

Overdrachtsfuncties voor de opname van organische microverontreinigingen door terrestrische planten

RIZA werkdokument 2000.103X
Juli 2000

Auteur: Jos Vink



Ministerie van Verkeer en Waterstaat

Directoraat-Generaal Rijkswaterstaat

Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling RIZA

Dit rapport maakt deel uit van het project

"Beslissings-ondersteunend systeem Inrichting Verontreinigd Rivierengebied"
(Projectacroniem BIOCHEM).

van het Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling (RIZA)
Hoofdafdeling Watersystemen, afdeling Chemie en Ecotoxicologie (WSC)

Doel:

De bouw en toetsing van een beslissings-ondersteunend instrumentarium om de mobiliteit van verontreinigingen en de effecten op vegetatie en fauna, onder invloed van verschillende omgevingscondities, te schatten. Dit om de kansen van natuurontwikkeling en ecologisch herstel op verontreinigde bodem vooraf beter te kunnen inschatten en vroegtijdig sturing te kunnen geven aan het inrichtingswerk en beheer.

Van het project BIOCHEM is verschenen:

- Mobiliteit van verontreinigingen: systeemanalyse voor herinrichtingen. Fase 1: verkenning voor zware metalen en arseen. Functioneel ontwerp instrumentarium. RIZA/WL, nota 97.044, ISBN 90-369-5090-2, 1997.
- Bodemchemisch model CHARON+. RIZA/WL, 1998
- Gebruikershandleiding CHARON+. RIZA/WL, 1998
- Mobiliteit van zware metalen in de uiterwaardebodem: aanpassing milieuchemisch model. WL/RIZA, document 99.021X, 1999.
- Poriewater-concentratie effect van zink op biomassaproductie en zinkaccumulatie in drie ecologisch verschillende plantensoorten in uiterwaarden. VU/RIZA, 1999.
- Speciatie van zink in poriewater. RIZA/VU, 1999.
- Risicobeoordelingsmodellen voor het waterkwaliteitsbeheer. BKH/RIZA, 2000.
- Mechanismen van opname, accumulatie en toxiciteit van zware metalen bij uiterwaardevegetatie. RIZA nota, 2000.016, ISBN 90-369-5310-3, 2000.
- Plant-metaal herbivoren: Dieetsamenstelling van herbivoren in uiterwaarden. RIZA document 2000.104X
- Overdrachtsfuncties voor de opname van organische microverontreinigingen door terrestrische planten. RIZA document 2000.103X, 2000.

RIZA
Afdeling Chemie en Ecotoxicologie
Postbus 17
8200 AA Lelystad

Inhoud

1. Aanleiding	4
2. Opname van organische verbindingen	5
3. De beschikbaarheid van een organische verbinding	6
3.1 Inleiding	6
3.2 Accumulatie in wortels	8
3.3 Concentratie in de sapstroom	9
3.4 Accumulatie in de stengel	10
3.5 Accumulatie in bovengrondse delen	11
3.6 Accumulatie in de gehele plant	12
4. Conclusies	13

Literatuur

1. Aanleiding

In het project BIOCHEM wordt aandacht besteed aan de risicobeoordeling van verontreinigingen in uiterwaarden. Een belangrijke module is de opname van contaminanten door organismen, waarbij de aandacht voornamelijk uitgaat naar zware metalen. De bevindingen van een literatuurstudie en actuele meetresultaten van proeven op veldschaal zijn al eerder gepubliceerd (VU/RIZA, 1999; RIZA/VU, 1999; Verkleij *et al.*, 2000).

Aangezien het uiteindelijk model uitgaat van scenario-analyses voor locatiespecifieke gevallen kan het van belang zijn om ook voor organische contaminanten een module beschikbaar te hebben. In dit document wordt een aanzet gegeven voor een modelmatige invulling van een dergelijke module.

