftung anaerobe Verhältnisse entstehen. EBERTS et al. (2005) fanden in einem Demonstrationsversuch unter Feldbedingungen, dass Pappeln den Abbau von TCE in einem verschmutzten oberflächennahen Grundwasser deutlich beschleunigten, und führten diese Wirkung darauf zurück, dass die Wurzeln durch ihre Exsudation laufend Elektronen-Donoren ins Grundwasser lieferten, welche die Entste-

IV-3.3.2

hung Fe-reduzierender Bedingungen und die Dechlorierung des Schadstoffs ermöglichten. Pappeln sind darüber hinaus aber auch zur pflanzeninternen Phytotransformation und Phytodegradation (sowie zur Phytovolatilisierung) von TCE befähigt (NEWMAN et al. 1997).

IV-3.3.2.4 Phytostabilisierung

Obwohl der Boden durch Stabilisierungsmaßnahmen nicht von Schadstoffen befreit wird, ist eine Risikoreduktion durch Inaktivierung und Immobilisierung stofflicher Bodenbelastungen in vielen Fällen von den Kosten, den Umweltauswirkungen und auch der technischen Machbarkeit her gesehen die einzige realistische Alternative zu Aushub und Umlagerung des belasteten Bodenmaterials (BERTI & CUNNINGHAM 2000). Auch wenn eine Stabilisierung keine definitive Lösung ist, kann sie sehr nützlich sein, um Zeit für die Suche nach besseren Lösungen zu gewinnen. Rein physikalisch-chemische bautechnische Verfahren wie die Einkapselung, Versiegelung, Verglasung oder Betonierung haben hier den Nachteil, dass sie die Fähigkeit eines Bodens, als Habitat für Pflanzen, Tiere und Mikroorganismen zu dienen, stark beeinträchtigen oder sogar völlig zerstören. Mit dem Verlust dieses Potenzials kann der Boden auch die ökologischen Funktionen nicht mehr erfüllen, die mit der Habitatfunktion verbunden sind, wie zum Beispiel der Abbau von organischen Rest-, Abfall- und Schadstoffen, die in den Boden gelangen, die Filterung von Sickerwasser und die Versorgung von Pflanzenkulturen mit Wasser und Nährstoffen. Phytotechnische Maßnahmen zur Stabilisierung einer Kontamination haben demgegenüber den Vorteil, dass diese ökologische Qualität des Bodens im bestehenden Zustand erhalten oder sogar verbessert wird. Ein mit Vegetation bedeckter Standort ist auch aus landschaftlicher Sicht in der Regel attraktiver als eine kahle Fläche.

Phytostabilisierung ist überall dort als Option in Betracht zu ziehen, wo die Beseitigung einer Bodenkontamination nicht möglich oder praktikabel ist, die Risikosituation aber eine Reduktion des von ihr ausgehenden Gefahrenpotenzials erfordert und technische Stabilisierungsmaßnahmen nicht in Frage kommen (VANGRONSVELD et al. 1995). Eine solche Situation ist insbesondere dann gegeben, wenn die Eignung eines Bodens, der durch Schadstoffe belastet ist, die gegen biologischen Abbau zu resistent und auch nicht genügend phytoextrahierbar sind, als Pflanzenstandort erhalten oder wiederhergestellt werden soll. Phytostabilisierung ist dann im Grunde die einzige Möglichkeit zur Reduktion der Risiken, die von einer solchen Belastung ausgehen. Reduktion der Risiken heißt dabei, dass die Wirkungspfade unterbrochen werden, über welche die Kontamination potenzielle Empfänger gefährden oder schädigen kann. Ziel einer Phytostabilisierung ist es in diesem Sinn zunächst einmal eine weitere Ausbreitung der Schadstoffe zu verhindern. Eine solche Ausbreitung kann in gelöster Form mit dem Wasser erfolgen, welches den kontaminierten Boden durchströmt, an mineralische Bodenpartikel oder organische Bodensubstanz gebunden sein, welche abgespült, abgeweht oder auch durch Mensch und Tiere verschleppt werden, durch Aufnahme in Pflanzen und weiteren Transfer in der Nahrungskette, sowie bei flüchtigen Stoffen auch über die Gasphase (Collins et al. 2006).

IV-3.3.2.4.1 Wirkungen von Pflanzen auf die Mobilität von Schadstoffen in Böden

Schutz des Bodens gegen Erosion

Eine genügend dichte Vegetation schützt den Boden vor allem gegen Erosion. Sprosse und Blätter schirmen die Bodenoberfläche gegen den Aufprall von Niederschlägen ab. Auch gegen Wind wird der Boden durch eine Vegetation wirksam geschützt. Das Wurzelwerk bildet eine Armierung, die den Boden zusammenhält. Wurzelausscheidungen liefern Kittstoffe, welche die Bodenpartikel zu größeren Aggregaten verkleben, und Nahrung für die Bodenlebewesen, welche durch ihre Aktivität ebenfalls auf verschiedene Weise die Entwicklung einer aggregierten Bodenstruktur und deren mechanische Stabilität fördern. Bioporen, zu denen auch Wurzelkanäle gehören, wirken als effizientes Entwässerungs- und Durchlüftungssystem. Durch die Aufnahme von Transpirationswasser leisten die Wurzeln einen wesentlichen Beitrag zur Entwässerung und damit auch Durchlüftung des Bodens. Dies erhöht die Kapazität des Bodens, bei Niederschlagsereignissen Wasser aufzunehmen, und vermindert damit Oberflächenabflüsse und deren erosive Wirkung. Zugleich bietet eine Vegetationsdecke Schutz gegen oberflächliche Austrocknung durch Einstrahlung und Wind, so dass die Bodenoberfläche auch durch kapillare Kohäsion der Bodenteilchen besser gegen Winderosion stabilisiert ist als im vegetationsfreien Zustand.

Schutz gegen Wind- und Wassererosion ist vor allem dort wichtig, wo Schadstoffe in hohen Konzentrationen an den mineralischen und organischen Bodenteilchen der Bodenoberfläche gebunden sind. Solche Kontaminationen sind weit verbreitet als Folge von Depositionen schadstoffbelasteter Stäube, Schadstoffeinträgen mit der Bodenbewirtschaftung (Pflanzenschutzmittel, Klärschlämme etc.) sowie Ablagerungen von Rückständen aus Bergbau und Industrie und von anderen Abfällen. In dieser Hinsicht ein großes Problem sind insbesondere Bergbauhalden, deren hohe Gehalte an toxischen Substanzen (Schwermetalle, Kohlepartikel etc.) ein großes Risikopotenzial beinhalten und die wegen der extremen geochemischen und oft auch physikalischen Eigenschaften des abgelagerten Materials (pH, Nährstoffverfügbarkeit, Wasserspeichervermögen, Durchlässigkeit) für das Aufkommen einer Vegetation sehr ungünstige Voraussetzungen bieten (LI 2006). Erschwerend kommt bei der Rekultivierung von solchen Bergbaustandorten und -landschaften oft noch ein sehr trockenes Klima hinzu, indem es einerseits das Pflanzenwachstum limitiert, andererseits die Wind- und auch Wassererosion begünstigt (CONESA et al. 2007, MENDEZ & MAIER 2008).

Verminderung der Tiefensickerung

Die zweite wichtige Wirkung einer Vegetation hinsichtlich der Immobilisierung einer Bodenbelastung besteht in der Reduktion der Tiefensickerung infolge des Entzugs von Transpirationswasser durch die Wurzeln (ROBINSON et al. 2003, VOSE et al. 2003, PILON-SMITS 2005). Grundsätzlich ist die maximal mögliche Rate der Transpiration durch die Energie limitiert, die für die Verdunstung des Wassers zur Verfügung steht. Diese wird in erster Linie von der Sonneneinstrahlung gespeist. Wie viel dieser Energie aber tatsächlich in Verdunstungsenthalpie umgesetzt wird, hängt aber davon ab, wie viel Wasserdampf die Atmosphäre auf-

IV-3.3.2

nehmen kann, wie schnell die mit Wasserdampf angereicherte Luft um die Blätter ausgetauscht wird und wie viel Wasser überhaupt von der Pflanze zur Verdunstung zur Verfügung gestellt werden kann, d. h. von Luftfeuchtigkeit, Temperatur und Luftzirkulation, sowie vom Bodenwasserpotenzial und von der Durchwurzelung des Bodens.

Um eine möglichst große Wasseraufnahme zu erreichen, ist eine dichte, tiefgründige Durchwurzelung des Bodens anzustreben. Im Unterschied zu Gebieten mit negativer klimatischer Wasserbilanz, d. h. einem Überschuss an potenzieller Evapotranspiration gegenüber den Niederschlägen, kann die Tiefensickerung in einem humiden Klima durch eine Vegetation nur vermindert, aber nicht völlig unterbunden werden. Es kann dann erforderlich sein, das Sickerwasser zu fassen und zu behandeln, um den Austrag von Schadstoffen zu begrenzen.

Bindung von Schadstoffen durch die Wurzeln

Eine weitere Immobilisierungswirkung von Pflanzen besteht in der Bindung von Schadstoffen durch die Wurzeln. Dazu ist keine Aufnahme durch Wurzelzellen nötig wie bei der Phytoextraktion. Es genügt eine Bindung an die Zellwände. Diese sind über das Netzwerk der interzellularen Zwischenräume direkt mit der Bodenlösung der Rhizosphäre verbunden und von dieser aus allein durch Diffusion und Konvektion erreichbar, ohne dass eine Zellmembran durchquert werden muss. Wegen der großen Sorptionskapazität der Zellwände können in diesem als Apoplast bezeichneten Raum außerhalb der Zellmembranen auch beträchtliche Mengen von Stoffen gebunden werden, die von der Pflanze nicht oder nur in verhältnismäßig geringem Masse über die Wurzeln aufgenommen werden, z. B. das Schwermetall Blei (Pb).

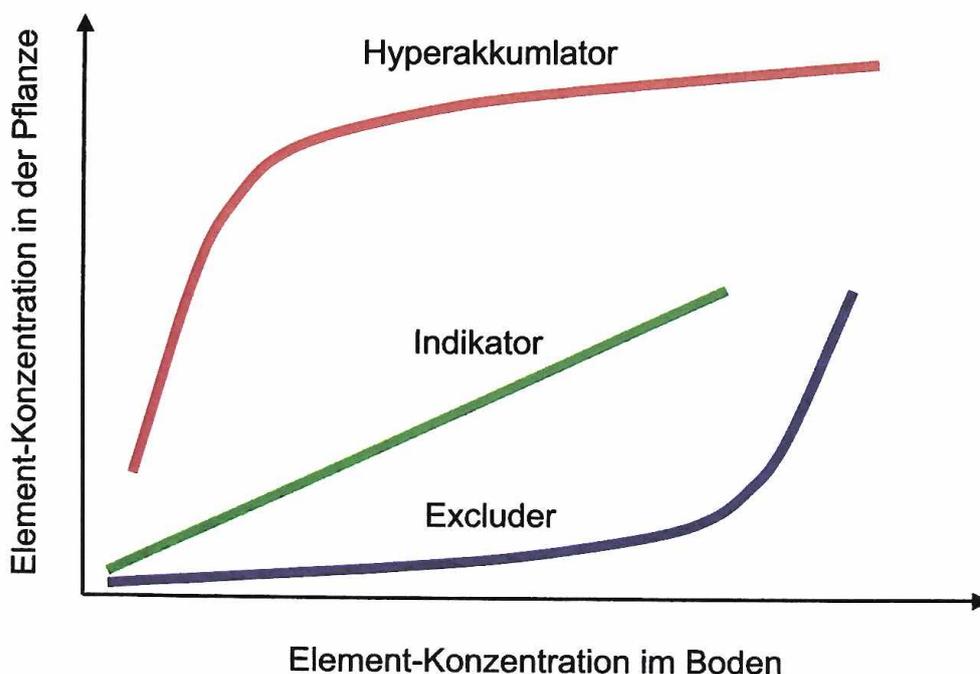


Abb. 8: Spurenelement-Aufnahmestrategien von Pflanzen nach Baker (1981). Darstellung leicht modifiziert nach McGRATH et al. (2000).

