

Akkumulation von Spurenelementen in Kulturpflanzen in Abhängigkeit der Substrateigenschaften, Bodenlösungsschemie und N-Düngung

Accumulation of trace elements in crop plants as affected by of substrate properties, soil solution chemistry and N-fertilization

Leonie Schilling, Sophie Döring, Linda-Sophie Kunz, Oliver Wiche

Zusammenfassung: Die Elementaufnahme und -anreicherung in Pflanzen ist abhängig von bodenassoziierten Faktoren und artspezifischen Mechanismen an der Schnittstelle Wurzel – Boden. Der Einsatz von Stickstoff-(N)-dünger in der Landwirtschaft kann langfristig zu einer Veränderung der Bodenchemie und bereits kurzfristig, durch Veränderung des Nährstoffstatus der Anbaupflanzen und Veränderung von Lösungsprozessen in der Rhizosphäre die Pflanzenverfügbarkeit von nicht-essentiellen, potentiell toxischen Elementen verändern. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Einfluss des Bodensubstrates und der Stickstoffdüngung (Düngungsmenge, Düngungsform) auf die Aufnahme von ausgewählten mineralischen Pflanzennährstoffen (P, Mn, Fe, Si) und potentiell toxischen Elementen (Al, As, Cd, Pb, Ge, Seltene Erden) in verschiedene Pflanzenarten (*Hordeum vulgare*, *Phalaris arundinacea*, *Panicum miliaceum*, *Fagopyrum esculentum*, *Lupinus angustifolius* und *L. albus*) vergleichend zu untersuchen. Dazu wurden alle Pflanzenarten in einem Feldversuch auf zwei unterschiedlichen Anbausubstraten mit unterschiedlichem Boden-pH und folglich unterschiedlichen Elementverfügbarkeiten kultiviert (Boden A: pH = 7,8; Boden B: pH = 6,7). Pflanzenbestände von *H. vulgare* erhielten entweder eine N-Volldüngung (NH₄NO₃) gemäß der guten landwirtschaftlichen Praxis oder eine reduzierte N-Düngung. Die Pflanzenbestände von *P. arundinacea* wurden darüber hinaus noch mit unterschiedlichen N-Formen (NH₄-N oder NO₃-N) behandelt. Am Ende der Vegetationsperiode wurden die Biomasseentwicklung und die Elementkonzentration in der Sprossbiomasse (P, Si, Fe, Mn, Al, As, Cd, Pb, Ge, Seltene Erden) mittels ICP-MS bestimmt. Zusätzlich erfolgte ein Monitoring der Bodenlösungsschemie mit Hilfe von Saugkerzen.

Die auf dem leicht sauren Substrat B angebauten Pflanzen wiesen signifikant höhere Elementgehalte und -konzentrationen von Fe, Mn, Al, Cd, Pb in ihrer Sprossbiomasse auf ($p < 0,05$), während entsprechende Substrateffekte für As, Ge und Seltene Erden deutlich schwächer ausgeprägt waren ($p < 0,1$) und keine Substrateffekte für P und Si festgestellt wurden. Ein Vergleich der Pflanzenarten untereinander zeigte, dass insbesondere *F. esculentum* und *P. arundinacea* und *P. miliaceum* hohe Gehalte von Al, Cd, Pb, Ge und Seltene Erden aufweisen können, während die höchsten As- und Mn-Gehalte in *L. albus* gefunden wurden. Die N-Düngung führte zu keiner signifikanten Veränderung der mineralischen Zusammensetzung von *H. vulgare*. In Beständen von *P. arundinacea* bewirkte die Düngung mit NO₃-N eine dramatische Erhöhung der Konzentrationen von Al, Pb und Ge in der Bodenlösung, während NH₄-N die Löslichkeit von Cd signifikant erhöhte, was mit einer Verringerung des pH-Wertes ausgehend von der Zugabe von NH₄-N korrelierte. Gleichzeitig führte die Düngung mit NH₄-N zu einer tendenziellen Verringerung der Ernteerträge und einer signifikant verringerten Aufnahme von Cd, Pb, Mn und Ge in die Pflanzenbestände, was die Gefahren der Elementauswaschung in angrenzende Wasserkörper als Folge einer einseitigen N-Düngung hervorhebt.

Schlüsselwörter/Keywords: Nährstoffverfügbarkeit, Elementakkumulation, Bodenlösungsschemie; nutrient availability, element accumulation, soil solution chemistry.

1. Einleitung

Großflächig stattfindende Landnutzungsänderungen in vielen Gebieten der Welt wirken sich nicht nur auf das Klima und die Biodiversität aus, sondern auch auf Böden und die darauf wachsenden Pflanzen. So führen anthropogene Einflüsse wie die Emissionen potenziell toxischer Substanzen sowie der Einsatz von Pestiziden und Düngemitteln in der Landwirtschaft zu Veränderungen der Bodeneigenschaften (Atafar 2008; Kabata-Pendias 2011; Marschner 2012). Dies verändert unter anderem die Diversität von Bodenmikroorganismen, die

Bodenstruktur, den Boden-pH-Wert, die Elementzusammensetzung und -löslichkeit im Boden und in Folge die Elementverfügbarkeit für Pflanzen. Während der Einsatz von Dünger primär auf die Erhöhung der Verfügbarkeit der applizierten essenziellen Elemente abzielt, können durch das systematische Einbringen von Elementen als Begleiterscheinung auch andere Elemente (essenzielle Spurenelemente, potenziell toxische Elemente) in ihren Bindungsformen im Boden und der Verfügbarkeit für Pflanzen beeinflusst werden (Hinsinger et al. 2009). Dies kann einerseits durch direkte Interaktionen der eingebrachten Elemente mit den im Boden vorkommenden Elementbindungsformen erfolgen (Ionenaustausch, Lösung und Präzipitation) oder indirekt über Beeinflussung des Pflanzenmetabolismus und die dadurch veränderten Prozesse in der Rhizosphäre (Veränderung der Wurzelmorphologie und -exsudation) erfolgen (Schopfer & Brennicke 2010; Marschner 2012).

Zu diesen Exsudaten gehören z. B. Zucker, Protonen, Carboxylate, Aminosäuren, Mucilage und Enzyme (Marschner 2012). Solche Substanzen verändern die Bindungsform von Elementen im Boden, bilden Komplexe mit Ionen und kontrollieren somit die Verfügbarkeit von Elementen im Wurzelraum (Kashem & Singh 2002). Darüber hinaus stellt die Wurzel bei der Elementaufnahme gelöster Elementspezies auch eine Selektionsbarriere für die übermäßig hohe Aufnahme nicht-essenzieller und potenziell toxischer Elemente dar, sodass variierende Elementgehalte in Pflanzen, neben der Elementerschließung in der Rhizosphäre, auch von artspezifischen Unterschieden in den Aufnahmeprozessen resultieren. Interaktionen bei der Aufnahme zwischen Makro- und Mikronährstoffen sowie nicht-essenziellen Elementen können ebenfalls die Aufnahme einschränken, wobei die Aufnahme eines Elements durch den Überschuss oder Mangel anderer Elemente beeinflusst wird (Fageria, 2001; Aulakh & Malhi 2005).

Während in anthropogen unbeeinflussten Böden die Freisetzung von Elementen aus bodenchemischen Elementpools, Elementaufnahme durch Pflanzen und Bodenorganismen sowie Elementrückführung mit abgestorbener Biomasse weitgehend ausgeglichen sind, führt die landwirtschaftliche Bewirtschaftung von Böden häufig zu einer Entkoppelung von Freisetzungs- und Immobilisierungsprozessen. Eine Schlüsselrolle nimmt in diesem Kontext das Düngemanagement von Ackerflächen ein, das den mit der Ernte erfolgenden Elemententzug aus Böden entgegenwirkt, um die Produktivität der Böden auch langfristig zu erhalten. So sind heute viele Anbaupflanzen hinsichtlich der Biomasseleistung und Nährstoffnutzungseffizienz selektiert, wodurch physiologische Merkmale der Nährstofferschließung im Boden verloren gehen und eine Abhängigkeit der Agroökosysteme von den Düngerzugaben entsteht (Rengel & Marschner 2005; Barker & Pilbeam 2015). Neben dem Einsatz von Kalium, Magnesium und Mikronährstoffdüngern ist der Einsatz von mineralischen Stickstoffdüngern eine am weitesten verbreitete Maßnahme im Pflanzenbau, wobei insbesondere Düngemittel auf Basis von Harnstoff, Nitrat und Ammonium aufgrund ihrer guten Dosierbarkeit und ihrer schnellen Verfügbarkeit für die Pflanzen etabliert haben. Neben den direkten Effekten der Düngemaßnahmen auf die N-Verfügbarkeit für Pflanzen, kann die N-Düngung mit verschiedenen N-Formen wie Ammonium (NH_4^+) oder Nitrat (NO_3^-) allerdings auch die Verfügbarkeit anderer Elemente im Boden potentiell beeinflussen. So kann durch eine direkte Interaktion der zugegebenen Anionen oder Kationen die Löslichkeit anderer ionischer Elemente verändert werden (z. B. Sulfat, Arsen, Blei, Cadmium) und/oder die Elementaufnahme in Pflanzen durch Beeinflussung der Rhizosphärenchemie und des zellulären Kationen-Anionen-Gleichgewichtes verändert werden (Fageria 2001; Marschner 2012). Es ist bekannt, dass die NH_4 -Düngung die Desorption von Schwermetallen wie Blei und Cadmium verändert und in alkalischen Böden die Verfügbarkeit von Eisen, Mangan und Zink erhöht (Bindraban et al. 2015). Diese Wechselwirkungen zwischen der Form der Düngerapplikation und Elementaufnahme in Pflanzen wurde bis heute überwiegend im Hinblick auf die Pflanzenernährung und einige toxische Schwermetalle untersucht, besitzen aber auch ein großes Potential für die gezielte Beeinflussung des Boden-Pflanze-Transfers von nicht-essentiellen Elementen im Zuge der Phytoremediation von anthropogen beeinflussten Böden der Bergbaufolgelandschaft (Alloway 2012) sowie der Phytoextraktion wirtschaftlich relevanter Elemente wie Germanium und Seltenen Erden (Kabata-Pendias 2011; Heilmeyer & Wiche 2020).

Hauptziel der vorliegenden Arbeit war es deshalb, im Rahmen eines großangelegten Freilandversuches sechs Nutzpflanzenarten (die Gräser *Hordeum vulgare*, *Phalaris arundinacea* und *Panicum miliaceum* und die krautigen Arten *Fagopyrum esculentum*, *Lupinus angustifolius* und *L. albus*) auf zwei unterschiedlichen Substraten in einem Großlysimeter hinsichtlich ihrer Elementanreicherung unter verschiedenen Düngungsstufen zu untersuchen. Im Fokus dieses Versuchs waren dabei die (Nähr-)Elemente (P, Si, Fe, Mn), potentiell toxische Elemente (Pb, As, Cd, Al) sowie wirtschaftlich bedeutende Elemente (REE und Ge). Hierfür wurden die Pflanzenbestände mit unterschiedlichen Stickstoffformen (*P. arundinacea*: Ammonium und Nitrat) und Stickstoffmengen behandelt und nach der Vegetationsperiode die Elementzusammensetzung der Sprossbiomasse mittels ICP-MS untersucht. Die Elementzusammensetzung der Bodenlösung in den Pflanzenbeständen von *P. arundinacea* und *H. vulgare* in Abhängigkeit der Pflanzenart und Düngerbehandlung wurde mittels eines kontinuierlichen Bodenmonitorings mit Saugkerzen untersucht. Die synoptische Betrachtung von Bodenlösungsschemie und Pflanzenaufnahme in Abhängigkeit der Pflanzenart, der Substrateigenschaften und der Düngerbehandlungen soll im Folgenden die Fragen beantworten, (a) ob Unterschiede in den Elementanreicherungen zwischen den Pflanzenarten bestehen, (b) inwiefern diese Unterschiede durch die Bodenchemie beeinflusst werden und (c) die Anpassung des Düngeregimes die Mobilität und die Pflanzenverfügbarkeit der untersuchten Zielelemente beeinflusst.