2. Opname van organische verbindingen

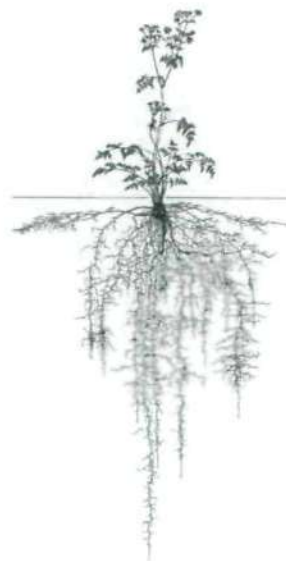
Organische verbindingen vormen een grote groep van op koolstof gebaseerde stoffen met een grote variatie aan fysisch-chemische en toxische eigenschappen. Deze paragraaf richt zich op die stoffen die herhaaldelijk in het milieu worden aangetroffen en waarvan toxische effecten op organismen is aangetoond. Het betreft dan voornamelijk de polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK), polychloorbifenylen (PCB), (organochloor)bestrijdingsmiddelen en benzeen-verbindingen. De aanwezigheid van één of meerdere van deze stoffen in (water)bodems is niet zelden kwaliteitsklasse bepalend gebleken.

De opname van organische verbindingen door planten vanuit de bodem wordt door een veelheid aan processen beïnvloedt. Voor niet-essentiële stoffen kan in zijn algemeenheid gesteld worden dat deze opname een passief proces is dat gereguleerd wordt door de respiratie van de plant waardoor deze accumuleren in biomassa zoals stengel en bladeren. Daarnaast kan fysieke adsorptie plaatsvinden aan wortels (Ryan *et al.*, 1988; Behrendt en Brüggemann, 1993; Polder *et al.*, 1995).

In de literatuur zijn weinig gegevens beschikbaar van zogenaamde overdrachts- of *transfer*functies van bodem naar plant, dat wil zeggen de relaties tussen de concentraties van de organische verbinding in de bodem enerzijds en gehalten in de plant anderzijds. De Nijs en Vermeire (1990) hebben de beschikbare gegevens en modelformuleringen uit de literatuur vergeleken en concludeerden dat de relaties die door Briggs *et al.* (1982, 1983) zijn opgesteld redelijk goed bruikbaar zijn om de opname van organische verbindingen door planten te schatten.

In de navolgende paragrafen worden enkele bodem-plant overdrachtsfuncties behandeld. Hierbij is getracht om zoveel mogelijk differentiatie aan te brengen in de verschillende onderdelen van planten. Er worden modelformuleringen gegeven voor de schatting van:

1. Accumulatie in wortels
2. Concentratie in de sapstroom
3. Accumulatie in de stengel
4. Accumulatie in bovengrondse delen
5. Accumulatie in de gehele plant



3. De beschikbaarheid van een organische verbinding.

3.1. Inleiding

De beschikbaarheid van een organische verbinding, dat wil zeggen het deel dat in opgeloste vorm in het poriewater aanwezig is en daardoor kan worden opgenomen door organismen, wordt onder meer bepaald door zijn waterafstotende eigenschap ofwel *hydrofobiteit*. Dit is een door de geometrie en samenstelling van het organisch molecuul fysisch-chemisch opgelegde karakteristiek.

Een maat voor de hydrofobiteit is de partiële verdeling (K) van de stof over een polaire en apolaire fase. Om de hydrofobiteit van een stof experimenteel te bepalen wordt de verdeling gemeten over respectievelijk water en octanol na een bepaalde schudtijd van deze twee vloeistoffen en de toegevoegde component. Omdat de meeste organische componenten een relatief sterk hydrofoob karakter hebben en dus betrekkelijk grote verdelingscoëfficiënten opleveren, wordt als maat vaak de $\log K_{ow}$ gehanteerd. Een $\log K_{ow}$ van 3 betekent dus dat de concentratie in de waterfase 1000 maal lager is dan de concentratie in octanol.

In tabel 1 is een overzicht gegeven van de $\log K_{ow}$ waarden voor een aantal organische verbindingen. Hierbij valt op dat binnen de groep van de pesticiden een zeer grote variatie in hydrofobiteit voorkomt, dus van vrijwel wateroplosbaar tot nagenoeg onoplosbaar. De groep PCBs worden in het algemeen gekenmerkt door een hoge hydrofobiteit en hoge $\log K_{ow}$ -waarden.

Tabel 1: Vrije schaal van de log octanol/water verdelingscoëfficiënt ($\log K_{ow}$) voor een aantal in het milieu veel voorkomende organische verbindingen.