Dass Schadstoffe von der Aufnahme in den Symplasten ausgeschlossen werden, ist bei einer Phytostabilisierung kein Nachteil, sondern im Gegenteil sogar erwünscht. Dadurch werden Toxizitätsprobleme vermindert und eine Translokation der Schadstoffe in die oberirdischen Teile der Pflanze vermieden, so dass über diesen Expositionsweg kein Transfer in eine Nahrungskette erfolgen kann. In diesem Punkt besteht also ein grundlegender Unterschied zwischen Phytostabilisierung und Phytoextraktion, der auch für die Wahl der Pflanzen wesentlich ist. Während für die Phytoextraktion eine hohe Akkumulationsleistung erwünscht ist, sollten für eine Phytostabilisierung nach Möglichkeit Excluder-Pflanzen (s.a. IV-3.3.2.5.1; Abbildung 8) verwendet werden.

Chemische Immobilisierung von Schadstoffen in der Rhizosphäre

Auch über das chemische Milieu der Rhizosphäre können Pflanzen immobilisierende Wirkungen auf Schadstoffe im Boden ausüben. Beispielsweise vermindert eine Erhöhung des pH-Wertes in der Rhizosphäre die Löslichkeit von Metallkationen. Starke Einträge an Wurzeldeposition und Exsudaten fördern die Bildung von Humus und erhöhen damit die Sorptionskapazität des Bodens. Sie können auch vorübergehend zu Anaerobie führen, so dass mobiles Cr(VI) zum immobilen Cr(III) reduziert wird. Sinkt das Redoxpotenzial so stark ab, dass S zu Schwefelwasserstoff (H_2S , HS) reduziert wird, können Schwermetalle in Form sehr schwerlöslicher Sulfide ausgefällt werden. Umgekehrt kann der Wechsel von anaeroben zu aeroben Bedingungen durch die Oxidation von gelöstem Fe(II) und Mn(II) zu Fe(III) bzw. Mn(IV) und deren Ausfällung als Oxide und Hydroxide die Sorptionskapazität für Schwermetalle stark erhöhen.

Risiken einer Mobilisierung von Schadstoffen durch Pflanzen

Die vorhergehenden Erläuterungen machen deutlich, dass Pflanzen auf sehr verschiedene Weise immobilisierend auf Bodenkontaminationen wirken können. Bei der Planung und Durchführung von Maßnahmen zur Phytostabilisierung einer Kontamination ist aber zu berücksichtigen, dass Pflanzen Stoffe im Boden auch mobilisieren können: Eine Erniedrigung des pH erhöht die Löslichkeit von Metallkationen, eine Erhöhung des pH mobilisiert Oxyanionen wie Arsenat, Antimonat und Molybdat. Von den Wurzeln ausgeschiedene niedermolekulare organische Liganden bilden lösliche Komplexe mit Metallen und verdrängen Oxyanionen von ihren Bindungsplätzen an Sesquioxiden und an der organischen Substanz. Übergang von aeroben zu anaeroben Bedingungen setzt durch reduktive Auflösung von Fe- und Mn-(Hydr)oxiden Stoffe frei, die an und in ihnen gebunden sind, und unter aeroben Bedingungen kommt es zur oxidativen Auflösung von Sulfiden und damit auch zur Freisetzung der in ihnen festgelegten Metalle.

In der Regel herrschen in der Umgebung einer Wurzel eher aerobe als anaerobe Bedingungen vor, da die Wurzeln für ihre Atmung auf Sauerstoff angewiesen sind und viele Pflanzen ihre Wurzeln in schlecht durchlüfteten Böden auch über ein eigenes luftleitendes Gewebe (Aerenchym), das dank großer wasserabstoßender Interzellularräume dazu speziell geeignet ist, mit Sauerstoff aus der Atmosphäre versorgen können. Aber zum einen können diese Bedingungen starken Schwankungen unterliegen, zum anderen können sie auch räumlich den Wurzeln

IV-3.3.2

entlang stark variieren, wobei sie im Resultat sowohl von Pflanzen- wie von Bodenfaktoren abhängen. Obwohl die Redoxverhältnisse eines Bodens durch besonders große Komplexität und Variabilität charakterisiert sind, kann Ähnliches doch grundsätzlich von anderen Faktoren des chemischen Milieus der Rhizosphäre gesagt werden, insbesondere für den pH.

Auch in physikalischer Hinsicht können Pflanzen mobilisierende Wirkungen auf eine Bodenkontamination haben. So ist bekannt, dass Wurzelkanäle als Leitbahnen für präferenzielle Flüsse im Boden dienen können. Mit solchen Flüssen transportierte Stoffe umgehen den Filter der Bodenmatrix. Auf diese Weise können auch solche Stoffe rasch in den Untergrund verlagert werden, die bei normalem Sickerfluss durch Sorption in der Matrix sehr effizient zurückgehalten werden (BUNDT et al. 2000, ROULIER et al. 2008). Die Wirkung von präferenziellen Infiltrationsvorgängen auf die Auswaschung eines Stoffes hängt entscheidend von seiner räumlichen Verteilung im Boden in Bezug auf die präferenziellen Fließbahnen ab. Während sich die Verlagerung von Stoffen, die von präferenziellen Flüssen erfasst werden, sehr beschleunigt, verzögert sich andererseits die Auswaschung von Stoffen, die sich in der umgangenen Matrix befinden.

Die Vielfalt der Faktoren, welche die Mobilität von Stoffen im Boden beeinflussen, der zeitlichen und räumlichen Variabilität der Bedingungen sowie die vielfach völlig unterschiedlichen, teilweise entgegen gesetzten Wirkungen verschiedener Faktoren machen es zu einer in der Regel sehr anspruchsvollen Aufgabe, den Einfluss einer Vegetation auf die Mobilität von Schadstoffe im Boden unter Feldbedingungen vorauszusagen. Während es inzwischen zahlreiche Beispiele erfolgreich angelegter Phytostabilisierungen gibt (s. Abb. 7 für ein Beispiel), besteht aus Gründen des beschränkten Erfahrungszeitraums ein Mangel an wissenschaftlich gesicherter Information zum langfristigen Verhalten phytostabiler Kontaminationen unter dem Einfluss der sich entwickelnden Vegetationen gesammelt werden.

IV-3.3.2.4.2 Unterstützung von Phytostabilisierung durch Zugabe von Bindemitteln

Um eine nachhaltige chemische Stabilisierung von Kontamination zu erreichen, werden Phytostabilisierungen oft durch Zugabe von Hilfsstoffe zur chemischen Stabilisierung der Schadstoffe im Boden unterstützt. Diese Zuschlagstoffe sollten für die Pflanzen gut verträglich, billig, in genügend großen Mengen verfügbar, einfach anzuwenden und im Umgang sicher sein, sowie keine negativen Auswirkungen auf den Boden und die übrige Umwelt haben. Dazu bieten sich eine Vielzahl von Abfall- oder Nebenprodukten an, die auf andere Weise kaum sinnvoll genutzt werden können und daher in großen Mengen kostengünstig zur Verfügung stehen.

Es existiert eine umfangreiche Literatur über Studien, in der potenzielle Bindemittel auf ihre Fähigkeit untersucht worden sind, Schadstoffe zu inaktivieren, insbesondere Metalle. Einen umfassenden Überblick über die Möglichkeiten und Grenzen, Metalle im Boden durch Bindemittel zu immobilisieren, haben MENCH et al. (2006) gegeben. Zu den wirksamsten Bindemitteln für metallische Schad-

stoffe im Boden gehören Phosphate, organische Abfall- und Reststoffe, Kompost und Torf, Tonminerale, Fe- und Mn-Hydroxide und -Oxide, sowie Mischungen dieser Stoffe (Tabelle 1).

Tab. 1: Zur Stabilisierung von toxischen Spurenelementen im Boden verwendete Bindemittel (nach BERTI & CUNNINGHAM 2000)

Substanz		Mögliche Anwendung (Art der Kontamination)	Wirkungsweise
Phosphate	Apatit, Ca-Orthophosphat, andere Phosphatdünger, Phosphatreiche Nebenprodukte	Pb	Ausfällung unlöslicher Phosphat-Minerale, insbesondere Pb-Pyromorphite
Fe-Oxide und -Hydroxide	Fe-reiche Nebenprodukte,	As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn	Sorption durch Oberflächen-Komplexierung, Ausfällung von schwer löslichen Verbindungen mit Fe
Organische Stoffe	Torf, Komposte, Bioschlämme und andere Produkte organischer Abfälle und Reste	As, Cd, Cu, Pb	Sorption durch Oberflächen-Komplexierung und Ionenaustausch, Einbau in umgewandelte organische Substanz
Aluminiumsilikate	Anorganische Schlämme, synthetische und natürliche Zeolite	As, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn	Elektrostatische Bindung an Ionenaustausch-Plätzen, eventuell Einschluss in die mineralische Struktur

Phosphate fällen Metalle in Form sehr schwer löslicher Metallphosphatminerale aus, wenn sie in der Bodenlösung in genügend hoher Konzentration vorliegen. Insbesondere Pb-Pyromorphite sind auch unter sauren Bedingungen extrem stabil. Die Mengen an Phosphat, die dem Boden zugegeben werden müssen, um die gewünschte Wirkung zu erzielen, sind allerdings um ein Vielfaches größer als bei üblichen landwirtschaftlichen Düngegaben.

IV-3.3.2

Gute Ergebnisse wurden des Weiteren mit der Zugabe von Stoffen erzielt, die Eisenoxide und -hydroxide enthalten. Ihre Wirkung beruht auf der großen Kapazität ihrer Oberflächen, stabile Komplexbindungen mit Metallen und Metalloiden, sowie auch mit vielen organischen und anorganischen Liganden einzugehen. Ähnliche Komplexe können auch mit organischen Stoffen gebildet werden. Zudem haben letztere in der Regel auch eine große Kapazität, Ionen unspezifisch durch Ionenaustausch an elektrisch geladenen Sorptionsplätzen zu binden.

Unspezifische Ionenbindung hat für eine Stabilisierung allerdings den Nachteil, dass die so gebundenen Ionen leicht austauschbar und daher nicht sehr stabil gebunden sind. Dies ist der wesentliche Grund dafür, warum Tonminerale nur dann wirksame Bindemittel sind, wenn ihnen durch geeignete Modifikation (z. B. durch Behandlung mit Aluminiumoxiden) eine stark erhöhte Fähigkeit zur Bildung spezifischer Komplexe mit Metallen verliehen wird. Ähnliches gilt auch für andere Alumosilikate wie Zeoliten, die Ionen unspezifisch durch strukturelle (d. h. auf isomorphem Ersatz von höherwertigen Kationen durch niederwertige Kationen im Kristallgitter beruhende) elektrische Ladung binden.

Organische Mittel haben den Vorteil, auch in großem Maß unpolare Substanzen aufnehmen zu können. In Kohleprodukten ist diese Fähigkeit besonders stark ausgeprägt, während sie kaum ionische Bindungen eingehen können. Aktivkohle ist wegen seiner extrem hohen Sorptionsfähigkeit für apolare Substanzen besonders gut geeignet, hydrophobe organische Schadstoffe zu immobilisieren wie zum Beispiel PAK und chlororganische Verbindungen.

