

Schriftliche Arbeit

im Rahmen des Jugend forscht Wettbewerbs 2024
im Fachgebiet Chemie

**Untersuchung der
Schwermetallbelastung nach der Flut im
Ahrtal**

Anna Katharina Hinson (18)
und Benedikt Raimund Lamberty (17)
betreuende Lehrerin: Andrea Karlein

jugend **forscht**
Wir fördern Talente.

Peter-Joerres-Gymnasium Ahrweiler
Bad Neuenahr-Ahrweiler
Rheinland-Pfalz
13. Februar 2024

Inhaltsübersicht

1 Einleitung	1
1.1 Kurzfassung	1
1.2 Motivation	1
1.3 Fragestellung	2
2 Datenerhebung	3
2.1 Theoretische Grundlage — Photometrie	3
2.2 Versuchsbeschreibungen	4
2.2.1 Die Photometrische Analyse	4
2.2.2 Erdproben von der Ahr	5
2.2.3 Pflanzversuche	6
2.2.4 Erdproben aus Weinbergen	7
2.3 Ergebnisse	7
2.3.1 Aufstellen der Eichgeraden	7
2.3.2 Erdproben von der Ahr	7
2.3.3 Pflanzversuche	8
2.3.4 Erdproben aus Weinbergen	9
3 Ergebnisdiskussion	11
3.1 Fehlerbetrachtung	11
3.1.1 Fehlerquellen in der Wachstumsphase des Pflanzversuchs	11
3.1.2 Fehlerfortpflanzung bezüglich der Eichgeraden	12
3.1.3 Fehlerfortpflanzung in der Kupferkonzentrationsbestimmung	12
3.1.4 Vermehrte Fehler ohne Erklärung	13
3.2 Schlussfolgerungen und Deutungen	13
3.2.1 Relativierung der Kupferkonzentrationen in Radieschen	13
3.2.2 Deutungsversuche und ungeklärte Phänomene	14
3.3 Fazit und Ausblick	15
Quellenangaben	16
A Abkürzungen und Notation	18
B Unterstützungsleistungen	19

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Kurzfassung

Nach dem Hochwasser im Sommer 2021 im Ahreinzugsgebiet wurden erhöhte Konzentrationen des Schwermetalls Kupfer in mehreren Bodenproben am Flusslauf nachgewiesen. Diese Kontaminierung wurde vermutlich durch weggeschwemmte kupferhaltige Pflanzenschutzmittel aus dem Bio-Weinbau verursacht. Diese Arbeit geht den Fragen nach, ob die Konzentrationen immer noch erhöht sind, in welchem Maße Nutzpflanzen Kupfer aus dem Boden aufnehmen und wie stark dadurch das Pflanzenwachstum beeinträchtigt wird. Ferner stellt sich die Frage, ob auch bei einem geregelten Einsatz der angesprochenen Pflanzenschutzmittel im Weinbau erhöhte Kupferkonzentrationen nachweisbar sind.

Um diesen Fragen nachzugehen, wurden einerseits Pflanzversuche durchgeführt, in denen Radieschen in mit verschiedenen Kupferkonzentrationen versetzter Erde gepflanzt und aufgezogen wurden. Andererseits wurden Erdproben aus Weinbergen und vom Ahruber entnommen. Sowohl diese Proben, als auch die resultierende Biomasse aus dem Pflanzversuch wurde anschließend photometrisch auf Kupfer untersucht. Diese Versuche ergaben, dass die Kupferkonzentrationen in den Böden am Ahrlauf wieder unbedenkliche Werte angenommen haben, sodass ein Anbau von Lebensmitteln in dieser Hinsicht gefahrenfrei möglich ist. Im Weinbau treten ebenfalls keine erhöhten Konzentrationen auf. Radieschen nehmen Kupfer beim Wachstum auf und reichern es bis zu einer Sättigung an, was besonders ihre frühe Wachstumsphase beeinträchtigt. Radieschen, die auf kontaminierten Böden angebaut wurden, wie sie nach der Flut auftraten, können bei Verzehr zu Überschreitungen von empfohlenen Tagesdosen führen.

1.2 Motivation

Wir als Verfasser dieser Jugend forscht-Arbeit sind persönlich von dem schwerem Hochwasser im Ahrtal 2021 betroffen und wollen herausfinden, inwieweit eine Gefahr durch die von der Flut ausgelöste Schadstoffbelastung noch immer besteht. Grundlage dafür sind die Studie der Struktur- und Genehmigungsdirektion (SGD) Nord in Koblenz [19] und viele Zeitungsartikel und Bürgerinitiativen, die sich mit der Schadstoffbelastung nach der Flut im Ahrtal beschäftigen [17]. Viele Gartenbesitzer ließen ihre Böden untersuchen oder tauschten den Mutterboden direkt aus.

Da Schadstoffe wie Heizöl in einer natürlichen Umgebung relativ schnell biologisch abgebaut werden können und keine anderen Schwermetalle außer Kupfer durch die Studie nachgewiesen wurden, beschränken wir uns in diesem Projekt auf die Untersuchung der Kupferbelastung. Die erhöhten Kupferkonzentrationen an der Ahr entstanden vermutlich durch kupferhaltige Pflanzenschutzmittel aus dem Bioweinbau, welche in vom Hochwasser betroffenen Lagern an der Ahr gelagert worden waren [19].

1.3 Fragestellung

Ausgangspunkt unserer Arbeit war die Fragestellung, ob die Kupferkonzentrationen an der Ahr noch immer erhöht sind. Wir wollten herausfinden, zu welchem Grad Kupfer aus dem Boden in typische Gartennutzpflanzen aufgenommen wird und welche Auswirkungen die mögliche Anreicherung auf das Pflanzenwachstum hat. Nachdem wir keine erhöhten Kupferkonzentrationen gefunden hatten, stellte sich uns die Frage, inwiefern eine „normale“ Anwendung dieser Spritzmittel zu Kupferbelastungen führen kann und ob auch Gärten in der Nähe von Weinbergen hohen Belastungen ausgesetzt sein könnten. Außerdem wollten wir die in der Studie gemessenen Kupferkonzentrationen in Relation stellen und somit auf das mögliche Gefahrenpotential durch eine Kupferbelastung schließen.

Kapitel 2

Datenerhebung

2.1 Theoretische Grundlage — Photometrie

Um die Kupferkonzentrationen in verschiedenen Proben zu bestimmen, wurde in dieser Arbeit als Untersuchungsmethode die photometrische Analyse gewählt.

Bei einer photometrischen Analyse wird in einem Spektralphotometer (s. Abb. 2.1) Licht mit einem bekannten Spektrum, das heißt bekannte Intensitäten I_0 für jede Wellenlänge, ausgesendet. Dieses Licht scheint durch eine wässrige Lösung in einer Küvette, einem kleinen Glasgefäß, das selber nur sehr wenig Licht absorbiert und eine bekannte innere Breite $d = 1\text{cm}$ hat. Auf der anderen Seite wird die Intensität I des transmittierten Lichts gemessen, das die Probe passiert hat. Wenn in der Lösung eine Substanz von der Konzentration c vorliegt, so absorbiert diese Substanz zu einem bestimmten Maße Licht. Für jede Wellenlänge λ gilt in diesem Zusammenhang das Lambert-Beersche Gesetz [1]:

$$E_\lambda := \lg \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon_\lambda c d \quad (2.1)$$

Dieses besagt, dass die Extinktion E_λ einer bestimmten Wellenlänge, definiert durch den dekadischen Logarithmus des Verhältnisses von einstrahlender und transmittierter Intensität, proportional zur Stoffmengenkonzentration der absorbierenden Substanz c und der Schichtdicke d ist. Hierbei ist die Proportionalitätskonstante der (dekadische) Extinktionskoeffizient ε_λ .

Daraus folgt, dass man mit bekannten d und ε_λ und mit dem Photometer gemessenem E_λ die Konzentration c einer Substanz in einer Lösung bestimmen kann. [1]

Um die Einflüsse von Streuung und Reflexion durch Küvette und Lösungsmittel auszuschließen, schaltet man der eigentlichen Untersuchung der Probe eine Messung einer sogenannten Blindlösung vor, bei der sich das reine Lösemittel in der Küvette befindet.