2. Material und Methoden

2.1 Feld- und Laborversuche

Die für diese Arbeit vorliegenden Daten wurden im Jahr 2014 in einem Freilandversuch erhoben. Hierfür wurde ein Großlysimeter auf dem Gelände des Bodenreinigungszentrums in Hirschfeld (Firma Bauer Umwelt GmbH, Sachsen) verwendet. Der Versuchsaufbau der Anlage sowie weitere Informationen zu den Experimenten sind Wiche & Heilmeier (2016) zu entnehmen. Auf zwei unterschiedlichen Substraten (Tabelle 2) wurden während der Vegetationsperiode sechs verschiedene Pflanzenarten angebaut. Zu den auf jeweils 4 m² großen Versuchsfeldern angebauten Arten gehörten *Fagopyrum esculentum* (Echter Buchweizen), *Hordeum vulgare* (Gerste), *Phalaris arundinacea* (Rohrglanzgras), *Panicum miliaceum* (Rispenhirse), *Lupinus albus* (Weiße Lupine) und *Lupinus angustifolius* (Blaue Lupine). Während der Wachstumsphase wurden die Pflanzen mit verschiedenen Stickstoffmengen und Stickstoffformen behandelt (Tabelle 1). Die Düngermengen wurden an die Bedürfnisse der jeweiligen Pflanzenart angepasst und die Düngung erfolgte an zwei Terminen (Mai, Juni), um Auswaschungseffekte zu minimieren und so eine optimale Nährstoffversorgung zu gewährleisten. Jede Versuchsvariante (Pflanzenart und Düngungsstufe) wurde 5-fach wiederholt.

Vor Aussaat der Pflanzen wurden in der Mitte einiger Flächen mit *H. vulgare* und *P. arundinacea* Saugkerzen (PE-Membran, Firma Ecotech) in einer Tiefe von 20 cm zur Beprobung der Bodenlösung installiert. Die Entnahme der Bodenlösung erfolgte an 11 Terminen. In den Bodenlösungsproben wurden sowohl pH- und EC-Messungen als auch Elementanalysen nach Wiche & Heilmeier (2016) und Wiche et al. (2016) durchgeführt. Die Ernte der Pflanzen erfolgte am Ende der Vegetationsperiode. Um Randeffekte auszuschließen, wurden hierbei nur die Sprosse des innersten Quadratmeters eines jeden Plots geerntet. Die Bestimmung der Elementkonzentrationen in den Pflanzenteilen (Blätter, Stängel, Früchte) sowie in der gesamten Pflanze (Spross) erfolgte nach Trocknung des Pflanzenmaterials anhand der ICP-MS (nach Wiche & Heilmeier 2016; Wiche et al. 2017). Zur Validierung der Methode wurden Referenzmaterialien eingesetzt. Mittels der Trockenbiomassen (g m⁻²) wurden außerdem auf die Versuchsfelder bezogene Elementgehalte in den Pflanzenteilen errechnet.

Die verwendeten Anbausubstrate wurden anhand ihrer geochemischen Eigenschaften ausgewählt. Zum einen wurde ein Oberboden von einer Straßenbaustelle in der Nähe von Freital (Dresden, Sachsen) verwendet (hier Boden A). Zum anderen kam ein Oberboden aus einem bergbaulich genutzten Gebiet nahe Freiberg (Muldenhütten, Sachsen) zum Einsatz (hier Boden B). Beide Substrate waren gekennzeichnet durch hohe Schwermetallgehalte, aber unterschiedliche pH-Werte. Boden A war schwach alkalisch (pH 7,5); Boden B wies einen schwach sauren pH-Wert von 6,4 auf (Tabelle 2). Die Charakterisierung der Substrate erfolgte durch eine repräsentative Beprobung jedes Bodens anhand von 10 Proben aus 10 cm Bodentiefe. Dabei wurde ein Teil des Bodens als Frischboden zur Bestimmung von pH-Wert und EC (Wasserextrakt 1:10) verwendet. Im Frischboden wurden zudem NO₃⁻, NH₄⁺ und DL-Phosphat nach Wiche et al. (2018) photometrisch analysiert. Ein zweiter Teil des Bodens wurde bei 60 °C getrocknet und für eine 6-stufige sequenzielle Extraktion nach Wiche & Heilmeier (2016) verwendet. Ein dritter Teil des Bodens wurde bei 105 °C getrocknet. Anhand dieser Proben wurden die Gesamtelementkonzentration nach Wiche & Heilmeier (2016), der Glühverlust (LOI) und die KAK nach DIN 11260 ermittelt. Die Bestimmung der Elementkonzentrationen (Al, Pb, Cd, As, Lanthanide, Y und Sc, Ge, P, Fe, Mn und Si) erfolgte mittels ICP-MS in Anlehnung an Wiche et al. (2016) und Hecht et al. (2017).

Tabelle 1: Überblick über die den verschiedenen Pflanzenarten zugegebenen Düngerszusammensetzungen und -mengen, angebaut auf dem schwach alkalischen Substrat A (A), dem schwach sauren Substrat B (B) oder beiden Substraten (A+B).

Table 1: Overview of the fertilizer compositions and amounts added to the different plant species, grown on the slightly alkaline substrate A (A), the slightly acidic substrate B (B) or both substrates (A+B).

Düngerart	Substrat	behandelte Pflanzenarten	Düngerbeschreibung	Düngermenge [g m ⁻²] N/P/K
NPK (Referenz)	A + B	<i>Fagopyrum esculentum</i>	Volldüngung (NH ₄ NO ₃)	6 / 3 / 3,9
		<i>Hordeum vulgare</i>		10 / 3 / 3,9
		<i>Panicum miliaceum</i>		7 / 2 / 2,9
PK	B	<i>Hordeum vulgare</i>	N reduziert (NH ₄ NO ₃)	5 / 3 / 3,9
N	A + B	<i>Phalaris arundinacea</i>	Volldüngung (NH ₄ NO ₃)	8 / 0,1 / 0,1
½ N	A + B	<i>Phalaris arundinacea</i>	N reduziert (NH ₄ NO ₃)	4 / 0,1 / 0,1
NH ₄	A + B	<i>Phalaris arundinacea</i>	Volldüngung mit NH ₄ SO ₄	8 / 0,1 / 0,1
NO ₃	A + B	<i>Phalaris arundinacea</i>	Volldüngung mit K ₂ NO ₃	8 / 0,1 / 0,4
ungedüngt	B	<i>Lupinus albus</i> <i>Lupinus angustifolius</i>	keine N-Düngung	0 / 1,4 / 0,1

2.2 Geochemische Charakterisierung der Substrate

Substrat A und B unterschieden sich grundsätzlich bezüglich des pH-Wertes, der elektrischen Leitfähigkeit und des Nitratgehaltes (Tabelle 2). Der pH-Wert von Substrat A (Straßenaushub Freital) lag im leicht alkalischen Bereich ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = 7,5$), während Substrat B (bergbaulich genutztes Gebiet Freiberg) leicht sauer war ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = 6,4$). Zudem war die elektrische Leitfähigkeit von Substrat A ($54,5 \mu\text{S}/\text{cm}$) geringer als die von Substrat B ($70,0 \mu\text{S}/\text{cm}$). Die Nitratkonzentration von Substrat A betrug etwa das Doppelte des Wertes von Substrat B und die Ammoniumkonzentration war auf Substrat A etwa um eine Größenordnung höher, was eine bessere Stickstoffversorgung von Substrat A im Vergleich zu Substrat B anzeigt (Tabelle 2). Ebenso war die Phosphatkonzentration in Substrat A um $9 \text{ mg}/\text{kg}$ höher als in Substrat B. Die Kationenaustauschkapazität wie auch der Organikgehalt waren in Substrat A um etwa $1 \text{ cmol}/\text{kg}$ bzw. 1% größer als in Substrat B (Tabelle 2).

Die Gesamtkonzentration vieler Elemente war in Substrat B tendenziell höher als in Substrat A (Tabelle 3): Sowohl die potenziell toxischen Elemente As, Pb, Cd und Al als auch die Gruppe der Seltenen Erden (SE), P und Si waren in Substrat B höher konzentriert. Der Anteil der an Austauscher gebundenen Si, P, Mn, Al, As war in Boden A signifikant größer als in Boden B. Die Konzentration der säurelöslichen Elemente war zudem in Boden B für die potenziell toxischen Elemente sowie für die SE und die erfassten Makronährstoffe signifikant größer als in Boden A. Phosphor und Eisen lagen in Substrat A in signifikant höherer Konzentration an Organik gebunden vor. Die meisten weiteren Elemente waren in dieser Bodenfraktion in Substrat B höher konzentriert. Silizium, Mangan, Germanium, Cadmium und die Seltenen Erden waren in der Fraktion der leicht reduzierbaren, amorphen Oxide in Substrat A signifikant höher konzentriert als in Substrat B. In schwer reduzierbaren, amorphen Oxiden gebundener Phosphor sowie As und Pb waren in Substrat B signifikant höher konzentriert als in Substrat A.

2.3 Statistische Auswertung

Die statistische Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programm Statgraphics Centurion XVII (Statpoint Technologies, Inc. 1992-2010). Für den Vergleich der Elementkonzentrationen zwischen den Substraten wurden zunächst mittels eines Levene-Tests die Voraussetzungen für die Varianzanalyse (ANOVA) geprüft. Für einen p-Wert $> 0,05$ waren die Varianzen homogen bzw. statistisch nicht signifikant verschieden, sodass eine ANOVA durchgeführt wurde. Im Fall ungleicher Varianzen wurde ein nicht-parametrischer Kruskal-Wallis-Test mit Bonferroni-Korrektur verwendet. Für diese Tests betrug das Signifikanzniveau 5% ($p < 0,05$). Für die Auswertung der Elementkonzentration und -akkumulation in den Pflanzen wurden Kruskal-Wallis-Tests sowie t-Tests durchgeführt. Das Signifikanzniveau der hier durchgeführten Tests betrug 10% ($p < 0,10$). Zur p-Wert-Anpassung wurde ebenfalls die Bonferroni-Methode angewandt. Für die Analyse der Bodenlösung konnten aufgrund der lückenhaften Datenlage der Elementkonzentrationen keine statistischen Auswertungen durchgeführt werden. Deshalb wurden ausschließlich Mittelwertdiagramme mit Standardabweichungen erstellt. Doch auch die Mittelwerte sind mit Vorsicht zu betrachten, da an den meisten Terminen weniger als fünf Stichprobenwerte vorlagen.

Tabelle 2: Charakteristische Merkmale der betrachteten Substrate (KAK: Kationenaustauschkapazität, SOM: Organikgehalt).
Table 2: Soil characteristics (KAK: cation exchange capacity, SOM: soil organic matter).

	A		B	
pH-Wert	DI-H ₂ O: $7,5 \pm 0,2$	CaCl ₂ : $7,0 \pm 0,1$	DI- H ₂ O: $6,4 \pm 0,1$	CaCl ₂ : $6,0 \pm 0,1$
Elektrische Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	$54,5 \pm 15,0$		$70,0 \pm 4,9$	
P [mg/kg]	$23 \pm 3,0$		$14 \pm 1,7$	
NO₃⁻ [mg/kg]	320 ± 31		$151 \pm 31,3$	
NH₄⁺ [mg/kg]	$85 \pm 3,8$		$9,7 \pm 5,5$	
KAK [cmol/kg]	$11,30 \pm 5,14$		$10,1 \pm 1,49$	
SOM [%]	$6,75 \pm 0,60$		$5,87 \pm 0,97$	

Tabelle 3: Elementkonzentrationen [$\mu\text{g g}^{-1}$] in den Bodenfraktionen von Boden A und B (Stufe 1: leicht freisetzbare, mobile und an Austauschger gebundene Stoffe, Stufe 2: säurelösliche Stoffe, Stufe 3: organische und oxidierbare Stoffe, Stufe 4: leicht reduzierbare, amorphe Oxide, Stufe 5: schwer reduzierbare, kristalline Oxide, Stufe 6 (Residualfraktion), *: signifikanter Unterschied zur gleichen Fraktion in Boden B, $p < 0,05$. Die Werte zeigen den Mittelwert \pm Standardabweichung ($n = 10$).

Table 3: element concentrations [$\mu\text{g g}^{-1}$] in substrate A and B in six operationally defined soil fractions (Fraction 1: mobile/exchangeable elements; Fraction 2: acid soluble elements; Fraction 3: elements in oxidizable matter; Fraction 4: easily reducible, amorphous (non-crystalline) oxides; Fraction 5: crystalline oxides, Fraction 6: residual, *: significant difference to same fraction in soil B, $p < 0,05$. All values show means \pm standard deviation ($n = 10$).