Die Anwendung von Hilfsstoffen ist immer auf die spezifischen Bodenbedingungen und die Standortsansprüche der gewählten Pflanzen abzustimmen, um unerwünschte Nebenwirkungen zu vermeiden oder auf ein tolerierbares Maß zu beschränken (MENDEZ & MAIER 2008). Gelöstes Phosphat kann insbesondere Arsenat von Sorptionsplätzen verdrängen und damit mobilisieren. Die Abschwemmung von Phosphaten kann Eutrophierungsprobleme in Gewässern verursachen oder verschärfen. Verunreinigungen in den eingesetzten Hilfsstoffen können zu Umwelt- und Toxizitätsproblemen führen. Die Bindung von Spuremetallen wie Zn und Cu kann zu Mangel in der Versorgung der Pflanzen mit diesen essenziellen Mikronährelementen führen. Auch in Bezug auf das Angebot von Makronährstoffen kann es zu Ungleichgewichten kommen, wenn z. B. durch Kalkung das Verhältnis von Ca zu Mg und K zu stark erhöht wird. Bevor irgendwelche Stoffe zur Stabilisierung einer Kontamination zugegeben werden, sollte die möglichen Auswirkungen daher einer sorgfältigen Prüfung unterzogen werden.

IV-3.3.2.4.3 Pflanzenwahl und Kultivierungsmaßnahmen

Zur Phytostabilisierung geeignet sind Pflanzen, welche den Boden dicht und tiefgründig durchwurzeln, gut entwässern und mit einem geschlossenen Blätterdach möglichst lückenlos abdecken können. Sie sollten auch rasch wachsen, einfach zu anzubauen sein und eine lange Lebensdauer haben oder sich selbst fortpflanzen.

zen und einen dichten Bestand aufrechterhalten können. Zum einen werden daher Bäume und Sträucher, zum anderen Gräser bevorzugt. Viele Böden, für die eine Phytostabilisierung in Frage kommt, sind nicht nur wegen ihrer Belastung mit Schadstoffen für viele Pflanzen schwierig zu besiedeln, sondern auch auf Grund anderer ungünstiger Eigenschaften. Zu diesen Faktoren gehören ein hoher Anteil an Steinen, Grobkorn und Fremdmaterialien, hohe Dichte, sehr hohe oder sehr niedrige pH-Werte, geringes Speichervermögen für Wasser und Nährstoffe oder ein hoher Salzgehalt. Insbesondere Bergbauhalden und ehemalige Industrie- und Gewerbeareale sind in der Regel Standorte, auf denen das Pflanzenwachstum durch einen oder mehrere dieser Faktoren limitiert ist (VAN GRONSVELD et al. 1995, MENDEZ & MAIER 2008).

Durch Maßnahmen wie Bodenbearbeitung, Kalkung, Düngung und Bewässerung können die Bedingungen für die Etablierung einer Vegetation auf Standorten gegebenenfalls verbessert werden; jedoch sollte sich eine solche Unterstützung nach Möglichkeit auf eine Starthilfe für die Pflanzen beschränken, um den Pflegeaufwand in Grenzen zu halten. Auch können solche Maßnahmen längerfristig kontraproduktiv sein, vor allem wenn sie nicht sorgfältig auf die Ansprüche der gewählten Pflanzen abgestimmt sind. So werden durch übermäßige Düngung Konkurrenten gefördert, welche die zu fördernden Pflanzen dann mit der Zeit verdrängen. Bewässerung kann das Auswaschungsrisiko steigern. Kalkung kann Oxyanionen wie Arsenat und Antimonat mobilisieren. Grundsätzlich sollten Pflanzen gewählt werden, welche an den Standort bereits möglichst gut angepasst sind und die an ihm wirkenden Stressfaktoren einschließlich der Schadstoffe selbst auch ohne Meliorationsmaßnahmen gut tolerieren können (PILON-SMITS 2005, MENDEZ & MAIER 2008).

IV-3.3.2.5 Phytoextraktion

Phytoremediation wurde vor allem zu Beginn der Entwicklung von phytotechnischen Verfahren zur Boden-sanierung häufig mit Phytoextraktion gleichgesetzt. Für Bodenbelastungen durch Stoffe, die sich nicht durch chemische Umwandlung beseitigen lassen, ist Extraktion die einzige Alternative, den Boden zu reinigen und damit wirklich zu „sanieren“. Dies gilt insbesondere für Belastungen mit Spurenelementen wie Arsen (As), Pb, Cadmium (Cd), Cu, Ni, Quecksilber (Hg) und Zn (MCGRATH et al. 2002).

IV-3.3.2.5.1 Phytoextraktion mit Hyperakkumulator-Pflanzen

Die Hoffnung, dass durch Phytoextraktion eine kosteneffiziente, umweltfreundliche und auch unter landschaftlich-ästhetischen Gesichtspunkten Gefallen findende Sanierung von Bodenbelastungen möglich ist, gründete sich vor allem auf die Existenz von Pflanzen, die ein bestimmtes Element oder seltener auch mehrere Elemente in ihrer oberirdischen Biomasse in einem Ausmaß anreichern können, welches das bei Pflanzen üblicherweise vorhandene Akkumulationsvermögen auf belasteten Böden um mindestens eine bis zwei Größenordnungen über-

IV-3.3.2

steigt. Solche Pflanzen werden nach einem Vorschlag von BROOKS et al. (1977) als Hyperakkumulatoren bezeichnet. Sie haben sich im Laufe der Evolution auf Böden entwickelt, die von Natur aus, d. h. geo- oder pedogen, stark erhöhte Konzentrationen der betreffenden Elemente aufweisen. In der Regel ist eine Toleranz von Pflanzen gegenüber erhöhten Konzentrationen an Spurenelementen im Boden damit verbunden, dass sie die Aufnahme dieser Elemente über einen weiten Konzentrationsbereich auf einem niedrigen, für die Pflanze verträglichen Niveau halten können. Solche Pflanzen werden nach einer von BAKER (1981) vorgeschlagenen Einteilung als Excluder-Pflanzen bezeichnet und von Indikator- und (Hyper-)Akkumulator-Pflanzen unterschieden (Abb. 8). Indikator-Pflanzen nehmen ein Spurenelement in etwa proportional zu dessen Konzentration im Boden auf, während Akkumulator-Pflanzen Spurenelemente auch schon bei geringen Konzentrationen im Boden stark im Spross anreichern. Hyperakkumulation stellt eine extreme Form von Akkumulation dar.

Im Unterschied zu Excludern sind Indikator- und vor allem Akkumulator-Pflanzen auf interne Toleranzmechanismen angewiesen, um sich auf Standorten mit erhöhten pflanzenverfügbaren Spurenelement-Gehalten vor Toxizität zu schützen. Die extreme Anreicherung von Spurenelementen in einer Hyperakkumulator-Pflanze verlangt zwangsläufig auch eine entsprechend hohe Toleranz für diese Elemente (CHANEY et al. 1997). Metalle werden in der Regel durch Bildung sehr stabiler Komplexe mit Chelatbildnern und Einschluss in Vakuolen inaktiviert, analog zur Entgiftung von organischen Fremdstoffen nach dem im Zusammenhang mit der Phytotransformation im Abschnitt 3.1 beschriebenen „Modell der grünen Leber“ (PILON-SMITS 2005). Dies erfordert aber einen beträchtlichen Mehraufwand an Stoffwechselenergie im Vergleich der zur Excluderstrategie, so dass sich die Frage nach dem Selektionsvorteil einer Hyperakkumulation stellt. Eine plausible Erklärung ist, dass die extreme Anreicherung eines Metalls oder Metalloids im Pflanzengewebe einen erhöhten Schutz vor Fraß durch Insekten und andere Feinde bietet (CHANEY et al. 1997). Auf jeden Fall kann davon ausgegangen werden, dass die Hyperakkumulation eines Elements eine evolutive Anpassung an spezielle Standortsbedingungen darstellt, die nur auf solchen Böden von Nutzen sein kann, welche die Pflanze auch genügend mit dem betreffenden Element versorgen können. Es ist daher verständlich, dass Hyperakkumulation ein seltenes Phänomen im Pflanzenreich ist.

Hyperakkumulierbare Elemente

Gemäss BAKER et al. (2000) sind etwa 400 Pflanzen zur Hyperakkumulation eines oder – seltener – auch mehrerer Elemente befähigt (Tabelle 2). Artenlisten, wie sie von BROOKS (1998) und REEVES & BAKER (2000) zusammengestellt wurden, sind laufend Veränderungen unterworfen. Während auf der einen Seite immer wieder neue Hyperakkumulatoren entdeckt werden, konnte bei anderen die postulierte Fähigkeit zur Hyperakkumulation in kontrollierten Versuchen nicht bestätigt werden. Der Grund für eine irrtümliche Klassierung als Hyperakkumulator ist meist, dass Pflanzen ohne genügende Reinigung von anhaftenden Bodenpartikeln analysiert wurden. Zum Teil waren die Analysen an Herbarmaterial durchgeführt worden, wo eine solche Reinigung auch kaum noch möglich war (BROOKS et al. 1977). Da die Böden, auf denen Hyperakkumulatoren von

Natur aus vorkommen, in der Regel hohe Gehalte des entsprechenden Spurenelements aufweisen, können bereits geringe Mengen an solchen Verunreinigungen durch aufgewirbelten Staub oder durch bei Regen aufgespritzte Partikel genügen, um eine hohe Akkumulation vorzutäuschen.

Tab. 2: Anzahl von Pflanzenarten, die nach BAKER et al. (2000) in der Literatur als Hyperakkumulatoren klassifiziert wurden, Anzahl Familien, denen diese Arten angehören, und die minimal zu erreichende Metallkonzentration in Blättern, die als elementspezifisches Kriterium für die Klassifikation als Hyperakkumulator verwendet wurde (leicht verändert nach BAKER et al. 2000).

Schwermetall	Anzahl Arten	Anzahl Familien	Kriterium (Metall-Konzentration in mg pro g trockene Blattmasse)
Cd	1	1	0.1
Co	28	11	1
Cu	37	15	1
Mn	9	5	10
Ni	317	37	1
Pb	14	6	1
Zn	11	5	10

Die weitaus meisten Hyperakkumulator-Spezies sind mit über 300 Arten Ni-Hyperakkumulatoren. Dies hängt mit der weiten Verbreitung von Böden zusammen, die sich auf ultramafischem Muttergestein (Serpentin) entwickelt haben und deshalb geogen reich an Ni sind, und auch damit, dass diese Standorte geobotanisch seit langen sehr gut untersucht sind. Bekannt als Ni-Hyperakkumulatoren sind vor allem Arten der Gattung *Alyssum* (Brassicaceae). Weit weniger Pflanzenarten sind als Zn-Hyperakkumulatoren identifiziert worden. Am besten untersucht als potenzielle Phytoextraktions-Pflanze ist *Thlaspi caerulescens*, welche wie *Alyssum* zur Familie der Brassicaceae gehört. Ein wesentlicher Grund hierfür ist, dass einige (aber nicht alle) Ökotypen von *Thlaspi caerulescens* auch die Fähigkeit zur Hyperakkumulation von Cd haben und dass Cd-Hyperakkumulation ein noch selteneres Phänomen als die Hyperakkumulation von Zn ist. Im Unterschied zu Zn ist Cd kein für Lebewesen allgemein essenzielles Spurenelement, so dass Pflanzen normalerweise auch keine speziellen Aufnahmemechanismen für dieses Element entwickelt haben. In der Regel wird Cd nur in soweit von Zellen aufgenommen, als es auf Grund chemischer Ähnlichkeiten mit essenziellen Elementen wie Zn und Ca „verwechselt“ wird.

