

FATOR DE BIOCONCENTRAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS DE LODOS EM LARANJAS

LOURIVAL COSTA PARAÍBA¹, RITA CARLA BOEIRA²,
CLÁUDIO MARTIN JONSSON³

¹Matemático, Pesquisador, Dr., Embrapa Meio Ambiente, Cx. 69, 13820-000, Jaguariúna - SP, Brasil. E-mail: lourival@cnpma.embrapa.br

²Engenheira Agrônoma, Pesquisadora, Dr., Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna, São Paulo, Brasil.

³Farmacêutico, Pesquisador, Dr., Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna, São Paulo, Brasil.

Apresentado no
XXXVI Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola
30 de julho a 02 de agosto de 2007 – Bonito - MS

RESUMO: O objetivo desse trabalho foi estimar o fator de bioconcentração de 19 poluentes orgânicos de lodos em laranjas, para indicar quais os poluentes que devem ser monitorados em laranjas cultivadas em solos tratados com lodos de esgoto provenientes de estações de tratamento do Estado de São Paulo. Para tanto, foram assumidos um cultivo hipotético de laranja em um solo tratado com lodo e utilizado o modelo *Fruit Tree Model* (FTM) para estimar o fator de bioconcentração. Foram utilizados os coeficientes de partição octanol-água dos poluentes, a taxa de transpiração e a biomassa das plantas de laranjeiras. Os coeficientes de partição caule-água e o fator de concentração no fluxo de transpiração foram calculados por meio de expressões que correlacionam cada um desses parâmetros com o coeficiente de partição octanol-água. Os poluentes indicados para monitoramento em laranja foram: 1,2-diclorobenzeno, 1,3-diclorobenzeno, 1,4-diclorobenzeno, 2,4-dinitrofenol, 3,3-diclorobenzidina e nitrobenzeno.

PALAVRAS-CHAVE: fertilizante, citrus, fruta, FTM.

BIOCONCENTRATION FACTOR OF ORGANIC CONTAMINANT OF THE SEWAGE SLUDGE IN ORANGE FRUITS

ABSTRACT: The objective of this work was to estimate the orange fruit bioconcentration factors of 19 organic pollutants, to indicate which pollutants should be monitored in orange fruits, treated with soil applied sewage sludge originated from sewage treatment plants of the State of São Paulo, Brazil. It was assumed a hypothetical orange orchard established on a soil treated with sewage sludge, and the *Fruit Tree Model* (FTM) was used to estimate the fruit bioconcentration factors. It was used the pollutant octanol-water partition coefficient, transpiration rate and the plant orange biomass. The steam-water partition coefficient and transpiration stream concentration factor were calculated through equations that correlate each variable with the octanol-water partition coefficient. The simulation indicated that the following pollutants should be monitored in orange fruit treated with sewage sludge: 1,2-dichlorobenzene, 1,3-dichlorobenzene, 1,4-dichlorobenzene, 2,4-dinitrophenol, 3,3-dichlorobenzidine and nitrobenzene.

KEYWORDS: fertilizer, citrus, fruit, FTM.

INTRODUÇÃO: O lodo de esgoto é um material de composição predominantemente orgânica que pode ser usado para melhorar a qualidade de solos agrícolas. No entanto, características desfavoráveis podem estar presentes em lodos e limitar a sua utilidade agrícola. No Brasil existem estudos de impactos ambientais de organismos patogênicos e de poluentes inorgânicos presentes nos lodos, como metais pesados, ou gerados no solo após sua aplicação, como nitratos, porém existem poucos estudos sobre os poluentes orgânicos de lodos (BOEIRA et al, 2002; PARAÍBA & SAITO, 2005). Efeitos adversos em sistemas biológicos têm sido atribuídos a metais pesados (MIADOKOVA et al., 1999) e a poluentes orgânicos presentes em lodos (NEDELICHEVA et al., 1998). Em lodos provenientes de resíduos domésticos ou industriais é possível encontrar inúmeros compostos de diferentes estruturas

