

Bioforsk Rapport

Vol. 1 Nr. 83-B 2006

Opptak av bromerte flammehemmere i planter

Hans M. Hanslin og Trine Eggen

Bioforsk Vest Særheim





Frederik A. Dahls vei 20,
1432 Ås
Tel.: 64 94 70 00
Fax: 64 94 70 00
post@bioforsk.no

Bioforsk (senter)
Adresse
Tel.:
Fax:
e-post-adresse

<i>Tittel/Title:</i> Opptak av bromerte flammehemmere i planter
<i>Forfatter(e)/ Author(s):</i> Hans M Hanslin og Trine Eggen
<i>Kvalitetssikrer:</i> Svein O. Grimstad

<i>Dato/Date:</i> 2/7 2006	<i>Tilgjengelighet/Availability:</i> Åpen	<i>Prosjekt nr./Project No.:</i> 1510061	<i>Arkiv nr./Archive No.:</i> 321D
<i>Rapport nr./Report No.:</i> 83-B/2006	<i>ISBN:</i> 82-17-00074-3 978-82-17-00074-7	<i>Antall sider/Number of pages:</i> 16	<i>Antall vedlegg/Number of appendix:</i>

<i>Oppdragsgiver/Employer:</i> Mattilsynet	<i>Kontaktperson Contact person:</i> Magnar Katla
--	---

<i>Stikkord:</i> Bromerte flammehemmere, slam, matkvalitet, planteopptak <i>Keywords</i> brominated flame retardants, sludge, food quality, plant uptake	<i>Fagområde:</i> Matkvalitet <i>Field of work:</i> Food quality
---	---

<i>Sammendrag:</i>

<i>Summary:</i>

<i>Land/fylke:</i>
<i>Kommune:</i>
<i>Sted/Lokalitet:</i>

Ansvarlign leder/Responsible leader

Prosjektleder/Project leader

.....
Svein O. Grimstad

.....
Hans M. Hanslin (sign)

Innhold

1. Sammendrag	3
2. Innledning	4
3. Metoder	7
4. Resultater og diskusjon	10
5. Konklusjoner	15
6. Referanser	16

1. Sammendrag

På oppdrag fra Mattilsynet har Bioforsk Vest Særheim gjennomført et dyrkingsforsøk for å kvantifisere akkumulering av polybromerte difenyleter (PBDE) i gulrot og byggaks. Det er noe usikkerhet knyttet til inntaksberegninger og risikovurderinger av PBDE i den landbaserte matkjeden, spesielt i forhold til matproduksjon på jord med forhøyet innhold av bromerte flammehemmere. Disse resultatene vil være grunnlag for Mattilsynet sin egen vurdering av risiko.

Ved dyrking av gulrot og bygg i vekstmedie med sum PBDE 138 µg/kg TS, var konsentrasjonene i gulrot (rot) og byggaks henholdsvis 6,9 og 1,5 µg/kg friskvekt. I vekstmedium med høyere PBDE-konsentrasjon, 246 µg/kg TS, var PBDE-konsentrasjon i gulrot den samme sett på friskvektbasis, men vurdert på tørrstoffbasis var den betydelig høyere. Denne forskjellen i tørrstoffinnhold i gulrot dyrket i lav og høy PBDE-konsentrasjon er relatert til ulikt næringsinnhold og struktur på vekstmediet. Det var stor spredning i analysedataene av byggaks og det var derfor ingen signifikant sammenheng mellom opptak av PBDE og konsentrasjon i vekstmediet.

Opptak av BDE-kongenerer er ulikt for gulrot og byggaks. I gulrot forelå tetra- og penta-BDE kongenerene BDE-47 og BDE-99 i høyeste konsentrasjon (2,5 -3,5 µg/kg friskvekt) mens i byggaks var det deca-PBDE (BDE-209) som hadde høyest konsentrasjon (1,4 -2,3 µg/kg friskvekt). I denne undersøkelsen ble hele gulroten analysert (gjennomsnitt av både skall og kjerne). Opptaksstudier med DDT har vist en 30 x høyere konsentrasjon i gulrotskall enn i kjerne. Konsentrasjonen av PBDE i skall forventes å være betydelig høyere enn gjennomsnittskonsentrasjonen som er målt her.

For å kunne sammenligne opptaket av en gitt forbindelse i ulike undersøkelser og i ulike plantearter eller sammenligne opptak av ulike forbindelser, benyttes ofte en opptaks- eller akkumuleringsfaktor. Denne gir et relativt bilde av konsentrasjonen i planten i forhold til dyrkingsmedium, dvs den gjenspeiler "affiniteten" eller "potensialet for opptak" av et stoff. I denne undersøkelsen viste tetra-BDE kongenerene høyest akkumuleringsfaktor i gulrot (0,1). Akkumuleringsfaktoren sank med økende bromering.

Det er tidligere vist at opptak av miljøgifter reduseres med økende innhold av organisk materiale i dyrkingsjorda. Vekstforsøket i denne studien er gjennomført i jordblandinger med 6 - 7 % organisk materiale. Det forventes dermed høyere opptak av bromerte flammehemmere i jord med lavere innhold av organisk materiale

2. Innledning

Bromerte flammehemmere er funnet i vann, sediment, ulike biota, samt i slam fra renseanlegg. Bromerte flammehemmere har lang halveringstid i naturen og det er vist at denne stoffgruppen tas opp i næringskjeden. Fisk er hovedkilden for PBDE eksponering via kosten i Norge (Vitenskapskomiteen for mattrygghet, 2005). Inntak via planter dyrket under forhold med forhøyet forekomst av forbindelsene, kan også være en viktig vei for bromerte flammehemmere inn i næringskjeden for mennesker.

Flammehemmere brukes i en rekke produkter hvor det er en risiko for brannutvikling f. eks. elektriske produkter, plast og tekstiler. Bromerte flammehemmere er en av flere grupper flammehemmere. I Norge er tetrabrombisphenol A (TBBPA) den mest brukte bromerte flammehemmeren, mens bruken av heksabromsyklodekan (α , β , og γ -HBCCD) og polybromerte difenyletere (PBDE) er betydelig mindre (SFT, 2003). Den langt høyere bruken av TBBPA, gjenspeiles ikke i miljøet og i flere undersøkelser er PBDE-konsentrasjonen i slam funnet å være på samme nivå eller gjerne betydelig høyere enn TBBPA og HBCCD (de Wit, 2002; Fjeld et al., 2005, Snilsberg et al., 2005).