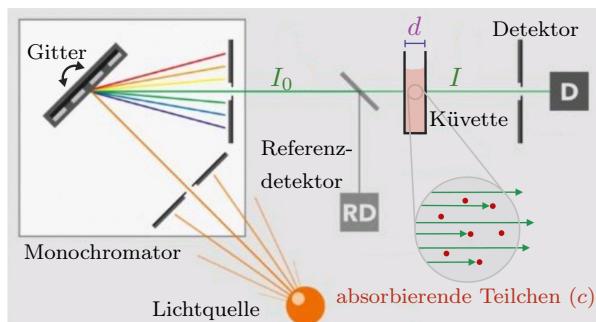


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau eines Photometers [4]

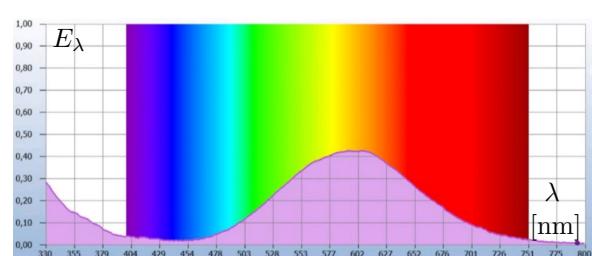


Abbildung 2.2: Beispielhaftes Extinktionsspektrum einer $[\text{Cu}(\text{BCO})_2]^{2+}$ -Lösung (s. 2.2.1.2) [8]

2.2 Versuchsbeschreibungen

2.2.1 Die Photometrische Analyse

Im Folgenden wird der Versuch beschrieben, der in dieser Arbeit zur quantitativen Bestimmung von Kupferkonzentration in wässrigen Lösungen verwendet wurde. Dieser ist leicht abgeändert der Quelle [16] entnommen.

2.2.1.1 Materialien

Geräte 250ml Messkolben, 100ml Messkolben, Laborwaage, Uhrglas, Spatel, pH-Meter, verschiedene große geeichte Pipetten mit Peleusball, Glastrichter, Bürette, Heizplatte, Spektralphotometer mit Analyseprogramm, Küvette

Chemikalien Diammoniumhydrogencitrat, Ammoniak-Lösung ($w = 0.25$), Oxalsäurebis(cyclohexylidenhydrazid), Methanol, Kupfer(II)-Sulfat-Pentahydrat, destilliertes bzw. entionisiertes Wasser, Probe bestehend aus einer wässrigen Lösung mit einem bekannten Massenanteil einer Trockensubstanz mit zu bestimmendem Kupferanteil.

2.2.1.2 Herstellung der Lösungen

Kupfer-Stamm-Lösung (KSL) Die Kupfer-Stamm-Lösung soll eine Lösung mit bekanntem Kupferionenanteil $w_{\text{KSL}}(\text{Cu}^{2+}) = 200\text{mg/kg}$ sein. Es soll insgesamt $V(\text{KSL}) = 100\text{ml}$ KSL hergestellt werden und die Kupferionen in Form von Kupfer(II)-Sulfat-Pentahydrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) hinzugegeben werden. Aus $M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 249.69\text{g/mol}$ und $M(\text{Cu}^{2+}) = 63.55\text{g/mol}$ folgt der Massenanteil an Kupferionen $w_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}(\text{Cu}^{2+}) = M(\text{Cu}^{2+})/M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0.255$. Da $m_{\text{KSL}}(\text{Cu}^{2+}) = 20\text{mg}$ Kupferionen in 100ml Wasser gelöst werden sollen, muss $m_{\text{KSL}}(\text{Cu}^{2+})/w_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}(\text{Cu}^{2+}) = 78.59\text{mg}$ Kupfer(II)-Sulfat-Pentahydrat gelöst werden. (Die Kupferkonzentration beträgt $c_{\text{KSL}}(\text{Cu}^{2+}) = m_{\text{KSL}}(\text{Cu}^{2+})/V(\text{KSL})M(\text{Cu}^{2+}) = 3.14 \cdot 10^{-3}\text{mol/l}$)

Dazu wird 78.59mg Kupfer(II)-Sulfat-Pentahydrat abgewogen und in einem 100ml Messkolben in destilliertem Wasser gelöst.

Citrat-Puffer-Lösung (CPL) Hierbei werden 10g Diammoniumhydrogencitrat in 200ml entionisiertem Wasser in einem 250ml Messkolben gelöst. Mit der Ammoniak-Lösung wird mit Hilfe eines pH-Meters der pH-Wert auf 9 eingestellt und anschließend der Kolben mit Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt.

BCO-Lösung 0.5g Oxalsäurebis(cyclohexylidenhydrazid) (kurz: BCO) wird in einer Mischung aus 140ml Methanol und 110ml entionisiertem Wasser unter leichtem Erwärmen gelöst.

Photometerlösung (PL) Die Photometerlösungen sind die Lösungen, deren Kupferkonzentration mit Hilfe eines Spektralphotometers bestimmt werden sollen. Zunächst wird hierzu ein beliebiges Volumen V (Verdünnung) einer vorausgehenden kupferhaltigen Probelösung in einen 100ml Messkolben pipettiert. 20ml Wasser, 10ml CPL und 10ml BCO-Lösung wird hinzugegeben und nach 30min Reaktionszeit der Kolben bis zur Eichmarke mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Somit wurde die Probe unter anderem auf $V(\text{PL}) = 100\text{ml}$ verdünnt.

Während der Reaktionszeit reagieren die Kupferionen mit BCO zu einem Kupferkomplex ($\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} +$

$2 \text{BCO}_{(\text{aq})} \longrightarrow [\text{Cu}(\text{BCO})_2]_{(\text{aq})}^{2+}$) mit einer intensiv dunkelblauen Färbung, die im Photometer durch hohe Absorptionen und Extinktionen um die Komplimentärfarbe mit $\lambda = 585\text{nm}$ messbar ist (s. Abb. 2.2).

Stamm-Photometerlösungen (SPL) Es werden fünf Stamm-Photometerlösungen hergestellt. Diese Lösungen sind Photometerlösungen mit KSL als Probelösung und $V(\text{Verdünnung}) = 200\mu\text{l}, 400\mu\text{l}, 600\mu\text{l}, 800\mu\text{l}$ und $1000\mu\text{l}$ und dienen zur Aufstellung der Eichgeraden (s. 2.2.1.4).

2.2.1.3 Photometrische Analyse

Zunächst wird das Spektrometer kalibriert. Dazu wird eine Photometerlösung mit Wasser als Probe in die Küvette bis zur Marke gegeben und auf der Wellenlänge $\lambda = 585\text{nm}$ im Kalibrierungsmodus analysiert. Somit wird der gemessene Extinktionswert nun als Nullwert angenommen. Alle weiteren (Stamm)-Probelösungen werden nun auch nacheinander in die Küvette gefüllt und die Extinktionswerte für $\lambda = 585\text{nm}$ bestimmt.

2.2.1.4 Aufstellen der Eichgeraden

Für jede SPL liegt nun ein Extinktionswert $E_{585\text{nm}}$ und eine Kupferkonzentration $c_{\text{SPL}}(\text{Cu}^{2+}) = c_{\text{KSL}}(\text{Cu}^{2+})V(\text{Verdünnung})/V(\text{PL bzw. SPL})$ vor. Nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz (s. Gleichung 2.1) gilt $E_{585\text{nm}} \sim c_{\text{SPL}}(\text{Cu}^{2+})$ für alle Lösungen mit Proportionalitätskonstante $b (= \varepsilon_\lambda d)$. Man kann nun eine Ursprungsgerade, auch Eichgerade genannt, mittels linearer Regression durch die Datenpunkte $(c_{\text{SPL}}(\text{Cu}^{2+}), E_{585\text{nm}})$ legen. Die Steigung \bar{b} dieser Geraden kann nun als die durchschnittliche Proportionalitätskonstante im benannten Zusammenhang betrachtet werden. Es gilt also nun für alle weiteren PL der Zusammenhang $E_{585\text{nm}} = \bar{b}c_{\text{PL}}(\text{Cu}^{2+})$, bzw.

$$c_{\text{PL}}(\text{Cu}^{2+}) = \frac{E_{585\text{nm}}}{\bar{b}}. \quad (2.2)$$

Mit diesem kann nun die Kupferkonzentration in den Blind-Photometerlösungen und somit auch in der gelösten Probe berechnet werden.