químicas tais como antibióticos, anticoncepcionais, cosméticos, hormônios, azeites, detergentes, anti-inflamatórios, fármacos psiquiátricos (TSUTIYA, 2001; CARBALLA et al., 2004; TERNES et al., 1999). Segundo TSUTIYA (2001), os lodos produzidos pelas estações de tratamentos de Barueri e Suzano, ambas no Estado de São Paulo, Brasil, podem conter poluentes orgânicos de importância ambiental. Como as frutas são compartimentos finais de várias substâncias absorvidas do solo pela planta, a estimativa do *BCF* de poluentes em frutas permite também estabelecer limites seguros do poluente em frutas cultivadas em solos tratados com lodos. O objetivo desse trabalho foi estimar o fator de bioconcentração de 19 poluentes orgânicos para indicar que poluentes devem ser monitorados em frutos de laranjeiras cultivadas em solos tratados com lodo provenientes de estações de tratamento do Estado de São Paulo. Para tanto, foi assumido um cultivo hipotético de laranjeiras em solo tratado com lodo e utilizado o modelo *Fruit Tree Model* (FTM) para estimar o fator de bioconcentração dos poluentes.

MATERIAL E MÉTODOS: Uma descrição detalhada do modelo FTM pode ser encontrada em PARAÍBA et al. (2006). A Tabela 1 apresenta os poluentes orgânicos de lodo e os seus respectivos coeficientes de partição octanol-água os quais foram utilizados para estimar o *BCF*. O coeficiente de partição octanol-água de cada dos poluentes foram obtidos em SRC (2005). Os poluentes adotados nesse estudo foram selecionados de uma relação de poluentes de lodos publicada em TSUTIYA et al. (2000). No cálculo do *BCF* foram mantidas as correlações adotadas por TRAPP et al. (2003) para calcular o fator de bioconcentração no fluxo de transpiração e o coeficiente de partição caule-água. No modelo FTM, o fator de bioconcentração do poluente na fruta pode ser estimado pela equação dada por (PARAÍBA et al., 2006):

$$BCF = \frac{Q_{FL} TSCF}{Q + K_{CL,W} M_{CL} (k_E + k_G)} \quad (1)$$

onde *BCF* (L kg⁻¹) é o fator de bioconcentração do poluente na fruta fresca, *Q* (L ano⁻¹) é o volume de água transpirada pela planta, *Q_{FL}* (L kg⁻¹) é o volume de água necessário para a produção de um quilo de fruta fresca, *TSCF* é o fator de concentração do poluente no fluxo de transpiração no xilema, *M_{CL}* (kg) é a massa total seca de caule, *k_E* (ano⁻¹) é a taxa de transformação do poluente no caule, *k_G* (ano⁻¹) é a taxa de crescimento da biomassa de caule e *K_{CL,W}* (L kg⁻¹) é o coeficiente de partição do poluente entre o caule e a água. A equação (1) foi desenvolvida por PARAÍBA et al. (2006), a partir do modelo FTM de TRAPP et al. (2003). O *TSCF* de cada poluente foi estimado a partir do coeficiente de partição octanol-água (*K_{OW}*) usando a correlação dada por (BURKEN & SCHNOOR, 1998):

$$TSCF = 0,756 \exp \left[\frac{-(\log K_{OW} - 2,50)^2}{2,58} \right] \quad (2)$$

onde $\log K_{OW}$ é o logaritmo na base dez do coeficiente de partição do poluente entre o octanol e a água. O coeficiente de partição entre o caule e a água pode ser estimado a partir do coeficiente de partição octanol-água usando a correlação dada por (TRAPP et al., 2001):

$$K_{CL,W} = 10^{(0,27 + 0,063 \log K_{OW})} \quad (3)$$

O volume de água do floema para a fruta necessário para a formação das frutas foi estimado pela equação dada por (TRAPP et al., 2003):

