

FATOR DE BIOCONCENTRAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS DE LODOS EM FRUTOS DE LARANJEIRAS

LOURIVAL COSTA PARAÍBA*
RITA CARLA BOEIRA**
CLÁUDIO MARTIN JONSSON***
JOSE MARÍA CARRASCO****

Estimou-se o fator de bioconcentração de dezenove poluentes orgânicos para verificar quais devem ser monitorados em frutos de laranjeiras, cultivadas em solos tratados com lodo proveniente de estações de tratamento de esgotos. O modelo *Fruit Tree Model* (FTM) foi aplicado em cultivo hipotético de laranjeiras, utilizando-se a massa molar, a pressão de vapor, a solubilidade em água e o coeficiente de partição octanol-água de poluentes (compostos orgânicos não-iônicos) que podem ser encontrados em lodos. Os coeficientes de sorção no carbono orgânico do solo, 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. Obtendo-se o fator de bioconcentração e a concentração do poluente no solo é possível estimar a quantidade desses agentes químicos ingeridos diariamente pelo consumo de frutas frescas. Valores limites de poluentes em lodos podem ser calculados a partir do fator de bioconcentração do poluente em frutas. Os poluentes indicados pela estimativa para monitoramento em frutos de laranjeiras cultivadas com lodo foram: 1,2-diclorobenzeno, 1,3-diclorobenzeno, 1,4-diclorobenzeno, 2,4-dinitrofenol, 3,3-diclorobenzidina e nitrobenzeno.

PALAVRAS-CHAVE: FERTILIZANTE; CITRUS; INGESTÃO DIÁRIA; BIODOSSÍLIDO; LODO.

* Doutor em Matemática Aplicada, Pesquisador da Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna, São Paulo, Brasil (e-mail: lourival@cnpmembrapa.br).

** Doutora em Agronomia, Pesquisadora da Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna, São Paulo, Brasil (e-mail: rcboeira@cnpmembrapa.br).

*** Doutor em Biologia, Pesquisador da Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna, São Paulo, Brasil (e-mail: jonsson@cnpmembrapa.br).

**** Doutor em Química, Professor Catedrático do Departamento de Biotecnologia da Universidade Politécnica de Valencia, Valencia, Espanha (e-mail: jmcarras@btc.upv.es).

1 INTRODUÇÃO

O lodo é o resíduo obtido do processo de tratamento primário e secundário de águas servidas ou de esgotos. O conhecimento dos agentes químicos constituintes de lodos permite avaliar o risco de contaminação alimentar e ambiental decorrente da sua utilização como fertilizantes agrícolas. O lodo, material de composição predominantemente orgânica, pode ser usado para melhorar a qualidade de solos agrícolas por meio da reciclagem de nutrientes (BETTIOL e SANTOS, 2001). No entanto, características desfavoráveis podem estar presentes nos lodos e limitar a quantidade a ser aplicada no solo. Em estudos realizados em plantações de laranjeiras, MADEJON et al. (2003) observaram que aplicações repetidas de quantidades moderadas de lodos promoveram efeitos positivos nas propriedades químicas e bioquímicas do solo, assim como na produção dos frutos.

No Brasil existem estudos de impactos ambientais de organismos patogênicos e de poluentes inorgânicos presentes em lodos, como metais pesados, ou gerados no solo após sua aplicação, como nitratos (BOEIRA, LIGO e DYNIA, 2002), mas com pouca informação disponível sobre compostos orgânicos poluentes (PARAÍBA e SAITO, 2005). Efeitos adversos em sistemas biológicos, tais como genotoxicidade e carcinogenicidade, têm sido atribuídos aos metais pesados (MIADOKOVA et al., 1999) e poluentes orgânicos encontrados em lodos (NEDELICHEVA et al., 1998).

Em decorrência da mistura de esgotos primários domésticos com industriais pode existir diversidade não desprezível de poluentes orgânicos em lodos (TSUTIYA, 2001). Isto porque as estações de tratamento de esgoto recebem grande espectro de moléculas orgânicas em esgotos domésticos ou industriais que não são completamente eliminadas durante o processo de tratamento (TERNES, 1998; TERNES et al., 1999). É possível encontrar em lodos inúmeros compostos de diferentes estruturas químicas, tais como antibióticos, anticoncepcionais, cosméticos, hormônios, azeites, detergentes, antiinflamatórios ou fármacos psiquiátricos (BOYD, 2003; CARGOUET et al., 2004; CARBALLA et al., 2004; CARBALLA et al., 2005; TERNES et al., 1999; TERNES, 1998).