2.2 Erdproben von der Ahr

Zu Beginn dieser Arbeit wurde im Rahmen der Schul-Projektwoche des Peter-Joerres-Gymnasiums an den von der SGD Nord [19] untersuchten Stellen mit erhöhten Kupferwerten, also Walporzheim und Dernau, Proben entnommen. Die Erde wurde dabei einerseits vom direkten Gewässerrand und ca. 3m vom Gewässer entfernt aus der Uferböschung genommen und getrocknet. Daraus wurde eine gefilterte Lösung hergestellt. Dabei wurden die Werte $V(\text{Verdünnung}) = 10\text{ml}$ und $w_{\text{Ansatz}}(\text{TS}) = 200\text{g/kg}$ gewählt. In diesem Versuch im Rahmen der Projektwoche wurde eine andere Eichgerade erstellt und verwendet, mit deren Hilfe der Extinktion direkt eine Kupferkonzentration $w_{\text{PL}}(\text{Cu}^{2+})$ in mg/kg zugeordnet wird. Diese Eichgerade hat die Gleichung $w_{\text{PL}}(\text{Cu}^{2+}) = (E_{585\text{nm}} - 0.0057)/0.2693\text{kg/mg}$. Dieser Wert muss noch mit dem Faktor 50 multipliziert werden, da die Erde zunächst auf das 5-fache Volumen und dann auf das 10-fache Volumen verdünnt worden ist. [7]

2.2.3 Pflanzversuche

Um die Auswirkungen von Kupferbelastung auf das Pflanzenwachstum zu bestimmen und zu messen, ob sich Kupfer in typischen Nutzpflanzen anreichert, wurde ein Pflanzversuch durchgeführt, bei dem Radieschen in mit verschiedenen Kupferkonzentrationen belastete Erde gepflanzt wurden. Dabei wurde das Wachstum dokumentiert und zum Schluss die Kupferkonzentrationen in den Radieschen bestimmt.

2.2.3.1 Wachstumsphase

Zunächst wurden fünf Pflanzkästen mit je 4kg Erde befüllt und anschließend mit Kupferkonzentrationen von $w_{\text{Zusatz}}(\text{Cu}^{2+}) = 0, 116, 189, 1000 \text{ und } 2000 \text{ mg/kg}$ Trockensubstanz (Ts) Kupferionen in Form von Kupfer(II)-Sulfat-Pentahydrat versetzt. Die Kästen werden im Folgenden der Reihe nach mit K_1 bis K_5 abgekürzt. Dabei stellen die Pflanzkästen mit keinem und hohem Zusatz Kontrollkästen dar. Die Kästen K_2 und K_3 orientieren sich an den gemessenen Konzentrationen aus der genannten Studie [19], die in Walporzheim am Ahruber 189mg/kg Ts und in Dernau 116mg/kg Ts Kupferionen nachwies. In die Kästen wurden je 40 Radieschen gepflanzt, angegossen und zusammen an einen wettergeschützten Ort gestellt. Bis zum Versuchstag 25 wurden die Keimraten gezählt, es wurden Höhenmessungen durchgeführt und das Wachstum qualitativ beurteilt. Nach 47 Tagen Wachstum endete der Versuch. Die Radieschen wurden geerntet und die Biomassen der Blätter und Knollen getrennt gewogen und getrocknet. (Nähre Informationen sind in den Versuchsprotokollen [9, 10] einzusehen)

2.2.3.2 Untersuchung der Knollen und Blätter

Die getrockneten Knollen und Blätter wurden je zermörsert und püriert und daraus wässrige Lösungen mit einem Massenanteil von $w_{\text{Ansatz}}(\text{TS}) = 50 \text{ g/kg}$ hergestellt. Diese Lösungen wurden einige Tage stehen gelassen, sodass möglichst alle Kupferionen aus der Biomasse in die Lösung übergehen konnten. Anschließend wurden die Lösungen gefiltert und so von der Biomasse und allen größeren Schwebstoffen befreit. Diese Lösungen wurden nun als Probelösungen in der beschriebenen photometrischen Methode verwendet (s. 2.2.1), um die Extinktionswerte zu bestimmen. Dabei wurde das Volumen $V(\text{Verdünnung})$ der Probelösung mit verschiedenen Lösungen auf $V(\text{PL}) = 100 \text{ ml}$ aufgefüllt. Mithilfe Formel 2.2 lässt sich nun die Kupferkonzentration in der Photometerlösung berechnen. Diese lässt sich dann mit dem Zusammenhang

$$\begin{aligned} w_{\text{TS}}(\text{Cu}^{2+}) &= \frac{c_{\text{Ansatz}}(\text{Cu}^{2+})M(\text{Cu}^{2+})}{w_{\text{Ansatz}}(\text{TS})\rho(\text{H}_2\text{O})} = \frac{c_{\text{PL}}(\text{Cu}^{2+})V(\text{PL})M(\text{Cu}^{2+})}{V(\text{Verdünnung})w_{\text{Ansatz}}(\text{TS})\rho(\text{H}_2\text{O})} \\ &= \frac{c_{\text{PL}}(\text{Cu}^{2+})}{V(\text{Verdünnung})} \cdot \frac{0.11 \cdot 63.546 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{50 \frac{\text{g}}{\text{kg}} \cdot 1 \frac{\text{kg}}{\text{l}}} = \frac{c_{\text{PL}}(\text{Cu}^{2+})}{V(\text{Verdünnung})} \cdot 0.127 \frac{\text{l}^2}{\text{mol}} \\ &= \frac{E_{585\text{nm}}}{bV(\text{Verdünnung})} \cdot 0.127 \frac{\text{l}^2}{\text{mol}} \end{aligned} \quad (2.3)$$

in die gesuchte Kupferkonzentration der Radieschenblätter und -knollen umrechnen. [11]

2.2.4 Erdproben aus Weinbergen

2.2.4.1 Beschaffung der Erde

Ursprünglich wollten wir Messungen in Weinbergen an der Ahr vornehmen, jedoch fanden wir keinen Winzer vor Ort, der sich zu diesen Untersuchungen bereiterklärte. Deshalb mussten wir unsere Versuche in ein Weinbaugebiet an der Mosel verlagern.

Dort hatten wir die Möglichkeit Bodenproben von zwei verschiedenen Feldern, die jeweils einmal die Woche mit kupferhaltigen Pflanzenschutzmitteln gespritzt werden, vor und nach dem Ausbringen des kupferhaltigen Pflanzenschutzmittels, sowie nach dem ersten Regen, zu entnehmen, wobei alle Proben in der Mitte des Feldes in einer Tiefe von 0 bis 30cm gesammelt wurden.

Feld 1 wird erst seit zwei Jahren als ökologisches Feld bewirtschaftet und die Reihen haben einen Abstand von 2.20m und es ist im Gegensatz zu Feld 2 flach, das mit einem Reihenabstand von 1.80m schräg im Hang liegt und seit 30 Jahren ein ökologisches Feld ist. [6]

2.2.4.2 Analyse der Erde

Die Weinbergs-Erdproben und eine Kontrollprobe der im Pflanzversuch (s. 2.2.3) verwendeten Baumarkterde wurden ähnlich wie die Knollen und Blätter (s. 2.2.3.2) behandelt. Nach dem Trocknen der Proben wurde eine Lösung mit $w_{\text{Ansatz}}(\text{TS}) = 250\text{g/kg}$ angesetzt und nach einigen Tagen gefiltert. $V(\text{Verdünnung}) = 10\text{ml}$ wurden auf $V(\text{PL}) = 100\text{ml}$ zur Photometerlösung aufgefüllt und analysiert. Der Zusammenhang von $w_{\text{TS}}(\text{Cu}^{2+})$ und $E_{585\text{nm}}$ beläuft sich bei diesen Proben auf

$$\begin{aligned} w_{\text{TS}}(\text{Cu}^{2+}) &= \frac{E_{585\text{nm}}}{\bar{b}} \cdot \frac{V(\text{PL})M(\text{Cu}^{2+})}{V(\text{Verdünnung})w_{\text{Ansatz}}(\text{TS})\rho(\text{H}_2\text{O})} = \frac{E_{585\text{nm}}}{\bar{b}} \cdot \frac{0.11 \cdot 63.546 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0.011 \cdot 250 \frac{\text{g}}{\text{kg}} \cdot 1 \frac{\text{kg}}{\text{l}}} \\ &= \frac{E_{585\text{nm}}}{\bar{b}} \cdot 2.542 \frac{1}{\text{mol}}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

2.3 Ergebnisse

2.3.1 Aufstellen der Eichgeraden

Wie in 2.2.1.4 beschrieben wurden die Extinktionswerte der Stamm-Photometerlösungen bestimmt und Zwischenwerte für $c_{\text{SPL}}(\text{Cu}^{2+})$ berechnet (s. Tab. 2.1). Die Steigung der regressiv bestimmten Eichgerade (s. Abb. 2.3) bzw. die mittlere Proportionalitätskonstante beträgt $\bar{b} = 17359.61/\text{mol}$. Leider liegt uns kein Literaturwert für den Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_{585\text{nm}}$ von $[\text{Cu}(\text{BCO})_2]^{2+}$ vor, um unser Ergebnis zu vergleichen. [11]

2.3.2 Erdproben von der Ahr

Mit der in 2.2.2 beschriebenen Regressionsgeraden und den im Rahmen der Projektwoche gemessenen Extinktionswerten wurden die Kupferkonzentrationen in den Erdproben bestimmt (s. Tab. 2.2).