Egenskaper

Ulike tekniske PBDE-produkter er blandinger av difenyletere med varierende antall bromatomer på de to ringene og rent teoretisk er det 209 mulige kongenerer. De mest utbredte i miljøet er BDE-47, BDE-99, BDE-100 som er assosiert med penta-BDE produktene. I en del slam er også funnet høye verdier av BDE-209. Deca-BDE utgjør nå hovedandelen i tekniske produkter og det er forbud mot produkter med 0,1 % (vekt) eller mer penta- og okta-BDE. Individuelle PBDE kongenerer nummereres etter IUPAC systemet som brukes for å angi posisjonen for halogenatomet på ringen i polyklorerte bifenyler (PCB).

De biologiske, fysiske- og kjemiske egenskapene er viktige for stoffers skjebne i naturen. En sammenstilling av utvalgte fysiske- kjemiske parametere for PBDE hentet fra Hellström (2000) og Tittlemier et al. (2002) og vist i Tabell 1. Dataene som er sammenstilt av Hellström er fra ulike kilder og har store variasjon. I artikkelen av Tittlemier et al. (2002), er ikke BDE-209 inkludert, men University of Maryland's Chesapeake Biological Laboratory oppgir oktanol-vann-fordelingskoeffisienten, $\log K_{ow}$, for BDE-209 lik 10 (<http://www.cbl.umces.edu/~baker/Research/Brominated%20Flame%20Retardants/BakerBrominatedFlameRetardants.htm>). I EUs risikovurdering av deka-BDE er K_{ow} gitt som 6,27 (EU-risk assessment report, 2002).

Generelt er det slik at med økende antall bromatomer synker vannløseligheten og K_{ow} og potensialet for bioakkumulering i næringskjeden øker. Forbindelsers fugasitet, dvs. evnen til å gå fra en fase til en annen, øker med økende damptrykk eller Henrys lovkonstant. Flyktigheten av PBDE-kongenerer reduseres med økende bromatomer.

Tabell 1. Fysisk-kjemiske egenskaper for grupper av BDE-forbindelser og utvalgte BDE-kongenerer.

Forkortelse	Vann løselighet µg/l	Damptrykk Pa	Henrys lov konstant Pa m ³ /mol	Log K _{ow}
Tetra-BDE	10,9	5,2 10 ⁻⁴ , 2,5 -3,3 10 ⁻⁴ , (3,2 10 ⁻⁵)	0,86-104	5,87 – 6,16, 6,77
Penta-BDE	0,0009, 2,4	4,7 10 ⁻⁵ , 2,9 - 7,3 10 ⁻⁵ , (3,3 10 ⁻⁶)	0,36-522	6,57 - 7,88
Hexa-BDE	1 – 4	4,3-9,5 10 ⁻⁶ , (3,8 10 ⁻⁷)	0,15-1456	6,86 - 7,92, 8,55
Hepta-BDE		(4,4 10 ⁻⁸)	0,06-144	8,0, 9,4
Okta-BDE	0,5	6,6 10 ⁻⁸ , 1,2 - 2,3 10 ⁻⁷	7,9 10 ³ -16756	5,5, 8,35 - 8,9, 10,3
Nona-BDE		(5,4 10 ⁻¹⁰)	0,01 -849	9,3, 11,2
Deca-BDE	< 0,1, 0,1	4,6 10 ⁻⁶ , 5,8 10 ⁻¹¹)	44 – 1,58 10 ⁸	9,9, 5,24 - 9,97, 12,1

Ref: fra Hellström (2000)

BDE-3		0,259		4,70
BDE-15	0,13	0,0173	21	5,25
BDE-28	0,07	0,00219	5,1	5,53
BDE-47	0,015	0,000186	1,5	5,95
BDE-66	0,018	0,000122	0,50	6,13
BDE-77	0,006	0,0000679	1,2	6,36
BDE-85	0,006	0,00000986	0,11	6,28
BDE-99	0,00094	0,0000176	0,23	6,38
BDE-100	0,04	0,0000286	0,069	6,11
BDE-153	0,00087	0,00000209	0,067	6,72
BDE-154	0,00087	0,00000380	0,24	6,49
BDE-183	0,0015	0,000000468	0,0074	Ikke bestemt
BDE-190		0,000000282		7,31

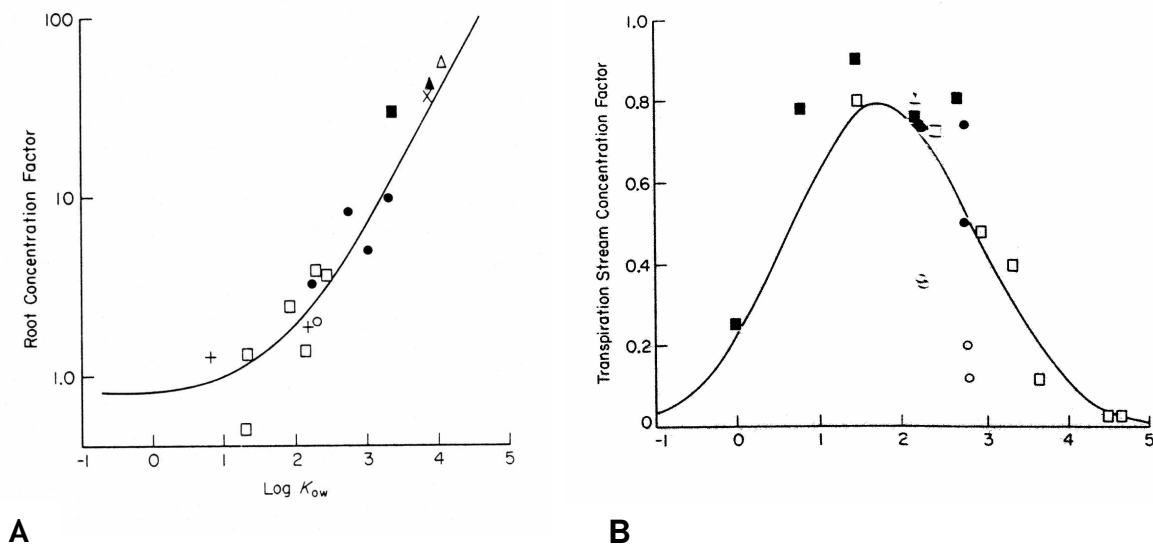
Ref: Tittlemier et al, 2002

Akkumuleringspotensialet i planter

For å kunne sammenligne opptak av en gitt forbindelse i ulike undersøkelser og i ulike plantearter, eller sammenligne opptak av ulike forbindelser, benyttes ofte en opptaks- eller akkumuleringsfaktor. Hvordan denne beregnes er svært ulikt, og ofte omtales og sammenlignes ulike faktorer uten at en vet eller synliggjør hva som er grunnlaget for beregnet faktor. Opptaksfaktorene kan være relatert til estimert konsentrasjon i porevann (beregninger basert på K_d og K_{ow}-verdier), konsentrasjonen i jordmediet kan være gitt i friskvekt eller tørrstoff, samt at konsentrasjonen i plantematerialet kan være gitt i friskvekt eller tørrstoff. Miljøforhold som innhold av organiske materiale og leire i vekstmediet vil ha en stor påvirkning på en akkumuleringsfaktor, men slik informasjon blir sjelden oppgitt. Tidligere forsøk med opptak av DDT i planter har vist at økt organisk innhold i jorden reduserte opptak av DDT (Engen, 2005; Eggen et al. 2005).