ENGWALL e HJELM (2000) demonstraram que vegetais cultivados em solos nos quais foram adicionados lodos continham níveis de dioxinas impróprios para o consumo como alimento. ABAD et al. (2005) encontraram nonil fenol e nonil fenol etoxilado em lodos de estações de tratamento da Catalunha, Espanha, em níveis inadequados para serem utilizados como fertilizantes agrícolas. GAO e ZHU (2004) demonstraram que raízes e caules de plantas podem bioconcentrar fenantreno e pireno, dois poluentes orgânicos freqüentemente encontrados em lodos.

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. PARAÍBA e SAITO (2005) utilizaram o modelo de fugacidade para simular a distribuição no ar, água, solo, sedimento, plantas e biota aquática de 29 poluentes orgânicos de lodos. Verificaram que em todos os compartimentos ambientais simulados pode ser encontrado pelo menos um desses compostos. KULHANEKA et al. (2005) utilizaram correlações termodinâmicas para determinar o fator de bioconcentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em batatas, frutas e hortaliças, cultivadas em solos contaminados com poluentes orgânicos encontrados em lodos.

De forma geral, o fator de bioconcentração (BCF, *bioconcentration factor*) de um composto num organismo consiste no coeficiente de partição do composto entre o organismo e o meio em que se encontra. No estado de equilíbrio estacionário, esse parâmetro é o quociente entre a concentração no organismo e a concentração no meio. Assim, o valor numérico do BCF indica o grau de partição do poluente entre o organismo e o meio. Quando os organismos são plantas frutíferas, o BCF permite estimar a ingestão diária do poluente pelo consumo diário da fruta quando se conhece a concentração do poluente na solução do solo. 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 de poluentes em solos.

Para atender a diretiva 91/414/EEC da Comunidade Econômica Européia, o governo brasileiro está elaborando normas e procedimentos para serem seguidos e aplicados por agências reguladoras,

produtores e exportadores brasileiros de frutas frescas e de sucos de frutas. A referida diretiva estabelece valores limites de concentrações de compostos orgânicos em produtos agrícolas de origem vegetal (EEC, 1991). Assim, a preocupação do governo brasileiro com a qualidade das frutas com respeito às concentrações de compostos orgânicos está de acordo com as expectativas de brasileiros e de estrangeiros, consumidores de frutas e de sucos de frutas produzidos no Brasil.

O objetivo deste trabalho foi estimar o fator de bioconcentração de dezenove poluentes orgânicos para indicar quais devem ser monitorados em frutos de laranjeiras cultivadas em solos tratados com lodos. Para tanto, foi assumido cultivo hipotético de laranjeiras em solo tratado com lodo e utilizado o modelo *Fruit Tree Model* para estimar o fator de bioconcentração dos poluentes em frutas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O modelo *Fruit Tree Model* (FTM) de TRAPP, RASMUSSEN e SAMSØE-PETERSEN (2003), foi utilizado para estimar o BCF de poluentes orgânicos encontrados em amostras de lodos das estações de tratamento do Estado de São Paulo, Brasil. Na Tabela 1 são apresentadas as propriedades físico-químicas dos poluentes necessárias para realizar a estimativa do BCF, utilizando o modelo FTM. No desenvolvimento do modelo FTM foram mantidas as correlações adotadas por TRAPP, RASMUSSEN e SAMSØE-PETERSEN (2003) para calcular o coeficiente de partição do poluente entre a solução do solo e o carbono orgânico do solo, o fator de bioconcentração do poluente no fluxo de transpiração (TSCF, *transpiration stream concentration factor*) e o coeficiente de partição do poluente entre o caule e a água. Os 19 poluentes adotados neste estudo foram selecionados pela sua persistência no solo e por constarem na relação de poluentes de lodos publicada por TSUTIYA et al. (2000).