Fraktion	Boden	Si	P	Mn	Fe	Ge	REEs	Al	As	Cd	Pb
Total	A	95.911 \pm 29.528	1.519 \pm 240	948 \pm 320	30.484 \pm 22.615	1,51 \pm 0,34	128 \pm 37	53.403 \pm 27.969	95 \pm 39	293 \pm 123*	370
1		169 \pm 33*	12 \pm 2*	63 \pm 8*	34 \pm 12	0,010 \pm 0,003	0,53 \pm 0,08	31 \pm 12*	1,6 \pm 0,6*	0,9 \pm 0,3	16 \pm 6
2		113 \pm 15*	27 \pm 5*	119 \pm 24*	45 \pm 21	0,015 \pm 0,003*	2,33 \pm 0,45	41 \pm 7	3,1 \pm 1,1	0,7 \pm 0,2*	94 \pm 21
3		265 \pm 61*	255 \pm 83*	109 \pm 41*	14 \pm 4*	0,009 \pm 0,002*	0,18 \pm 0,10*	16 \pm 4*	5,3 \pm 4,4*	0,3 \pm 0,1*	3 \pm 2*
4		824 \pm 150*	1.033 \pm 203*	192 \pm 62*	6.979 \pm 1.311	0,128 \pm 0,027*	16,9 \pm 6,9*	1.440 \pm 347*	59 \pm 33*	12 \pm 2*	167 \pm 52*
5		1.132 \pm 91	192 \pm 249*	73 \pm 51*	6.807 \pm 513	0,092 \pm 0,016*	8,5 \pm 3,3*	1.603 \pm 142*	18 \pm 11*	15 \pm 1*	90 \pm 43*
6		93.407	< 1	390	16.606	1,31	99,66	50.272	7,6	264	< 0,1
Total	B	106.343 \pm 29.027	3.875	867 \pm 216	24.631 \pm 6.231	1,59 \pm 0,34	133 \pm 24	55.140 \pm 12.756	151	364 \pm 134	440
1		100 \pm 19	8 \pm 2	19 \pm 12	2 \pm 0,7	0,003 \pm 0,004	0,61 \pm 0,13	1,7 \pm 0,7	1,2 \pm 0,2	0,9 \pm 0,2	13 \pm 4
2		169 \pm 19	34 \pm 5	60 \pm 14	92 \pm 11	0,008 \pm 0,005	2,96 \pm 0,26	71 \pm 7	5,8 \pm 0,7	1,0 \pm 0,1	106 \pm 21
3		1361 \pm 212	69 \pm 30	331 \pm 115	100 \pm 45	0,018 \pm 0,009	16,9 \pm 3,3	595 \pm 260	1,5 \pm 0,8	0,9 \pm 0,4	44 \pm 14
4		803 \pm 143	3.397 \pm 462	25 \pm 8	7.168 \pm 1.019	0,044 \pm 0,029	12,6 \pm 3,2	2.387 \pm 366	92 \pm 26	0,19 \pm 0,03	224 \pm 41
5		1.818 \pm 433	366 \pm 138	38 \pm 14	6.063 \pm 1.677	0,051 \pm 0,019	5,1 \pm 1,5	1.227 \pm 360	50 \pm 15	0,23 \pm 0,05	53 \pm 21
6		102.093	< 1	392	11.207	1,42	94,9	50.859	< 1	360	< 0,1

3. Ergebnisse

3.1 Elementkonzentration und -akkumulation in den Pflanzen

3.1.1 Einfluss der Substrateigenschaften auf die Elementkonzentrationen und -akkumulation

Die Konzentrationen in den untersuchten Pflanzenarten zeigten für die meisten untersuchten Elemente einen generellen Trend mit höheren Konzentrationen auf Substrat B im Vergleich zu Pflanzen, die auf Substrat A wuchsen (Tabelle 4). Insbesondere für die nicht essenziellen Elemente Al, Pb, Cd, Ge und SE waren die Konzentrationen auf Substrat B ungeachtet der untersuchten Pflanzenart höher. Eine Ausnahme bildete Ge in *F. esculentum*: Hier unterschieden sich die Konzentrationen zwischen den Substraten nicht. Auch für die untersuchten Nährelemente Fe und Mn waren die Konzentrationen auf Substrat B höher (*P. arundinacea*, *P. miliaceum*) oder unterschieden sich nicht zwischen den Substraten (z. B. Mn in *F. esculentum*). Ein grundlegend anderer Trend konnte nur für P und Si festgestellt werden: *F. esculentum* zeigte auf Substrat A höhere Konzentrationen als auf Substrat B, *H. vulgare* zeigte jedoch auf Substrat B höhere Konzentrationen als auf Substrat A, während alle anderen Arten keine Unterschiede zeigten. Die Si-Konzentrationen waren in allen Pflanzenarten auf Substrat A höher, außer in *H. vulgare*, für die keine Unterschiede zwischen den Substraten vorlagen. Ein Einfluss des Anbausubstrates auf die Biomasseerträge war nur für *F. esculentum* festzustellen, wobei hier die Ernteerträge auf Substrat B signifikant um 132 % höher waren als auf Substrat A (Tabelle 4). Die aus den Elementkonzentrationen und den Biomasseerträgen berechneten Elementgehalte pro Flächeneinheit zwischen den Substraten folgten weitgehend den zuvor beschriebenen Konzentrationsunterschieden. Insbesondere für die Mikronährstoffe Fe und Mn und die nicht-essentiellen Elemente, wie Al, As, Pb, Cd, Ge und SE zeigten die Elementgehalte in Pflanzenbeständen statistisch signifikante Unterschiede zwischen den Substrattypen (Tabelle 5). So waren die Elementgehalte der Pflanzen auf Substrat B um das ca. 1,5- bis 3-fache höher als der auf Substrat A gewachsenen Pflanzen. Ausnahmen waren nur für Si, P und Ge in *F. esculentum*, Si und As in *H. vulgare*, P und Ge in *P. arundinacea* sowie Si, P und As in *P. miliaceum* festzustellen, bei denen keine signifikanten Unterschiede vorlagen und somit keine Unterschiede zwischen den Substraten nachweisbar waren (Abb. 1, Tabelle 5). Bei einer Betrachtung der verschiedenen Pflanzenarten über beide Substrate zeigte *F. esculentum* unabhängig vom Substrat für die meisten der untersuchten Elemente (vor allem Al, Pb und Cd), bis auf As und Ge, die höchsten Anreicherungen (Abb. 1). Weiterhin war auffällig, dass die krautigen Arten *F. esculentum*, *L. angustifolius* und *L. albus* die Elemente in größeren Mengen akkumulierten als die untersuchten Gräser. Eine Ausnahme stellte dabei die Grasart *P. arundinacea* dar, welche ebenfalls häufig hohe Elementgehalte zusammen mit einem hohen Biomasseertrag zeigte (Tabelle 6). Zu bemerken sind vor allem hohe Ge-Gehalte, die allgemein in Gräsern und im Besonderen in *P. arundinacea* am höchsten waren (Substrat A: 173 $\mu\text{g m}^{-2}$, Substrat B: 172 $\mu\text{g m}^{-2}$).

Bei vergleichender Betrachtung aller untersuchten Pflanzenarten konnten die jeweils niedrigsten Elementgehalte in *H. vulgare* nachgewiesen werden. Im Schnitt lagen die Werte um etwa das 17-fache unter den Elementgehalten der anderen untersuchten Pflanzenarten. Auch die Art *P. miliaceum* reicherte im Vergleich geringe Gehalte der meisten untersuchten Elemente an. Jedoch zeigte diese Pflanzenart hohe Cd-Anreicherungen auf beiden Substrattypen (Substrat A: 270 $\mu\text{g m}^{-2}$, Substrat B: 1357 $\mu\text{g m}^{-2}$). Auch As wurde auf Substrat A von *P. miliaceum* am stärksten akkumuliert (347 $\mu\text{g m}^{-2}$). Von den auf Substrat B angebauten Leguminosen (*L. albus* und *L. angustifolius*) zeigte vor allem *L. albus* sehr hohe Mn-, Pb- und As-Gehalte, während die Elemente Fe, Al und die REE vor allem von *L. angustifolius* aufgenommen wurden.

Bei einem Vergleich der Arten untereinander innerhalb der einzelnen Anbausubstrate waren auf Substrat A signifikant höhere Gehalte von Si, Ge, P, Fe, Mn und Al in *P. arundinacea* im Vergleich zu *H. vulgare* und *P. miliaceum* festzustellen (Abb. 1). Für diese Elemente waren die Gehalte zwischen *F. esculentum* und *P. arundinacea* gleich. Allerdings zeigten die Messwerte in *F. esculentum* eine hohe Variabilität, wodurch keine Unterschiede zwischen *F. esculentum* und den anderen Pflanzenarten gefunden wurden mit Ausnahme für Mn (höher in *F. esculentum* im Vergleich zu *P. miliaceum* und *H. vulgare*) und Al (höher im Vergleich zu *H. vulgare*). Arsen zeigte die niedrigste Aufnahmen in *F. esculentum* und die höchsten in *P. miliaceum* und *P. arundinacea*. Überraschenderweise zeigten in diesen Auswertungen *P. arundinacea* die niedrigsten Cd-Gehalte von allen untersuchten Arten, die in der Reihenfolge *P. arundinacea* < *H. vulgare* < *F. esculentum*, *P. miliaceum* anstiegen. Auf Substrat B, auf dem auch die verschiedenen Lupinenarten einbezogen wurden, zeigte ebenfalls *P. arundinacea* die höchsten P- und Si-Gehalte im Vergleich zu den anderen Arten außer *F. esculentum*. Wie bei Substrat A lagen auf Substrat B die höchsten Fe, As und Ge Gehalte in *P. arundinacea* vor. Allerdings gab es hinsichtlich Ge keine Unterschiede zwischen *P. arundinacea* und *P. miliaceum*. Die Eisengehalte in *P. arundinacea* waren im Vergleich zu *H. vulgare* signifikant höher. Auch auf Substrat B zeigte *F. esculentum* extrem hohe Gehalte an Al, Pb, Cd und Seltene Erden, die vor allem im Vergleich zu *H. vulgare* und *P. miliaceum* signifikant höher waren. Die auf dieser Fläche einbezogenen Lupinenarten waren durch signifikant niedrigere Si und Ge Gehalte gekennzeichnet. Insbesondere *L. albus* zeigte allerdings auf Fläche B die höchsten Mn Gehalte von allen untersuchten Arten und zeigte vergleichbar hohe As Gehalte im Vergleich zu *P. arundinacea*.

Tabelle 4: Mittelwerte \pm Standardfehler der Elementkonzentrationen ($\mu\text{g g}^{-1}$) in den Sprossen der untersuchten Pflanzenarten in Abhängigkeit des Substrattyps A oder B.**Table 4:** Means \pm standard error of element concentrations ($\mu\text{g g}^{-1}$) in shoots of the studied plant species as a function of substrate type A or B.

Pflanzenart	Substrat	Si	P	Fe	Mn	Al	Pb	Cd	As	Ge	SE
<i>F. esculentum</i>	A	10.079 \pm 8.117	2.559 \pm 290	107 \pm 28	46 \pm 2	104 \pm 10	7,21 \pm 0,99	1,10 \pm 0,16	0,44 \pm 0,05	0,02 \pm 0,01	1,03 \pm 0,07
<i>F. esculentum</i>	B	2.209 \pm 395	1.065 \pm 197	86 \pm 9	61 \pm 8	147 \pm 17	12,29 \pm 1,54	2,56 \pm 0,42	0,61 \pm 0,02	0,02 \pm 0,01	1,32 \pm 0,14
<i>H. vulgare</i>	A	3.606 \pm 477	1.328 \pm 151	62 \pm 16	7 \pm 1	35 \pm 4	0,68 \pm 0,09	0,22 \pm 0,03	1,00 \pm 0,17	0,17 \pm 0,02	0,18 \pm 0,03
<i>H. vulgare</i>	B	3.645 \pm 272	2.456 \pm 141	96 \pm 9	26 \pm 3	105 \pm 14	1,62 \pm 0,18	0,71 \pm 0,08	1,20 \pm 0,12	0,24 \pm 0,01	0,46 \pm 0,05
<i>P. arundinacea</i>	A	5.813 \pm 359	2.265 \pm 59	104 \pm 7	49 \pm 3	64 \pm 5	0,83 \pm 0,05	0,06 \pm 0,01	0,51 \pm 0,04	0,28 \pm 0,01	0,29 \pm 0,02
<i>P. arundinacea</i>	B	4.981 \pm 309	2.393 \pm 66	193 \pm 35	87 \pm 14	224 \pm 52	3,12 \pm 0,45	0,51 \pm 0,06	1,26 \pm 0,16	0,29 \pm 0,03	0,97 \pm 0,19
<i>P. miliaceum</i>	A	3.482 \pm 485	2.158 \pm 259	75 \pm 11	7 \pm 1	40 \pm 4	0,79 \pm 0,10	0,73 \pm 0,16	0,94 \pm 0,11	0,16 \pm 0,03	0,25 \pm 0,05
<i>P. miliaceum</i>	B	2.867 \pm 530	2.081 \pm 239	124 \pm 11	29 \pm 4	87 \pm 9	1,55 \pm 0,12	3,28 \pm 0,61	0,92 \pm 0,09	0,25 \pm 0,04	0,43 \pm 0,07
<i>L. albus</i>	B	1.559 \pm 114	1.698 \pm 105	183 \pm 39	1.922 \pm 429	143 \pm 75	7,41 \pm 1,55	0,54 \pm 0,12	2,81 \pm 0,78	0,01 \pm 0,00	0,74 \pm 0,24
<i>L. angustifolius</i>	B	3.886 \pm 619	1.659 \pm 129	466 \pm 122	269 \pm 55	561 \pm 165	8,16 \pm 1,61	0,83 \pm 0,14	2,82 \pm 0,56	0,03 \pm 0,01	2,47 \pm 0,89