En studie av opptak av ulike plantevernmidler i planter, viste økende opptak i røtter med økende K_{ow} (Briggs et al., 1982, Figur 1); uttrykt som forholdet mellom konsentrasjonene i rot-plantemateriale og jord (også kalt rot-konsentrasjonsfaktor = RCF). Cellemembraner består av lipider (fettstoffer) og transport av lipofile forbindelser gjennom cellemembranen går raskere enn mindre lipofile forbindelser. I studien til Briggs et al. (1982) er kun forbindelser med K_{ow} opptil 4 inkludert. For translokering til overjordiske plantedeler er sammenhengen mellom K_{ow} og opptak beskrevet som en klokkeformet kurve med høyest opptak ved en relativt lavt K_{ow} (log K_{ow} rundt 2) (translokeringsfaktor = TCF). Translokering av de mest fettløselige stoffene er ikke ventet, da de ikke går ut i vannfase i vedvevet etter å ha kommet inn i røttene. Mange studier har vist at plantevernmidler av typen klororganiske forbindelser som DDT, lindan, klordan og lignende kan tas opp i røtter, men videre transport til de overjordiske plantedeler er ofte begrenset. Tilsvarende data

for bromerte flammehemmere er begrenset, men et par studier antyder tilsvarende mekanismer for polybromert bifenyyl (PBB) (Jacobs et al. 1976, Chou et al. 1978)



Figur 1. Sammenhengen mellom lipofiliteten til plantevernmidler ($\log K_{ow}$) og A) potensialet for opptak av plantevernmidler i røtter (RCF) og B) potensialet for opptak i planteskudd (TSCF) (Briggs et al. 1982).

Opptaksveier

Bromerte flammehemmere kan ta ulike veier inn i plantene. Opptak kan skje via jordvæsken inn i planterøtter og de kan transporteres videre til andre deler av planten. Organiske forbindelser kan også overføres fra jord til planter som et resultat av avdampning fra jord til luft og deretter adsorpsjon eller absorpsjon til overjordiske plantedeler eller diffusjon inn gjennom spalteåpningene.

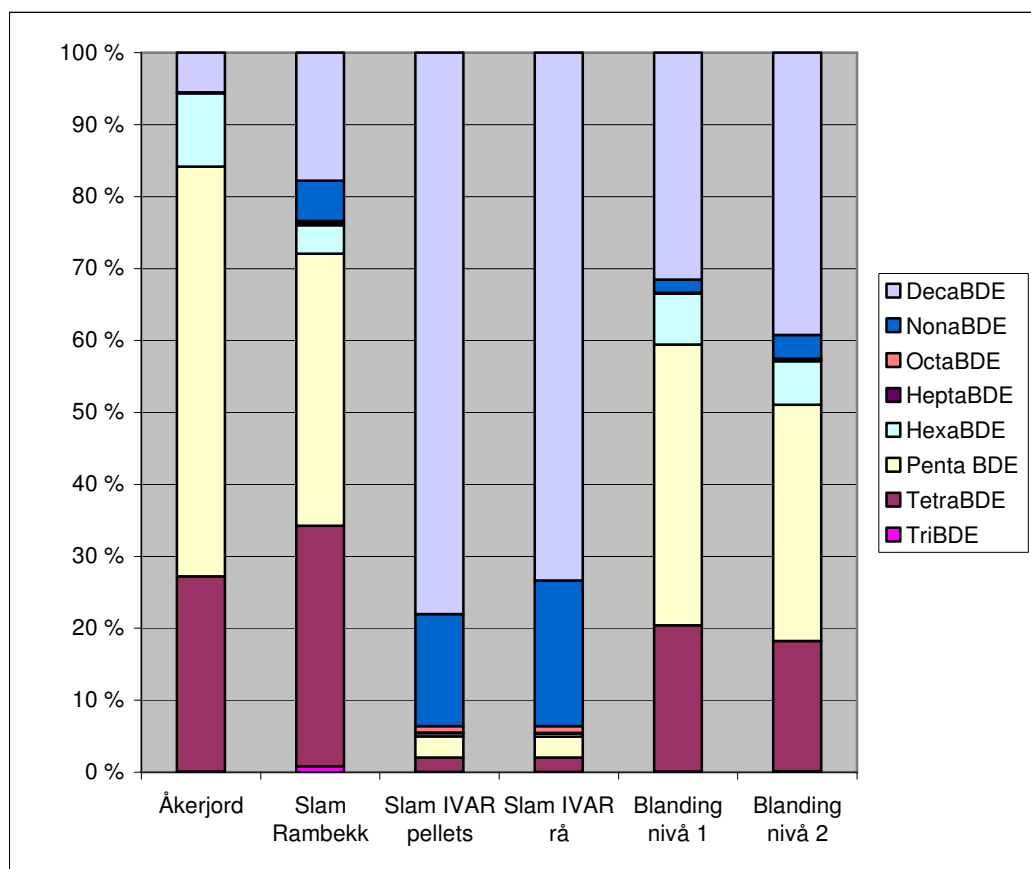
Gitt de ulike fysiske- og kjemiske egenskapene, vil en forvente ulik oppførsel av de forskjellige PBDE-kongenerene i et jord-plante systemet; både i forhold til hvilke forbindelser som tas opp i røtter og hvilke som translokteres til overjordiske plantedeler.

I dette prosjektet er det gjennomført vekstforsøk med gulrøtter og bygg dyrket i ulike jordblandinger tilsatt slam med bromerte flammehemmere for å bestemme akkumulering av utvalgte PBDE-kongenerer i plantenes spiselige deler.

3. Metoder

Forsøket med opptak av bromerte flammehemmere i gulrot og bygg ble gjennomført som et potteforsøk i veksthus ved Bioforsk Vest Særheim i perioden oktober 2005 - februar 2006.