TABELA 1 - NÚMERO DE REGISTRO DO POLUENTE (CAS), MASSA MOLAR, PRESSÃO DE VAPOR, SOLUBILIDADE EM ÁGUA E LOGARITMO DECIMAL DO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO OCTANOL-ÁGUA (K_{ow}) DE 19 POLUENTES ORGÂNICOS PRESENTES EM AMOSTRAS DE LODOS DAS ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO DE BARUERI E DE SUZANO (SP)

Poluente	CAS ⁽¹⁾	Massa molar ⁽²⁾ (g mol ⁻¹)	Pressão de vapor ⁽²⁾ (Pa)	Solubilidade em água ⁽²⁾ (g m ⁻³)	LogK _{ow} ⁽²⁾
1,2-diclorobenzeno	95-50-1	147,00	1,81×10 ²	1,56×10 ²	3,4
1,3-diclorobenzeno	541-73-1	147,00	2,87×10 ²	1,25×10 ²	3,5
1,4-diclorobenzeno	106-46-7	147,00	2,32×10 ²	8,13×10	3,4
2,4-dinitrofenol	51-28-5	184,11	2,93×10 ⁻⁶	2,79×10 ³	1,7
3,3-diclorobenzidina	91-94-1	253,13	3,41×10 ⁻⁵	3,10	3,5
Antraceno	120-12-7	178,24	3,56×10 ⁻⁴	4,34×10 ⁻²	4,5
benzo(a)antraceno	56-55-3	228,30	2,53×10 ⁻⁴	9,40×10 ⁻³	5,8
benzo(a)pireno	50-32-8	252,32	7,32×10 ⁻⁷	1,62×10 ⁻³	6,1
benzo(k)fluoranteno	207-08-9	252,32	1,29×10 ⁻⁷	8,00×10 ⁻⁴	6,1
dibenzo(a,h)antraceno	53-70-3	278,36	1,33×10 ⁻⁸	2,49×10 ⁻³	6,8
fenantreno	85-01-8	178,24	1,49×10 ⁻²	1,15	4,5
hexaclorobenzeno	118-74-1	284,78	2,40×10 ⁻³	6,20×10 ⁻³	5,7
hexaclorobutadieno	87-68-3	260,76	2,93×10	3,20	4,8
hexacloroetano	67-72-1	236,74	2,80×10	5,00×10	4,1
indeno(1,2,3-c,d)pireno	193-39-5	276,34	1,67×10 ⁻⁸	1,90×10 ⁻⁴	6,7
nitrobenzeno	98-95-3	123,11	1,67×10 ⁻⁸	2,09×10 ³	1,9
n-nitrosodipropilamina	10595-95-6	74,08	3,60×10 ⁶	1,00×10 ⁶	-0,6
pentaclorofenol	87-86-5	266,34	1,47×10 ⁻²	1,40×10	5,1
pireno	129-00-0	202,26	6,00×10 ⁻⁴	1,35×10 ⁻¹	4,9

⁽¹⁾Chemical Abstract Service Registry Number ; ⁽²⁾Valores fornecidos pela SRC (2005).

O modelo FTM foi desenvolvido para estimar a concentração de compostos orgânicos não-iônicos no caule e em frutas, os quais foram absorvidos do solo por plantas frutíferas perenes, podendo ser usado para estimar o BCF de poluentes orgânicos em frutas de frutíferas cultivadas em solos tratados com lodo. No modelo FTM supõe-se que o processo de absorção de poluentes por plantas está em estado de equilíbrio estacionário e que as concentrações do poluente no xilema/floema estão em equilíbrio químico em todos os compartimentos da planta. Supõe-se também que os processos de diluição e transformação do poluente, devidos ao crescimento e ao metabolismo da planta, sejam descritos por equações cinéticas de primeira ordem. Como o modelo FTM não considera as trocas por difusão do poluente no xilema e no floema com o ar ou com a casca do caule, o transporte do poluente na planta consiste em processo passivo que ocorre na transpiração de água absorvida do solo pelas raízes. No modelo FTM, esse processo é descrito pela expressão 1 (TRAPP, RASMUSSEN e SAMSØE-PETERSEN 2003):

$$\frac{dI_{m,p}}{dt} = QC_{xy} \quad (1)$$

Na qual:

$I_{m,p}$ = $I_{m,p}(t)$ (mg ano⁻¹) = massa do poluente absorvida pela planta;

Q (L ano⁻¹) = volume de água transpirada pela planta; e

C_{xy} (mg L⁻¹) = concentração do poluente na seiva do xilema.