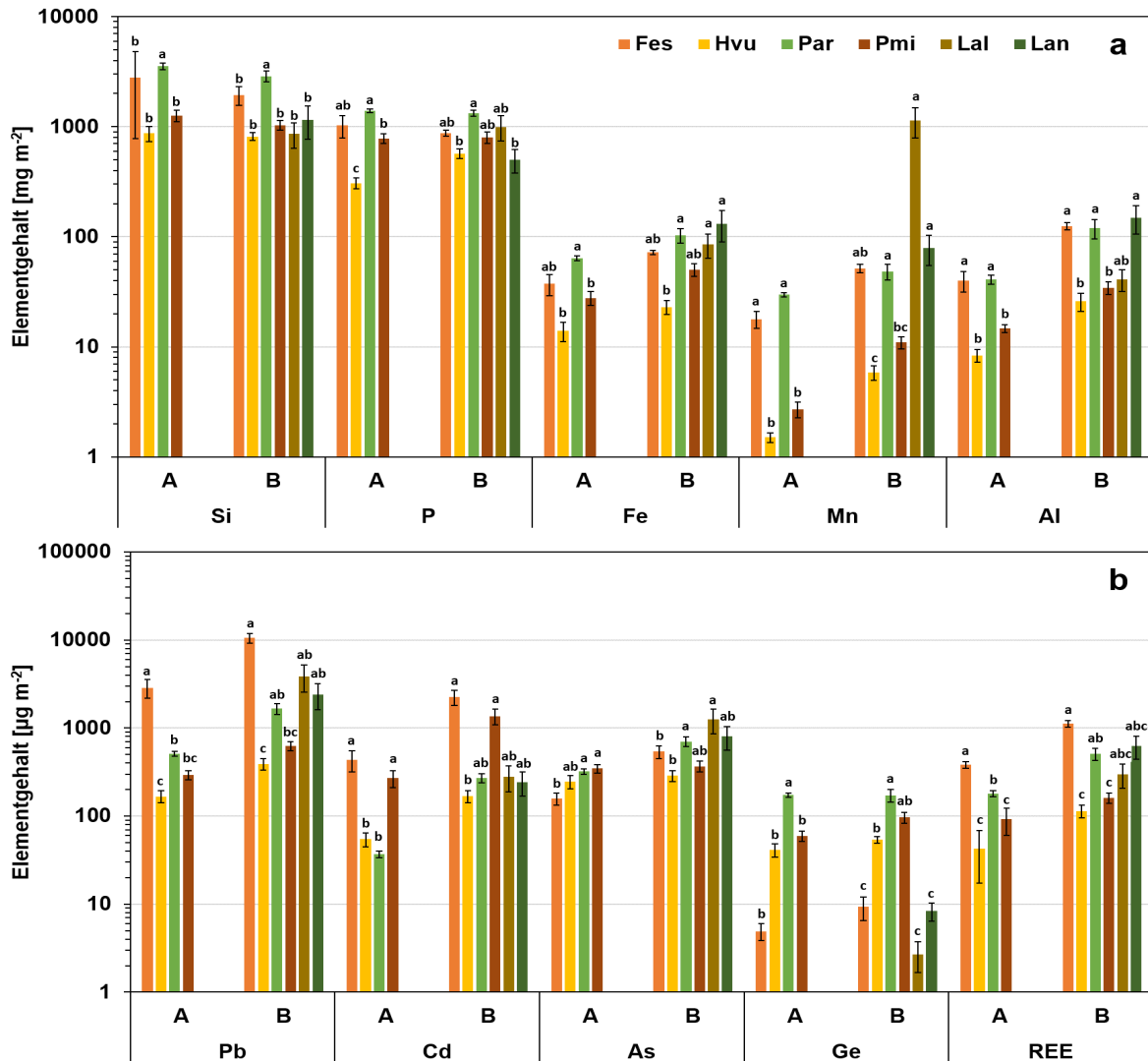


Abb. 1: Mittelwerte \pm Standardfehler der Elementgehalte von (a) Si, P, Fe, Mn und Al (mg m^{-2}) sowie (b) Pb, Cd, As, Ge und den REE ($\mu\text{g m}^{-2}$) in der Sprossbiomasse der Pflanzenarten *F. esculentum* (Fes), *H. vulgare* (Hvu), *P. arundinacea* (Par), *P. miliaceum* (Pmi), *L. albus* (Lal) und *L. angustifolius* (Lan) in Abhängigkeit des Substrates A oder B. Unterschiedliche Buchstaben kennzeichnen einen statistisch signifikanten Unterschied zwischen den Arten auf jeweils einem Substrat (Kruskal-Wallis-Test: $p < 0,1$).

Fig. 1: Means \pm standard errors of the element contents of (a) Si, P, Fe, Mn, and Al (mg m^{-2}) and (b) Pb, Cd, As, Ge, and the REE ($\mu\text{g m}^{-2}$) in the shoots of *F. esculentum* (Fes), *H. vulgare* (Hvu), *P. arundinacea* (Par), *P. miliaceum* (Pmi), *L. albus* (Lal) and *L. angustifolius* (Lan) as a function of substrate A or B. Different letters indicate a statistically significant difference between species on one substrate at a time (Kruskal-Wallis test: $p < 0,1$).

Tabelle 4: Ergebnisse von Kruskal-Wallis-Tests/Mann-Whitney-U-Tests (p-Werte der Vergleiche von Substrat A und B hinsichtlich der Elementgehalte der Pflanzenarten *F. esculentum* (Fes), *H. vulgare* (Hvu), *P. arundinacea* (Par) und *P. miliaceum* (Pmi)). p-Werte < 0,1 stellen statistisch signifikante Unterschiede zwischen den Elementgehalten der Pflanzenarten auf Substrat A und B dar, p-Werte > 0,1 wurden als nicht signifikant (n.s.) markiert.

Table 4: p-values of the comparisons of substrate A and B with respect to the element contents of the plant species *F. esculentum* (Fes), *H. vulgare* (Hvu), *P. arundinacea* (Par) and *P. miliaceum* (Pmi) using Kruskal-Wallis test. p-values < 0,1 represent statistically significant differences between the element contents of the plant species on substrate A and B, p-values > 0,1 were marked as not significant (n.s.).

Art	Si	P	Fe	Mn	Al	Pb	Cd	As	Ge	SE
Fes	n.s.	n.s.	A < B*	A < B**	A < B**	A < B**	A < B**	A < B**	n.s.	A < B**
Hvu	n.s.	A < B**	A < B**	A < B***	A < B***	A < B**	A < B**	n.s.	A < B ^(*)	A < B**
Par	A > B ^(*)	n.s.	A < B ^(*)	A < B**	A < B***	A < B***	A < B**	A < B**	n.s.	A < B***
Pmi	n.s.	n.s.	A < B*	A < B**	A < B**	A < B**	A < B*	n.s.	A < B*	A < B*

Tabelle 6: Biomasseerträge (Mittelwert ± Standardfehler des Trockengewichts in g m⁻²) der Arten *F. esculentum*, *H. vulgare*, *P. arundinacea*, *P. miliaceum*, *L. albus** und *L. angustifolius**, die auf dem leicht alkalischen Substrat A und dem leicht sauren Substrat B angebaut wurden. (* diese Arten wurden nur auf Substrat B angebaut). Unterschiede zwischen den Substrattypen wurden mittels t-Test ermittelt (n.s., nicht signifikant).

Table 6: Biomass yields (mean ± standard error of dry weight in g m⁻²) of *F. esculentum*, *H. vulgare*, *P. arundinacea*, *P. miliaceum*, *L. albus** and *L. angustifolius** grown on slightly alkaline substrate A and slightly acidic substrate B. (* These species were grown only on substrate B). Differences between substrate types were determined by T-test (n.s., not significant).

Pflanzenart	Substrat A	Substrat B	p-Wert
<i>P. miliaceum</i>	379 ± 24	408 ± 43	n.s.
<i>H. vulgare</i>	243 ± 17	265 ± 22	n.s.
<i>P. arundinacea</i>	629 ± 26	563 ± 41	n.s.
<i>F. esculentum</i>	380 ± 59	881 ± 125	0,003
<i>L. albus</i>	-	584 ± 148	-
<i>L. angustifolius</i>	-	323 ± 101	-

3.1.2 Einfluss der N-Düngungsmenge auf die Elementaufnahme in *Hordeum vulgare*

Die reduzierte N-Düngung von *H. vulgare* auf Substrat B führte im Vergleich zur N-Volldüngung zu einer Verringerung der Pflanzenbiomasse von 265 ± 22 g m² (NPK) auf 211 ± 31 g m² (PK), was einer Ertragsreduktion von ca. 20 % entspricht. Ausgehend von Biomasseerträgen und den in den Pflanzenproben gemessenen Elementkonzentrationen wurde die in den Pflanzenbeständen aufgenommene Elementmenge pro Flächeneinheit berechnet (Abb. 2), die keine signifikanten Unterschiede zwischen den Düngungsvarianten zeigte. Tendenziell waren erhöhte Anreicherungen von Al und verringerte Aufnahmen von Pb, Cd, As und SE (REE) erkennbar, die allerdings nicht zu einem $\alpha = 5\%$ verschieden waren zwischen den Düngungsgruppen.

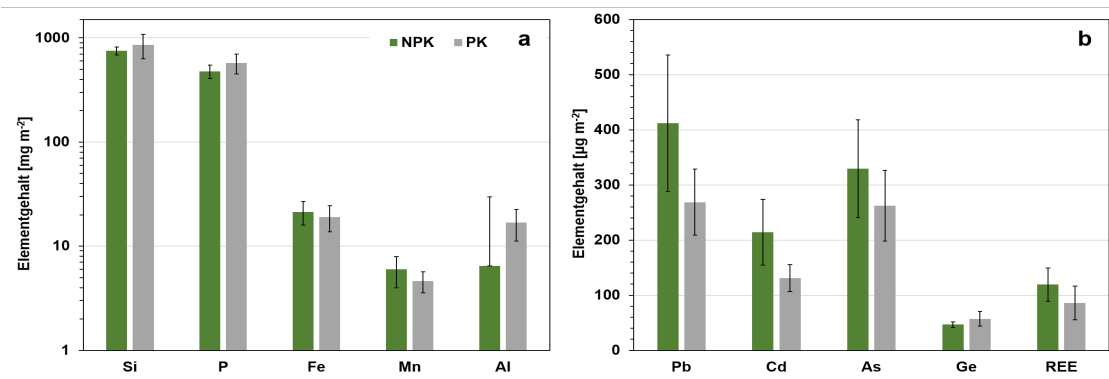


Abb. 2: Mittelwerte \pm Standardfehler der Gehalte der Elemente (a) Si, P, Fe, Mn und Al (mg m^{-2}) sowie (b) Pb, Cd, As, Ge und den REE ($\mu\text{g m}^{-2}$) in den Sprossen von *H. vulgare* auf Substrat B in Abhängigkeit der Düngerbehandlungen NPK und PK. Die Unterschiede zwischen den Behandlungsvarianten waren für keines der Elemente statistisch signifikant (Welch-t-Test, $p < 0,1$).

Fig. 2: Means \pm standard errors of the element contents of (a) Si, P, Fe, Mn, and Al (mg m^{-2}) and (b) Pb, Cd, As, Ge, and the REEs ($\mu\text{g m}^{-2}$) in shoots of *H. vulgare* on substrate B as a function of the fertilizer treatments NPK and PK. The differences between treatments were not statistically significant for any of the elements (Welch t-test, $p < 0,1$).

3.1.3 Einfluss der N-Düngungsmenge und N-Form auf die Elementaufnahme in *P. arundinacea*

Es konnten keine signifikanten Unterschiede in den Biomasseerträgen zwischen den Anbausubstraten und den verwendeten Stickstoffmengen und -formen festgestellt werden (Tabelle 7). Tendenziell waren allerdings die Ernteerträge auf Substrat A etwas höher ($628 \pm 128 \text{ g m}^{-2}$) als auf Substrat B ($563 \pm 177 \text{ g m}^{-2}$), was sich insbesondere bei den Einzelzugaben von Ammonium-N und Nitrat-N zeigte. Auch innerhalb jedes Substrates führte die Einzelapplikation von Ammonium oder Nitrat zu einer tendenziellen Verringerung der Erträge, wobei die stärkste Ertragsreduktion bei Zugabe von Ammonium-N beobachtet werden konnte (Tabelle 7).