Åkerjord ble hentet hos en gardbruker i Gausdal kommune, Oppland. Jorden var fra en mellomlagringsplass hvor slam med innhold av bromerte flammehemmere hadde vært lagret over en tid og hvor det allerede var påvist bromerte flammehemmere i jorden (Linjordet og Amundsen, 2005). Åkerjord er lite egnet til potteforsøk og ble derfor blandet med sand og slam for å bedre både næring- og strukturforholdene samt for å oppnå to nivå PBDE konsentrasjon i jordblandingen. Slamprøver fra Rambekk renseanlegg på Gjøvik og IVAR renseanlegg på Nord-Jæren (både uhygienisert og pelletert slam) ble vurdert som kilde for å øke konsentrasjonen i jordmediet. Slam- og jordprøver ble analysert for PBDE, HBCDD og TBBPA (Tabell 2). I slam fra Rambekk renseanlegg dominerte penta-BDE, mens i slam fra IVAR renseanlegg var deca-BDE dominerende. For å få en best mulig bredde av PBDE-kongenerer ble slam fra begge anleggene blandet og brukt. Summen av bromerte flammehemmerene i slam fra IVAR var på ca. 1900 µg/kg TS og i slam fra Rambekk på rundt 900 µg/kg TS. Fordelingen av de ulike PBDE-forbindelsene i slam, åkerjord og ferdig blandete vekstmedier er vist i Tabell 2 og Figur 2. Konsentrasjonsnivået og fordeling av de ulike bromerte flammehemmer forbindelsene før og etter hygienisering av IVAR-slam var svært likt.



Figur 2. Fordelingen av hovedgrupper av PBDE-kongenerer i jord, slam og i ferdige vekstmedieblandinger.

Tabell 2. Innhold av PBDE, HBCDD og TBBPA i slam fra IVAR og Rambekk, åkerjord fra Gausdal og ferdig blandete vekstmedier med to konsentrasjonsnivåer bromerte flammehemmere. Konsentrasjonen av kongenerene er oppgitt som µg/kg TS.

Kongenerer	Kjemisk navn	Åkerjord	Slam		Vekstmedium	
			Rambekk	Slam IVAR	nivå 1	nivå 2
BDE-17	2,2',4-tribromdifenyler	0,08	2,39	0,35	0,045	0,103
BDE-28	2,4,4'-tribromdifenyler	0,09	4,26	0,63	0,091	0,25
BDE-37	3,4,4'-tribromdifenyler	<0,02	0,08	0,05	<0,02	<0,02
BDE-47	2,2',4,4'- tetrabromdifenyler	57,5	269	35,2	25,96	41,27
BDE-49	2,2',4,5'- tetrabromdifenyler	1,7	9,03	1,17	0,74	1,24
BDE-66	2,3',4,4'- tetrabromdifenyler	2,12	8,79	1,3	0,77	1,23
BDE-71	2,3',4',6- tetrabromdifenyler	<0,03	<0,03	<0,03	0,068	0,103
BDE-75	2,4,4',6- tetrabromdifenyler	0,05	0,19	<0,03	0,034	0,064
BDE-77	3,3',4,4'- tetrabromdifenyler	<0,03	<0,03	<0,03	<0,02	<0,02
BDE-85	2,2',3,4,4'- pentabromdifenyler	4,16	11,6	1,54	2,04	3,58
BDE-99	2,2',4,4',5- pentabromdifenyler	105	259	45	43,20	63,52
BDE-100	2,2',4,4',6- pentabromdifenyler	18,4	52,2	8,6	7,79	12,72
BDE-119	2,3',4,4',6- pentabromdifenyler	1,13	1,93	0,4	0,068	0,103
BDE-126	3,3',4,4',5- pentabromdifenyler	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04
BDE-138	2,2',3,4,4',5'- heksabromdifenyler	1,14	1,95	0,42	0,54	0,96
BDE-153	2,2',4,4',5,5'- heksabromdifenyler	10,6	14,9	4,2	4,72	6,79
BDE-154	2,2',4,4',5,6'- heksabromdifenyler	8,37	13,1	3,05	3,67	5,63
BDE-183	2,2',3,4,4',5',6- heptabromdifenyler	0,32	1,77	2,15	0,22	0,39
BDE-190	2,3,3',4,4',5,6'- heptabromdifenyler	<0,1	<0,1	<0,1	<0,10	<0,10
BDE-203	2,2',3,4,4',5,5',6'- oktabromdifenyler	<0,5	0,86	5,05	<0,20	<0,20
BDE-207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'- nonabromdifenyler	<1,0	21	115	0,92	2,74
BDE-209	Dekabromdifenyler	12,5	153	1480	43,4	96,5
Total other tetra-BDE		0,16	0,8	0,08	0,44	0,62
Total other penta-BDE		0	0,44	0	0,66	0,82
Total other hexa-BDE		2,89	4,04	0,51	0,85	1,53
Total other octa-BDE		0	2,41	11,6	0	0,50
Total other nona-BDE		0	26,8	180	1,58	5,32
ΣPBDE	SUM bromdifenyler	226	859	1896	138	246
HBCDD	heksabromsyklododekan	-	< 25,0	< 25,0	-	-
TBBPA	tetrabrombisphenol A	-	14,2	25,4	-	-

Åkerjord ble lett lufttørket og blandet godt i en jordblander før stein større enn 3 cm ble siktet fra. Jord og slam ble deretter homogenisert og blandet inn med sand for å forbedre strukturen i jorda. Vekstforsøket ble utført med to konsentrasjonsnivåer. Høyeste konsentrasjon ble oppnådd ved å tilsette en større andel slam. For å justere innhold av organiske materiale i de ulike forsøksleddene ble blomsterjord (Brøderna Nelson, Type 55235) benyttet. Blandingsforholdene er gitt i Tabell 3. Blandingene ble laget separat for hver potte på 5 liter. Startkonsentrasjonene i de to blandingene ble estimert til henholdsvis 134 og 225 µg/kg TS ut fra konsentrasjonen i de ulike komponentene. Dette samsvarer bra med analyserte verdier (Tabell 2).

De dominerende BDE-kongenerene i vekstmediet var BDE-47 (tetra-BDE), BDE-99 (penta-BDE) og BDE-209 (deca-BDE) hvor konsentrasjonen var i området 20 - 77 µg/kg TS. Kongenerene BDE-100, BDE-85, BDE-154, BDE-153 og total nona-BDE, ble alle funnet i nivåer rundt 2 - 10 µg/kg TS. Deteksjonsgrensen for BDE-207 og BDE-209 er høyere enn for de andre kongenerene, henholdsvis 0,5 og 1 µg/kg TS.