PAK	PCB	Pesticiden	aromaten/ benzenen	Log K_{ow}
		oxamyl fenylurea		
		aldicarb		1
		carbofuran		2
		bromacil simazin diuron isoproturon atrazin 2,4-D linuron	benzeen tolueen	
acenaftaleen fluoreen				3
naftaleen			1,n-dichloorbenzeen	
		lindaan parathion	hexachloorhexaan 1,n,n-trichloorbenzeen	4
fenantreen antraceen			butylbenzeen pentachloorbenzeen	
fluorantheen pyreen		endrin chloorpyrifos dieldrin		5
chryseën benzo(k)fluoranteen	PCB28		hexachloorbenzeen	6
benzo(a)pyreen benzo(ghi)peryleen indeno(1,2,3)pyreen	PCB52	arochloor aldrin DDT		
	PCB101			7
	PCB118 PCB138 PCB153			
	PCB180			8

3.2 Accumulatie in wortels

Het eerste contact en blootstelling van terrestrische planten aan een organische verbinding wordt, naast eventuele atmosferische belasting, via het wortelstelsel gelegd. Daarna kan opname in de plant plaatsvinden. Shone and Wood (1974) beschreven de opname door en sorptie aan plantenwortels met de Root Concentration Factor (RCF), die is gedefinieerd als:

$$RCF = \frac{\text{concentratie in wortel [mg / kg versgew.]}}{\text{concentratie in poriewater [mg / l]}}$$

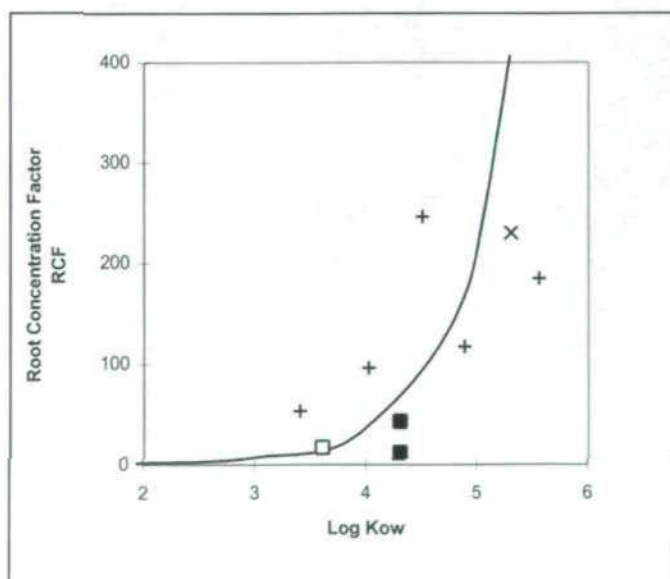
waarbij de concentratie in de wortel wordt uitgedrukt in vers weefsel gewicht. Door Briggs *et al.* (1982) is een empirische vergelijking afgeleid voor de relatie tussen de RCF en de $\log K_{ow}$:

$$\log(RCF - 0.82) = 0.77 \log K_{ow} - 1.52 \quad (1.1)$$

De relatie is afgeleid voor het fijne haarwortelstelsel. Vergelijking (1.1) komt qua grootte-orde redelijk overeen met hetgeen Dowdy en McKone (1997) wat recentelijker publiceerden:

$$\log BCR_{\text{roots-soil}} = 0.637(\log K_{ow}) - 1.097 \quad (1.2)$$

In figuur 1 is vergelijking (1.1) van Briggs *et al.* weergegeven. Daarnaast zijn enkele experimentele meetdata weergegeven. Scheunert *et al.* (1994) deden experimenten met chloorbenzenen (1,4-DCB, 1,2,4-TCB, 1,2,3,5-TCB, pentachloorbenzeen en HCB) in graangewassen. Veldmetingen met pesticiden (lindaan, dieldrin, endrin, benfluralin) aan diverse veldgewassen zijn o.a. gedaan door Harris and Sans, 1969 (aardappel), Businelli *et al.*, 1975 (wortel) en Voerman en Besemer, 1975 (raaigras).



Figuur 1.

Root concentration factor als functie van $\log K_{ow}$

Lijn: Briggs *et al.*, 1983;
 + Scheunert *et al.*, 1994;
 ■ Harris and Sans, 1969;
 x Businelli *et al.*, 1975;
 □ Voerman en Besemer, 1975.

De continue toename van de RCF bij toenemende hydrofobiteit van de organische verbinding kan hoofdzakelijk worden toegeschreven aan adsorptie *aan* de plantenwortel, en niet zozeer door actuele opname *in* de wortel.