Ausgehend von den Erträgen und den gemessenen Elementkonzentrationen in der Sprossbiomasse zeigten die berechneten Elementgehalte (Abb. 3) eine signifikante Verringerung der Aufnahme von Mn, Cd, Pb und Ge in Pflanzen, die mit Ammonium-N gedüngt wurden im Vergleich zu Pflanzen, die Ammoniumnitrat als N-Form erhielten. Für Pb konnten diese Düngungseffekte ausschließlich auf Substrat A beobachtet werden, für Mn und Cd war die Verringerung der Aufnahme auf Substrat B beschränkt und für Ge konnten die Effekte auf beiden Substraten beobachtet werden.

Tabelle 7: Vergleich der Biomasseerträge (Mittelwert \pm Standardfehler des Trockengewichts in g m^{-2}) von *P. arundinacea* in Abhängigkeit der Behandlungsvariante auf den Substraten A und B. Unterschiede zwischen den Substrattypen wurden mittels t-Test ermittelt (n.s., nicht signifikant).

Table 7: Comparison of biomass yields (mean \pm standard error of dry weight in g m^{-2}) of *P. arundinacea* as a function of treatment on substrate A and B. Differences between substrate types were determined by T-test (n.s., not significant).

Behandlung	Substrat A	Substrat B	p-Wert
N	637 ± 48	576 ± 96	0,45
$\frac{1}{2}$ N	609 ± 45	674 ± 75	0,52
NH ₄	583 ± 45	477 ± 84	0,17
NO ₃	683 ± 48	526 ± 68	0,11
p-Wert	0,56	0,24	

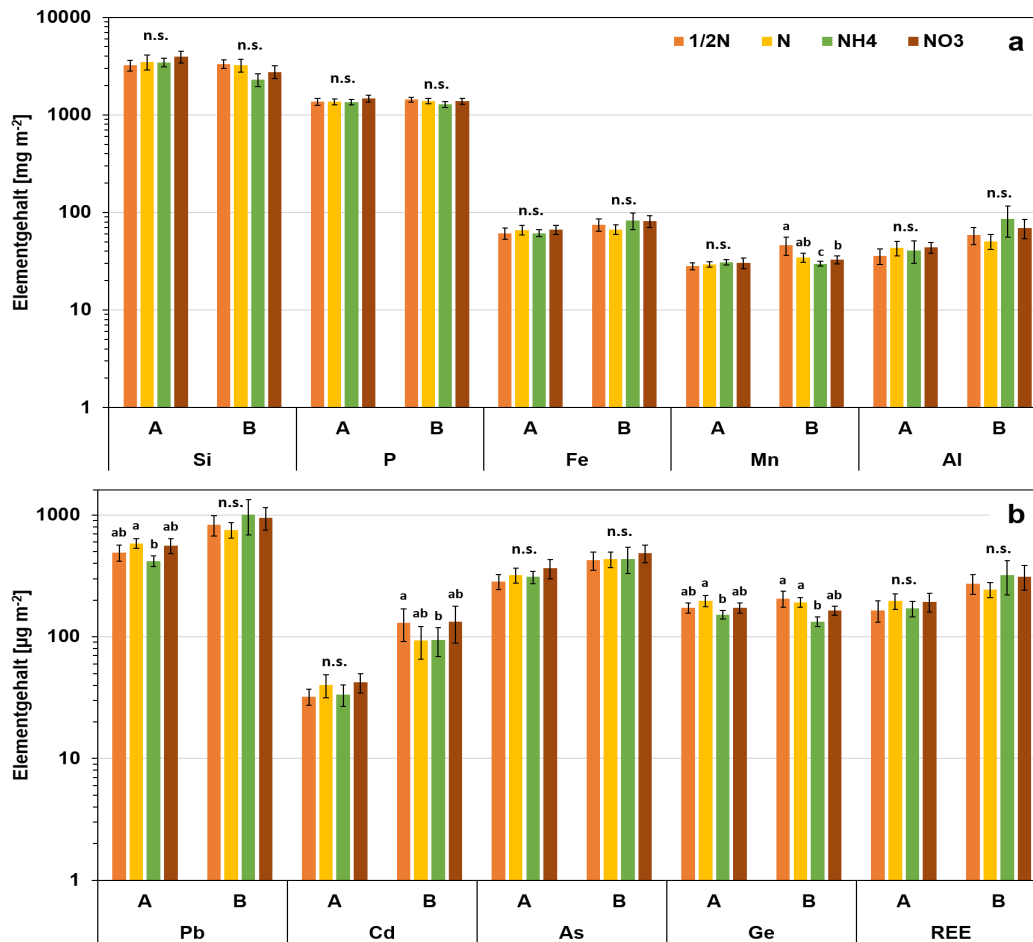


Abb. 3: Mittelwerte \pm Standardfehler der Gehalte der Elemente (a) Si, P, Fe, Mn und Al (mg m^{-2}) sowie (b) Pb, Cd, As, Ge und den REEs ($\mu\text{g m}^{-2}$) in der Sprossbiomasse von *P. arundinacea* in Abhängigkeit der Behandlungen 1/2N, N, NH₄ und NO₃. Unterschiedliche Buchstaben kennzeichnen einen statistisch signifikanten Unterschied zwischen den Behandlungen auf jeweils einem Substrat (Welch-t-Test: $p < 0,1$; n.s. - nicht signifikant).

Fig. 3: Means \pm standard errors of the element contents of (a) Si, P, Fe, Mn, and Al (mg m^{-2}) and (b) Pb, Cd, As, Ge, and the REEs ($\mu\text{g m}^{-2}$) in shoots of *P. arundinacea* as a function of treatments 1/2N, N, NH₄, and NO₃. Different letters indicate a statistically significant difference between treatments on one substrate (Welch t-test: $p < 0,1$; n.s. - not significant).

3.2 Auswirkungen von Ausgangssubstrat und N-Düngungsform auf die Bodenlösungsschemie

In den Pflanzenbeständen von *P. arundinacea*, die mit unterschiedlichen Stickstoffformen gedüngt wurden (NH₄NO₃, NO₃⁻, NH₄⁺) veränderte sich der pH-Wert der Bodenlösung in Abhängigkeit von den physikochemischen Ausgangsbedingungen auf den beiden unterschiedlichen Substraten (Abb. 4). Auf Substrat A (schwach alkalischer Ausgangs-pH) führte eine Einzeldüngung mit Ammonium-N und Nitrat-N zu einer Erhöhung des pH-Wertes ausgehend von pH 7,3 auf ca. pH 8,3, wobei die höchsten pH-Werte auf den mit Nitrat-N gedüngten Flächen gemessen wurden. Im Vergleich dazu blieben die pH-Werte in der Düngungsvariante mit NH₄NO₃ weitgehend unverändert über den gesamten Versuchszeitraum. Auch auf Substrat B (schwach saurer Ausgangs-pH) blieben der pH-Wert bei einer Düngung mit NH₄NO₃ über den Versuchszeitraum konstant. Allerdings führte auf diesem Substrat eine Düngung mit Ammonium-N zu einer tendenziellen Absenkung des pH-Wertes (bis auf pH 6,4) im Vergleich zu einer Behandlung mit NH₄NO₃, während die pH-Werte bei Nitrat-N Düngung bis auf pH 8 anstiegen (Abb. 4). In Tabelle 8 sind die mittleren Elementkonzentrationen der Bodenlösung für die Pflanzen *P. arundinacea* und *H. vulgare* bei unterschiedlichen Düngerbehandlungen auf den Substraten A und B dargestellt. Unabhängig von der Düngung waren in der Bodenlösung von Substrat B die Konzentrationen von Cd 3–4 Mal höher als auf Substrat A. Die Zugabe von Ammonium-N und Nitrat-N führte weiterhin zu einer Erhöhung der Konzentrationen von Al, Ge, Pb und Seltene Erden in der Bodenlösung von Substrat B im Vergleich zu Substrat A. Innerhalb der untersuchten Substrate führte eine Düngung mit Ammonium-N und Nitrat-N auf Substrat A zu einer Verringerung der Elementkonzentrationen in der Bodenlösung im Vergleich zur Volldüngung mit NH₄NO₃. Die Zugabe von Ammonium-N führte zu einer Verringerung der Konzentrationen aller untersuchter Elemente (Al, As, Cd, Pb, Ge und REEs) gegenüber einer Volldüngung mit NH₄NO₃, während bei einer Behandlung mit Nitrat-N einzig die Elemente Al und Seltene Erden (SE) um den Faktor 2 niedriger konzentriert vorlagen (Tabelle 8).

Im Gegensatz dazu führte eine Zugabe von Nitrat-N auf Substrat B zu einer Erhöhung der Konzentration von Al, As und Pb, während Cd, Ge und Seltene Erden weitgehend unbeeinflusst blieben und die Zugabe von Ammonium-N die Konzentration keines der untersuchten Elemente in der gesammelten Bodenlösung beeinflusste.

Im zeitlichen Verlauf der Elementkonzentrationen in den Bodenlösungen von Substrat A zeigten Al, As und die Seltenen Erden keine auswertbaren Unterschiede zwischen den N-Behandlungen (Abb. 5), während für Cd, Ge und Pb bei Düngung mit Nitrat-N ein tendenzieller Anstieg der gelösten Elemente ab Termin 4 erkennbar war. Analoge Effekte auf die Bodenlösungschemie waren auch auf Substrat B nachweisbar, wobei diese Effekte deutlich stärker ausgeprägt waren. Auf Substrat B führte die Düngung mit Nitrat-N zu einer signifikanten Erhöhung der Löslichkeit von Al, Ge, Pb im Vergleich zur Düngung mit NH_4NO_3 und Ammonium-N. Im Gegensatz dazu wurde die Konzentration von Cd vor allem durch Zugabe von Ammonium-N beeinflusst. Die Konzentrationen von Cd stiegen durch Zugabe von Ammonium-N signifikant ab Termin 2 an und erreichten an Messtermin 5 ihren Höchstwert, der etwa um eine Größenordnung höher war als in den Düngevarianten mit NH_4NO_3 und Nitrat-N (Abb. 5).

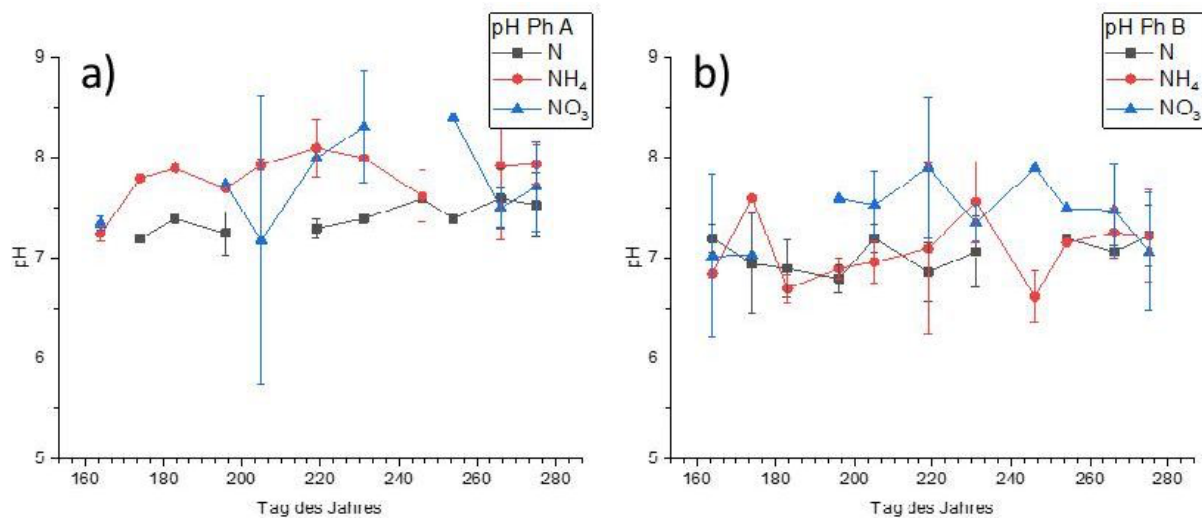


Abb. 4: Zeitlicher Verlauf des pH-Wertes (Mittelwert \pm Standardabweichung) für *P. arundinacea* auf Fläche A (a) und Fläche B (b).