Tabell 3. Blandingsforhold (i liter) for dyrkingsmedium med høy og lav startkonsentrasjon av bromerte flammehemmere.

	Høy konsentrasjon	Lav konsentrasjon	Kontroll
IVAR pellet	0,5	0,1	0
Rambekk slam	0,5	0,1	0
Åkerjord	2	2	0
Sand	2	1,5	2,5
Blomsterjord	0	1,3	2,5
Totalt	5	5	5
% Organisk materiale	7,0	6,6	6,8
% Slam	20	4	0

Bygg og gulrot ble etablert ved såing og dyrket under standard forhold i veksthus med tilleggsbelysning på 12 000 lx (høytrykk Na). Dagtemperatur var 18-20 °C og nattemperatur 12-13 °C. Det ble benyttet tre paralleller per behandling. Pottene ble gitt 0,5 dl av en balansert næringsløsning med ledetall 2 en gang per uke. Kontrollleddet ble gitt dobbel dose for å kompensere for et lavere næringsnivå. Pottene ble plassert på skåler og vanning utført på skål og forsiktig fra topp for å unngå jordsprut.

Gulrot ble høstet ved omtrent halv salgsstørrelse og jordpartikler vasket av under rennende vann. Gulrøttene ble analysert hele. Bygg ble høstet etter skyting, men før modning av korn. Kornet var på melkestadiet og akset ble kuttet rett under nederste korn og høstet. Det var ikke nok biomasse til å analysere bare på korn, så hele aks ble analysert. Plantemateriale ble kun analysert for PBDE-forbindelser. Etter vekstforsøket ble jord fra pottene med lavt konsentrasjonsnivå der det var dyrket gulrot, analysert for PBDE (3 paralleller).

Akkumuleringsfaktorer basert både på plantematerialets tørrstoff og friskvekt ble beregnet for hver kongener som:

AF (friskvekt) = konsentrasjon i plante per friskvekt/konsentrasjon i jord per tørrstoff

AF (tørrstoff) = konsentrasjon i plante per tørrstoff/konsentrasjon i jord per tørrstoff

4. Resultater og diskusjon

Konsentrasjonsnivå i planter

Vekstforsøket viste ulikt opptak av utvalgte BDE-kongenerer i spiselige deler av bygg og gulrot (Tabell 4 og Figur 3). Gulrot akkumulerte mer enn byggaks og konsentrasjonen av sum PBDE i spiselige deler lå på henholdsvis ca. 1 - 4 og 7 µg/kg friskvekt for byggaks og gulrot. I denne studien er både skall og kjerne inkludert i analysen, mens den tidligere studien med opptak av DDT ble skall og gulrotkjerne analysert hver for separat og viste en 30 x høyere konsentrasjon i skall enn i kjernen (Engen, 2005; Eggen et al. 2005).

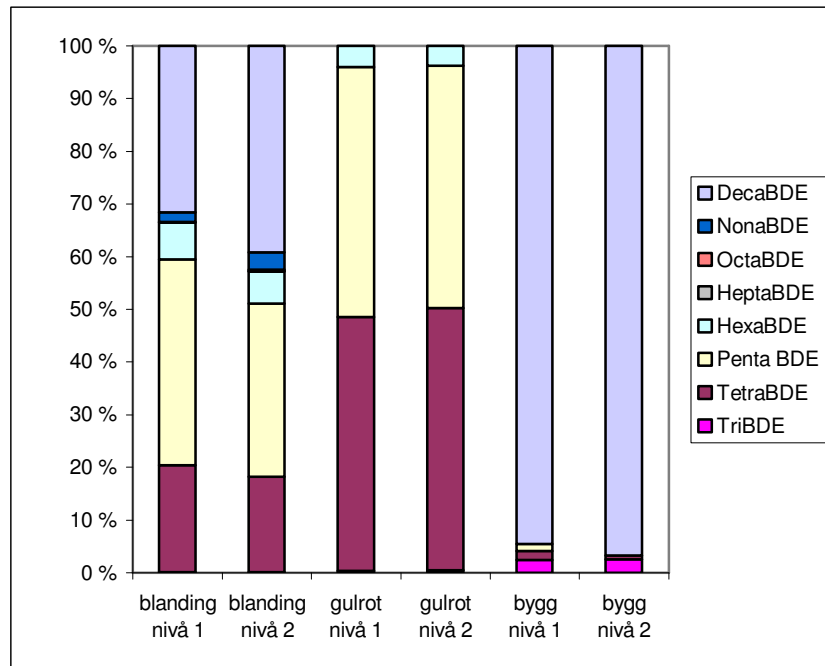
Akkumulering av PBDE, målt per friskvekt plantematerial, viste samme konsentrasjonsnivå i plantematerialet for begge nivåene av PBDE i jordblandingen (Tabell 4). Når en beregner akkumulering per tørrstoffenheter plantemateriale, finner en derimot en økt akkumulering i gulrot ved økende konsentrasjon i jord. En tilsvarende sammenheng mellom konsentrasjon i jord og innhold i byggaks kunne ikke påvises da det var stor variasjon i analysedataene fra byggaks. Forskjellen i resultater basert på friskvekt og tørrstoff av plantematerialet kommer av en ulik slamandel og dermed forskjell i jordstrukturen og næringstilgang mellom jordblandingen med lav og høy konsentrasjon. Dette ga lavere tørrstoff-innhold i gulrøtter dyrket i jordblanding med høyest slaminnhold (nivå 2).

Tabell 4. Sum PBDE og konsentrasjon av utvalgte kongenerer i gulrot og byggaks dyrket ved to konsentrasjonsnivåer PBDE i jord (gjennomsnitt ± SD). Sum PBDE i plantemateriale er oppgitt som µg/kg både basert på friskvekt (FV) og tørrstoff (TS). Sum PBDE i vekstmediet er gitt i µg/kg TS.