3.3 Concentratie in de sapstroom

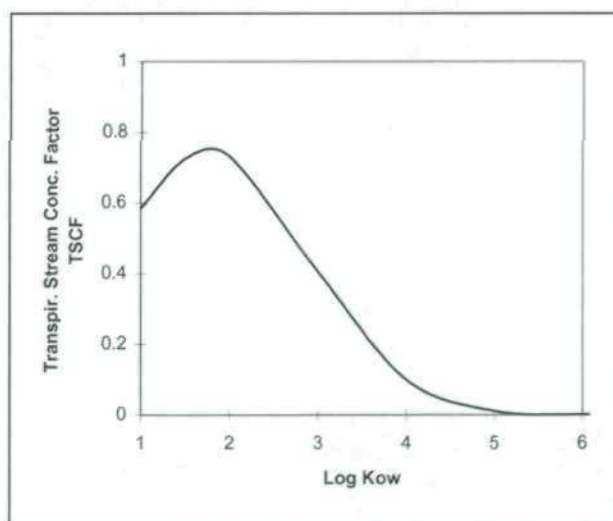
De accumulatie in de sapstroom (Transpiration Stream Concentration Factor, TSCF) werd door Shone and Wood (1974) gedefinieerd als:

$$TSCF = \frac{\text{concentratie in sapstroom [mg / l]}}{\text{concentratie in poriewater [mg / l]}}$$

Briggs *et al.* (1983) leidden hiervoor een empirische vergelijking af die is beschreven als:

$$TSCF = 0.748 e^{\frac{-(\log K_{ow} - 1.78)^2}{2.44}} \quad (1.3)$$

Vergelijking (1.3) is weergegeven in figuur 2.



Figuur 2.

Transpiration stream concentration factor als functie van $\log K_{ow}$ (Briggs *et al.*, 1983).

In de literatuur zijn slechts enkele experimentele studies aangetroffen over de accumulatie in de sapstroom, echter allen met planten in een nutrient-medium (Shone and Wood (1974) voor pesticiden; McFarlane (1990) voor benzeen; Hsu *et al.* (1990) voor pesticiden). Hoewel de beschrijving van Briggs *et al.* (1983) goed lijkt te voldoen, werden - voornamelijk boven $\log K_{ow}$ -waarden van 4 - enkele significant hogere waarden gemeten (Polder *et al.*, 1995).

3.4 Accumulatie in de stengel

De accumulatie in de stengel (Stem Concentration Factor, SCF) wordt door Briggs *et al.* (1983) beschreven als:

$$SCF = \frac{\text{concentratie in stengel [mg / kg versgew.]}}{\text{concentratie in poriewater [mg / l]}}$$

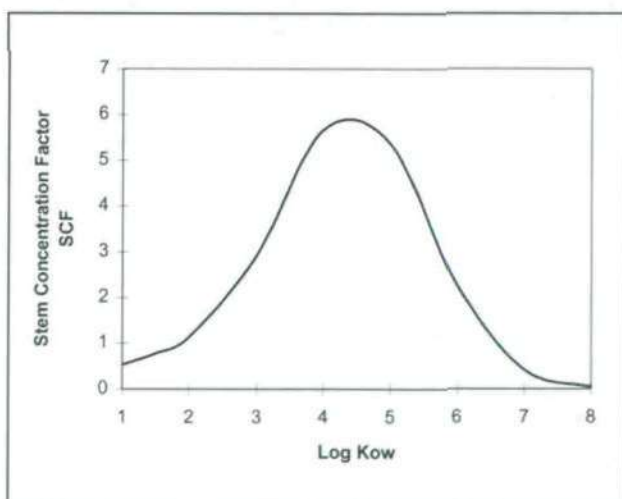
en kan berekend worden door de stengel/sapstroom partitiecoëfficiënt te vermenigvuldigen met de TSCF (vgl. 1.3):

$$SCF = \frac{\text{concentratie in stengel [mg / kg versgew.]}}{\text{concentratie in sapstroom [mg / l]}} \cdot TSCF$$

Ofwel:

$$SCF = \left(0.82 + 10^{0.95 \log K_{ow} - 2.05} \right) \cdot \left(0.748 e^{\frac{-(\log K_{ow} - 1.78)^2}{2.44}} \right) \quad (1.4)$$

Vergelijking (1.4) is weergegeven in figuur 3.