Segundo TRAPP e MATTHIES (1998), a concentração do poluente na seiva do xilema (C_{xy}) pode ser estimada a partir da concentração do poluente na solução do solo (C_w) e do valor numérico do TSCF usando-se a expressão 2:

$$C_{xy} = TSCF C_w \quad (2)$$

Na qual:

C_w (mg L⁻¹) = concentração do poluente na solução do solo; e

TSCF = fator de concentração do poluente no fluxo de transpiração da seiva no xilema.

No modelo FTM, o TSCF é estimado a partir do coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) por meio da correlação proposta por BURKEN e SCHNOOR (1998) que é dada por:

$$TSCF = 0,756 \exp\left[\frac{-(\text{Log}K_{ow} - 2,50)^2}{2,58}\right] \quad (3)$$

Na qual:

$\text{Log}K_{ow}$ = logaritmo decimal do coeficiente de partição do poluente entre o octanol e a água.

Define-se o TSCF como o quociente entre a concentração do composto orgânico no fluxo de transpiração e sua concentração na solução do solo (TRAPP e MATTHIES, 1998). Por meio do fluxo de água no caule, o poluente é transportado para as folhas e frutas. No caule o poluente é transformado por processos metabólicos, sendo diluído pelo crescimento da planta. Essa etapa é descrita no modelo FTM pela equação 4 (TRAPP, RASMUSSEN e SAMSØE-PETERSEN, 2003):

$$\frac{dE_{m,p}}{dt} = (k_E + k_G)M_{cl}C_{cl} + \frac{QC_{cl}}{K_{cl,w}} \quad (4)$$

Na qual:

$E_{m,p}$ = $E_{m,p}(t)$ (mg ano⁻¹) = massa do poluente no caule ao longo do tempo;

M_{cl} (kg) = massa total seca de caule;

k_E (ano⁻¹) = taxa de transformação do poluente no caule;

k_G (ano⁻¹) = taxa anual de crescimento da massa de caule;

C_{cl} (mg kg⁻¹) = concentração do poluente no caule; e

$K_{cl,w}$ (L kg⁻¹) = coeficiente de partição do poluente entre o caule e a água.

O valor do $K_{cl,w}$ foi estimado a partir do coeficiente de partição octanol-água do poluente por meio da correlação proposta por TRAPP, MIGLIORANZ e MOSBAEK (2001) que é dada por:

$$K_{cl,w} = 10^{(-0,27 + 0,093 \times \text{Log}K_{ow})} \quad (5)$$

Como o fluxo de água no caule transporta o poluente para as folhas e frutas, o balanço total de massa do poluente na planta pelo modelo FTM é calculado pela equação 6:

$$\frac{d m_p}{d t} = \frac{d i_{m,p}}{d t} - \frac{d E_{m,p}}{d t} \quad (6)$$

Na qual:

$m_p = m_p(t)$ (mg ano⁻¹) = massa do poluente na planta ao longo do tempo.

Supondo que $m_p(0) = 0$ a solução da equação (6) é dada por:

$$m_p(t) = \frac{A}{B}(1 - \exp(-Bt)) \quad (7)$$

Em que as constantes A (mg kg⁻¹ ano⁻¹) e B (ano⁻¹) são definidas por:

$$A = \frac{Q \text{ TSCF } C_w}{M_{cl}} \quad \text{e} \quad B = \frac{Q}{K_{cl,w} M_{cl}} + (k_e + k_d)$$

A constante A = taxa de transferência do composto da solução do solo para a planta por meio da transpiração; e a constante B = taxa de dissipação e de sorção do poluente na planta, denominada de taxa de transformação do poluente na planta.

Fazendo-se $m_p(t) = M_{cl} C_{cl}(t)$ na equação (7), a solução em estado estacionário que descreve a concentração em equilíbrio estável é dada por:

$$C_{cl} = \frac{Q \text{ TSCF } C_w}{\frac{Q}{K_{cl,w}} + M_{cl}(k_e + k_d)} \quad (8)$$

A concentração do poluente na solução do solo pode ser estimada a partir da concentração do poluente no solo úmido, C_s (mg kg⁻¹), pela expressão 9 (TRAPP e MATTHIES, 1998):

$$C_w = \frac{\rho_w C_s}{\rho_s f_{oc} K_{oc} + f_w + f_a K_{aw}} \quad (9)$$

Na qual:

ρ_w (kg L⁻¹) e ρ_s (kg L⁻¹) = densidades do solo úmido e do solo seco, respectivamente;

Os coeficientes f_{oc} , f_w e f_a = frações volumétricas de carbono orgânico, água e ar do solo, respectivamente;

O parâmetro K_{oc} (L kg⁻¹) = coeficiente de partição do poluente entre o carbono orgânico; e

A solução no solo e K_{aw} = coeficiente de partição do poluente entre o ar e a água.