Wie Zn ist auch Cu als Spurenelement essenziell, so dass alle Pflanzen über physiologische Mechanismen zum kontrollierten Umgang mit diesem Element verfügen. Auch über Hyperakkumulation von Cu wurde berichtet. REEVES und BAKER (2000) listeten 35 Arten als Cu-Hyperakkumulatoren auf. Bis auf wenige

IV-3.3.2

Ausnahmen sind diese in ihrer Verbreitung auf ein sehr kleines Gebiet der Provinz Shaba (früher: Katanga) im Südosten von Zaire beschränkt, welches bekannt für seine Cu- und Co-Vorkommen und auch die einzige Region mit einer echten Cu-Flora ist (BROOKS 1998). Allerdings ist es unklar, wie weit diese Pflanzen wirklich zur Cu-Hyperakkumulation befähigt sind. Untersuchungen unter kontrollierten Bedingungen haben bei einigen dieser Pflanzen gezeigt, dass dies nicht der Fall ist. Vermutlich war die scheinbare Hyperakkumulation dieser Arten in früheren Erhebungen durch atmosphärische Deposition von fest anhaftendem kupferhaltigem Staub auf den im Feld gesammelten Pflanzen vorgetäuscht worden (McGRATH et al. 2002).

Dasselbe Problem besteht auch in Bezug auf die in der Literatur als Pb-Hyperakkumulatoren angegebenen Pflanzen. Pb ist ähnlich schwer löslich im Boden wie Cu, so dass Pflanzenwurzeln nur unter sehr speziellen Bedingungen erhöhten Konzentrationen an löslichem Pb im Boden ausgesetzt sind, welche eine starke Akkumulation ermöglichen würden. Zudem ist Pb im Unterschied zu Cu und Zn allgemein weder ein essenzielles, noch ein nützliches Element für Pflanzen, so dass sie normalerweise auch keine Fähigkeit zur aktiven Aufnahme, Umlagerung und Anreicherung dieses Elements entwickelt haben. REEVES und BAKER (2000) zählten 14 Arten auf, die gemäß Literatur zur Hyperakkumulation von Blei befähigt sind. Ähnlich wie bei Cu ist diese Fähigkeit aber bisher in keinem Fall unter kontrollierten experimentellen Bedingungen bestätigt worden.

Nicht mit echter Hyperakkumulation verwechselt werden darf die extreme Akkumulation von Pb, die in Pflanzen wie *Brassica juncea* und Mais auf stark mit Pb belasteten Böden nach Zugabe von EDTA erzielt wurde (BLAYLOCK et al. 1997). Dabei brachte der zugegebene Chelatbildner nicht nur große Mengen an Blei in Lösung, sondern zerstörte auch die Membranen der Wurzelzellen (vermutlich durch Herauslösen des für die Membranstabilität essenziellen Zinks) und erlaubte so die ungehinderte Verlagerung der gelösten Pb-EDTA-Komplexe mit dem Strom des Transpirationswassers in die oberirdischen Teile der Pflanzen. Diese starben infolge der Wurzelschädigung innerhalb kurzer Zeit, so dass der Akkumulationseffekt, bei dem es sich also um einen rein passiven Metalltransfer in die Pflanzen handelte, nur wenige Tage andauerte.

Eindeutig nachgewiesen ist hingegen die Hyperakkumulation von As durch Farne der Gattung *Pteris*, welche durch MA et al. (2001) entdeckt wurde. As verhält sich auf der Oxidationsstufe des fünfwertigen As(V) chemisch sehr ähnlich wie P, so dass Arsenat im Stoffwechsel leicht an Stelle von Phosphat treten kann. Als Oxyanion ist Arsenat in der Regel auch wesentlich löslicher in nicht sauren Böden als Metalle, die wie Pb, Cu, Zn und Cd als Kationen in Lösung gehen.

Ebenfalls gut dokumentiert ist Hyperakkumulation von Selen (Se). Wie As wird auch Se als Oxyanion von Pflanzen aufgenommen. Zudem besteht zwischen Se und S eine analoge chemische Ähnlichkeit wie zwischen As und P, so dass Se im Stoffwechsel S leicht substituieren kann. Bereits seit den 1930er Jahren ist bekannt, dass viele Arten der Leguminosen-Gattung *Astragalus* extrem hohe Konzentrationen an Se in den Sprossen anreichern können, was sie sehr giftig für weidendes Vieh macht. Seither sind noch einige weitere Se-Hyperakkumulatoren gefunden worden (BROOKS 1998).

Weitere Spurenelemente, für die das Vorkommen von Hyperakkumulator-Pflanzen beschrieben wurde, sind Co, Mn und Th. Im Fall von Co ist aber unsicher, ob es sich bei diesen Pflanzen wirklich um Hyperakkumulatoren handelt, nachdem es sich wie bei Cu in einigen Fällen bei experimenteller Prüfung nicht bestätigte (MCGRATH et al. 2002).

Erfahrungen mit Phytoextraktion durch Hyperakkumulatoren im Feld

Erste Feldversuche zur Phytoextraktion mit Hyperakkumulatoren wurden Anfang der 1990er Jahre in England durchgeführt (MCGRATH et al. 2000, 2002). Dabei wurde *Thlaspi caerulescens* eingesetzt, um durch Klärschlämmeinträge schwach bis mäßig mit Zn ($< 450 \text{ mg kg}^{-1}$) und Cd ($< 14 \text{ mg kg}^{-1}$) belastete Böden zu reinigen. Die Akkumulation von Zn blieb mit maximal 4.3 mg g^{-1} zwar deutlich unter der Schwelle von 10 mg g^{-1} , die als Kriterium für Zn-Hyperakkumulation definiert wurde, mit einer Trockenmasse-Produktion von durchschnittlich $4\text{-}5 \text{ t ha}^{-1}$ konnten dem Boden aber doch im Mittel annähernd 15 kg Zn ha^{-1} entzogen werden. Dies ist eine Größenordnung mehr, als mit landwirtschaftlichen Kulturpflanzen erreicht werden kann, die zwar mehr Biomasse erzeugen, dafür aber deutlich weniger Zn akkumulieren. Für eine Bodensanierung ist dies jedoch immer noch viel zu wenig. Bei einer Lagerungsdichte von 1.5 t m^{-3} erfordert die Verringerung einer Belastung in den obersten 20 cm eines Bodens um 1 g kg^{-1} einen Entzug von 3 kg ha^{-1} . Um eine Belastung um 100 g kg^{-1} herabzusetzen, ist die Sanierungsdauer bei einer jährlichen Entzugsleistung von 15 kg Zn ha^{-1} somit bereits auf 20 Jahre zu veranschlagen. Die Annahme einer gleich bleibenden jährlichen Extraktionsrate ist dabei optimistisch; denn mit sinkenden Metallkonzentrationen im Boden geht im Allgemeinen auch die Akkumulation zurück. Die Phytoextraktion von Cd durch *Thlaspi caerulescens* hängt auch stark vom verwendeten Ökotyp ab. Im erwähnten Feldversuch akkumulierten Pflanzen von Ökotyp Ganges bis zu 0.5 mg g^{-1} , Pflanzen der Ökotypen Prayon und Whitesike dagegen nur $< 0.04 \text{ mg g}^{-1}$ (LOMBI et al. 2000).

In einem anderen Feldversuch erreichten ROBINSON et al. (1998) auf einem Feld mit Pflanzen des Ganges-Ökotyp von *Thlaspi caerulescens* Extraktionsraten von 60 kg Zn ha^{-1} und $8.4 \text{ kg Cd ha}^{-1}$. Allerdings war hier auch die Bodenbelastung, die von Bergbaurückständen her stammte, mit 40 g Zn kg^{-1} viel höher als im Versuch von MCGRATH et al. (2000). Wie bei anderen Pflanzen hat auch bei Hyperakkumulatoren die Bioverfügbarkeit eines Elements entscheidenden Einfluss auf seine Aufnahme. Diese Limitierung erklärt, warum Kayser et al. (2000) auf einem kalkhaltigen Boden trotz höheren totalen Zn-Gehalten als im Versuch von MCGRATH et al. (2000) keine Zn-Anreicherung durch *Thlaspi caerulescens* von mehr als 2 mg g^{-1} erhielten. Zudem blieb im Versuch von KAYSER et al. (2000) auch die produzierte Biomasse mit nur etwa 1 t ha^{-1} deutlich unter den Werten, die im Versuch von MCGRATH et al. (2000) erhalten wurden. Dies ist möglicherweise auf die zusätzlich vorhandene hohe Belastung des Bodens von KAYSER et al. (2000) mit Cu zurückzuführen.

Die Ergebnisse dieser Versuche illustrieren grundlegende Probleme, die sich bei der Phytoextraktion von Schwermetallen mit Hyperakkumulatoren stellen. Das wohl größte Problem ist die geringe Biomasseproduktion vieler Hyperakkumulator-Pflanzen wie im Fall von *Thlaspi caerulescens*. Manche Ni-Hyperakkumula-

IV-3.3.2

toren produzieren demgegenüber zwar eine größere Biomasse, jedoch sind Bodenkontaminationen durch Ni im Vergleich zu anderen Metallen wie Pb und Cd wesentlich seltener ein Sanierungsproblem. Ein besonders kräftig wachsender Hyperakkumulator ist *Berkheya coddii*, eine südafrikanische Pflanze, die weit über 20 t ha⁻¹ Biomasse produzieren und gleichzeitig mehr als 20 mg Ni g⁻¹ in ihren Sprossen und Blättern akkumulieren kann (ROBINSON et al. 1997). Dies macht sie nicht nur für die Bodensanierung, sondern auch für Phytomining von Ni zu ökonomischen Zwecken interessant.

Die zweite wesentliche Einschränkung ist, dass Hyperakkumulation auf ein Element oder eine Kombination chemisch sehr ähnlicher Elemente wie Zn und Cd beschränkt ist, Bodenkontaminationen aber meist gemischter Natur sind und dabei oft Elemente wie Pb und Cu beteiligt sind, für deren Extraktion aus belasteten Böden es bisher keine erprobten Hyperakkumulator-Pflanzen gibt. Die Präsenz von anderen Schadstoffen als die, auf deren Akkumulation die verwendeten Pflanzen spezialisiert sind, kann das Wachstum dieser Pflanzen durch infolge Toxizität stark beeinträchtigen. Ein weiteres grundsätzliches Problem ist der Rückgang der Akkumulationsleistung mit abnehmender Konzentration des zu extrahierenden Elements im Boden, weit bevor in der Regel tolerierbare Konzentrationen im zu sanierenden Boden erreicht sind.

IV-3.3.2.5.2 Phytoextraktion in Kombination mit Mobilisierung der Schadstoffe im Boden

Die vielfältige Begrenzung der Möglichkeiten, kontaminierte Böden durch den Einsatz von Hyperakkumulatoren zu reinigen, hat zur Suche nach alternativen Phytoextraktions-Verfahren geführt. Da das Wachstum einer Pflanze durch genetische Faktoren begrenzt ist, die sich nicht einfach aufheben lassen, wurde dabei insbesondere der Ansatz verfolgt, gut kultivierbare Pflanzen mit hoher Biomasseproduktion zu verwenden und die Akkumulation kontaminierender Schadstoffe durch Zugabe von Chemikalien zum Boden zu steigern, welche die Löslichkeit dieser Schadstoffe steigern.