Fig. 4: Temporal variation of pH (mean \pm sd) for *P. arundinacea* on substrate A (a) and substrate B (b)

Tabelle 8: Mittlere Elementgehalte der Bodenlösung von *P. arundinacea* bei verschiedener Düngerbehandlung in $\mu\text{g L}^{-1}$.

Table 8: Mean element contents in soil solution of *P. arundinacea* under different fertilizer treatments in $\mu\text{g/l}$.

	A			B		
	N	NH_4	NO_3	N	NH_4	NO_3
Al	40,30 \pm 21,30	19,87 \pm 11,93	23,99 \pm 18,08	23,60 \pm 31,10	39,21 \pm 27,95	292,75 \pm 131,15
As	17,64 \pm 9,31	15,34 \pm 5,20	17,32 \pm 6,03	8,20 \pm 3,80	12,76 \pm 10,06	14,82 \pm 9,49
Cd	0,65 \pm 0,38	0,33 \pm 0,24	0,77 \pm 0,63	2,34 \pm 1,93	3,94 \pm 3,40	2,64 \pm 1,59
Ge	0,22 \pm 0,21	0,05 \pm 0,03	0,23 \pm 0,22	0,22 \pm 0,22	0,15 \pm 0,16	0,28 \pm 0,25
Pb	5,32 \pm 4,75	1,14 \pm 0,89	4,18 \pm 4,28	4,55 \pm 3,66	4,78 \pm 4,13	30,85 \pm 42,51
REE	4,15 \pm 6,05	2,64 \pm 3,28	2,43 \pm 3,17	5,25 \pm 5,58	4,17 \pm 4,10	3,75 \pm 3,37

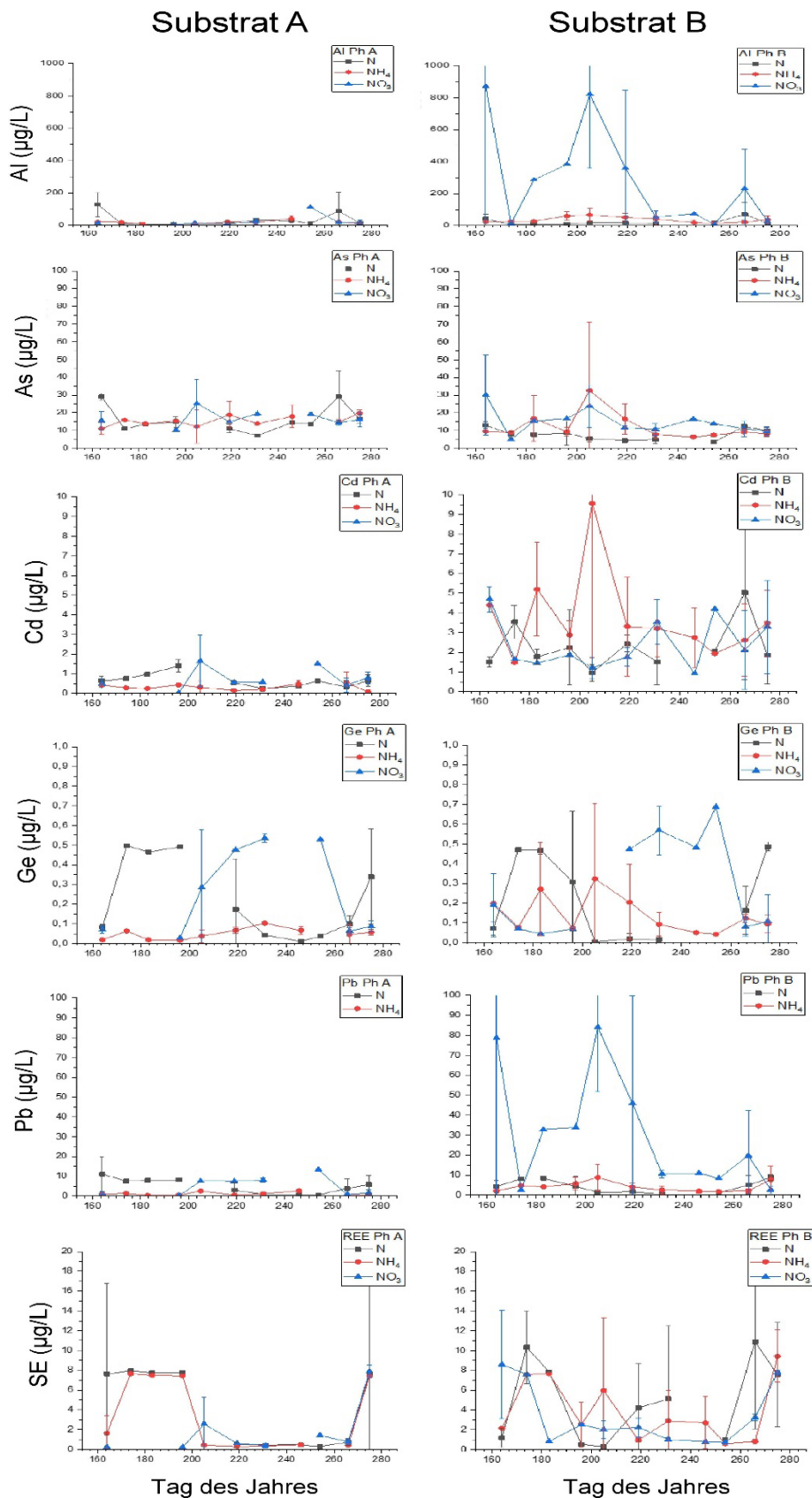


Abb. 5: Mittlere Elementgehalte der Bodenlösung im zeitlichen Verlauf für *P. arundinacea* auf den Substraten A (links) und B (rechts) bei verschiedenen Düngerbehandlungen in $\mu\text{g L}^{-1}$.

Fig. 5: Mean element concentrations over time in soil solution of *P. arundinacea* on substrates A (left) and B (right) under different fertilizer treatments in $\mu\text{g L}^{-1}$.

4. Diskussion

4.1 Elementakkumulation in Abhängigkeit des Ausgangssubstrates

Der pH-Wert des Bodens spielt eine entscheidende Rolle für Lösungs- und Adsorptionsprozesse und ist somit ein wichtiger Schlüsselparameter für die Mobilität und Pflanzenverfügbarkeit von Elementen im Boden (Marschner 2012). Aufgrund des allgemein niedrigeren pH-Wertes auf Substrat B im Vergleich zu Substrat A ist auf Substrat B generell von einer höheren Pflanzenverfügbarkeit von kationischen Nährstoffen (z.B. Fe, Mn), Al, Cd, Pb, As und Seltenen Erden auszugehen (Wiche & Heilmeier 2016). Die höhere Löslichkeit von Elementen in der Bodenlösung war in dem durchgeführten Versuch anhand der höheren Elementkonzentrationen von Nährstoffen (insbesondere Fe und Mn) sowie Al, Cd, Pb, Ge und Seltenen Erden in der Bodenlösung von Substrat B im Vergleich zur Bodenlösung von Substrat A nachweisbar (Tabelle 8, Abb. 5), was vor allem mit einer verstärkten pH-bedingten Desorption von Kationen und der höheren Löslichkeit von mineralischen Bodenfestphasen (Silikate, Oxide/Oxidhydroxide) begründet werden kann. Ausgehend von diesen Ergebnissen konnten für diese Elemente auch höhere Elementaufnahmen in alle untersuchten Pflanzenarten auf Substrat B beobachtet werden (Tabellen 4 und 5, Abb. 1), was zeigt, dass die Pflanzen auf die erhöhte Elementlöslichkeit, unabhängig von artspezifischen physiologischen Unterschieden generell mit einer verstärkten Elementaufnahme reagieren.

Die durchgeführte sequentielle Extraktion zeigte für die meisten untersuchten Elemente höhere Elementgehalte in potentiell pflanzenverfügbaren Fraktionen (Fraktion 1–4) auf Substrat A im Vergleich zu Substrat B, was als Hinweis auf in der Vergangenheit stattgefundenen Auswaschungsprozesse und Elementtransfers vom Boden in die Pflanzenbiomasse gewertet werden kann. An dieser Stelle muss hervorgehoben werden, dass in Fraktion 3 (Elemente in oxidierbaren Bodenphasen, insbesondere Organik) höhere Elementkonzentrationen in Substrat B gemessen werden konnten als in Substrat A, was als Hinweis auf eine höhere Dynamik der biogeochemischen Elementkreisläufe auf Substrat B gewertet werden kann. Bemerkenswert war außerdem, dass bei diesen Untersuchungen grundlegende Unterschiede zwischen Fe, Mn, Al, Cd, Pb und Seltene Erden und andererseits Si und P festgestellt werden konnten. Für diese Elemente konnten keine Substrateffekte auf deren Löslichkeit und Pflanzenverfügbarkeit beobachtet werden und es waren auch keine signifikanten Unterschiede in den Elementaufnahmen in Pflanzen auf den beiden Substraten festzustellen. Zwar konnte in Substrat B eine deutlich höhere P-Konzentration als in Substrat A gefunden werden (Tabelle 3), allerdings war die mobile und damit pflanzenverfügbare Fraktion in Substrat A deutlich größer. Während in alkalischen Böden die P-Löslichkeit insbesondere durch Interaktion mit Ca verringert wird, ist die P-Verfügbarkeit auf sauren Böden durch die Bindung von P an Al^{3+} oder Fe^{3+} (Metall-Oxide) limitiert (Penn & Camberato 2019). Silizium kommt in der Bodenlösung (pH < 8) vorrangig in der pflanzenverfügbaren Form als Kieselsäure (H_4SiO_4) vor (Tubaña & Heckman 2015), die über die Bindung an Tonminerale, Organik oder Fe- und Al-Oxide gebunden wird. Offenbar waren die physikochemischen Unterschiede der in diesem Versuch verwendeten Substrate nicht groß genug, um substratbedingte Unterschiede der Si und P-Verfügbarkeit zu induzieren.

4.2 Elementakkumulation in Abhängigkeit der Pflanzenart

Bei Betrachtung der Elementaufnahme in unterschiedliche Pflanzenarten waren dramatische Unterschiede in Abhängigkeit der betrachteten Pflanzenart zu erkennen (Abb. 1). Diese artspezifischen Unterschiede können durch Unterschiede des durch Wurzelmasse erschlossenen Bodenvolumens (Brown et al. 2012), wurzelinduzierte Veränderung der Elementspeziation in der Rhizosphäre (Schachtman et al. 1998; Gahoonia et al. 2000; Heilmeier & Wiche 2020), Effizienz von Aufnahme- und artspezifische Unterschiede bei Wurzel-Spross-Verlagerungsprozessen entstehen (Schwabe et al. 2021). Insbesondere bei den artspezifischen Veränderungen der Rhizosphärenchemie können Prozesse der Nährstoffakquisition indirekte Einflüsse auch auf nicht-essentielle Elemente haben (Marschner 2012; Schwabe et al. 2021).

In diesem Versuch wurden drei krautige Arten (*F. esculentum*, *L. angustifolius*, *L. albus*) und drei Gräser (*H. vulgare*, *P. arundinacea*, *P. miliaceum*) ausgewählt, wobei für nahezu alle untersuchten Elemente die jeweils geringsten Elementgehalte in *H. vulgare* festgestellt wurden (Abb. 1). Süßgräser sind vor allem hinsichtlich der P-Aufnahme nährstoffineffizient, da diese vergleichsweise geringe Carboxylat- und Protonenexsudationsraten in apikalen Wurzelbereichen aufweisen, während krautige Arten generell zu höheren Carboxylatauscheidungen fähig sind (Marschner 2012). Es kann davon ausgegangen werden, dass die ausgeschiedenen Carboxylate und die einhergehenden pH-Änderungen nicht nur die Löslichkeit und Speziation von essentiellen Elementen beeinflusst, sondern auch mit der Verfügbarkeit von nicht-essentiellen Elementen funktional korreliert (Zhao et al. 2004; Wiche et al. 2016). So könnte die geringere Elementaufnahme in *H. vulgare* aus einem Unvermögen der Elementmobilisierung in der Rhizosphäre bzw. der geringeren Aufnahme der Elemente aus der Rhizosphäre resultieren. Diese Überlegungen werden durch die Beobachtung gestützt, dass die P-effizienten Arten *F. esculentum*, *L. albus* und *L. angustifolius* neben hohen P-Gehalten auch hohe Gehalte an Fe, Mn, Pb, Cd und As aufwiesen (Abb. 1). Die mit Abstand höchste Anreicherung von potentiell toxischen Elementen und Seltenen Erden war in diesen Untersuchungen in *F. esculentum* messbar, eine P-effiziente Pflanzenart, welche als schwermetalltolerant in der Literatur eingestuft wird (Tamura et al. 2005). Diese Art ist vor allem bekannt für ihre

starke Al- und Pb-Akkumulation (Hall 2002; Shen et al. 2002; Tamura et al. 2005). Die Detoxifizierung der Schwermetalle erfolgt hier nach der Aufnahme durch intrazelluläre Komplexierung und Kompartimentierung der Metall-Komplexe in den Vakuolen (Cobbett & Goldsbrough 2002; Zhao et al. 2009; Su et al. 2010; Zhao & Wang 2020). Seltene Erden sind im Boden häufig an Fe- und Mn-Oxide sowie Phosphate gebunden, wie auch die Ergebnisse der sequenziellen Extraktion zeigten (Tabelle 3; vgl. Tyler 2004). Da die Desorption von Fe oder P von der Ausscheidung organischer Säuren beeinflusst wird, kann auch die Mobilisierung der REEs durch diese Exsudate zunehmen (Wiche & Heilmeier 2016).