Die beiden Sedimentproben sind demzufolge die Erdproben mit der höchsten nachgewiesenen Kupferkonzentration aus diesem Projekt mit über 8mg/kg Ts. Die in den Böschungen entnommenen Proben haben geringere Kupfermassenanteile im Bereich von ca. 0.8mg/kg Ts und 2.7mg/kg Ts.

Größe	Werte für KSL bzw. SPL				
$c_{\text{KSL}}(\text{Cu}^{2+})$	$— 3.14 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} —$				
$V(\text{Verdünnung})$	$— 100 \text{ ml} —$				
$V(\text{Probe})[\mu\text{l}]$	200	400	600	800	1000
$c_{\text{SPL}}(\text{Cu}^{2+})[10^{-6} \text{ mol/l}]$	6.29	12.59	18.88	25.18	31.47
gemessene $E_{585\text{nm}}$	0.12	0.23	0.32	0.43	0.55

Tabelle 2.1: Gemessene Eich-Extinktionen und Zwischenwerte [11]

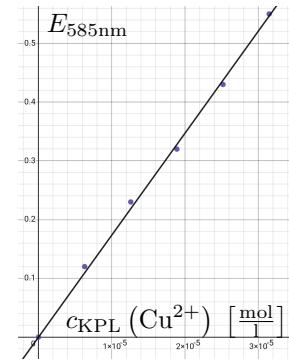


Abbildung 2.3: Eichgerade [11]

Größe	Walporzheim		Dernau	
	Gewässerrand	3m entfernt	Gewässerrand	3m entfernt
$E_{585\text{nm}}$	0.04	0.01	0.04	0.02
$w_{\text{PL}}(\text{Cu}^{2+}) [\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \text{ Ts}]$	0.165	0.0160	0.165	0.053
$w_{\text{TS}}(\text{Cu}^{2+}) [\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \text{ Ts}]$	8.225	0.798	8.225	2.655

Tabelle 2.2: Berechnung der Massenanteile von Kupfer in Erdproben vom Ahruber [7]

2.3.3 Pflanzversuche

2.3.3.1 Auswirkungen auf das Wachstum

Gemessene Größe	Ergebnisse in Pflanzkästen					Fehler
$w_{\text{Zusatz}}(\text{Cu}^{2+}) [\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \text{ Ts}]$	0	116	189	1000	2000	
Stabile max. Keimrate $n_w(25)$	32	25	32	32	15	± 1
Endkeimrate $n_w(47)$	29	24	31	27	9	0
Absterberate $n_w(25) - n_w(47)$	3	1	1	5	6	
Höhen der Pflanzen Tag 21 [cm]	9.7	4.9	6.0	6.3	3.9	± 0.2
Gesamtgewicht Knollen $m_w[\text{g}]$	170	180	353	219	51	± 5.0
\varnothing Gewicht $m_w/n_w(47)[\text{g}]$	5.9	7.4	11.4	8.1	5.7	

Tabelle 2.3: Quantitative Werte zum Pflanzversuch [12–14]

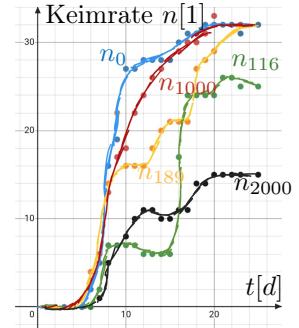


Abbildung 2.4: Keimrate von Tag 0 – 25 [14]

Mithilfe der in 2.2.3.1 beschriebenen Methoden wurden folgende Daten über die Radieschen im Pflanzversuch gesammelt. Alle quantitativen Daten sind in Tabelle 2.3 und Abb. 2.4 dargestellt. Qualitativ ist anzumerken, dass die Blätter der Kästen mit den höheren Konzentrationen deutlich „ungesünder“ aussahen, d.h. sie hatten gelbe Flecken und keinen satten Grünton. Zum Ende sahen viele Blätter, vor allem im letzten Kasten, sehr verschrumpelt und teils abgestorben aus (s. Abb. 2.5).

K_2 ist ein Ausreißer und wird in den folgenden Betrachtungen nur teilweise mit einbezogen (s. Fehlerbetrachtung 3.1.1). Es ist zu erkennen, dass die Kästen mit geringeren Kupferkonzentrationen relativ stabile maximale Keimraten $n_w(25)$ (32 von 40 Samen) erreichen. In K_5 gehen ganz klar weniger Radieschen an. Die Absterberate zeigt, dass in den Kästen mit hohen Kupferkonzentrationen relativ viele, teils gut gekeimte Radieschen wieder absterben. Die durchschnittliche Höhe der Pflanzen an Versuchstag 21, also

mitten in der Wachstumsphase, nimmt mit steigender Konzentration ab. Das Gewicht m_w der gesamten Biomasse und das Gewicht eines durchschnittlichen Radieschens zum Versuchsende ist in K_3 maximal und nimmt sowohl mit steigender, als auch mit fallender Konzentration ab.



(a) Kasten ohne Zusatz an Tag 21 (b) „Ungesunde“ Blätter im letzten Kasten an Tag 21 (c) Letzter Kasten am Versuchsende

Abbildung 2.5: Bilder aus der Wachstumszeit

2.3.3.2 Konzentration in den Knollen und Blättern

Wie in 2.2.3.2 beschrieben, wurden die Extinktionswerte bestimmt und mit Hilfe der Formel 2.3 die Massenanteile von Kupfer in den Pflanzenteilen bestimmt (s. Tab. 2.3).

Größen	Ergebnisse für Knollen					Ergebnisse für Blätter				
	$w_{\text{Zusatz}}(\text{Cu}^{2+})$ [mg kg ⁻¹ Ts]	0	116	189	1000	2000	0	116	189	1000
$E_{585\text{nm}}$	0.12	0.275	0.109	0.458	0.305	0.161	0.149	0.133	0.131	0.067
$V(\text{Verdünnung})$ [ml]	10	10	10	10	6	10	10	10	10	10
$w_{\text{TS}}(\text{Cu}^{2+})$ [mg kg ⁻¹ Ts]	87.9	201.3	79.8	335.3	372.2	117.9	109.1	97.4	95.9	49.1

Tabelle 2.4: Berechnung der Massenanteile von Kupfer in Knollen und Blättern [11]

Für die Konzentrationen in den Knollen ist K_3 ein Ausreißer und wird hier nicht weiter betrachtet (s. Fehlerbetrachtung 3.1.4). Es ist ersichtlich, dass die Kupferkonzentration in den Knollen mit steigender Konzentration im Boden ansteigt. Für K_1 und K_2 übersteigt die Konzentration in den Knollen die Konzentration im Boden sogar teils erheblich. Der Anstieg der Konzentration steigt jedoch nicht linear an, sondern ähnelt eher einem begrenzten Wachstum, das allmählich abflacht. Trotz einer Verdopplung der Konzentration zwischen K_4 und K_5 , verändert sich $w_{\text{TS}}(\text{Cu}^{2+})$ nur minimal.

Die Konzentration in den Blättern hat ihr Maximum jedoch in K_1 und nimmt mit steigender Konzentration im Boden annähernd linear ab. Dabei fällt auf, dass $w_{\text{TS}}(\text{Cu}^{2+})$ in K_1 deutlich über $w_{\text{Zusatz}}(\text{Cu}^{2+})$ liegt und in K_4 und K_5 sich das Verhältnis umkehrt.

2.3.4 Erdproben aus Weinbergen

2.3.4.1 Gesammeltes Hintergrundwissen zu Kupfereinsatz im Weinbau

Der Weinbauer, der uns die Möglichkeit gegeben hat, in zwei seiner Felder Erdproben zu sammeln, hat uns außerdem einiges über die Hintergründe des Kupfereinsatzes im Weinbau erläutert.