Ansäuerung von Boden

Die Löslichkeit von Schwermetallen kann vor allem durch Veränderung des pH-Wertes und durch die Bildung löslicher Komplexe mit organischen Liganden stark beeinflusst werden, wie dies bereits im Zusammenhang mit der Phytostabilisierung ausgeführt wurde. Die Konzentrationen von Kationen wie Cd²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, und Pb²⁺ werden dabei durch abnehmenden pH in der Lösung erhöht, die von Anionen wie Chromat und Arsenat durch zunehmenden pH. Eine Absenkung des Boden-pH kann z. B. durch Zugabe von elementarem S erreicht werden, der im Boden mikrobiell zu Schwefelsäure oxidiert wird. Umgekehrt kann der pH eines sauren Bodens durch Kalkung erhöht werden. Letzteres ist eine gängige landwirtschaftliche Praxis.

Bereits durch geringe Absenkung des pH können relativ leicht lösliche Schwermetalle wie Cd, Ni und Zn unterhalb pH 6.5 – 7 stark vermehrt in Lösung gebracht werden. Für schwer lösliche Metalle wie Cu und Pb ist jedoch eine

Absenkung in den stark sauren Bereich erforderlich. Damit wird aber das gesamte bodenchemische und -biologische Milieu so stark verändert, dass auch das Wachstum der Pflanzen stark erschwert wird. Abgesehen von direkten Säurewirkungen auf die Pflanzenwurzeln werden auch andere Metalle wie Aluminium (Al) und Mn gelöst und können toxische Konzentrationen erreichen, während sich auf der anderen Seite die Verfügbarkeit von Nährstoffen wie P und Mo stark verringert.

Mobilisierung von Metallen durch Komplexbildner

Die Mobilisierung von Metallen durch Komplexbildner hat gegenüber Maßnahmen wie einer Bodenansäuerung den Vorteil, dass sie viel spezifischer eingesetzt werden können und damit unerwünschte Nebenwirkungen leichter vermieden werden können. Zudem lassen sich mit dieser Methode bevorzugt schwer lösliche Metalle wie Cu und Pb in Lösung bringen, deren geringe Verfügbarkeit in der Regel das größte Problem bei der Reinigung von schwermetallbelastetem Boden ist. Versuche wurden vor allem mit synthetischen Aminocarboxylaten wie EDTA, DTPA, HEDTA, NTA und EDDS durchgeführt. Diese bilden außerordentlich stabile Chelate mit Metallen und sind in genügend großen Mengen kommerziell zu einem genügend günstigen Preis erhältlich.

Während die Bildung von solchen Chelaten die Gesamtkonzentration eines Metalls in der Bodenlösung durch Mobilisierung von Matrix-gebundenen Fraktionen auf der einen Seite erhöht, verringert die Komplexbildung auf der anderen Seite den Anteil der freien Metallionen und damit deren Verfügbarkeit für eine Passage durch die Barriere der Endodermis, welche die Wurzelrinde vom Wurzelzylinder mit den Leitbündeln trennt. Welcher Effekt überwiegt, hängt insbesondere von der Kapazität und Stärke der Bindung zwischen Metall und Matrix, der Stabilität der Chelate und den Mengenverhältnissen zwischen den verschiedenen Reaktionspartnern in diesem System ab. In Topfversuchen erreichten TANDY et al. (2006a) durch Zugabe von 10 mmol EDDS kg⁻¹ Boden eine Steigerung der Cu-Akkumulation in den Sprossen von Sonnenblumen um das 3- bis 10-fache, während die Konzentration an gelöstem Cu im Boden um etwa drei Zehnerpotenzen zunahm. Die Konzentration von Zn stieg in der Bodenlösung im Vergleich dazu nur um ein bis zwei Zehnerpotenzen an; die Zn-Aufnahme in die oberirdische Biomasse der Sonnenblumen blieb aber auf kontaminiertem Boden praktisch unbeeinflusst. Im bereits erwähnten Feldversuch erhielten KAYSER et al. (2000) ähnliche Ergebnisse mit NTA. Wiederholte Applikationen von 2 mmol NTA kg⁻¹ Boden steigerten die Cu-Anreicherung durch die Testpflanzen, zu denen auch Sonnenblumen gehörten, um durchschnittlich etwa einen Faktor 2 und hatten keinen signifikanten Effekt auf die Aufnahme von Zn und Cd.

Mit Hyperakkumulator-Pflanzen waren Versuche zur Steigerung der Phytoextraktion von kontaminierenden Metallen noch weniger erfolgreich als mit normalen Kulturpflanzen. Die Akkumulation von Zn und Cd durch *Thlaspi caerulescens* wurde in Feldversuchen von MCGRATH et al. (2006) durch Citrat nicht gesteigert, aber durch EDTA deutlich und durch NTA tendenziell reduziert. Im Feldversuch von KAYSER et al. (2000) gingen die beiden verwendeten Hyperakkumulator-Pflanzen *Thlaspi caerulescens* und *Alyssum murale* bei Applikation von NTA sogar ein, vermutlich als Folge von Zn-Mangel. Die besondere Emp-

IV-3.3.2

findlichkeit dieser Hyperakkumulatoren gegenüber Chelatoren im Boden dürfte mit ihrem im Vergleich zu nicht hyperakkumulierenden Pflanzen stark erhöhten Zinkbedarf zusammenhängen. Da sie auf dem karbonathaltigen Versuchsboden von KAYSER et al. (2000) ohnehin schon mit diesem Element unterversorgt waren, konnten sie diesen Bedarf nach Applikation wohl erst recht nicht mehr decken. Dieser Effekt passt zur Tatsache, dass die Wurzeln von *Thlaspi caerulescens* keine Exsudate ausscheiden, welche Metalle wie Zn in signifikantem Mass komplexieren (MCGRATH et al. 2002). Auch beim Ni-Hyperakkumulator *Thlaspi goesingense* wurde keine Exsudation von Komplexbildnern mit hoher Affinität für Ni gefunden. Im Unterschied zu diesen Hyperakkumulatoren wurde bei der nahe verwandten Art *Thlaspi arvense*, die kein Hyperakkumulator ist, eine verstärkte Ausscheidung der Komplexbildner Citrat und Histidin Ni beobachtet, wenn die Wurzeln einer erhöhten Konzentration an Ni ausgesetzt wurden. Die Exsudation von Chelatoren scheint bei *Thlaspi arvense* also eine Strategie zu sein, eine zu hohe Metallaufnahme zu verhindern, um daraus resultierende toxische Effekte zu vermeiden. Unter höheren Pflanzen ist nur von Gräsern bekannt, dass sie spezifische organische Liganden ausscheiden, um Spurenelemente für die Aufnahme zu mobilisieren. Es handelt sich dabei um so genannte Phytosiderophoren, die eine extrem hohe Affinität zu Fe(III) aufweisen, aber auch andere Metalle komplexieren und bei Eisen- und möglicherweise auch bei Zn-Mangel ausgeschieden werden.

Chelatisierung kann die Phytoextraktion eines Metalls trotz Verringerung des Anteils freier Metallionen nicht nur durch Mobilisierung gebundener Fraktionen, sondern auch dadurch beschleunigen, dass die Transportrate über den apoplastischen Weg, d. h. über den mit der Bodenlösung direkt verbundenen interzellulären Porenraum, erhöht wird. Grundsätzlich ist der apoplastische Weg für den Wasser- und Ionentransport an der Grenze zwischen Wurzel-Rinde und zentralem Wurzelzylinder durch die Casparischen Streifen unterbrochen (Abb. 9), welche in Form eines Netzwerkes von Zellwand-Imprägnierungen den Interzellularraum zwischen den Endodermis-Zellen verschließen. Jedoch ist diese Barriere nicht absolut dicht. Die Endodermis ist erst hinter der Streckungszone der wachsenden Wurzeln vollständig ausdifferenziert, und zudem gibt es Risse an den Stellen, wo sie von abzweigenden Seitenwurzeln durchstoßen wird. Diese Lücken ermöglichen die Aufnahme von Chelaten in die Leitbündel unter Umgehung einer Endodermis-Passage auf dem symplastischen Weg und damit eines Transfers durch Zellmembranen, um in den Symplasten der Wurzelzellen zu gelangen.

Der Vergleich von Topf- mit Nährlösungsversuchen lässt darauf schließen, dass allein die erhöhte Mobilisierung von im Boden gebundenen Metallen wie Zn und Cu, welche durch eine Chelatisierung bewirkt wird, in der Regel ohne diese Möglichkeit zur Umgehung der Endodermis-Barriere nicht ausreicht, um die Aufnahme dieser Metalle in die Leitgewebe von Pflanzen zu erhöhen (TANDY et al. 2006a,b). Eine wichtige Rolle spielt dabei auch, dass Chelate von Metall-Kationen mit den gewöhnlich verwendeten Aminocarboxylaten und ähnlichen Liganden im typischen pH-Bereich der Rhizosphäre als Anionen oder zumindest neutrale Komplexe vorliegen. Während Kationen durch die überwiegend negativ geladenen Ionen funktionellen Gruppen in den Zellwänden in starkem Ausmaß gebunden werden, werden Anionen dagegen kaum zurückgehalten.

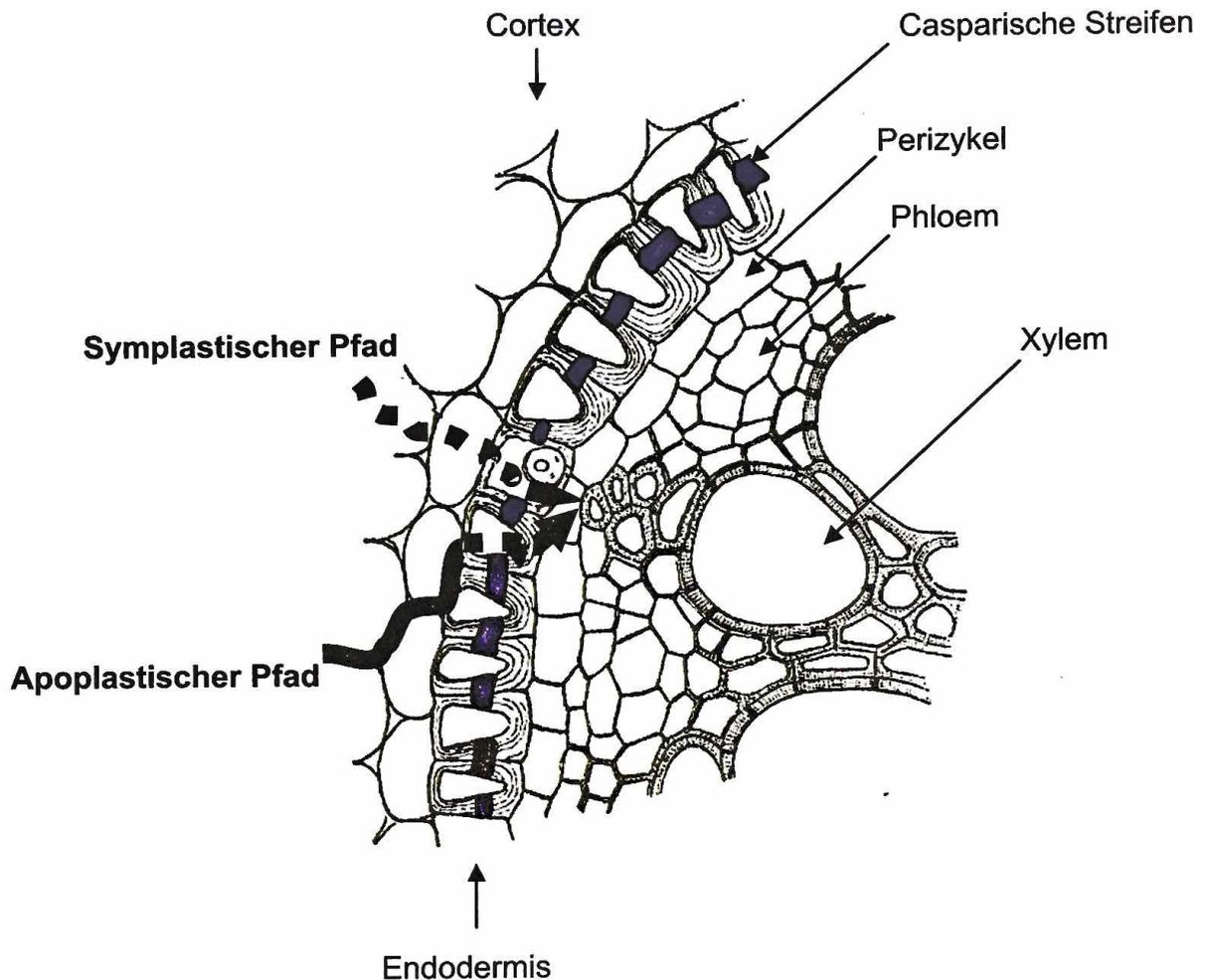


Abb. 9: Ausschnitt aus dem Querschnitt einer Feinwurzel. Die Endodermis mit den Casparischen Streifen in ihren radialen Zellwänden unterbricht die Kontinuität des Interzellularraums (Apoplast) zwischen Cortex (Wurzelrinde, aussen) und Stele (Wurzelzylinder, innen) mit den Leitgefäßen (Phloem und Xylem), aber nicht das Syncytium des Cytoplasmas der Wurzelzellen (Symplast).