Innerhalb der Gruppe der untersuchten Gräser waren die höchsten Elementanreicherungen in der Sprossbiomasse von *P. arundinacea* festzustellen. Mit der häufig als Energiepflanze angebauten Art werden große Biomasseerträge erreicht (Tabelle 6, Antonkiewicz et al. 2016). Durch ein tiefes und großes Wurzelsystem und die große Wurzeloberfläche können Ionen in großer Menge absorbiert werden. Infolgedessen ist der Nährstoff-erwerb sehr effektiv. Dies und die hohe Biomasseproduktion führten in dem durchgeführten Versuch zu hohen Elementgehalten (Abb. 1), was die Eignung dieser mehrjährigen Pflanzenart für die Phytoremediation hervorhebt. Interessanterweise zeigten die in diesem Versuch erhaltenen Ergebnisse, dass beide Pflanzenarten, *P. arundinacea* und *F. esculentum*, hohe Si-Konzentrationen und -gehalte aufwiesen. Bisher wurden in der Literatur vor allem Monokotyledone als Si-Akkumulatoren beschrieben (Ma & Yamaji 2006; Wiche & Heilmeier 2016; Kumar et al. 2017). Dabei spielen die Effektivität und das Vorhandensein bestimmter Si-Transporter eine Rolle, die in Gräsern eine aktive Aufnahme und Verlagerung in den Spross ermöglichen (Ma & Takahashi 2002). Si-akkumulierende krautige Pflanzenarten (z. B. *Cucumis sativus*) sind vergleichsweise selten beschrieben worden. Die in diesem Versuch erzielten Ergebnisse deuten auf eine aktive Si-Aufnahme in *F. esculentum* hin, was durch die hohen Si-Konzentrationen und -gehalte in *F. esculentum* im Vergleich zu *P. arundinacea*, *H. vulgare* und *P. miliaceum* gestützt wird (Tabelle 4, Abb. 1). Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit von Si und Ge, werden diese Elemente häufig über den gleichen Transporter aufgenommen (Wiche & Heilmeier 2016). Die niedrigen Ge Konzentrationen in *F. esculentum* im Vergleich zu *P. arundinacea*, *H. vulgare* und *P. miliaceum* könnten ein Hinweis auf eine physiologisch bedingte Diskriminierung von Ge relativ zu Si bei der Aufnahme in *F. esculentum* sein. Aufgrund der höheren Reaktivität von Ge im Vergleich zu Si, könnte die Carboxylatexsudation in *F. esculentum* zu einer verminderten Verfügbarkeit von Ge durch extrazelluläre Komplexierung in der Rhizosphäre geführt haben (Kaiser et al. 2020).

4.3 Einfluss der N-Düngung auf die Pflanzenverfügbarkeit nicht-essentieller Elemente

Die N-Düngungsform und -menge zeigte in dem durchgeführten Versuch keine signifikanten Effekte auf die Biomasseentwicklung der Bestände von *P. arundinacea* (Tabelle 7), was auf eine ausreichende N-Versorgung der verwendeten Substrate hinweist (Tabelle 2). Es konnte allerdings beobachtet werden, dass eine Düngung mit Ammonium-N im Vergleich zur Düngung mit Nitrat-N und NH_4NO_3 tendenziell zu einer leichten Verringerung des Pflanzenwachstums führte (Tabelle 7), was insbesondere auf Substrat B zu erkennen war. Zu Beginn des Experimentes lag die Nmin-Konzentration von Substrat B deutlich unter der von Substrat A, wodurch die Pflanzenbestände auf Substrat B stärker von N-Zugaben mit dem Dünger abhängig waren. In Pflanzen erfolgt die Aufnahme von anorganischem Stickstoff in Form von Ammonium (NH_4^+) oder Nitrat (NO_3^-) (Marschner 2012). Aufgrund der fundamentalen Funktion von N-Spezies bei der Aufrechterhaltung des zellulären Kationen/Anionen-Gleichgewichtes während der mineralischen Pflanzenernährung, ist für Pflanzen ein ausgeglichenes Verhältnis von Ammonium-N und Nitrat-N vorteilhaft. Dagegen führt eine Erhöhung des Anteils von verfügbarem Ammonium-N meist zu verringertem Pflanzenwachstum zugunsten der Ammoniakdetoxifizierung durch verstärkte Glutaminsynthese und Kohlenstoffallokation in die Wurzel (Marschner 2012), wodurch die Ertragsreduktion bei ausschließlicher Ammonium-N Düngung auf Substrat B erklärt werden kann.

Neben den direkten Einflüssen der N-Zugabe auf das Pflanzenwachstum, kann der künstliche Eintrag von Ionen in den Boden die Bodenlösungsschemie und indirekt auch die Verfügbarkeit anderer Elemente beeinflussen. So kann bereits das Einbringen von Ammoniumnitrat und die damit verbundene Anhebung der Ionenstärke eine Veränderung von Lösungsgleichgewichten, Adsorptions- und Desorptionsreaktionen sowie Komplexierungsreaktionen bewirken. In dem hier vorgestellten Versuch wurde allerdings auf eine Beprobung der Bodenlösung von ungedüngten Referenzflächen und mit N behandelten Flächen verzichtet, sodass ausgehend vom experimentellen Design lediglich Aussagen auf den Einfluss von N-Formen möglich sind. Die nachgewiesene Erhöhung der gelösten Fraktion von Al, Ge und Pb in Folge einer Nitratdüngung könnte allerdings auf eine gemeinsame Auswaschung der Metall(oid)e zusammen mit Nitrat zurückgeführt werden, wie es bereits von Blume et al. (2009) beschrieben wurde. Im Gegensatz zu Nitrat unterliegt Ammonium im Boden mikrobiellen Umsetzungsmechanismen, die über die enzymatische Nitrifikation eine Versauerung des Bodens bewirken. Darüber hinaus führt die Aufnahme von Ammonium durch Ausscheidung von Protonen im Zuge von zellulären Mechanismen zur Aufrechterhaltung des chemoelektrischen Potentials zwischen Cytoplasma und Apoplast zu einer Versauerung der Rhizosphäre (Marschner 2012). Deshalb könnten die niedrigeren pH-Werte und höheren Cd-Konzentrationen in der Bodenlösung von mit Ammonium-N gedüngten Flächen im Vergleich zu mit Nitrat-N gedüngten Flächen (Abb. 4 und 5) als Konsequenz der N Behandlung gewertet werden. Insbesondere im Boden adsorbiertes Cd kann

bereits durch geringe pH-Veränderungen und Austausch durch NH_4^+ leicht in die Bodenlösung übergehen, während Pb und Seltene Erden im Boden vergleichsweise immobil sind und ihre Mobilisierung starker physikochemischer Veränderungen bedürfen (Tyler & Olsson 2001; Balinski et al. 2019). Interessanterweise konnte in diesem Versuch auch gezeigt werden, dass eine Düngung mit NH_4 -Dünger, teilweise auch in Abhängigkeit vom Bodensubstrat, zu einer verringerten Aufnahme von Cd, Pb, Mn und Ge in die Pflanzenbestände gegenüber einer Düngung mit NH_4NO_3 führte (Abb. 3), was mit großer Wahrscheinlichkeit auf die verringerten Biomasserträge (Tabelle 7) ausgehend von einer einseitigen Pflanzenernährung mit Ammonium-N zurückgeführt werden kann. Dies deutet auf die Gefahr einer Auswaschung der zuvor mobilisierten Elemente mit dem Sickerwasser hin und zeigt, dass bereits eine Modifikation der Düngungspraxis einen Einfluss auf die biogeochemischen Kreisläufe dieser Elemente haben kann und die Beeinflussung der Pflanzenverfügbarkeit von Zielelementen für eine Phytoextraktion durch Anpassung der N-Düngung (Brooks 1998) in Einzelentscheidungen standortabhängig überdacht werden muss. An dieser Stelle muss allerdings betont werden, dass im Rahmen des Versuches lediglich eine Vegetationsperiode betrachtet wurde und die Dynamik der ablaufenden Prozesse in Langzeitdüngungsversuchen überprüft werden müssen, was bislang noch aussteht.

5. Summary

Element uptake and accumulation in plants depends on species-specific mechanisms at the root-soil interface. The processes taking place in the root zone are controlled by initial soil conditions, plant physiology and the nutrient status of the plant. Fertilization of plants with nitrogen (N) fertilizers may affect soil chemistry and chemical speciation of other essential and non-essential elements in the rhizosphere which impacts their mobility in soil and availability to plants. However, until recently information of interactions between N fertilization and availability of non-essential elements, particularly heavy metals and rare earth elements (REEs) is scarce. In the present study, we investigated effects of soil chemistry, N-fertilization (N amount, form of N supply) on the uptake and accumulation of selected plant nutrients (P, Mn, Fe, Si) and potentially toxic elements (Al, As, Cd, Pb, Ge, REEs) in a variety of crop plants (*H. vulgare*, *P. arundinacea*, *P. miliaceum*, *F. esculentum*, *L. angustifolius* and *L. albus*). All plant species were cultivated on two different soil substrates (soil A: pH = 7.8; soil B: pH = 6.7) under field conditions. Plant stands of *H. vulgare* were treated either with N amounts according to good agricultural practice in form of NH_4NO_3 or reduced N amount. Plant stands of *P. arundinacea* were additionally treated with different N-forms (NH_4 -N oder NO_3 -N). At the end of the vegetation period all plants were harvested, biomass of stands were measured and concentrations of (P, Si, Fe, Mn, Al, As, Cd, Pb, Ge and REEs) in shoots were determined by ICP-MS. Throughout the experiment soil solution was continuously sampled by suction cups.

Plants cultivated on the slightly acidic substrate B were characterized by significantly higher concentrations and contents of Fe, Mn, Al, Cd, Pb at $\alpha = 5\%$, while accumulation of As, Ge und REEs was only slightly affected (at $\alpha = 10\%$) and there was no effect on P and Si. A comparison of plant species revealed a higher accumulation of Al, Cd, Pb, Ge and REEs in *F. esculentum*, *P. arundinacea* and *P. miliaceum* compared to the other investigated species. Highest accumulation of As and Mn was demonstrated for *L. albus*. N-fertilization of *H. vulgare* did not affect mineral composition of shoots. However, plant stands of *P. arundinacea* responded with significantly decreased accumulation of Cd, Pb, Mn and Ge when treated with NH_4 -N. Concomitantly, addition of NH_4 -N increased concentrations of Cd in soil solution and fertilization with NO_3 -N increased mobility of Al, Pb and Ge in soil solution. Our findings demonstrated that N-fertilization influences mobility of non-essential elements in soil solution and impacts biogeochemical cycling of elements in (agro)ecosystems.

6. Literatur

- Alejandro, S., Höller, S., Meier, B. & Peiter, E. (2020): Manganese in Plants: From Acquisition to Subcellular Allocation. *Frontiers in Plant Science* 11, 300.
- Alloway, B.J. (Hrsg.). (2012): Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability (3. Auflage). Dordrecht, Springer.
- Anthonio, C.K., Jing, H., Tianfu, H., Qaswar, M., Kailou, L., Jiangxue1, D., Khan, M.N., Abbas, M., Ali, S., Matelele, L.A., Shujun, L., Guangrong, L., Huimin, Z. & Jin, C. (2020): Depth distribution of bulk and aggregate-associated manganese oxides mediated by soil chemical properties in a long-term fertilized paddy soil. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 20: 2631–2642.
- Antonkiewicz, J., Kołodziej, B. & Bielińska, E.J. (2016): The use of reed canary grass and giant miscanthus in the phytoremediation of municipal sewage sludge. *Environmental Science and Pollution Research* 23: 9505–9517.
- Atafar, Z., Mesdaghinia, A., Nouri, J., Homae, M., Yunesian, M., Ahmadimoghaddam, M. & Mahvi, A.H. (2010): Effect of fertilizer application on soil heavy metal concentration. *Environmental Monitoring and Assessment* 160: 83-89.
- Aulakh, M.S. & Malhi, S. S. (2005): Interactions of nitrogen with other nutrients and water: Effect on crop yield and quality, nutrient use efficiency, carbon sequestration and environmental pollution. *Advances in Agronomy* 86: 341-409.
- Balinski, A., Atanasova, P., Wiche, O., Kelly, N., Reuter, M. & Scharf, C. (2019): Recovery of REEs, Zr(+Hf), Mn and Nb by H_2SO_4 leaching of eudialyte concentrate. *Hydrometallurgy* 186: 176-186.