Als ökologischer Weinbauer spritze er einmal die Woche circa 100 bis 150g Kupfer pro Hektar. Hinzu komme noch Kaliumhydrogencarbonat, von der pro Jahr 10kg pro Hektar als Fungizid verspritzt werde. In einer Lösung vermischt würden die beiden Stoffe von Anfang/Mitte April (Austrieb bei circa 10cm) bis Anfang/Mitte August verspritzt. In einem harten Jahr würden 1.8kg Kupfer pro Hektar gegen falschen Mehltau, Pilzkrankheiten und Schwarzfäule benötigt. Zusätzlich würden 40kg Netzschwefel pro Jahr pro Hektar gegen echten Mehltau eingesetzt.

Laut des Weinbauers gäbe es durch Kupfer keine Schäden an Insekten, die wichtig für das Ökosystem sind, aber durch Schwefel würden besonders Wildbienen beschädigt. Beim Einsatz solcher Insektizide sei die Höhe der Schadengrenze (z.B. durch Schädlinge) entscheidend. Da Wein eine Monokultur sei, werde ein Ausgleich (z.B. durch Grünbepflanzung) benötigt, sowohl für die Tiere als auch für die Erde. Generell wirke Kupfer als Kontaktmittel auf den Rückseiten der Blätter und auf den Beeren.

Um der Kupferverbrauch zu kontrollieren, habe jeder Weinbauer ein sogenanntes „Kupferkonto“, auf dem der Einkauf der Waren (Kupfer) dokumentiert wird. Außerdem mache er selber alle fünf Jahre eigene Bodenproben und einmal pro Jahr wird durch die GfRS (Gesellschaft für Ressourcenschutz mbH) eine Kontrolle entsprechend der ökologischen Richtlinien durchgeführt: Pro Jahr dürfe höchstens 3kg Kupfer pro Hektar eingesetzt werden und alle drei Jahre 3.5kg/ha in schweren Jahren.

Im Vergleich zu den konventionellen Weinbauern, die eine Abschlussspritzung mit circa 1.6kg pro Hektar durchführten, nutze er ungefähr die selbe Menge. Zudem gäbe es keine wirklichen Alternativen für den ökologischen Weinbau, zwar wäre für ihn seit 2022 „Fytosave“ kaufbar, aber das sei sowohl unerprobт als auch teuer. Seit 2014 sei phosphorige Säure verboten, weil diese im Gegensatz zu Kupfer systemisch wirke und in die Reben eindringe. Weil Kupfer seit 200 Jahren in enormen Mengen als Fungizid eingesetzt werde, sei die Anreicherung im Boden sehr hoch und es gebe viele Altbelastungen. [6]

2.3.4.2 Konzentrationen in Weinbergserde

Wie in 2.2.4.2 beschrieben, wurden die Extinktionswerte bestimmt und mit Hilfe der Formel 2.4 die Massenanteile von Kupfer in den Pflanzenteilen berechnet (s. Tab. 2.3).

Größe	Weinbergserde						Erde aus Baumarkt
	Feld 1			Feld 2			
	vor Sp.	nach Sp.	nach Rg.	vor Sp.	nach Sp.	nach Rg.	
$E_{585\text{nm}}$	0.014	0.007	0.012	0.003	0.040	0.019	0.025
$w_{\text{TS}}(\text{Cu}^{2+}) \left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right] \text{ Ts}$	2.05	1.02	1.76	0.44	5.86	2.78	3.66

Tabelle 2.5: Berechnung Massenanteile von Kupfer in Erdproben („Sp.“ ≈ „Spritzen“, „Rg.“ ≈ „Regen“) [11]

Auf Feld 1 scheint die Kupferkonzentration vor dem Spritzen mit ca. 2mg/kg Ts ca. doppelt so hoch zu sein wie danach und nach dem ersten Regen wieder nahe an den Ausgangswert zurückzukehren. Die Kupferkonzentration vor dem Spritzen von Feld 2 ist die kleinste von allen gemessenen Massenanteilen in Erdproben mit ca. 0.5mg/kg Ts. Nach dem Spritzen tritt die höchste gemessene Konzentration von knapp unter 6mg/kg Ts in der Erde auf. Nach dem ersten Regen fällt die Konzentration um ca. 50% ab.

Kapitel 3

Ergebnisdiskussion

3.1 Fehlerbetrachtung

3.1.1 Fehlerquellen in der Wachstumsphase des Pflanzversuchs

Versuchsbeginn Zum Beginn des Pflanzversuchs könnte es dazu gekommen sein, dass minimal zu viel oder zu wenig Erde in die Pflanzboxen gefüllt wurde, dass ein Samen zu viel oder zu wenig gepflanzt wurde, dass zufällig minderwertige Samen in einer Kiste eingepflanzt wurden, oder dass minimal zu viel oder zu wenig Kupfer(II)-Sulfat-Pentahydrat hinzugegeben wurde.

Ein gravierender systematischer, nicht stochastischer Fehler ist jedoch leider unterlaufen, der das gesamte Ergebnis des Wachstumsversuchs vom Kasten K_2 mit $w_{\text{Zusatz}}(\text{Cu}^{2+}) = 116\text{mg/kg Ts}$ verfälscht und unbrauchbar macht. Beim Angießen der Samen wurde viel zu viel Wasser hinzugegeben, sodass der Kasten aufschwämmt. Es lief nichts aus dem Kasten aus und das Wasser verdunstete über einige Tage, wodurch die Kupferkonzentration unverändert blieb. Jedoch wurden scheinbar die Samen entweder nachhaltig geschädigt oder tiefer in die Erde gedrückt, sodass zunächst nur wenige Samen sprossen und erst nach 15 Tagen der „große Wachstumsschub“ kam. Außerdem wurde nicht die Maximalkeimrate der anderen Kästen erreicht (s. Abb. 2.4) [10]. Die Werte der Kupferkonzentrationen in den Radieschen dieses Kastens reihen sich jedoch in die übrigen Ergebnissen ein und scheinen plausibel.

Wachstumsphase Während der Wachstumsphase (Juni bis Juli) war das Wetter zunächst sehr sonnig und trocken. Deshalb standen die Radieschen an einem schattigen bis halbschattigen windgeschützten Ort in Benedikt Lambertys Garten. Die Radieschen wurden täglich überwacht und nach Bedarf gegossen. Jedoch schlug, während niemand vor Ort war, das Wetter unerwartet um und es gab kräftige Gewitterschauer. Dadurch wurden alle Kästen mehr oder weniger aufgeschwämmt, sind jedoch nicht übergelaufen. Dies geschah nach Ende der täglichen Keimratenaufzeichnungen an Tag 30. Um das stehende Wasser zu entfernen, wurde es abgeschöpft, in Flaschen gelagert und nach und nach durch Gießen wieder eingebbracht. Dadurch wurde die Kupferbelastung in den Kästen zwar kurzfristig beeinträchtigt, jedoch nicht langfristig. [9]

Während der Regentage, die sich ab der Hälfte der Wachstumsphase häuften, standen die Pflanzen in einem Carport. Dieses ist zur Sonnenseite hin geschlossen. Dennoch bekamen die Pflanzen genug Sonne ab. Jedoch kann die Sonnenscheindauer für jeden Kasten im Carport leicht variieren. Die Kästen mit hohen Konzentrationen bekamen mehr Sonne ab, als die anderen. Dies könnte die verhältnismäßig kleine Biomasse der Radieschen im Kasten ohne Zusatz (s. Tab. 2.3) erklären.

3.1.2 Fehlerfortpflanzung bezüglich der Eichgeraden

Es gibt viele, teils voneinander abhängige, fehlerbehaftete Variablen, die im Folgenden näher untersucht werden.

Kupferkonzentration $c_{\text{SPL}}(\text{Cu}^{2+})$ Die Kupferkonzentration der Kupferstammlösung ist eine fehlerbehaftete Größe, die wiederum von den fehlerbehafteten Größen $m_{\text{KSL}}(\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O})$, $V(\text{Verdünnung})$, $V(\text{SPL})$ und $V(\text{KSL})$ abhängt. $m_{\text{KSL}}(\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O})$ wurde mit einer Laborwaage mit der Messungenauigkeit $\pm 0.0004\text{g}$ abgewogen. $V(\text{Verdünnung})$ wurde mit einer Ungenauigkeit von $\pm 0.01\text{ml}$ pipettiert und $V(\text{SPL})$ und $V(\text{KSL})$ wurden in $100 \pm 0.08\text{ml}$ -Messkolben aufgefüllt. Mit einer gauß'schen Fehlerfortpflanzung ergibt sich für den Maximalwert 1ml von der einzigen nicht konstanten Größe $V(\text{Verdünnung})$ der Wert $c_{\text{SPL}}(\text{Cu}^{2+}) = (31.47 \pm 0.52) \cdot 10^{-6}\text{mol/l}$ mit Ungenauigkeit und für den Minimalwert 0.2ml ergibt sich $(6.29 \pm 0.36) \cdot 10^{-6}\text{mol/l}$. Man nehme nun den Mittelwert $\pm 0.44 \cdot 10^{-6}\text{mol/l}$ der Ungenauigkeiten dieser beiden Werte als den durchschnittlichen Fehler dieser Größe in diesem Messbereich.