$$Q_{FL} = 20 d_W \quad (4)$$

onde *d_W* é a fração de matéria seca por quilo de fruta. Para as frutas de laranjeira foi adotado o valor de 20% de matéria seca por quilo de fruta (*d_W* = 0,2). Foi assumido um cultivo de plantas de laranjeiras com uma evapotranspiração de 7,5 × 10⁶ L ha⁻¹ ano⁻¹ (750 mm ano⁻¹), com uma biomassa de peso seco de 10⁴ kg ha⁻¹ e com uma taxa de crescimento de 0,01 por ano. A taxa de metabolismo do poluente na planta de 3,69 ano⁻¹ (*k_E*) foi estimada a partir de valores de meia-vida de compostos orgânicos em plantas obtidos em COUSINS & MACKAY (2001). O fator de concentração na raiz (*RCF*) de BRIGGS et al. (1982) é um indicador da bioconcentração potencial de um composto orgânico em raízes de plantas e está correlacionado com o coeficiente de partição octanol-água pela expressão $RCF = 10^{(-1,52 + 0,77 \log K_{OW})} + 0,82$. O *RCF* foi usado para analisar o valor do *BCF* dos poluentes em frutas de laranjeiras.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: Pode-se observar na Tabela 1 que 16 das 19 poluentes estudados têm valores de $\log K_{ow} > 3$ ($K_{ow} > 1000$), o que resulta em uma expressiva afinidade desse conjunto de poluentes ao carbono orgânico presente no solo e nas plantas. Estes 16 poluentes seriam preferencialmente encontrados absorvidos na matéria orgânica do solo ou nas raízes das plantas (PARAÍBA & SAITO, 2005). O coeficiente de partição octanol-água da água tem valor 0,042 ($\log K_{ow} = -1,38$) (SRC, 2005), o que acarreta um *RCF* de valor 1,0 para a água. Considerando-se a água como uma substância de referência para a translocação de substâncias do solo para frutas, espera-se que os poluentes com valores de *RCF* próximos de 1,0 sejam absorvidos pela planta e que apresentem valores significativos de *BCF* em frutas (Tabela 2). Quanto maior for o *RCF* de um poluente em relação ao *RCF* da água, menor será o seu *BCF* em frutas (Tabela 2). Segundo TRAPP et al. (2003), compostos com *TSCF* próximos de 0,393 ($\log K_{ow} \cong 1,2$) apresentam condições ótimas para transferência da solução do solo para as frutas. Na Tabela 2, são apresentados os valores de *RCF* dos 19 poluentes estudados. Nesta tabela observa-se que entre os 19 poluentes estudados o 2,4-dinitrofenol ($\log K_{ow} = 1,7$) e o nitrobenzeno ($\log K_{ow} = 1,9$) têm os menores *RCFs* e os maiores *TSCFs* (Tabela 2). Assim, considerando-se em conjunto os fatores *RCF*, *TSCF* e *BCF* o 1,2-diclorobenzeno, 1,3-diclorobenzeno, 1,4-diclorobenzeno, 2,4-dinitrofenol, 3,3-diclorobenzidina e nitrobenzeno são os poluentes que se deveriam monitorar prioritariamente em frutos de laranjeiras cultivadas em solos abonados com lodo de esgoto provenientes de estações de tratamento do Estado de São Paulo, Brasil. Pela equação (1) pode-se observar que o fator de bioconcentração de poluentes em frutas é diretamente proporcional ao volume de água transpirada pela planta e ao fator de concentração no fluxo de transpiração. Também se pode observar que o fator de bioconcentração é inversamente proporcional à massa de caule, ao coeficiente de partição entre o caule e a água e a taxa de transformação do poluente no caule. TRAPP et al. (2003) analisaram a sensibilidade do modelo FTM e concluíram que o mesmo é robusto em relação a taxa de transpiração e a taxa de crescimento da planta e a biomassa de caule. TRAPP et al. (2003) afirmam que incertezas nos valores dessas variáveis não têm influência significativa no valor do *BCF* de poluentes que apresentam $0,8 < \log K_{ow} < 2,0$, um intervalo de

TABELA 1. Número de registro do poluente (CAS), logaritmo do coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) de dezenove poluentes orgânicos de lodos das estações de tratamento de Barueri e de Suzano, SP.

Poluentes	CAS*	$\log K_{ow}$ **
1,2-diclorobenzeno	95-50-1	3,4
1,3-diclorobenzeno	541-73-1	3,5
1,4-diclorobenzeno	106-46-7	3,4
2,4-dinitrofenol	51-28-5	1,7
3,3-diclorobenzidina	91-94-1	3,5
antraceno	120-12-7	4,5
benzo(a)antraceno	56-55-3	5,8
benzo(a)pireno	50-32-8	6,1
benzo(k)fluoranteno	207-08-9	6,1
dibenzo(a,h)antraceno	53-70-3	6,8
fenantreno	85-01-8	4,5
hexaclorobenzeno	118-74-1	5,7
hexaclorobutadieno	87-68-3	4,8
hexacloroetano	67-72-1	4,1
indeno(1,2,3-c,d)pireno	193-39-5	6,7
nitrobenzeno	98-95-3	1,9
n-nitrosodipropilamina	10595-95-6	-0,6
pentaclorofenol	87-86-5	5,1
pireno	129-00-0	4,9

*Chemical Abstract Service Registry Number, **Valores obtidos em SRC (2005).