Figuur 3.

Stem concentration factor als functie van $\log K_{ow}$ (Briggs *et al.*, 1983).

Uit figuur 3 blijkt, dat de intermediaire hydrofobe verbindingen het meest efficiënt worden getransporteerd van de wortel naar de stengel. Boersma *et al.* (1991) en Polder *et al.* (1995) stellen echter vraagtekens bij het praktische gebruik van de SCF. De stengel zou weliswaar in evenwicht met de sapstroom kunnen verkeren, maar in bladeren worden in zijn algemeenheid hogere concentraties gemeten doordat deze als *sink* fungeren wanneer water uit de huidmondjes verdampt. Met name voor verbindingen met lagere $\log K_{ow}$ waarden is dit waargenomen (Trapp *et al.*, 1994).

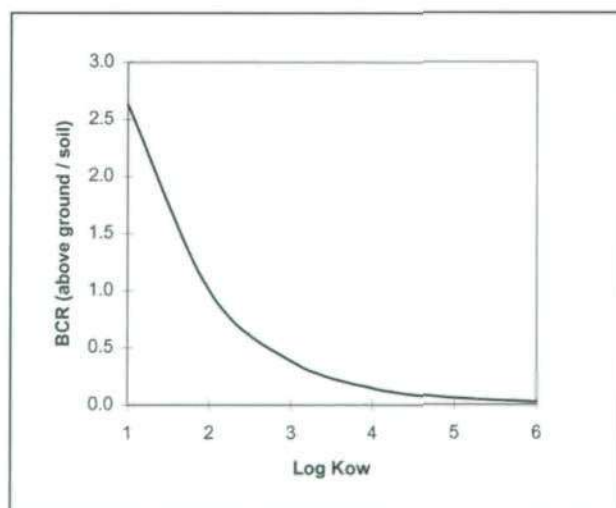
3.5 Accumulatie in bovengrondse delen

De accumulatie van organische verbindingen in bovengrondse delen van planten (BioConcentration Ratio above ground - soil, $BCR_{(abg-s)}$) is uitvoerig beschreven door Dowdy and McKone (1997). Zij beschreven de BCR als de ratio van de concentratie in de droge massa van de plant met het totale gehalte in de bodem (mg/kg) waarbij 30 uiteenlopende organische verbindingen werden gekarakteriseerd via een gecorrigeerde moleculaire connectiviteits index (MCI, een maat voor de complexiteit van een verbinding; zie o.m. Vink en Van der Zee, 1996). Dowdy and McKone stellen dat hun beschrijving beter is dan die van een door Travis en Arms (1988) afgeleide functie, die gebaseerd is op de $\log K_{ow}$:

$$BCR = 10^{-0.419(\log K_{ow}) + 0.840} \quad (1.5)$$

Door praktische overwegingen heeft de beschrijving van Travis en Arms (vgl. 1.5) voor deze verkenning de voorkeur, omdat deze aansluiting vindt bij de beschrijvingen van onder meer Briggs *et al.* (1982, 1983) die ook relaties geven met de hydrofobiteit ($\log K_{ow}$).

De sterke afname van de concentratiefactor bij toenemende $\log K_{ow}$ waarden wordt als trend door vele auteurs waargenomen (o.a. Trapp *et al.*, 1990; Voerman en Besemer, 1975).



Figuur 4.

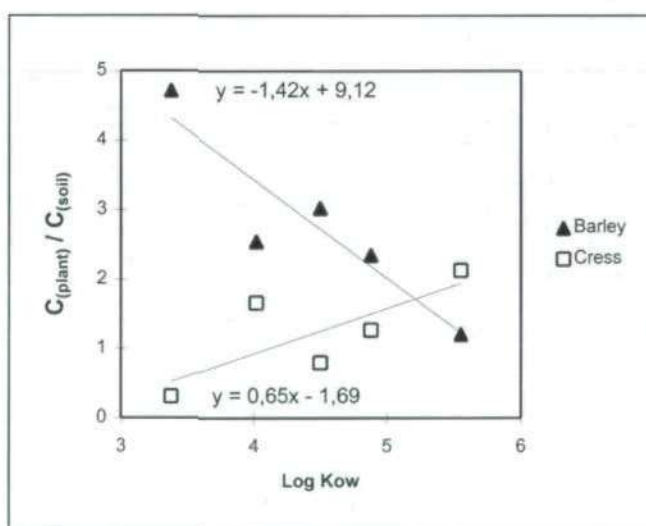
Bioconcentratiefactor voor bovengrondse delen als functie van $\log K_{ow}$ (naar Travis en Arms, 1988).