O coeficiente de partição do poluente entre o carbono orgânico e a solução do solo (L kg⁻¹) foi estimado, segundo recomendação de TRAPP, RASMUSSEN e SAMSØE-PETERSEN (2003), usando-se o coeficiente de partição octanol-água do poluente pela expressão 10 (BEELEN, 2000):

$$K_{oc} = 10^{(0,81 \times \text{Log} K_{ow} + 0,1)} \quad (10)$$

O coeficiente de partição entre o ar e a água foi estimado pela expressão 11 (TRAPP e MATTHIES, 1998):

$$K_{aw} = \frac{p_v m_m}{(273 + T) R w_s} \quad (11)$$

Na qual:

T (= 25°C) = temperatura do ar;

R (= 8,314 Pa m³ mol⁻¹ T⁻¹) = constante do gases;

p_v (Pa), m_m (g mol⁻¹) e w_s (g m⁻³) = massa molar, pressão de vapor e solubilidade em água do poluente, respectivamente.

Segundo TRAPP, RASMUSSEN e SAMSØE-PETERSEN (2003), a acumulação do poluente em frutas pode ocorrer pelo xilema e pelo floema, que repõem a água transpirada pela casca dos

frutos e proporcionam seu desenvolvimento. Assim, a massa de água necessária para a formação de frutas frescas pode ser estimada pela equação 12 (TRAPP, RASMUSSEN e SAMSØE-PETERSEN, 2003):

$$Q_{FL} = 20d_w \quad (12)$$

Na qual:

Q_{FL} (L kg⁻¹) = volume necessário de água em litros para a produção de um quilo de fruta fresca; e d_w = fração de matéria seca da fruta. Para os frutos de laranjeira foram considerados 20% de matéria seca ($d_w = 0,2$).

Assumindo equilíbrio químico entre caule, xilema e floema, a concentração do poluente na fruta pode ser calculada pela expressão 13:

$$C_{FT} = \frac{Q_{FL} C_{CL}}{K_{CL,W}} \quad (13)$$

Na qual:

C_{FT} (mg kg⁻¹) = concentração do poluente na fruta fresca.

O fator de bioconcentração do poluente na fruta foi obtido pelo quociente entre a concentração do poluente na fruta e a concentração do poluente na solução do solo, dado pela equação 14:

$$BCF = \frac{C_{FT}}{C_w} = \frac{Q_{FL} Q_{TSCF}}{Q + K_{CL,W} M_{CL} (k_E + k_G)} \quad (14)$$

Na qual:

BCF (L kg⁻¹) = fator de bioconcentração do poluente na fruta.

Assumiu-se cultivo de plantas adultas de laranjeiras com evapotranspiração de $7,5 \times 10^6$ L ha⁻¹ ano⁻¹ (750 mm ano⁻¹), biomassa em peso seco de 10⁴ kg ha⁻¹, correspondendo ao plantio de 400 plantas por hectare com peso médio seco de caule de 25 kg planta⁻¹ e 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 da meia-vida de compostos orgânicos em plantas, obtidos em COUSINS e MACKAY (2001). Considerou-se solo com 1,79 kg L⁻¹ de densidade do solo úmido, 1,25 kg L⁻¹ de densidade do solo seco, 0,016 de conteúdo volumétrico de carbono orgânico, 0,3 de conteúdo volumétrico de água e 0,24 de conteúdo volumétrico de ar.

O fator de concentração na raiz (RCF, *root concentration factor*) de BRIGGS, BROMILOW e EVANS (1982) constitui indicador da bioconcentração potencial de um composto orgânico em raízes de plantas. Segundo BRIGGS, BROMILOW e EVANS (1982), o valor do RCF está correlacionado com o coeficiente de partição octanol-água pela expressão $RCF = 10^{(-1,52 + 0,77 \text{Log}K_{ow}) + 0,82}$. Define-se o RCF como o quociente entre a concentração na raiz e a concentração na solução do solo determinadas em sistema em equilíbrio químico contendo o composto orgânico, a raiz e a solução do solo. Usou-se o RCF para analisar os valores do fator de bioconcentração dos poluentes em frutos de laranjeira estimados pelo modelo FTM.