Startkonsentrasjon i vekstmediet	Gulrot		Bygg aks	
	ΣPBDE 138 ug/kg TS	ΣPBDE 246 ug/kg TS	ΣPBDE 138 ug/kg TS	ΣPBDE 246 ug/kg TS
ΣPBDE (µg/kg FV)	6,9 ± 0,5	7,3 ± 0,5	1,5 ± 1,7	2,4 ± 2,1
ΣPBDE (µg/kg TS)	49,5 ± 3,5	72,7 ± 4,5	2,9 ± 3,3	5,9 ± 5,2
BDE-47 (µg/kg FV)	3,1 ± 0,1	3,4 ± 0,2		
BDE-99 (µg/kg FV)	2,5 ± 0,2	2,6 ± 0,2		
BDE-100 (µg/kg FV)	0,6 ± 0,1	0,7 ± 0,1		
BDE-209 (µg/kg FV)			1,4 ± 1,7	2,3 ± 2,1

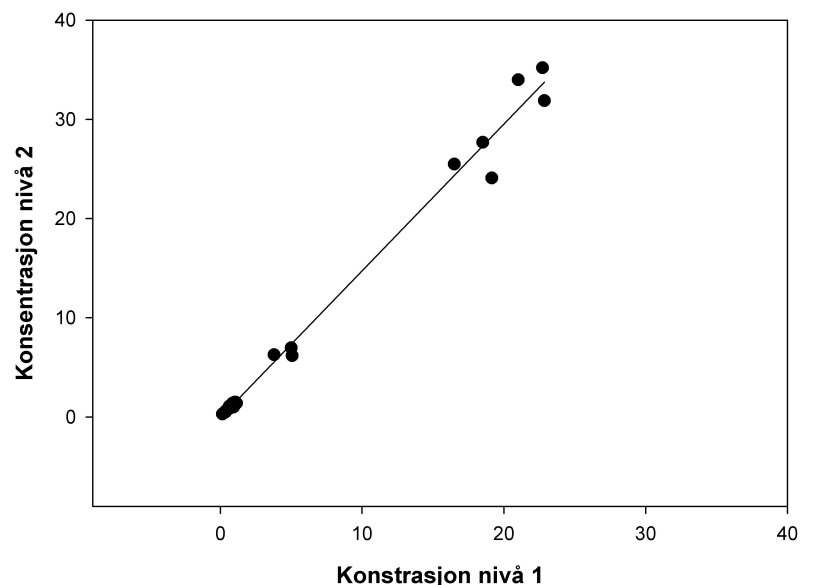
Opptaksmønster

Det var betydelige forskjeller i opptaksmønstret for de ulike BDE-kongenerene. Ikke alle kongenerer som ble påvist i vekstmediene ble funnet i konsentrasjoner over deteksjonsgrensen i det analyserte plantematerialet. BDE-49, BDE-47, BDE-66, BDE-88, BDE-99, BDE-100, BDE-153 og BDE-154 ble påvist i gulrot (se figur 4), mens kun BDE-47, BDE-99 og BDE-209, samt en ukjent tri-BDE (omtalt som "andre" tri-BDE) ble påvist i byggaks. I vekstmediene var BDE-47, BDE-99 og BDE-209 de mest dominerende kongenerene og utgjorde i andel av sum PBDE henholdsvis 17-19, 26-31 og 31-39 % (Tabell 2). Den kongeneren som viste størst forskjell i akkumulering mellom planteslagene var BDE-209 (deca-BDE). I byggaks utgjorde BDE-209 over 90 % av totalen, mens i gulrot var BDE-209 under deteksjonsgrensen (< 1 µg/kg TS). For gulrot økte andelen tetra-BDE (BDE-49, BDE-47 og BDE-66) fra rundt 20 % i jordblandingen til en relativ andel på 50 % i gulrot.



Figur 3. Fordeling av ulike BDE-kongener i vekstmedier og i gulrot og byggaks dyrket ved to konsentrasjonsnivåer av PBDE i jord. For gulrot er bare den spiselige delen analysert, mens for bygg er kun akset analysert.

Selv om de kongenerene som forekom i størst konsentrasjon i jorda økte sin andel noe, var det ingen store endring av forholdet mellom kongenerene funnet i gulrot ved økende startkonsentrasjon i jorda (figur 3 og 4). Regresjonsligningen i Figur 4 viste at de stoffene som forekom i størst konsentrasjon i gulrot ved lav jordkonsentrasjon, økte sin andel noe ved økende jordkonsentrasjon.



Figur 4. Sammenhengen mellom konsentrasjon ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$) av ulike kongenerer i gulrot dyrket ved to nivå startkonsentrasjon av bromerte flammehemmere. Det ble funnet en lineær sammenheng der konsentrasjonen for gulrot dyrket ved høyest konsentrasjon i jord (K_2) kan beskrives som $K_2 = -0.05 + 1.48 K_1$, der K_1 er konsentrasjon i gulrot dyrket ved lavest konsentrasjon i jord. $r^2 = 0,99$.

Akkumuleringsfaktorer

For gulrot var det tetra-BDE (BDE-49, BDE-47, BDE-66) som hadde høyest akkumuleringsfaktor (Tabell 5), uavhengig av om estimatene var basert på tørrvekt eller friskvekt. Akkumuleringsfaktoren for opptak i gulrot avtok med økende bromering (økende antall bromatomer på difenyleter-strukturen) (Figur 5). Akkumuleringsfaktorene for opptak i byggaks, var vesentlig lavere. BDE-209 utgjorde mesteparten av påvist BDE i byggaks. BDE-209 hadde en høyere deteksjonsverdi enn de andre kongenerer ($< 1 \mu\text{g}/\text{kg TS}$) og ble ikke påvist i alle parallellene. Gjennomsnittlig akkumuleringsfaktor er som vist i tabell 5, men ligger mellom 0 og 0,16 for de ulike parallellene basert på tørrstoffdata.

Log K_{OW} for kongenerene som ble påvist i gulrot, lå innenfor et lite område på 6-7. Det gjør det vanskelig å vurdere i hvor stor grad den observerte akkumuleringen av de ulike kongenerene samsvarer med forventet akkumulering basert på de respektive log K_{OW} verdiene (j.f. Briggs et al. 1982, figur 1). Det er en antydning til at kongenerene med størst akkumulering også har lavest log K_{OW} , men datamaterialet er for lite til å trekke noen konklusjoner. For BDE-209 (deca-BDE) er det stor variasjon i oppgitte K_{OW} verdier i litteraturen (Tabell1), så vi kan ikke si om trenden med synkende akkumulering med økende log K_{OW} også gjelder for denne. Forbindelser med høyere log K_{OW} kan få redusert opptak fordi stoffets lipofilitet blir så høy at det hemmer transporten gjennom cellemembranen, den positive effekten av økte hydrofobe egenskaper og opptak i rotceller motvirkes av en sterkere binding til organisk materiale, eller redusert opptak i cellene på grunn av molekylets størrelse.