Extinktion E_λ Die Extinktion ist mit dem Photometer der Schule mit dem Laborprogramm AK-Analytik auf einen Fehler von ± 0.05 zu bestimmen.

Proportionalitätskonstante \bar{b} Die Proportionalitätskonstante \bar{b} hängt von den Größen $c_{\text{SPL}}(\text{Cu}^{2+})$ und E_λ ab. Wenn man für $c_{\text{SPL}}(\text{Cu}^{2+})$ den größten negativen und für E_λ den größten positiven Fehler annimmt und diese Fehler auf die Messwerte (s. Tab. 2.1) aufaddiert, so erhält man durch Regression einen maximalen Wert für die Proportionalitätskonstante, die sich vom ursprünglichen \bar{b} um 216.7l/mol unterscheidet. Von \bar{b} sei also nun der Fehler $\pm 216.7\text{l/mol}$.

3.1.3 Fehlerfortpflanzung in der Kupferkonzentrationsbestimmung

Der gesuchte Massenanteil $w_{\text{TS}}(\text{Cu}^{2+})$ von Kupfer in der getrockneten Biomasse bzw. Erde ist auch fehlerbehaftet. Diese Größe hängt nach Gleichung 2.3 von E_λ mit einem Fehler von ± 0.005 , $V(\text{PL})$ mit $\pm 0.08\text{ml}$, \bar{b} mit $\pm 216.7\text{l/mol}$ und von $w_{\text{Ansatz}}(\text{Cu}^{2+})$ ab. Letzteres hat für die Knollen und Blätter einen Fehler von $\pm 0.01\text{g/kg}$. Bei den Erdproben sind leider einige Fehler unterlaufen, die für einzelne Proben zu Ungenauigkeiten von bis zu $\pm 50\text{g/kg}$ führen. Dieser Wert wird als worst-case-Szenario für alle Erdproben angenommen. Mit einer gauß'schen Fehlerfortpflanzung können nun die Fehler für alle $w_{\text{TS}}(\text{Cu}^{2+})$ -Werte ausgerechnet werden (s. Tab. 3.1). Für die Erdproben von der Ahr können wir keine Fehlerfortpflanzung durchführen, weil die Fehler der zugrunde liegenden Größen unbekannt sind, da die Messungen im Rahmen der

		$w_{\text{PL}}(\text{Cu}^{2+})$ mit Fehler [$\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ Ts]		
$w_{\text{Ansatz}}(\text{Cu}^{2+})$ [$\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ Ts]	Knollen		Blätter	
o.Z.	87.9	± 4.9	117.9	± 5.4
116	201.3	± 6.6	109.1	± 5.2
189	79.8	± 4.8	97.4	± 5.1
1000	335.3	± 8.5	95.9	± 5.0
2000	372.2	± 12.0	49.1	± 4.4
		Feld 1	Feld 2	
vor Spritzen	2.05	± 1.2	0.44	± 0.83
nach Spritzen	1.02	± 0.95	5.86	± 2.0
nach Regen	1.76	± 1.1	2.78	± 1.3
Baumarkterde	3.7	± 2.5		

Tabelle 3.1: Kupfer-Massenanteile mit Fehlern

Projektwoche durchgeführt wurden (s. 2.2.2).

Aus den errechneten Fehlern kann man schließen, dass die Werte, die im Pflanzversuch bestimmt wurden, sehr aussagekräftig sind. Die Fehler liegen in einem Bereich von ca. 3% bis 5% und sind somit im Verhältnis zu anderen Fehlerquellen relativ insignifikant.

Jedoch sind die Fehler für die Erdproben sehr hoch. Hier liegen die Fehler weitaus höher zwischen 34% und 189% und übersteigen somit auch teilweise den eigentlichen Wert. Somit sind diese Werte weit aus weniger aussagekräftig. Dennoch lassen sich einige Schlussfolgerungen ziehen.

3.1.4 Vermeintliche Fehler ohne Erklärung

Der Wert für den Kupfer-Masseanteil in den Knollen im Kasten K_3 mit der Kupferkonzentration 189mg/kg Ts ist ein Ausreißer, der sich nicht in die Reihe von Messergebnissen einordnen lässt (s. Tab. 3.1). In den anderen Kästen steigt mit steigender Konzentration in der Erde auch die Konzentration in den Knollen an. Jedoch ist diese Konzentration hier sogar kleiner als die aus dem Kasten ohne Zusatz. Wir finden weder eine plausible Erklärung im biologischen bzw. chemischen Sinne, noch eine mögliche Fehlerquelle, die solch einen gravierenden Ausreißer nach sich ziehen könnte.

3.1.4.1 Mögliche falsche Annahmen

In diesem Projekt wird angenommen, dass die Unterschiede im Pflanzenwachstum tatsächlich vor allem durch die erhöhten Kupferkonzentrationen entstehen. Allerdings wurde Kupfer in Form des Salzes Kupfer(II)-Sulfat-Pentahydrat der Erde beigemengt. Demzufolge könnten die Veränderungen im Wachstum auch durch eine erhöhte Ionenkonzentration und den dadurch entstehenden osmotischen Druck hervorgerufen werden. Um die Auswirkungen von einer generell erhöhten Ionenkonzentration zu überprüfen, müssten weitere Pflanzversuche durchgeführt werden.

3.2 Schlussfolgerungen und Deutungen

3.2.1 Relativierung der Kupferkonzentrationen in Radieschen

$w_{\text{Zusatz}}(\text{Cu}^{2+})$ [$\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ Ts]	$m(\text{Cu}^{2+})$ [mg] pro Radies.	AI *	UL *
0	0.038	32	106
116	0.087	14	46
1000	0.145	9	28
2000	0.160	8	25

Tabelle 3.2: Anzahl an zu verzehrenden Radieschen, um Tagesdosen zu überschreiten.

Auf den ersten Blick erscheinen die Massenanteile an Kupfer in den Radieschen aus dem Kasten K_1 recht hoch. Wenn man allerdings bedenkt, dass beim Trocknen die Radieschen fast 94% an Masse verlieren [13, 15], so kann man schlussfolgern, dass beispielsweise die Kupfermassenanteile in den ungetrockneten Radieschen aus Kasten K_1 nur 5.27mg/kg betragen, was viel näher an der Kupferkonzentration im Boden von ca. 3.7mg/kg liegt.

Um zu verstehen, was genau die errechneten Kupfermassenanteile bedeuten, bietet es sich an, zu berechnen, wie viele belastete Radieschen man zu sich nehmen darf, ohne bestimmte Maximaldosen zu überschreiten. Die adäquate Zufuhrmenge (AI) an Kupfer pro Tag für Heranwachsende beträgt ca. 1.2mg/d und die tolerierbare tägliche chronische Aufnahme (UL) von Kupfer für Heranwachsende ca. 4.0mg/d [3]. Man kann nun berechnen, wie viele Radieschen von einem durchschnittlichen Gewicht von 7.2g [13] man aus den verschiedenen Pflanzkästen essen müsste, um die AI oder UL zu erreichen. Diese Ergebnisse stehen in der Tabelle 3.2 jeweils in den mit * markierten Spalten. Man kann erkennen, dass das Überschreiten von Grenzwerten mit den Radieschen aus K_1 unrealistisch ist. Möglich wird mit den Radieschen aus K_2 das Überschreiten des AI-Werts mit 14 Radieschen. Mit Radieschen aus K_4 und K_5 ist dies sogar wahrscheinlich. Der UL-Wert könnte auch theoretisch mit ca. 25 Radieschen überschritten werden. Zusammenfassend würde man beim täglichen Verzehr von Radieschen, die in leicht belasteter Erde, wie sie laut der Studie [19] an der Ahr vorlag, gewachsen sind, den AI-Wert leicht erreichen können. Jedoch ist das Überschreiten des UL-Werts unrealistisch und somit das Verzehren von solchen Radieschen relativ sicher. Jedoch ist zu bedenken, dass möglicherweise auch andere Pflanzen in solchen Anbaugebieten Kupfer aufnehmen und sich somit bei dem Betreiben eines Nutzgartens an solch belasteten Plätzen die tägliche Kupferaufnahme weiter erhöht und der UL-Wert überschritten wird.