Im Unterschied zu KAYSER et al. (2000) und TANDY et al. (2006a) gibt es auch eine Reihe von Versuchen, in denen mit Hilfe von Chelaten sehr starke Steigerungen der Metallaufnahme durch Pflanzen erreicht wurden (BLAYLOCK 2000). So fanden BLAYLOCK et al. (1997) in einem Topfversuch, dass *Brassica juncea* bei Zugabe von EDTA in Konzentrationen von über 1 mmol kg^{-1} zu einem mit $600 \text{ mg Pb kg}^{-1}$ belasteten Boden bis zu 15 mg Pb g^{-1} Trockenmasse akkumulierte. HUANG et al. (1997) steigerten in einem analogen Topfversuch die Pb-Akkumulation von Mais auf 3.5 mg g^{-1} und von Erbsenpflanzen (*Pisum sativum*) auf 11 mg g^{-1} . Eine substantielle Wirkung auf die Pb-Akkumulation dieser Pflanzen wurde erst ab Konzentrationen von über $1 \text{ mmol EDTA kg}^{-1}$ Boden beobachtet. Dies lässt vermuten, dass EDTA bei Konzentrationen oberhalb dieser Schwelle die Zellmembranen der Endodermis zerstörte (vermutlich durch Sequestrierung der die Membranen stabilisierenden Zn-Ionen) und die Wurzeln auf diese Art für apoplastischen Transport durchlässig machte. Nur in dieser extremen Form hat eine durch Chelatisierung unterstützte Phytoextraktion („chelate-assisted phytoextraction“) Chancen, schwer lösliche und durch Pflanzen sonst nur in relativ geringen

IV-3.3.2

Mengen aufgenommene Problemelemente wie insbesondere Pb in signifikanten Mengen aus belasteten Böden zu extrahieren. Da die Pflanzen bei einer solchen Behandlung nicht sehr lange überleben, dürfen die Chemikalien erst angewendet werden, wenn die Wurzelsysteme ausreichend entwickelt sind und die Pflanzen genügend stark transpirieren, um eine maximale Effizienz zu erreichen. Die permeabilisierten Wurzeln dienen nach ihrer physiologischen Zerstörung nur noch so lange als passives Leitungssystem für die Aufnahme der mit mobilisierten Metall-Chelaten möglichst stark angereicherten Bodenlösung, bis die Blätter welken.

Mit einer Akkumulation von 10 mg Pb g^{-1} im Spross und einer Spross-Biomasse von 25 t ha^{-1} kann eine Pb-Kontamination im Hauptwurzelraum pro Ernte um $50 - 100 \text{ mg kg}^{-1}$ verringert werden, abhängig vom Bodenvolumen, auf das sich die Extraktionsleistung verteilt. Einerseits ist die Konzentration von Pb bei Bodensanierungen aber in der Regel in einer wesentlich stärkeren Masse zu vermindern; andererseits sind die Extraktionsleistungen im Feld meist deutlich geringer als in Topfversuchen und mit größeren Unsicherheiten behaftet. Deshalb ist auch unter günstigen Umständen bei einer Chelat-gestützten Phytoextraktion im Allgemeinen immer noch mit einem Zeithorizont zu rechnen, der einen für praktische Anwendungen noch realistischen Zeitrahmen von wenigen Jahren deutlich überschreitet.

Risiken einer künstlichen Mobilisierung von Schadstoffen im Boden

Ein grundsätzliches Problem bei einer Erhöhung der Löslichkeit von Schadstoffen im Boden ist, dass dadurch auch das Risiko einer weiteren Verlagerung in die Tiefe und damit ihrer Auswaschung in Grundwasser oder Oberflächengewässer erhöht wird. Dieses Risiko ist bei einer Chelatisierung umso größer, je stabiler der Chelat-Komplex ist und je langsamer der biologische Abbau des chelatisierenden organischen Liganden erfolgt. In dieser Hinsicht ist die Anwendung von Chelatoren wie EDTA, die eine sehr geringe biologische Abbaubarkeit haben, besonders problematisch (THAYALAKUMARAN et al. 2003). Aber auch der biologische Abbau von an sich gut abbaubaren Chelatoren wie EDDS, welches auch unter natürlichen Verhältnissen von gewissen Bakterien produziert wird, und NTA ist in Gegenwart von Metallen gehemmt, wenn diese toxische Konzentrationen erreichen. Die Mobilisierung von toxischen Metallen in Böden durch Chelatisierung sollte daher höchstens in solchen Systemen in Betracht gezogen werden, in denen das Drainagewasser vollständig gefasst wird und so eine Auswaschung ausgeschlossen werden kann.

IV-3.3.2.6 Von der Phytoremediation zum Phytomanagement

Zwei Jahrzehnte intensiver Forschungs- und Entwicklungsarbeit haben viele anfängliche Hoffnungen, mit Schadstoffen belastete Böden mittels Pflanzen kostengünstig und umweltschonend in einer nützlicher Frist reinigen zu können, ins Reich der Illusionen verwiesen. Diese Arbeit hat aber auch gezeigt, dass phyto-

technologische Verfahren trotz aller Einschränkungen in vielen Fällen sehr nützlich zur Behandlung solcher Standorte sein können. Bevor Phytoremediations-Verfahren routinemäßig in der Praxis eingesetzt werden können, braucht es zwar noch sehr viel mehr Forschung und Entwicklung, aber trotz aller Lücken besteht heute bereits eine umfassende Grundlage an Wissen und Erkenntnissen für eine erfolgreiche Anwendung dieser Technologie. Dazu gehören Datenbanken mit Informationen über Pflanzen, die für die Beseitigung von Mineralölkontaminationen und die Extraktion von Metallen eingesetzt werden können, ebenso wie Internet-Seiten (McINTYRE 2003).

Am wenigsten hat die Phytoremediation die Erwartungen bisher dort erfüllt, wo sie anfangs am größten waren: nämlich in Bezug auf die Sanierbarkeit von Schwermetallkontaminationen durch Phytoextraktion. Phytoextraktion erfordert zunächst einmal, dass es Pflanzen gibt, welche die zu entfernenden Stoffe unter den gegebenen standörtlichen Bedingungen in signifikanten Mengen aufnehmen. Dies engt die Palette der Schadstoffe, die sich grundsätzlich für eine Phytoextraktion eignen, bereits stark ein. Aber auch für diejenigen Schadstoffe, die vergleichsweise sehr gut phytoextrahierbar sind, sind die erreichbaren Extraktionsraten so gering, dass dieses Verfahren allenfalls zur Sanierung von niedrig bis mäßig belasteten Böden in Frage kommt. In praktisch allen Fällen, in denen eine Belastung so groß ist, dass sie sanierungsbedürftig ist, ist mit einer Behandlungsdauer von zumindest Jahrzehnten zu rechnen, bis das Sanierungsziel erreicht ist. Dies gilt auch für die relativ mobilen Metalle Cd, Ni und Zn, für welche es praxistaugliche Hyperakkumulator-Pflanzen gibt. Das größte realistische Anwendungspotenzial von Phytoextraktion besteht beim gegenwärtigen Stand der Kenntnisse wohl bei der Sanierung von mit As belasteten Böden mit Hilfe von hyperakkumulierenden Farnen (MA et al. 2001).

Ein wesentlich größeres Potenzial als bei der Phytoextraktion von kontaminierenden Metallen ist bei der phytotechnologischen Reinigung von Böden zu sehen, die mit organischen Schadstoffen belastet sind. Organische Schadstoffe haben gegenüber Metallen den Vorteil, dass sie grundsätzlich chemisch abbaubar sind. Das Potenzial liegt hier aber weniger bei der reinen Phytotransformation, da auch diese die Aufnahme der Schadstoffe in die Pflanze voraussetzt, soweit sie nicht durch pflanzenbürtige Exoenzyme umgewandelt werden können, als viel mehr in der Kombination mit mikrobiellem Abbau (pflanzengestützte Bioremediation) und dessen Stimulation durch Pflanzen (Phytostimulation). Vielversprechend sind die letzteren Ansätze insbesondere in Bezug auf die Behandlung von Bodenkontaminationen mit Pestiziden wie Atrazin, Nitroaromaten wie TNT und Mineralöl-Kohlenwasserstoffen wie Benzolen und Toluolen (McCUTCHEON & SCHNOOR 2003, Pilon-Smits 2005). Sogar für die Behandlung von Kontaminationen mit PAK, die wegen ihrer extrem geringen Wasserlöslichkeit und starken Sorption im Boden von Pflanzen praktisch nicht aufgenommen werden und auch mikrobiellem Abbau kaum zugänglich sind, ergeben sich durch die Kombination von Phyto- und Bioremediation neue Perspektiven (McCUTCHEON and SCHNOOR 2003b).

Viele Arten von Bodenkontaminationen sind jedoch – zumindest auf absehbare Zeit – nicht mit Phytoremediations-Verfahren zu beseitigen. Dazu gehören ins-

IV-3.3.2

besondere Belastungen mit Pb. Pb ist wegen seiner starken Humantoxizität, seiner Persistenz und seiner ubiquitären Verbreitung in immissionsbeeinflussten Böden neben Cd das umwelthygienisch wohl problematischste Schwermetall. „Harte“ technische Reinigungsverfahren wie die Bodenwäsche kommen aus ökonomischen und ökologischen Gründen nur in relativ seltenen Fällen und dann auch nur sehr lokal in Frage. Für die Mehrheit der mit Pb belasteten Flächen ist es höchstens realistisch, die von ihnen für die Umgebung ausgehenden Risiken durch Stabilisierung der Belastung kontrollieren. Phytostabilisierung stellt im Vergleich zu anderen Phytoremediationsverfahren die geringsten Ansprüche an Standortbedingungen und die zu behandelnde Kontamination, da in der Regel Pflanzen gefunden werden können, die an den Standort angepasst sind und eine große Toleranz gegenüber den betreffenden Schadstoffen haben. Notfalls können die Bedingungen für das Aufkommen der stabilisierenden Vegetation durch mechanische, hydraulische und chemische Meliorationsmaßnahmen in vielen Fällen soweit verbessert werden, dass dieses Ziel erreicht wird. Das größte grundsätzliche Problem bei einer Phytostabilisierung ist wie bei jeder Stabilisierung das Risiko, dass die Kontamination mit der Zeit auf irgendeine Art und Weise wieder mobil wird. Um die Nachhaltigkeit des Behandlungserfolges zu sichern, ist ein der Risikosituation angepasstes, auf unabsehbare Zeit hinaus anhaltendes Monitoring erforderlich. Zudem muss die Landnutzung auf Dauer eingeschränkt bleiben.