- Barker, A.V. & Pilbeam, D.J. (2015): Handbook of Plant Nutrition (2. Auflage). Taylor & Francis, Baton Rouge.
- Bindraban, P.S., Dimkpa, C., Nagarajan, L., Roy, A. & Rabbinge, R. (2015): Revisiting fertilisers and fertilisation strategies for improved nutrient uptake by plants. *Biology and Fertility of Soils* 51: 897-911.
- Blume, H.-P., Brümmer, G.W., Horn, R., Kandeler, E., Kögel-Knabner, I., Kretzschmar, R., Stahr, K., Wilke, B.-M., Welp, G. & Thiele-Bruhn, S. (2009): Scheffer/Schachtschabel: Lehrbuch der Bodenkunde. (16. Aufl.). Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.
- Brooks, R.R. (1998): Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals. CAB International, Wallingford, UK.
- Brown, L.K., George, T.S., Thompson, J.A., Wright, G., Lyon, J., Dupuy, L., Hubbard, S.F. & White, P.J. (2012): What are the implications of variation in root hair length on tolerance to phosphorus deficiency in combination with water stress in barley (*Hordeum vulgare*)? *Annals of Botany* 110 (2): 319-328.
- Cobbett, C. & Goldsbrough, P. (2002): Phytochelatins and metallothioneins: Roles in heavy metal detoxification and homeostasis. *Annual Review of Plant Biology* 53 (1): 159-182.
- Colombo, C., Palumbo, G., He, J.-Z., Pinton, R. & Cesco, S. (2014): Review on iron availability in soil: interaction of Fe minerals, plants, and microbes. *Journal of Soils and Sediments* 14: 538-548.
- Davranche, M., Gruau G., Dia, A., Marsac, R., Pedrot, M. & Pourret, O. (2015): Biogeochemical Factors Affecting Rare Earth Element Distribution in Shallow Wetland Groundwater. *Aquatic Geochemistry* 21: 197-215.
- Egendorf, S.P., Groffman, P., Moore, G. & Cheng, Z. (2020): The limits of lead (Pb) phytoextraction and possibilities of phytostabilization in contaminated soil: a critical review. *International Journal of Phytoremediation* 22 (9): 916-930.
- Fageria, V.D. (2001): Nutrient interactions in crop plants. *Journal of Plant Nutrition* 24 (8): 1269-1290.
- Gahoonia, T.S., Asmar, F., Giese, H., Gissel-Nielsen, G. & Nielsen, N.E. (2000): Root-released organic acids and phosphorus uptake of two barley cultivars in laboratory and field experiments. *European Journal of Agronomy* 12: 281-289.
- Hall, J.L. (2002): Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance. *Journal of Experimental Botany* 53 (366): 1-11.
- Hecht, C., Messinger, F., Assan, E. & Wiche, O. (2017): Einfluss der Vegetation auf die Konzentration von potentiell toxischen Spurenelementen, Germanium und Lanthan in Porenwässern von Spülsanden der Davidschachthalde Freiberg. *Freiberg Ecology online* 2: 113-137.
- Heilmeyer, H. & Wiche, O. (2020): The PCA of phytomining: Principles, challenges and achievements. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences* 15 (1): 37-42.
- Hinsinger, P., Bengough, A.G., Vetterlein, D., Young, I.M. (2009): Rhizosphere: biophysics, biogeochemistry and ecological relevance. *Plant and Soil* 321: 117-152.
- Hoberg, E. (2002): Einfluss der Phosphatnahrung auf die Exsudation organischer Säuren von Pflanzen und Rhizosphärenmikroorganismen. Dissertation, Fachbereich Biologie, Universität Hamburg.
- Imtiaz, M., Rizwan, M.S., Mushtaq, M., Ashraf, M., Shahzad, S., Yousaf, B., Saeed, D.A., Rizwan, M., Nawaz, M.A., Mehmood, S. & Tu, S. (2016): Silicon occurrence, uptake, transport and mechanisms of heavy metals, minerals and salinity enhanced tolerance in plants with future prospects: A review. *Journal of Environmental Management* 183: 521-529.
- Jones, J. & Benton, J. (2012): Plant nutrition and soil fertility manual, Taylor and Francis, Boca Raton.
- Kabata-Pendias, A. (2011): Trace elements in soils and plants (4. Auflage). Taylor and Francis, Boca Raton.
- Kaiser, S., Wagner, S., Moschner, C., Funke, C. & Wiche, O. (2020): Accumulation of germanium (Ge) in plant tissues of grasses is not solely driven by its incorporation in phytoliths. *Biogeochemistry* 148: 49-68.
- Kadereit, J.W., Körner, C., Kost, B. & Sonnewald, U. (2014): Strasburger-Lehrbuch der Pflanzenwissenschaften (37. Auflage). Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Kashem, M.A. & Singh, B.R. (2002): The effect of fertilizer additions on the solubility and plant-availability of Cd, Ni and Zn in soil. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 62: 287-296.
- Kumar, S., Soukup, M. & Elbaum, R. (2017): Silicification in grasses: variation between different cell types. *Frontiers in Plant Science* 8, 438.
- Li, Z., Unzué-Belmonte, D., Cornelis, J.T., Linden, C.V., Struyf, E., Ronsse, F. & Delvaux, B. (2019): Effects of phytolith rice-straw biochar, soil buffering capacity and pH on silicon bioavailability. *Plant and Soil* 438: 187-203.
- Lou, Y.-L., Zhang, Y.-S. & Lin, X.-Y. (2005): Effects of forms of nitrogen fertilizer on the bioavailability of heavy metals in the soils amended with biosolids and their uptake by corn plant. *Journal of Zhejiang University Agriculture and Life Sciences* 31: 392-398.
- Ma, J.F. & Yamaji, N. (2006): Silicon uptake and accumulation in higher plants. *Trends in Plant Science* 11: 392-397.
- Ma, J. & Takahashi, E. (1990): Effect of silicon on the growth and phosphorus uptake of rice. *Plant and Soil* 126: 115-119.
- Marschner, H. (2012). *Marschner's mineral nutrition of higher plants* (3. Auflage). Waltham: Elsevier Science & Technology.
- Mengel, K., Kirkby, E.A., Kosegarten, H. & Appel, T. (2001): *Principles of plant nutrition*. Springer, Dordrecht.
- Moschner, C., Feuerstein, U., Heilmeyer, H., Zaffar, N. & Wiche, O. (2020): Effect of substrate properties on the mobility of selected trace elements in soil and concentrations in shoots of *Phalaris arundinacea*. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences* 15(1): 49-56.
- Oberdorfer, E., Schwabe, A. & Müller, T. (2001): *Pflanzensoziologische Exkursionsflora: Für Deutschland und angrenzende Gebiete* (8. Edition). Eugen Ulmer, Stuttgart.
- Penn, C.J. & Camberato, J.J. (2019): A critical review on soil chemical processes that control how soil pH affects phosphorus availability to plants. *Agriculture* 9 (6), 120.
- Pistocchi, C., Mészáros, E., Tamburini, F., Frossard, E. & Bünemann, E.K. (2018): Biological processes dominate phosphorus dynamics under low phosphorus availability

- in organic horizons of temperate forest soils. *Soil Biology and Biochemistry* 126: 64-75.
- Schachtman, D.P., Reid, R.J. & Ayling, S.M. (1998): Phosphorus uptake by plants: from soil to cell. *Plant Physiology* 116: 447-453.
- Schopfer, P. & Brennicke, A. (2010): *Pflanzenphysiologie* (7. Auflage). Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.
- Schulze, E.-D., Beck, E. & Müller-Hohenstein, K. (2002): *Pflanzenökologie*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.
- Schwabe, R., Dittrich, C., Kadner, J., Senges, C.H.R., Bandow, J.E., Tischler, D., Schlömann, M., Levicán, G. & Wiche, O. (2021): Secondary metabolites released by the rhizosphere bacteria *Arthrobacter oxydans* and *Kocuria rosea* enhance plant availability and soil-plant transfer of germanium (Ge) and rare earth elements (REEs). *Chemosphere* 285, 131466.
- Shen, R., Ma, J., Kyo, M. & Iwashita, T. (2002): Compartmentation of aluminium in leaves of an Al-accumulator, *Fagopyrum esculentum* Moench. *Planta* 215: 394-398.
- Su, Y.H., McGrath, S.P. & Zhao, F.J. (2010): Rice is more efficient in arsenite uptake and translocation than wheat and barley. *Plant and Soil* 328: 27-34.
- Tamura, H., Honda, M., Sato, T. & Kamachi, H. (2005): Pb hyperaccumulation and tolerance in common buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench). *Journal of Plant Research* 118: 355-359.
- Tensho, K. & Yeh, K.-L. (1972): Tracer study on preferential uptake of germanium by rice plant. *Soil Science and Plant Nutrition* 18 (5): 173-178.
- Tubaña, B.S. & Heckman, J.R. (2015): Silicon in soils and plants. In: Rodrigues, F., Datnoff, L. (Hrsg.) *Silicon and Plant Diseases*. Springer.
- Tyler, G. (2004): Rare earth elements in soil and plant systems - A review. *Plant and Soil* 267: 191-206.
- Tyler, G. & Olsson, T. (2001): Concentrations of 60 elements in the soil solution as related to the soil acidity. *European Journal of Soil Science* 52: 151-165.
- Vetterlein, D., Szegedi, K., Neackermann, J., Mattusch, J., Neue, H.U., Tanneberg, H. & Jahn, R. (2007): Competitive mobilization of phosphate and arsenate associated with goethite by root activity. *Journal of Environmental Quality* 36: 1811-1820.
- Wiche, O., Székely, B., Moschner, C. & Heilmeier, H. (2015): Effects of form of nitrogen fertilization on the accumulation of Pb, As, Sc, Ge and U in shoots of reed canary grass (*Phalaris arundinacea* L.). *Geophysical Research Abstracts* 17.
- Wiche, O., Székely, B., Kummer, N.-A., Moschner, C. & Heilmeier, H. (2016): Effects of intercropping of oat (*Avena sativa* L.) with white lupin (*Lupinus albus* L.) on the mobility of target elements for phytoremediation and phytomining in soil solution. *International Journal of Phytoremediation* 18: 900-907.
- Wiche, O. & Heilmeier, H. (2016): Germanium (Ge) and rare earth element (REE) accumulation in selected energy crops cultivated on two different soils. *Minerals Engineering* 92: 208-215.
- Wiche, O., Dreier, F., Ehrhardt, A., Gerisch, M.K., Jodoin, R., Keßler, S., Mißfeldt, T., Röder, M., Rumberg, C., Schulte, M.G. & Westhäuser, E. (2018): Mobilität von potentiell toxischen Spurenelementen in oberflächennahen Spülsanden der Spülhalde Davidschacht, Freiberg und deren Verlagerung in umliegende Flächen. *Freiberg Ecology* online 4: 1-19.
- Wiche, O., Székely, B., Moschner, C. & Heilmeier, H. (2018): Germanium in the soil-plant system - a review. *Environmental science and pollution research* 25: 31938-31956.
- Xu, G., Fan, X. & Miller, A. (2012): Plant nitrogen assimilation and use efficiency. *Annual review of Plant Biology* 63: 153-182.
- Zhao, Z., Ma, J.F., Sato, K. & Takeda, K. (2004): Differential Al resistance and citrate secretion in barley (*Hordeum vulgare* L.). *Planta* 217: 794-800.
- Zhao, F.-J., Ma, J.F., Meharg, A.A. & McGrath, S.P. (2009): Arsenic uptake and metabolism in plants. *New Phytologist* 181: 777-794.
- Zhao, F.-J. & Wang, P. (2020): Arsenic and cadmium accumulation in rice and mitigation strategies. *Plant and Soil* 446: 1-21.

Anschriften der Autor(inn)en:

Schilling, Leonie; Döring, Sophie; Kunz, Linda-Sophie; Wiche, Oliver*: Institut für Biowissenschaften, AG Biologie / Ökologie, TU Bergakademie Freiberg, Leipziger Straße 29, 09599 Freiberg. E-Mail: oliver.wiche@ioez.tu-freiberg.de

*Korrespondierender Autor