3.6 Accumulatie in de gehele plant

Scheunert *et al.* (1994) publiceerden een betrouwbare studie naar bioconcentratiefactoren van ^{14}C -radiogelabelde, gechlooreerde benzenen in planten. Naast de kwantificering van accumulatie in onderdelen van planten leidden zij ook relaties af voor bodemgehalten en concentraties in de gehele plant, dus inclusief wortels, als:

$$\frac{C_{\text{plant}}}{C_{\text{soil}}} = \frac{\text{concentration of } ^{14}\text{C in plant (g / kg fresh weight)}}{\text{concentration of } ^{14}\text{C in soil (g / kg dry weight)}}$$

Voor gerst en waterkers werden tegengestelde relaties gevonden met de $\log K_{ow}$ (figuur 5), hetgeen werd toegeschreven aan plant-specificiteit, dat wil zeggen verschillen in opname van de verbindingen door wortels vanuit poriewater.



Figuur 5.

Plant/bodem concentratie ratio voor gerst en waterkers als functie van $\log K_{ow}$ (naar Scheunert *et al.*, 1994).

Hemhill (1972) schreef verschillen in accumulerend vermogen van verschillende planten toe aan verschillen in wortel-morfologie. Schierup en Larsen (1981) beweerden dat planten met een stelsel van vele, dunne wortels per definitie meer contaminanten accumuleren dan planten met enkele dikke wortels.

Hoewel de overdrachtsfuncties voor concentraties in bodem naar die van de *gehele* plant voor individuele planten of voor dezelfde soorten experimenteel afgeleid kunnen worden, lijkt een *generieke* afleiding voor diverse verbindingen en plantensoorten *niet* haalbaar (Ryan *et al.*, 1988; Scheunert *et al.*, 1994; Schroll en Scheunert, 1992).

4. Conclusies

De grote variatie in bioconcentratie factoren tussen zowel verbindingen als plantensoorten is hoofdzakelijk het gevolg van de veelvoud aan (plant specifieke) processen die een rol spelen bij de opname door wortels, het transport, de (her)verdeling in stengel, bladeren en eventueel vruchten en zaden. Daarnaast kan fotolytische afbraak van de verbindingen plaatsvinden in de bladeren.

Voor de schatting van opname en accumulatie van organische verbindingen door terrestrische planten lijken de generieke beschrijvingen zoals door Briggs *et al.* (1982, 1983) zijn opgesteld redelijk te voldoen. Indien wortels worden beschouwd is er een sterke toename van de concentratiefactor met de hydrofobiteit van de verbinding. Deze wordt echter hoofdzakelijk veroorzaakt door sorptie aan de wortel, niet door actuele opname. Hoewel de concentratiefactoren in stengels effectief lijken voor verbindingen met een $\log K_{ow}$ die ligt tussen 5 en 6, vindt transport naar bovengrondse delen hoofdzakelijk plaats voor verbindingen met een $\log K_{ow} < 4$. In het kader van een risicobeoordeling lijkt dit de hogere PAK's en alle PCB's uit te sluiten. Aandacht behoeven de meer hydrofiele pesticiden en de lagere aromatische koolwaterstoffen.