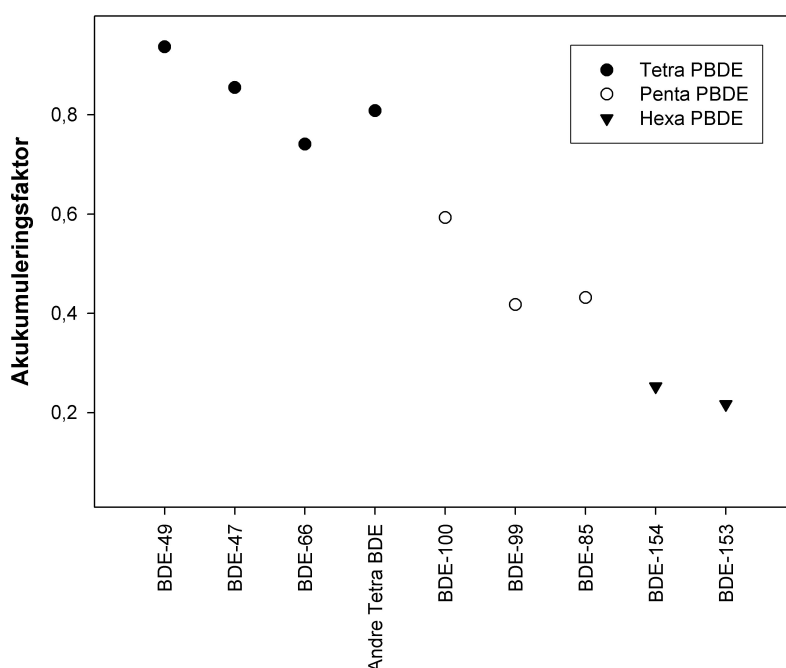
Tabell 5. Estimert akkumuleringsfaktor for ulike PBDE-kongenerer basert både på konsentrasjon per friskvekt plantematerial/konsentrasjon per tørrstoff jord (fv/ts), og konsentrasjon per tørrstoff plantematerial/konsentrasjon per tørrstoff jord (ts/ts).

Kongener	Akkumuleringsfaktor fv/ts				Akkumuleringsfaktor ts/ts			
	gulrot nivå 1	gulrot nivå 2	bygg nivå 1	bygg nivå 2	gulrot nivå 1	gulrot nivå 2	bygg nivå 1	bygg nivå 2
BDE-47	0,120	0,082	0,001	0,000	0,855	0,817	0,002	0,001
BDE-49	0,131	0,089	0,000	0,000	0,937	0,886	0,000	0,000
andre Tetra BDE	0,113	0,086	0,000	0,000	0,808	0,859	0,000	0,000
BDE-66	0,104	0,068	0,000	0,000	0,741	0,678	0,000	0,000
BDE-85	0,060	0,033	0,000	0,000	0,432	0,326	0,000	0,000
BDE-99	0,058	0,041	0,000	0,000	0,418	0,406	0,001	0,000
BDE-100	0,083	0,051	0,000	0,000	0,593	0,511	0,000	0,000
BDE-153	0,030	0,021	0,000	0,000	0,217	0,211	0,000	0,000
BDE-154	0,035	0,023	0,000	0,000	0,253	0,231	0,000	0,000
BDE-209	0,000	0,000	0,033	0,024	0,000	0,000	0,067	0,073

For så hydrofobe forbindelser som PBDE ventes translokeringen til overjordiske deler å være minimal (j.f. Figur 1). Røtter av bygg ble ikke analysert, men resultatene fra gulrot indikerer minimalt opptak av BDE-209 via røttene. Den høye andelen og konsentrasjonen av BDE-209 i byggaks var derfor svært overraskende. Forekomsten i byggaks, kan muligens forklares med avdamping fra jord til luft og deretter adsorpsjon til overjordisk plantemateriale. Men basert på flyktigheten til BDE-kongenerene, venter en heller ikke at BDE-209 skal forekomme i så stor andel i overjordisk deler. BDE-209 er den minst flyktig av de kongenerene vi analyserte for (Tabell 1). Årsaken til den relativt høye akkumulering av deca-BDE i byggaks, er derfor vanskelig å forklare uten mer detaljerte studier. Mulige forklaringer er at BDE-209 ikke oppfører seg helt som ventet ut fra fysisk/kjemiske

egenskaper som K_{ow} , eller at det har vært en kontaminering fra en annen kilde. Økningen i andel tri-BDE fra jord til byggaks, er mer som forventet for de relativt flyktige tri-BDE.

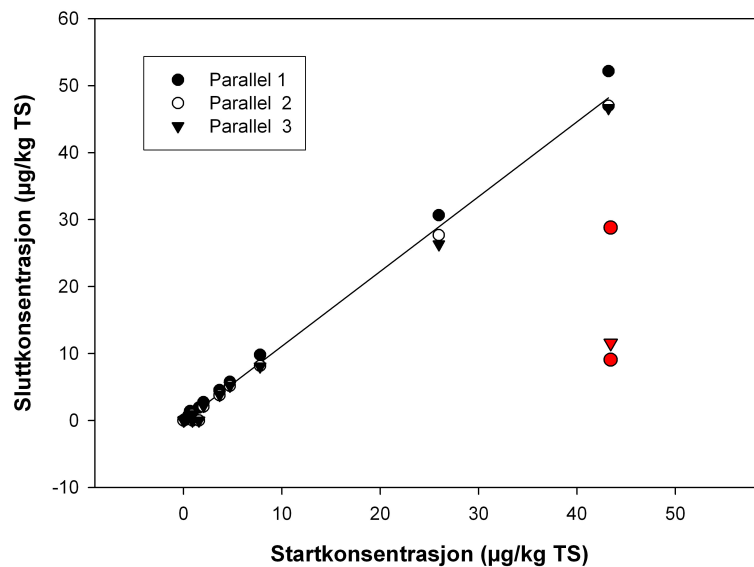
I vekstforsøk med opptak av DDT, utført i 2005 (Eggen et al. 2005, Engen 2005) ble akkumuleringsfaktor basert på friskvekt plantemateriale/tørrvekt jord beregnet. Den studien viste at opptaket av DDT i gulrot varierte med innhold av organisk materiale i vekstmediet; høyest akkumuleringsfaktor ved lavest innhold av TOC (opptil 0,05 ved 4 % TOC og 0,02 med 15 % TOC). I dette vekstforsøket med PBDE var innhold av organisk karbon rundt 6-7% i begge vekstmediene. I hovedsak lå estimerte akkumuleringsfaktorer for DDT betydelig lavere enn for de bromerte flammehemmerene.



Figur 5. Akkumuleringsfaktor for ulike kongenerer i gulrot dyrket ved laveste konsentrasjonsnivå PBDE. Verdiene er basert på tørrstoffdata både for jord og planter.