TABELA 2. Coeficiente de partição caule-água ($K_{CL,W}$), fator de concentração no fluxo transpirado (*TSCF*), fator de concentração na raiz (*RCF*) e fator de bioconcentração (*BCF*) em em laranjas de dezenove poluentes orgânicos de lodos.

Poluente	$K_{CL,W}$ l. kg ⁻¹	<i>TSCF</i> -	<i>RCF</i> -	<i>BCF</i> l. kg ⁻¹
1,2-diclorobenzeno	80	0,541	14	1,940
1,3-diclorobenzeno	92	0,501	17	1,722
1,4-diclorobenzeno	81	0,537	14	1,918
2,4-dinitrofenol	6	0,579	1	2,809
3,3-diclorobenzidina	90	0,509	16	1,765
antraceno	352	0,173	81	0,316
benzo(a)antraceno	2368	0,012	823	0,005
benzo(a)pireno	4057	0,005	1586	0,001
benzo(k)fluoranteno	3940	0,005	1531	0,001
dibenzo(a,h)antraceno	10000	0,001	4760	< 0,001
fenantreno	357	0,171	83	0,309
hexaclorobenzeno	2267	0,013	781	0,005
hexaclorobutadieno	569	0,101	146	0,132
hexacloroetano	224	0,267	47	0,633
indeno(1,2,3-c,d)pireno	9298	0,001	4356	< 0,001
nitrobenzeno	8	0,642	2	3,087
n-nitrosodipropilamina	0,5	0,020	1	0,098
pentaclorofenol	933	0,053	265	0,047
pireno	658	0,084	174	0,099

al. (2003), compostos com *TSCF* próximos de 0,393 ($\log K_{ow} \cong 1,2$) apresentam condições ótimas para transferência da solução do solo para as frutas. Na Tabela 2, são apresentados os valores de *RCF* dos 19 poluentes estudados. Nesta tabela observa-se que entre os 19 poluentes estudados o 2,4-dinitrofenol ($\log K_{ow} = 1,7$) e o nitrobenzeno ($\log K_{ow} = 1,9$) têm os menores *RCFs* e os maiores *TSCFs* (Tabela 2). Assim, considerando-se em conjunto os fatores *RCF*, *TSCF* e *BCF* o 1,2-diclorobenzeno, 1,3-diclorobenzeno, 1,4-diclorobenzeno, 2,4-dinitrofenol, 3,3-diclorobenzidina e nitrobenzeno são os poluentes que se deveriam monitorar prioritariamente em frutos de laranjeiras cultivadas em solos abonados com lodo de esgoto provenientes de estações de tratamento do Estado de São Paulo, Brasil. Pela equação (1) pode-se observar que o fator de bioconcentração de poluentes em frutas é diretamente proporcional ao volume de água transpirada pela planta e ao fator de concentração no fluxo de transpiração. Também se pode observar que o fator de bioconcentração é inversamente proporcional à massa de caule, ao coeficiente de partição entre o caule e a água e a taxa de transformação do poluente no caule. TRAPP et al. (2003) analisaram a sensibilidade do modelo FTM e concluíram que o mesmo é robusto em relação a taxa de transpiração e a taxa de crescimento da planta e a biomassa de caule. TRAPP et al. (2003) afirmam que incertezas nos valores dessas variáveis não têm influência significativa no valor do *BCF* de poluentes que apresentam $0,8 < \log K_{ow} < 2,0$, um intervalo de

valores no qual se encontra o $\log K_{ow}$ do 2,4-dinitrofenol e do nitrobenzeno. Estes autores também especulam que incertezas nos cálculos dos valores do *BCF* podem estar associadas aos processos metabólicos do poluente na planta e a volatilização do poluente do solo ou da planta. Não encontramos na literatura valores de *BCF* de poluentes orgânicos determinados experimentalmente em frutos de laranjeiras. Muito embora as equações usadas neste trabalho para estimar o valor do *TSCF* e do $K_{C,W}$ sejam relações obtidas experimentalmente com plantas de características fisiológicas e estruturais distintas das plantas de citrus, os valores de *BCF* de benzo(a)pireno determinados experimentalmente em frutas e apresentados em TRAPP et al. (2003) estão na mesma ordem de grandeza do valor do *BCF* de benzo(a)pireno estimado pela equação (1) e apresentado na Tabela 2. O método de análise apresentado neste trabalho e a fórmula usada para estimar o valor do *BCF* dos poluentes de lodos em frutos de laranja necessitam ser validados experimentalmente.