Literatuur

- Behrendt, H. and R. Brüggemann, 1993. Modelling the fate of organic chemicals in the soil plant environment: model study of root uptake of pesticides. *Chemosphere* 27(12):2325-2332.
- Boersma, L., C. McFarlane and F.T. Lindstrom, 1991. Mathematical model of plant uptake and translocations of organic chemicals: application to experiments. *J. Environ. Qual.* 20:137-146.
- Briggs, G.G., R.H. Bromilow and A.A. Evans, 1982. Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionised chemicals by barley. *Pestic. Sci.* 13:495-504.
- Briggs, G.G., R.H. Bromilow, A.A. Evans and M. Williams, 1983. Relationships between lipophilicity and the distribution of non-ionised chemicals in barley shoots following uptake by roots. *Pestic. Sci.* 14:492-500.
- Businelli, M., F. Tafuri, L. Scarponi and C. Marucchini, 1975. Persistence of benfluralin in soil and its uptake by carrots. *Pestic. Sci.* 6:475-480.
- De Nijs, A.C.M. and T.G. Vermeire, 1990. Soil-plant and plant-mammal transfer functions. RIVM report 670203001, Bilthoven.
- Dowdy, D.L. and T.E. McKone, 1997. Predicting plant uptake of organic chemicals from soil or air using octanol/water and octanol/air partition ratios and a molecular connectivity index. *Environ. Toxicol. Chem.* 16(12):2448-2456.
- Harris, C.R. and W.W. Sans, 1969. Absorption of organochlorine insecticides residues from agricultural soils by crops used for animal feed. *Pestic. Monit. J.* 3:182-185.
- Hemphill, D.D., 1972. Availability of trace elements to plants with respect to soil-plant interaction. *Ann. New York Academy of Sciences* 199:46-61.
- Hsu, F.C., R.L. Marxmiller and A.Y.S. Yang, 1990. Study of root uptake and xylem transportation of cinmethylin and related compounds in detopped soybean roots using a pressure chamber technique. *Plant Physiol.* 93:1573-1578.
- McFarlane, C., T. Pfleeger and J. Fletcher, 1990. Effect, uptake and disposition of nitrobenzene in several terrestrial plants. *Environ. Toxicol. Chem.* 9:513-520.
- Polder, M.D., E.M. Hulzebos and D.T. Jager, 1995. Validation of models on uptake of organic chemicals by plant roots. *Environ. Toxicol. Chem.* 14(9):1615-1623.
- RIZA/VU, 1999. Speciatie van zink in poriewater. Proc. Bodem Breed, Lunteren.
- Ryan, J.A., R.M. Bell, J.M. Davidson and G.A. O'Connor, 1988. Plant uptake of non-ionic organic chemicals from soils. *Chemosphere* 17:2299-2323.
- Scheunert, I., E. Topp, A. Attar and F. Korte, 1994. Uptake pathways of chlorobenzenes in plants and their correlation with N-octanol/water partition coefficients. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 27:90-104.
- Schierup, H. and V.J. Larsen, 1981. Macrophyte cycling of Zn, Cu, Pb and Cd in the littoral zone of a polluted and a non-polluted lake. *Trin. Aquatic Botany* 11:179-210.
- Schroll, R. and I. Scheunert, 1992. Uptake of the lipophilic model compound hexachlorobenzene by different plant species during the vegetation period. *Fresenius Environ. Bull.* 1:334-338.
- Shone, M. and A. Wood, 1974. A comparison of uptake and translocation of some organic herbicides and a systemic fungicide by barley. III. Relationship between uptake by roots and translocation to shoots. *J. Exp. Botany* 25:401-409.
- Trapp, S., C. McFarlane and M. Matthies, 1994. Model for uptake of xenobiotics in plants: validation with bromacil experiments. *Environ. Toxicol. Chem.* 13:413-422.
- Trapp, S.C., M. Matthies, I. Scheunert and E. Topp, 1990. Modeling the bioconcentration of organic chemicals in plants. *Environ. Sci. Technol.* 24:1246-1252.
- Travis, C.C. and A.D. Arms, 1988. Bioconcentration of organics in beef, milk and vegetation. *Environ. Sci. Technol.* 22:271-274.

-
- Verkleij, J.A.C., Ten Bookum, W.M., Sneller, F.E.C. & Bernhard, R., 2000. Mechanismen van opname, accumulatie en toxiciteit van zware metalen bij uiterwaardevegetatie (Red.: J.P.M. Vink). RIZA nota 2000.016.
- Vink, J.P.M. & Van der Zee, S.E.A.T.M., 1996. Some physico-chemical and environmental factors affecting transformation rates and sorption of the herbicide metamatron in soil. *Pest. Sci.* 46:113-119.
- Voerman, S. and A.F.H. Besemer, 1975. Persistence of dieldrin, lindane and DDT in a light sandy soil and their uptake by grass. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 13:501-505.
- VU/RIZA, 1999. Poriewater-concentratie effect van zink op biomassa-productie en zinkaccumulatie in drie ecologisch verschillende plantensoorten in uiterwaarden. Proc. Bodem Breed, Lunteren.