3.2.2 Deutungsversuche und ungeklärte Phänomene

3.2.2.1 Kupferaufnahme von Radieschen

In K_1 liegt die Kupferkonzentration in den ungetrockneten Radieschen mit 5.27mg/kg über der Konzentration in der Baumarkterde von ca. 3.7mg/kg. Deshalb scheint sich Kupfer, wenn es in geringen Dosen in der Umgebung vorliegt, in den Radieschen anzureichern. Mit zunehmender Konzentration im Boden steigt zwar die Konzentration in den Knollen an, der Anstieg verlangsamt sich aber. Es scheint, als ob sich die Konzentration einer maximalen Sättigung annähert. Der positive Zusammenhang von den Konzentrationen inner- und außerhalb der Knollen ist mit der Diffusion der Kupferionen begründbar. Es wäre aber interessant, den Umschlag vom hypertonischen zum hypotonischen Zustand noch näher zu untersuchen. In den Blättern nimmt die Konzentration mit steigender Konzentration in der Umgebung sogar ab. Für dieses Phänomen fehlt uns bis jetzt eine Begründung. Für das Finden einer Begründung wären weitere Untersuchungen und das Einarbeiten in höhere Themengebiete der Biologie und Chemie notwendig.

3.2.2.2 Wachstum der Radieschen

Mit steigender Kupferkonzentration im Boden scheint es für die Radieschen schwieriger zu keimen und das frühe Wachstumsstadium schnell hinter sich zu lassen. Außerdem werden Absterberaten höher. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da Kupfer in zu großen Dosen auch für Pflanzen schädlich ist. Um diese Zusammenhänge jedoch besser zu verstehen, wären weitere Recherchen zu den Auswirkungen von Kupferbelastung auf Pflanzen notwendig.

Interessant ist, dass die größte Biomasse und die „dicksten“ Radieschen im Kasten K_3 auftraten. Hier stellt sich die Frage, ob geringe Kupferbelastungen bereits gekeimten Pflanzen beim weiteren Wachsen helfen. Da Kupfer auch als Dünger und gegen Pilzbefall während der Blattentwicklung genutzt wird, kann

dies durchaus der Fall sein [18]. Es ist allerdings nicht sicher, ob in diesem Fall nicht doch äußere Faktoren für diese Beobachtung verantwortlich sind. Auch hier könnten weitere Pflanzversuche Klarheit schaffen.

3.2.2.3 Konzentrationen in der Weinbergserde

Auf dem Feld 1, welches flach ist, scheint die Kupferkonzentration im Boden nach dem ersten Regen leicht zu steigen. Dies könnte damit zusammenhängen, dass der Regen den Kupferfilm von den Blättern abwäscht und beim Versickern des Wassers das Kupfer im Boden zurückbleibt. Jedoch sind die Werte wie schon angesprochen, hier nicht besonders aussagekräftig.

Auf dem Feld 2, welches im Hang liegt, scheint die Kupferkonzentration im Boden nach dem Spritzen stark anzusteigen und nach dem Regen zu sinken. Dies könnte damit zusammenhängen, dass das Regenwasser mit dem Kupfer hier eher abläuft als versickert. Trotz der hohen Fehler ist hier zumindest der Anstieg beim Spritzen deutlich.

3.2.2.4 Konzentration am Ahrufufer

Es scheint so, als ob die Kupferbelastungen am Ahrufufer weitestgehend seit der Studie [19] ausgewaschen wurden. Gerade an den Böschungen sind die Kupferkonzentrationen unauffällig.

3.3 Fazit und Ausblick

Schlussendlich kann man festhalten, dass in den Jahren nach dem Hochwasser die Kupferkonzentration im Boden des Ahreinzugsgebiets auf unbedenkliche Werte gefallen sind und somit der Anbau von Lebensmitteln in dieser Hinsicht uneingeschränkt fortgeführt werden kann. Außerdem wurden keine erhöhten Werte im Weinbau nachgewiesen. Diese Schlussfolgerungen stimmen mit den Ansichten der Stadt Bad Neuenahr-Ahrweiler und Expertengruppen überein [2].

Unmittelbar nach der Flut, also zu der Zeit, in der die angesprochene Studie [19] durchgeführt wurde, waren die Kupferkonzentrationen deutlich höher, sodass unserer Ansicht nach vom Lebensmittelanbau für einen größeren Eigenbedarf zu recht abgeraten wurde.

Im weiteren Verlauf wird diese Arbeit als eine Besondere Lernleistung im Fach Chemie von Benedikt Lamberty und als eine Facharbeit in Biologie von Anna Hinson im schulischen Rahmen fortgesetzt werden. Dabei ist geplant, den Effekt des osmotischen Drucks des Kupfersalzes mit einem weiteren Pflanzversuch näher zu untersuchen (s. 3.1.4.1). Außerdem soll parallel durch die Wiederholung des bereits durchgeföhrten Pflanzversuchs die Reproduzierbarkeit der erhobenen Werte getestet werden. Gerade im Bezug auf die verwunderliche Tatsache, dass mit steigender Kupferkonzentration im Boden die Konzentration in den Blättern abnimmt, sind weitere Versuche und Recherchen nötig. Gegebenenfalls werden außerdem Kupferkonzentrationen in Wasserproben aus der Ahr und Erdproben am Fuß von Weinbergen in Steillage näher untersucht.

Quellenangaben

Alle wichtigen, teils anderweitig unveröffentlichten, Dokumente sind neben der Auflistung hier unter benedikt-lamberty.github.io übersichtlich zusammengestellt. Ferner wurde darauf verzichtet, alle Messdaten in einem Anhang beizufügen. Die Originaldaten und Rechnungen sind jedoch in den Desmos-Quellen [11–15] und den Versuchsprotokollen [7, 9, 10] nachzulesen. Alle Abbildungen und Tabellen wurden von uns eigenhändig erstellt bzw. aufgenommen, wenn es nicht anders in den Quellen vermerkt wurde. Eine Sammlung von weiteren kontextlosen Fotos zu der Arbeit ist in der Quelle [5] einzusehen.

- [1] Wolfgang Asselborn, Manfred Jäckel und Dr. Karl T. Risch. *Chemie heute SII Gesamtband*. A14. Braunschweig: Schroedel Westermann, 2020, S. 265.
- [2] Stadt Bad Neuenahr-Ahrweiler. *Müll, Schlamm, Schutt*. [Online; Stand 7. Januar 2024]. 2022. URL: <https://www.bad-neuenahr-ahrweiler.de/hochwasser/wiederaufbau/muell-schlamm-schutt/>.
- [3] BfR — Bundesinstitut für Risikobewertung. *Höchstmengenvorschläge für Kupfer in Lebensmitteln inklusive Nahrungsergänzungsmitteln*. [Online; Stand 6. Januar 2024]. 2021. URL: <https://www.bfr.bund.de/cm/343/hoechstmengenvorschlaege-fuer-kupfer-in-lebensmitteln-inklusive-nahrungsergaenzungsmitteln.pdf>.
- [4] Susanne Gollor. *Grundlagen der photometrischen Messung*. Hrsg. von Xylem Analytics. [Online; Stand 11. Januar 2024]. 2022. URL: <https://www.xylemanalytics.com/de/unternehmen/blog/xylem-analytics-blog/2022/05/grundlagen-der-photometrischen-messung>.
- [5] Anna Hinson und Benedikt Lamberty. *Bildersammlung*. [Online, unveröffentlicht; Stand 8. Januar 2024; Ausgewählte Bilder zu verschiedenen Versuchen]. 2023. URL: https://drive.google.com/drive/folders/17WLfSpBdP7j1Udm3Y_AZ56m6SeOKDxF9?usp=sharing.
- [6] Anna Hinson. *Interview mit Winzer*. [Online, unveröffentlicht; Stand 8. Januar 2024]. 2023. URL: <https://benedikt-lamberty.github.io/docs/InterviewJufo.pdf>.
- [7] Andrea Karlein — Betreuende Lehrerin. *Versuchsprotokoll Bodenproben am Ahrufer*. [Online, unveröffentlicht; Stand 5. Januar 2024]. 2023. URL: https://benedikt-lamberty.github.io/docs/Messungen_Ahr.pdf.
- [8] Andrea Karlein. *Spektrum von $[\text{Cu}(\text{BCO})_2]^{2+}$ -Lösung*. [Spektrum wurde im Rahmen der Projektwoche erstellt]. 2023.
- [9] Benedikt Lamberty. *Auswirkungen von Kupfer auf Pflanzenwachstum — Versuchsprotokoll Pflanzversuch Teil II*. [Online, unveröffentlicht; Stand 5. Januar 2024]. 2023. URL: https://benedikt-lamberty.github.io/docs/Versuchsprotokoll_Pflanzversuch_Teil_II.pdf.