Längerfristige Einschränkungen in der Landnutzung sind auch als Kostenfaktor selten zu vernachlässigen. Zwar sind die rein operativen Kosten einer Phytoremediation im Vergleich zu harten Sanierungen niedrig, was gewöhnlich als wesentlicher Vorzug der Phytoremediation angeführt wird, dafür können jedoch die Opportunitätskosten einer entgangenen Nutzung erheblich ins Gewicht fallen. Abgesehen von Ausnahmefällen, in denen es möglich ist, eine Belastung innerhalb von wenigen Jahren auf ein unproblematisches Maß zu senken, kann Phytoremediation nur attraktiv sein, wenn sie mit einer möglichst profitablen Nutzung des Standorts verbunden werden kann (ROBINSON et al. 2003b). Dies bedeutet, dass Phytoremediation nicht isoliert als Behandlung einer Bodenkontamination gesehen wird, sondern als integrierter Teil einer Landnutzungsstrategie, die gleichzeitig die produktive Nutzung des Bodens und die Kontrolle seiner Belastung optimiert. Dies ist der Ansatz des Phytomanagements von belasteten Böden.

Phytomanagement kann sehr verschieden aussehen. Im einfachsten Fall besteht es in einer auf Pflanzenproduktion optimierten Form der Phytostabilisierung, indem Pflanzen angebaut werden, welche die den Boden kontaminierenden Schadstoffe nicht in die zur Verwertung bestimmten Teile aufnehmen bzw. nicht in einem Maße, dass dadurch die Nutzung beeinträchtigt wird. In der Regel werden Schadstoffe am stärksten in den Blättern akkumuliert, am wenigsten dagegen in Samen, Früchten und Knollen, die nur über das Phloem und nicht über das Xylem beladen werden. Werden nur diese Teile verwertet, so kann das Risiko, dass durch eine solche Nutzung Schadstoffe in die Produkte gelangen, häufig praktisch ausgeschlossen werden. Gleichzeitig kann unter Umständen eine Akkumulation der Schadstoffe in Blättern und Stengeln dazu genutzt werden, den Boden allmählich zu verbessern, insbesondere wenn es sich um Schadstoffe wie zum Beispiel residuale Pestizide handelt, die durch Phytotransforma-

tion dauerhaft unschädlich gemacht werden können. Auch wenn aus Gründen der Vorsicht ganz auf den Anbau von Nahrungs- und Futterpflanzen verzichtet wird, gibt es immer noch eine breite Palette an kommerziell nutzbaren Pflanzen, bei denen eine leicht erhöhte Aufnahme von Schadstoffen in den zu verwerten Teilen eher toleriert werden kann als bei ersteren. Dazu gehört der Anbau von Energie- und Zierpflanzen ebenso wie die Produktion von Holz als Bau-, Werk- und Rohstoff für Industrie und Gewerbe.

Eine andere denkbare Variante besteht in einer Fruchtfolge zwischen Kultur- und Akkumulatorpflanzen zur Nutzung und Behandlung von Böden, die mit phytoakkumulierbaren Metallen wie Cd, Ni und Zn belastet sind (McGrath et al. 2002). Vielfach ist nur ein kleiner Teil der belastenden Metalle im Boden unmittelbar pflanzenverfügbar. Wird diese Fraktion extrahiert, so führt die thermodynamische Tendenz, ein gestörtes Gleichgewicht wiederherzustellen, dazu, dass sie aus den stärker gebundenen Fraktionen mit der Zeit wieder aufgefüllt wird. Jedoch ist dieser Prozess oft sehr langsam, so dass es unter geeigneten Umständen möglich ist, die leicht verfügbare Fraktion an belastenden Metallen im Boden durch geeignete Akkumulator-Pflanzen abzuschöpfen und so die Exposition für Folgekulturen auf ein tolerierbares Maß zu reduzieren, bis die Nachlieferung aus den schwer verfügbaren Fraktionen ein erneutes „Stripping“ erforderlich macht. Noch effizienter für eine produktive Nutzung des Bodens ist es, wenn das Stripping in einer Mischkultur gleichzeitig mit dem Anbau von Kulturpflanzen durchgeführt werden kann. Wenn die Akkumulatorpflanzen nicht auf dem Feld zurückgelassen, sondern separat abgeführt werden, läuft das Stripping auf eine allmähliche Sanierung des Bodens durch Phytoextraktion hinaus.

Wenn mit Schadstoffen belastetes Pflanzenmaterial abgeführt werden soll, so stellt sich natürlich sofort die Frage des Wohin. Am günstigsten ist es, wenn es sich um Stoffe handelt, die zurück gewonnen und wieder verwendet werden können, wie dies grundsätzlich mit wertvollen Metallen der Fall ist. Damit dies wirtschaftlich ist, müssen sie in genügend hoher Konzentration vorliegen und in genügend großer Menge anfallen. Hier liegt im Vergleich zu Hyperakkumulatorpflanzen im Vergleich ein wesentlicher Nachteil von Akkumulatorpflanzen, die bei geringerer Akkumulation eine hohe Extraktionsleistung nur dank großer Biomasse erbringen; denn auf je mehr Biomasse sich die extrahierte Menge an Metall verteilt, umso aufwendiger und ineffizienter wird der gesamte Prozess der Rückgewinnung.

In gewissen Fällen kann die Anreicherung von Spurenelementen in der Biomasse aber auch für andere Verwertungen als nur für die Gewinnung wertvoller Metalle von Vorteil sein. Diese Möglichkeit kann sich zum Beispiel bei Böden bieten, die mit Zn oder Se belastet sind. Beide Elemente sind in niedrigen Konzentrationen essenziell für die menschliche und tierische Ernährung, Zn zudem auch für die Pflanzenernährung, und beide sind in vielen Regionen Mangel-elemente. Die Anreicherung dieser Elemente in Nahrungs- und Futterpflanzen ist eine als Biofortifikation bezeichnete Strategie, Mangel an diesen Elementen in der menschlichen bzw. tierischen Ernährung in solchen Regionen zu bekämpfen (Bañuelos & Lin 2008). Bei der Verwendung von belasteten Böden zur Biofortifikation von Nahrungs- und Futterpflanzen muss die Anreicherung des

IV-3.3.2

gewünschten Spurenelements in den zum Verzehr gelangenden Pflanzenteilen natürlich sorgfältig überwacht werden, und es ist sicher zu stellen, dass keine Stoffe angereichert werden, die gesundheitsschädlich sind.

Das letzte Beispiel macht besonders deutlich, dass es beim Phytomanagement letztlich um die Steuerung von Spurenelementströmen auf der Ebene eines terrestrischen Produktionssystems geht. Das Potenzial dieses Ansatzes ist noch schwer abzuschätzen, und die methodischen Instrumente sind erst ansatzweise vorhanden. Jedoch ist Stoffstrom-Management letztlich der einzige Weg, um auf der Skala von Öko- und Produktionssystemen zu einem nachhaltigen Umgang mit umwelt-hygienisch problematischen Spurenelementen und auch anderen Problemstoffen zu gelangen.

IV-3.3.2.7 Literatur

- BAKER, A. J. M. 1981. Accumulators and excluders – strategies in the response of plants to heavy metals. *Journal of Plant Nutrition* 3: 643 – 654.
- BAKER, A. J. M., S. P. MCGRATH, R. D. REEVES, and J. A. C. SMITH. 2000. Metal hyperaccumulator plants: A review of the ecology and physiology of a biological resource for phytoremediation of metal-polluted soils. In: *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water* (N. Terry and G. Bañuelos (eds.)), pp. 85 – 107, Lewis Publishers, Boca Raton (FL).
- BAÑUELOS, G., and Z.-Q. LIN (eds.) 2008. *Development and Uses of Biofortified Agricultural Products*. CRC Press, Lewis Publishers, Boca Raton (FL).
- BERTI, W. R., and S. D. CUNNINGHAM. 2000. Phytostabilization of metals. In: *Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean Up the Environment* (I. Raskin and B. D. Ensley (eds.)), pp. 71 – 88, Wiley Interscience, New York (U.S.A.).
- BLAYLOCK, M. J. 2000. Field demonstrations of phytoremediation of lead-contaminated soils. In: *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water* (N. Terry and G. Bañuelos (eds.)), pp. 1 – 12, Lewis Publishers, Boca Raton (FL)
- BLAYLOCK, M. J., D. E. SALT, S. DUSHENKOV, O. ZHAKAROVA, C. GUSSMAN, Y. KAPULNIK, B. D. ENSLEY, and I. RASKIN. 1997. Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents. *Environmental Science and Technology* 31: 860 – 865.
- BROOKS, R. R. (ed.) 1998. *Plants That Hyperaccumulate Heavy Metals*. CAB International, Wallingford, U.K., 380p.
- BROOKS, R. R., J. LEE, R. D. REEVES, and T. JAFFRÉ. 1977. Detection of nickeliferous rocks by analysis of herbarium species of indicator plants. *Journal of Geochemical Exploration* 7: 49 – 57.
- BUNDT, M., A. ALBRECHT, P. FROIDEVAUX, P. BLASER, and H. FLÜHLER. 2000. Impact of preferential flow on radionuclide distribution in soil. *Environmental Science and Technology* 34: 3895 – 3899.

- BURKEN, J. G. 2003. Uptake and metabolism of organic compounds: green-liver model. In: *Phytoremediation: Transformation and Control of Contaminants* (S. C. McCUTCHEON, and J. L. SCHNOOR (eds.)), pp. 59 – 84, Wiley-Interscience, New York.
- BURKEN, J. G., and J. L. SCHNOOR. 1998. Predictive relationships for uptake of organic contaminants by hybrid poplar trees. *Environmental Science and Technology* 32: 3379 – 3385.
- CHANEY, R. L., M. MALIK, Y. M. LI, S. L. BROWN, E. P. BREWER, J. S. ANGLE, and A. J. B. BAKER. 1997. Phytoremediation of soil metals. *Current Opinion in Biotechnology* 8: 279 – 284.
- COLLINS, C., M. FRYER, and A. GROSSO. 2006. Plant uptake of non-ionic organic chemicals. *Environmental Science and Technology* 40: 45 – 52.
- CONESA, H. M., B. H. ROBINSON, R. SCHULIN, and B. NOWACK. 2007. Growth of *Lygeum spartum* in acid mine tailings: response of plants developed from seedlings, rhizomes and at field conditions. *Environmental Pollution* 145: 700 – 707.
- DOMÍNGUEZ, M. T., T. MARAÑÓN, J. M. MURILLO, R. SCHULIN, and B. H. ROBINSON. 2008. Trace element accumulation in woody plants of the Guadamar Valley, SW Spain: A large-scale phytomanagement case study. *Environmental Pollution* 152: 50 – 59.
- EBERTS, S. M., S. A. JONES, C. L. BRAUN, and G. L. HARVEY. 2005. Long-term changes in ground water chemistry at a phytoremediation demonstration site. *Ground Water* 43: 178 – 186.
- ERNST, W. H. O. 2005. Phytoextraction of mine wastes – Options and impossibilities. *Chemie der Erde* 65 S1: 29 – 42.
- GEVAO, B., K. T. SEMPLE, and K. C. JONES. 2000. Bound pesticide residues in soils: a review. *Environmental Pollution* 108: 3 – 14.
- HANNINK, N., S.J. ROSSER, C.E. FRENCH, A. BASRAN, J.A.H: MURRAY, S. NICKLIN and N.C. BRUCE, 2001. Phytodetoxification of TNT by transgenic plants expressing a bacterial nitroreductase. *Nature* 19: 1168-1172.
- HARMS, H., M. BOKERN, M. KOLB, and C. BOCK, 2003. Transformation of organic contaminants by different plant systems. In: *Phytoremediation: Transformation and Control of Contaminants* (S. C. McCUTCHEON, and J. L. SCHNOOR (eds.)), pp. 285 – 315, Wiley-Interscience, New York.
- HUANG, J. W., J. J. CHEN, W. R. BERTI, and S. D. CUNNINGHAM. 1997. Phytoremediation: the use of plants to remove heavy metals from soils. *Environmental Science and Technology* 31: 800 – 805.
- KARTHIKEYAN, R., L. C. DAVIS, L. E. ERICKSON, K. AL-KHATIB, P. A. KULAKOW, P. L. BARNES, S L. HUTCHINSON, and A. A. NURZHANOVA. 2004. Potential for plant-based remediation of pesticide-contaminated soil and water using nontarget plants such as trees, shrubs, and grasses. *Critical Reviews in Plant Sciences* 23: 91 – 101.