CONCLUSÕES: O valor do *BCF* em frutos de laranjeiras de dezenove poluentes orgânicos de lodos provenientes de estações de tratamento do Estado de São Paulo variou entre $6,84 \times 10^{-5}$ e 3,09. Os compostos 1,2-diclorobenzeno, 1,3-diclorobenzeno, 1,4-diclorobenzeno, 2,4-dinitrofenol, 3,3-diclorobenzidina devem ser monitorados em frutas produzidas com lodo de esgoto, pois esses compostos apresentam os maiores valores de *BCF* em laranjas.

REFERÊNCIAS

- BOEIRA, R.C.; LIGO, M.A.V.; DYNIA, J.F. Mineralização de nitrogênio em solo tropical tratado com lodos de esgoto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.37, p.1639-1647, 2002.
- BRIGGS, G.G.; BROMILOW, R.H.; EVANS, A.A. Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of non ionised chemicals by barley. **Pesticide Science**, v.13, p.495-504, 1982.
- BURKEN, J.G.; SCHNOOR, J.L. Predictive relationships for uptake of organic contaminants by hybrid poplar trees. **Environmental Science and Technology**, v.32, n.21, p.3379-3385, 1998.
- CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J.M.; LLOMPART, M.; GARCIA-JARES, C.; RODRIGUEZ, I.; GOMEZ, M.; TERNES, T. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. **Water Research**, v.38, p.12, p.2918-2926, 2004.
- COUSINS, I. T.; MACKAY, D. Strategies for including vegetation compartments in multimedia models. **Chemosphere**, v.44, p. 643-654, 2001.
- MIADOKOVA, E.; DUHOVA, V.; VLCKOVA, V.; SLADKOVA, L.; SUCHA, V.; VLCEK, D. Genetic risk assessment of acid waste water containing heavy metals. **General Physiology and Biophysics**, v.18, p.92-98, 1999.
- NEDELICHEVA, V.; GUT, I.; SOUCEK, P.; FRANTIK, E. Cytochrome P450 catalyzed oxidation of monochlorobenzene, 1,2- and 1,4-dichlorobenzene in rat, mouse, and human liver microsomes. **Chemico-Biological Interactions**, v.115, n.1, p.53-70, 1998.
- PARAÍBA, L.C.; SAITO, M.L. Distribuição ambiental de poluentes orgânicos encontrados em lodos de esgotos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.40, n.9, p.853-860, 2005.
- PARAÍBA, L.C.; BOEIRA, R.C.; JONSSON, C.M.; CARRASCO, J.M. Fator de bioconcentração de poluentes orgânicos de lodos em frutos de laranjeiras. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v.16, p.125-134, 2006.
- SRC. Syracuse Research Corporation. **Interactive PhysProp database demo**. Disponível em: <<http://www.syrres.com/esc/physdemo.htm>> Acesso em: 21 fev. 2005.
- TERNES, T.A.; STUMPF, M.; J. MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R.D.; SERVOS, M. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants: I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. **The Science of the Total Environment**, v.225, p.81-80, 1999.
- TRAPP, S.; MIGLIORANZA, K.S.B.; MOSBAEK, H. Sorption of lipophilic organic compounds to wood and implications for their environmental fate. **Environmental Science and Technology**, v.35, n.8, p.1561-1566, 2001.
- TRAPP, S.; RASMUSSEN, D.; SAMSØE-PETERSEN, L. Fruit tree model for uptake of organic compounds from soil. **Sar and Qsar in Environmental Research**, v.14, n.1, p.17-26, 2003.
- TSUTIYA, M.T. Características de biossólidos gerados em estações de tratamento de esgotos. In: TSUTIYA, M.T.; COMPARINI, J.B.; PEREIRA SOBRINHO, A.; HESPANOL, I.; CARVALHO, P.C.T.; MELFI, A.J. (Ed.). **Biossólidos na agricultura**. São Paulo: SABESP, 2001. Cap.4, p.89-131.