- [10] Benedikt Lamberty. *Auswirkungen von Kupfer auf Pflanzenwachstum — Versuchsprotokoll Pflanzversuch Teil I.* [Online, unveröffentlicht; Stand 5. Januar 2024]. 2023. URL: https://benediktlamberty.github.io/docs/Versuchsprotokoll_Pflanzversuch.pdf.
- [11] Benedikt Lamberty. *Rechnung Kupferstammlösung.* [Online; Stand 5. Januar 2024; originale Rechnungen]. 2023. URL: <https://www.desmos.com/calculator/bntgx1w8ws?lang=de>.
- [12] Benedikt Lamberty. *Höhenmessung.* [Online; Stand 5. Januar 2024; originale Messung]. 2023. URL: <https://www.desmos.com/calculator/ituumhynyk>.
- [13] Benedikt Lamberty. *Gewicht und Anzahl der Radieschen.* [Online; Stand 5. Januar 2024; originale Messung]. 2023. URL: <https://www.desmos.com/calculator/wr3x3svvu2>.
- [14] Benedikt Lamberty. *Keimrate.* [Online; Stand 5. Januar 2024; originale Messung]. 2023. URL: <https://www.desmos.com/calculator/jyerfsmasu>.
- [15] Benedikt Lamberty. *Trockengewichte der Radieschen.* [Online; Stand 6. Januar 2024; originale Messung]. 2023. URL: <https://www.desmos.com/calculator/6v7pkxe4xd>.
- [16] Luedecke — Chemie in der Schule. *Versuch5: Quantitativer Kupfernachweis in Münzen.* [Online, reuploaded; Stand 5. Januar 2024]. 2002. URL: https://benediktlamberty.github.io/docs/681Kupfer_Luedecke-2.pdf#page=14.
- [17] Judith Schumacher. „Umweltbelastung: Experte warnt eindringlich vor kontaminiertem Boden“. In: *Rhein-Zeitung* (2021). URL: https://www.rhein-zeitung.de/region/aus-den-lokalredaktionen/kreis-ahrweiler_artikel,-umweltbelastung-experte-warnt-eindringlich-vor-kontaminiertem-boden-_arid,2298595.html.
- [18] Soiltech. *Kupferdüngung.* [Online; Stand 8. Januar 2024]. 2023. URL: <https://soiltech.nl/de/know-why/koperbemesting/>.
- [19] Struktur- und Genehmigungsdirektion Nord in Koblenz. *Bodenuntersuchungen auf Sedimentationsflächen in den von der Flutkatastrophe betroffenen Gebieten in Rheinland-Pfalz (Ahrtal und Westeifel) — Ahrtal und Ahrtalweitung.* [Online; Stand 5. Januar 2024]. 2021. URL: https://sgdno.rlp.de/fileadmin/sgdnord/Abteilung_3/Dokumente/Ahr/Ahr-Bericht_Sedimente_Ahrta1_01-AT_TW_An11.20230320.MS.pdf#page=8.

Anhang A

Abkürzungen und Notation

Anmerkung. Alle hier aufgeführten Abkürzungen sind im Text bei deren Einführung erklärt. Dieser Anhang dient lediglich als eine Übersicht über die Abkürzungen und enthält keine neuen Informationen, die für das Verständnis der Arbeit wichtig sind.

1.23 Als Dezimaltrennzeichen wird in dieser Arbeit der Dezimalpunkt verwendet.

AI Adequate Intakes, zu Deutsch: adäquate Zufuhrmengen — Die Menge, die von einem Nährstoff durchschnittlich pro Tag aufgenommen wird und ausreicht, um ein gesundes Individuum zu versorgen.

BCO Oxalsäurebis(cyclohexylidenhydrazid) (s. Abs. 2.2.1.2)

CPL Citrat-Puffer-Lösung — Eine Pufferlösung, die dabei hilft, einen pH-Wert konstant zu halten (s. Abs. 2.2.1.2)

G_Y(X) Eine Größe G eines Stoffes X in Relation oder im Kontext der Stoffmischung oder Lösung Y. Beispielsweise steht $c_{\text{PL}}(\text{Cu}^{2+})$ für die Stoffmengenkonzentration von Kupfer(II)-Ionen in der Photometerlösung PL.

K₁ bis K₅ Die Pflanzkästen des Pflanzversuchs werden mit steigender Kupferkonzentration K_1 bis K_5 benannt.

KSL Kupfer-Stamm-Lösung — Eine wässrige Lösung, die eine bekannte Konzentration von Kupferionen enthält (s. Abs. 2.2.1.2)

PL Photometerlösung — Eine Lösung, die dazu bestimmt ist, photometrisch untersucht zu werden (s. Abs. 2.2.1.2)

SPL Stamm-Photometerlösung — Eine Photometerlösung, deren enthaltene Probe die Kupfer-Stamm-Lösung ist (s. Abs. 2.2.1.2)

Ts oder TS Trockensubstanz — Diese Abkürzung wird in dieser Arbeit oft mit der Einheit des Massenanteils verwendet, wie z.B. „1mg/kg Ts“. Diese Einheit gibt den Massenanteil eines Stoffs X in mg pro einem kg eines Stoffgemisches unter Ausschluss von Wasser in diesem an.

UI Tolerable Upper Intake Level, zu Deutsch: tolerierbare tägliche chronische Aufnahme eines Nährstoffs — Die höchste tägliche Aufnahmedosis eines Nährstoffs, die über längere Zeit in einer gesunden Person keine Gesundheitsprobleme hervorruft.

Anhang B

Unterstützungsleistungen

Andrea Karlein Frau Karlein, Lehrerin am Peter-Joerres-Gymnasium in Bad Neuenahr-Ahrweiler und Leiterin des MINT-Fachbereichs, ist die betreuende Lehrperson dieser Jugend-forscht-Arbeit. Sie half uns bei der Themenfindung und führte im Rahmen der Projektwoche des Peter-Joerres-Gymnasiums im Projekt „Gewässeruntersuchung an der Ahr“ Experimente durch, die uns zu unseren Fragestellungen führten. Anna Hinson war bei einzelnen Messungen dieser Versuchsreihe beteiligt. Ferner wurden Experimente, die in Fachräumen durchgeführt werden mussten, unter Frau Karleins Aufsicht nach einer Sicherheitsbelehrung zum Umgang mit den verwendeten Chemikalien durchgeführt. Auch für Fragen jeglicher Art stand sie immer zur Verfügung.

Thomas Fetz Herr Fetz ist der Chemielehrer von Benedikt Lambertys Chemie-Grundkurs und betreut die Besondere Lernleistung zum gleichen Thema, wie diese Arbeit. Er brachte in mehreren Treffen seine Gedanken ein und stand immer für Fragen zur Verfügung.

Jessica Hartmann-Jetzek Frau Hartmann ist die Biologie-Leistungskurs-Lehrerin von Anna Hinson und wird ihre Facharbeit als Fortsetzung der Jugend-forscht-Arbeit betreuen. An mehreren Treffen war ebenfalls ein Gedankenaustausch möglich.

Anonymer Winzer Ein ökologischer Winzer mit Weinfeldern im Moseltal, der lieber anonym bleiben will, ermöglichte es uns, Erdproben über mehrere Tage hinweg von seinen Feldern zu entnehmen. Außerdem teilte er mit uns sein Fachwissen über Schädlingsbekämpfung im Bioweinbau in einem Interview und stand uns auch weiterhin bei Rückfragen zur Verfügung.

Anna Hinson und Benedikt Lamberty Wir als Verfasser der vorliegenden Arbeit erklären hiermit, dass wir diese selbstständig verfasst haben und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet haben. Abschließend wollen wir allen, die uns bei dieser Arbeit geholfen haben, herzlich danken!