IV-3.3.2

- KAYSER, A., K. WENGER, A. KELLER, W. ATTINGER, H. R. FELIX, S. K. GUPTA, and R. SCHULIN. 2000. Enhancement of phytoextraction of Zn, Cd and Cu from calcareous soil: the use of NTA and sulfur amendments. *Environmental Science and Technology* 34: 1778 – 1783.
- KELLER, C. 2006. Factors limiting efficiency of phytoextraction at multi-metal contaminated sites. In: *Phytoremediation of Metal-Contaminated Soils* (J.-L. Morel et al. (eds.)), pp. 241 – 266, Springer, Netherlands.
- LI, M. S. 2006. Ecological restoration of mineland with particular reference to the metalliferous mine wasteland in China: A review of research and practice. *Science of the Total Environment* 357: 38 – 53.
- LOMBI, E., F. J. ZHAO, S. J. DUNHAM, and S. P. MCGRATH. 2000. Cadmium accumulation in populations of *Thlaspi caerulescens* and *Thlaspi goesingense*. *New Phytologist* 145: 11 – 20.
- MA, L. Q., K. M. KOMAR, and C. TU. 2001. A fern that hyperaccumulates arsenic. *Nature* 409: 579.
- MARSCHNER, H. 1995. *Mineral Nutrition of Higher Plants*. Academic Press, London, 2nd ed., 889p.
- MCCUTCHEON, S. C., and J. L. SCHNOOR (eds.) 2003a. *Phytoremediation: Transformation and Control of Contaminants*. Wiley-Interscience, New York.
- MCCUTCHEON, S. C., and J. L. SCHNOOR. 2003b. Overview of phytotransformation and control of wastes. In: *Phytoremediation: Transformation and Control of Contaminants* (S. C. McCUTCHEON, and J. L. SCHNOOR (eds.)), pp. 3 – 58, Wiley-Interscience, New York.
- MCGRATH, S. P., S. J. DUNHAM, and R. L. CORRELL. 2000. Potential for phytoextraction of zinc and cadmium from soils using hyperaccumulator plants. In: *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water* (N. Terry and G. Bañuelos (eds.)), pp. 109 – 128, Lewis Publishers, Boca Raton (FL).
- MCGRATH, S. P., F. J. ZHAO, and E. LOMBI. 2002. Phytoremediation of metals, metalloids, and radionuclides. *Advances in Agronomy* 75: 1 – 56.
- MCGRATH, S. P., E. LOMBI, C. W. GRAY, N. CAILLE, S. J. DUNHAM, and F. J. ZHAO. 2006. Field evaluation of Cd and Zn phytoextraction potential by the hyperaccumulators *Thlaspi caerulescens* and *Arabidopsis halleri*. *Environmental Pollution* 141: 115 – 125.
- MCINTYRE, T. C. 2003. Databases and protocols for plant and microorganism selection: hydrocarbons and metals. In: *Phytoremediation: Transformation and Control of Contaminants* (S. C. McCUTCHEON, and J. L. SCHNOOR (eds.)), pp. 887 – 904, Wiley-Interscience, New York.
- MENCH, M., J. VANGRONSVELD, N. LEPP, P. BLEEKER, A. RUTTENS and W. GEEBELEN. 2006. Phytostabilization of metal-contaminated sites. In: *Phytoremediation of Metal-Contaminated Soils* (J.-L. MOREL et al. (eds.)), pp. 109 – 190, Springer, Netherlands.

- MENDEZ, M. O., and R. M. MAIER. 2008. Phytostabilization of mine tailings in arid and semiarid environments – An emerging remediation technology. *Environmental Health Perspectives* 116: 278 – 283.
- NEGRI, M. C., E. G. GATCLIFF, J. J. QUINN, and R. R. HINCHMAN. 2003. Root development and rooting at depths. In: *Phytoremediation: Transformation and Control of Contaminants* (S. C. McCUTCHEON, and J. L. SCHNOOR (eds.)), pp. 233 – 262, Wiley-Interscience, New York.
- NEWMAN, L. A., and C. M. REYNOLDS. 2004. Phytodegradation of organic compounds. *Current Opinion in Biotechnology* 15: 225 – 230.
- NEWMAN, L. A., S. E. STRAND, N. CHOE, J. DUFFY, G. EKUAN, M. RUSZAJ, B. B. SHURTLEFF, J. WILMOTH, P. HEILMAN, and M. P. GORDON. 1997. Uptake and biotransformation of trichloroethylene by hybrid poplar. *Environmental Science and Technology* 31: 1062 – 1067.
- OLSON, P. E., K. F. REARDON, and E. A. H. PILON-SMITS. 2003. Ecology of rhizosphere bioremediation. In: *Phytoremediation: Transformation and Control of Contaminants* (S. C. McCUTCHEON, and J. L. SCHNOOR (eds.)), pp. 317 – 354, Wiley-Interscience, New York.
- PILON-SMITS, E. 2005. Phytoremediation. *Annual Reviews in Plant Biology* 56: 15 – 39.
- RASKIN, I., and B. D. ENSLEY (eds.) 2000. *Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean Up the Environment*. Wiley Interscience, New York (U.S.A.), 304p.
- REEVES, R. D., and A. J. M. BAKER. 2000. Metal-accumulating plants. In: *Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean Up the Environment* (I. RASKIN and B. D. ENSLEY (eds.)), pp. 193 – 229, Wiley Interscience, New York (U.S.A.).
- ROBINSON, B. H., R. R. BROOKS, A. W. HOWES, J. H. KIRKMAN, and P. E. H. GREGG. 1997. The potential of the high-biomass nickel hyperaccumulator *Berkheya coddii* for phytoremediation and phytomining. *Journal of Geochemical Exploration* 60: 115 – 126.
- ROBINSON, B., J.-E. FERNÁNDEZ, P. MADEJÓN, T. MARAÑÓN, J. M. MURILLO, S. GREEN, and B. CLOTHIER. 2003b. Phytoextraction: an assessment of biogeochemical and economic viability. *Plant and Soil* 249: 117 – 125.
- ROBINSON, B. H., S. R. GREEN, B. CHANCEREL, T. M. MILLS, and B. E. CLOTHIER. 2007. Poplar for the phytomanagement of boron contaminated sites. *Environmental Pollution* 150: 225 – 233.
- ROBINSON, B., S. GREEN, T. MILLS, B. CLOTHIER, M. VAN DER VELDE, R. LAPLANE, L. FUNG, M. DEURER, S. HURST, T. THAYALAKUMARAN, and C. VAN DEN DIJSSEL. 2003. Phytomanagement: using plants as biopumps to improve degraded environments. *Australian Journal of Soil Research* 41: 599 – 611.

IV-3.3.2

- ROBINSON, B. H., A. LEBLANC, D. PETIT, R. R. BROOKS, J. H. KIRKMAN, and P. E. H. GREGG. 1998. The potential of *Thlaspi caerulescens* for phytoremediation of contaminated soils. *Plant and Soil* 203: 47 – 56.
- ROULIER, S., B. ROBINSON, E. KUSTER, and R. SCHULIN. 2008. Analysing the preferential transport of lead in a vegetated roadside soil using lysimeter experiments and a dual-porosity model. *European Journal of Soil Science* 59: 61 – 70.
- SANDERMANN, H. Jr. 1994. Higher plant metabolism of xenobiotics: the „green liver“ concept. *Pharmacogenetics* 4: 225 – 241.
- SCHRÖDER, P. 2006. Exploiting plant metabolism for the phytoremediation of organic xenobiotics. In: *Phytoremediation: Methods and Reviews* (N. Willey (ed.)), pp. 251 – 263, Humana Press, Totowa, NJ.
- SHANG, T. Q., L. A. NEWMAN, and M. P. GORDAN. 2003. Fate of trichloroethylene in terrestrial plants. In: *Phytoremediation: Transformation and Control of Contaminants* (S. C. McCUTCHEON, and J. L. SCHNOOR (eds.)), pp. 529 – 560, Wiley-Interscience, New York.
- SICILIANO, S. D., and J. J. GERMIDA. 1998. Mechanisms of phytoremediation: biochemical and ecological interactions between plants and bacteria. *Environmental Reviews* 6: 65 – 79.
- SUBRAMANIAN, M., and J.V. SHANKS, 2003. Role of plants in the transformation of explosives. In: *Phytoremediation: Transformation and Control of Contaminants* (S. C. McCUTCHEON, and J. L. SCHNOOR (eds.)), pp. 389 – 408, Wiley-Interscience, New York.
- TANDY, S., R. SCHULIN and B. NOWACK. 2006a. Uptake of metals during chelant-assisted phytoextraction with EDDS related to the solubilized metal concentration. *Environmental Science and Technology* 40: 2753 – 2758.
- TANDY, S., R. SCHULIN and B. NOWACK. 2006b. The influence of EDDS on the uptake of heavy metals in hydroponically grown sunflowers. *Chemosphere* 62: 1454 – 1463.
- TERRY, N., and G. BAÑUELOS (eds.) 2000. *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water*. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida (U.S.A.), 389p.
- THAYALAKUMARAN, T., B. H. ROBINSON, I. VOGELER, D. R. SCOTTER, B. E. CLOTHIER, H. J. PERCIVAL. 2003. Plant uptake and leaching of copper during EDTA-enhanced phytoremediation of repacked and undisturbed soil. *Plant and Soil* 254: 415-423.
- VANGRONSVELD, J., F. VAN ASSCHE, and H. CLIJSTERS. 1995. Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: in situ metal immobilization and revegetation. *Environmental Pollution* 87: 51 – 59.
- VOSE, J. M., G. J. HARVEY, K. J. ELLIOTT, and B. D. CLINTON. 2003. Measuring and modeling tree and stand level transpiration. In: *Phytoremediation: Transformation and Control of Contaminants* (S. C. McCUTCHEON, and J. L. SCHNOOR (eds.)), pp. 263 – 282, Wiley-Interscience, New York.

- WALKER, T. S., H. PAL BAIS, E. GROTEWOLD, and J. M. VIVANCO. 2003. Root exudation and rhizosphere biology. *Plant Physiology* 132: 44 – 51.
- WOLFE, N. L., and C. F. HOEHAMER. 2003. Enzymes used by plants and microorganisms to detoxify organic compounds. In: *Phytoremediation: Transformation and Control of Contaminants* (S. C. McCUTCHEON, and J. L. SCHNOOR (eds.)), pp. 159 – 187, Wiley-Interscience, New York.