Endring av konsentrasjon i jord

Det ble ikke påvist noen endring av sum PBDE i jord før og etter dyrking av gulrot. Verdien før start lå på 137 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS, mot 120 ± 20 (SD) $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS etter dyrking. Enkeltkongenerer viste også et tilnærmet 1:1 forhold for konsentrasjon i jord før og etter forsøket (Figur 6). Unntaket var BDE-209 som hadde en klar nedgang i løpet av forsøket. Denne endringen i BDE-209 ga ikke utslag på den totale PBDE-konsentrasjonen. Mye tyder på at BDE-209 oppfører seg noe annerledes enn forventet i jord-plante systemet, men det kreves mer detaljerte studier for å få en bedre oversikt over dette.



Figur 6. Konsentrasjonen av PBDE kongenerene i jord før og etter dyrking av gulrot i jordblanding med det laveste konsentrasjonsnivået PBDE. Med unntak av BDE-209, vist med røde punkter i figuren, er konsentrasjonsnivået før og etter vekstforsøk tilnærmet lik 1:1 (slutt = - 0,07 + 1,12 start, $r^2 = 0,99$).

Opptaks- og risikovurderinger

Det finnes ulike modeller for estimering av opptak av forbindelser basert på kjemiske- og fysiske egenskaper; noen enkle og andre mer kompliserte. Det var ikke rammer til å sammenligne våre eksperimentelle data med modellene i dette prosjektet, men det er klart et behov for større presisjon og bevissthet rundt bruk av opptaks- og akkumuleringsfaktorer. Kunnskap om sammenhengen mellom kjemiske- og fysiske egenskaper og opptak i planter er viktig for å kunne predikere ulike stoffers potensiale for planteopptak. Som vist i figur av Briggs et al. (1982), er det en trend som viser økt opptak i røtter med økende K_{ow} . I deres studie var det kun forbindelser med $\log K_{ow}$ lavere enn 4, mens i vårt arbeid er $\log K_{ow}$ området fra 5 og høyere. Dette gjør at akkumuleringsfaktorene i de to undersøkelsene ikke kan sammenlignes direkte. For PBDE ser vi en trend med redusert opptak med økende K_{ow} . Det er derfor mulig at "optimum" for opptak i røtter ligger rundt $\log K_{ow}$ 4 -5.

En gjennomgang og utprøving av ulike opptaksmodeller- og risikovurderingsmodeller hadde vært svært nyttig i forhold til de datasett som en har tilgang til. Risikovurdering av spredning av avløpslam med bromerte flammehemmere er tidiger utført (Linjordet og Amundsen, 2005), men i vårt arbeid er ikke risiko, verken helse- eller miljørisiko, vurdert.

5. Konklusjoner

Ulike kongenerer av bromdifenyletere ble påvist i gulrot og byggaks dyrket på jord med forhøyet innhold av bromerte flammehemmere. Totalkonsentrasjon av akkumulert BDE lå på henholdsvis ca. 1-4 og 7 µg/kg friskvekt for byggaks og gulrot. Det ble observert en økning i akkumulering med økende startkonsentrasjon i vekstmediet for estimater basert på tørrstoffverdier.

Fordelingsmønsteret mellom kongenerene var forskjellig for byggaks og gulrot. Flere kongenerer ble påvist i gulrot enn i byggaks, og i gulrot var det en økning i andelen tetra-BDE i forhold til vekstmediet. Estimert akkumuleringsfaktor i gulrot var høyest for tetra-BDE (BDE-49), og avtok for kongenerer med økende bromering. I byggaks var det kun BDE-209 som ble funnet i betydelig konsentrasjoner, noe som var uventet for overjordisk plantedeler ut fra BDE-209 sine fysisk-kjemiske egenskaper.

6. Referanser

- Briggs GG, Bromilow RH & Evans AA. 1982. Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionized chemicals by barley. *Pesticide Science* 13: 495-504.
- Chou SF, Jacobs LW, Penner D, & Tiedje JM. 1978. Absence of plant uptake and translocation of polybrominated biphenyls (PBB's). *Environ. Health Perspec.* 23: 9-12.
- de Wit CA. 2002. An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere* 46: 583-624.
- Eggen T, Eklo, OM, Haraldsen T, Källqvist T, Stuanes A & Uhlig C. 2003. Utredning av tidligere arealspredd DDT på skogplanteskoler med hensyn til konsekvenser og behov for tiltak. *Jordforsk rapport nr. 110/03.*
- Eggen T, Hanslin HM, Stuanes A & Engen G. 2005. Opptak av DDT i planter. *Jordforsk rapport nr. 72/05.*
- Engen GK. 2005, Frigjøring av DDT fra jord og opptak i utvalgte planter. Mastergradsoppgave, Institutt for plante- og miljøvitenskap, UMB.
- EU risk assessment report for bis(pentabromophenyl)ether. 2002. 1st priority list. Volume 17.
- Fjeld E, Schlaback M, Berge JA, Green N, Eggen T, Snilsberg P, Vogelsang C, Rognerud S, Kjellberg G, Enge EK, Dye CA & Gundersen H. 2005. Kartlegging av utvalgte nye organiske miljøgifter 2004. Bromerte flammehemmere, perfluoralkylstoffer, irgarol, diuron, BHT og dicofol. SFT rapport. TA-2096/2005.
- Hellström T. 2000. Brominated flame retardants (PBDE and PBB) in sludge - problem? VAV. The Swedish Water and Wastewater Association. Report No M 113.
- Jacobs LW, Chou SF & Tiedje JM. 1976. Fate of polybrominated biphenyls (PBB's) in soils: Persistence and plant uptake. *J. Agr. Food Chem.* 24:1198-1201
- Linjordet R & Amundsen CA. 2005. Bromerte flammehemmere i avløpslam i Oppland. Vurdering av risiko ved spredning på jordbruksarealer. *Jordforsk rapport nr. 4/05.*
- SFT rapport. 2003. Bruken av bromerte flammehemmere i produkter. Materialstrømsanalyse. TA-1947/2003.
- Snilsberg P, Eggen T, Fjeld E & Schlabach M. 2005. Vurdering av bromerte flammehemmere til Mjøsa fra deponier, kommunale renseanlegg og elver.
- Tittlemier SA, Halldorson T, Stern GA & Tomy GT. 2002. Vapor pressures, aqueous solubilities, and Henry's law constants of some brominated flame retardants. *Environ. Toxicol. Chem.* 21: 1804-1810.
- Vitenskapskomiteen for mattrygghet. 2005. Risikovurdering av PBDE. Uttalelse fra Faggruppen for forurensinger, naturlige toksiner og medisinerester i matkjeden. 04/504-6.