A massa molecular, a pressão de vapor, a solubilidade em água e o coeficiente de partição octanol-água de cada poluente (Tabela 1) foram obtidos da Syracuse Research Corporation (SRC, 2005).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pode-se observar pela Tabela 1 que dezesseis dos dezenove poluentes estudados têm valores de $\text{Log}K_{ow} > 3$ ou $K_{ow} > 1000$, o que resulta em expressiva afinidade desse conjunto de poluentes ao carbono orgânico presente no solo e nas plantas. Esses dezesseis poluentes seriam absorvidos e preferencialmente encontrados na matéria orgânica do solo ou nas raízes das plantas (PARAÍBA e SAITO, 2005).

O coeficiente de partição octanol-água da água tem valor 0,042 ($\text{Log}K_{ow} = -1,38$) (SRC,

2005), o que acarreta RCF de valor 1,0 para a água. Considerando-se a água como substância de referência para a translocação de substâncias do solo para as 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 o RCF do poluente em relação ao RCF da água, menor será o seu BCF em frutas (Tabela 2).

TABELA 2 - COEFICIENTE DE PARTIÇÃO EM RELAÇÃO AO TEOR DE CARBONO ORGÂNICO DO SOLO (K_{oc}), COEFICIENTE DE PARTIÇÃO AR-ÁGUA (K_{AW}), 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 FRUTOS DE LARANJEIRAS DE 19 POLUENTES ORGÂNICOS DE LODOS DE ESGOTOS

Poluente	K_{oc} (L kg ⁻¹)	K_{AW} -	$K_{CL,W}$ (L kg ⁻¹)	TSCF -	RCF -	BCF (L kg ⁻¹)
1,2-diclorobenzeno	756	$6,88 \times 10^{-2}$	80	0,541	14	1,9400
1,3-diclorobenzeno	911	$1,36 \times 10^{-1}$	92	0,501	17	1,7219
1,4-diclorobenzeno	770	$1,69 \times 10^{-1}$	81	0,537	14	1,9181
2,4-dinitrofenol	28	$7,79 \times 10^{-11}$	6	0,579	1	2,8089
3,3-diclorobenzidina	877	$1,12 \times 10^{-6}$	90	0,509	16	1,7652
antraceno	5064	$5,90 \times 10^{-4}$	352	0,173	81	0,3164
benzo(a)antraceno	58291	$2,48 \times 10^{-3}$	2368	0,012	823	0,0048
benzo(a)pireno	116225	$4,60 \times 10^{-5}$	4057	0,005	1586	0,0011
benzo(k)fluoranteno	111970	$1,64 \times 10^{-5}$	3940	0,005	1531	0,0012
dibenzo(a,h)antraceno	369403	$6,00 \times 10^{-7}$	10000	0,001	4760	0,0001
fenantreno	5159	$9,32 \times 10^{-4}$	357	0,171	83	0,3088
hexaclorobenzeno	55119	$4,45 \times 10^{-2}$	2267	0,013	781	0,0054
hexaclorobutadieno	9371	$9,64 \times 10^{-1}$	569	0,101	146	0,1324
hexacloroetano	2841	$5,35 \times 10^{-2}$	224	0,267	47	0,6329
indeno(1,2,3-c,d)pireno	336512	$9,80 \times 10^{-6}$	9298	0,001	4356	0,0001
nitrobenzeno	40	$3,97 \times 10^{-13}$	8	0,642	2	3,0871
n-nitrosodipropilamina	0,4348	$1,08 \times 10^{-1}$	0,5	0,020	1	0,0978
pentaclorofenol	17669	$1,13 \times 10^{-4}$	933	0,053	265	0,0472
pireno	11293	$3,63 \times 10^{-4}$	658	0,084	174	0,0991

Segundo TRAPP, RASMUSSEN e SAMSØE-PETERSEN (2003), compostos com TSCF próximos de 0,393 ($\text{Log}K_{ow} \cong 1,2$) apresentam condições ótimas para transferência da solução do solo para as frutas. Pelos dados da Tabela 2 verifica-se que o 2,4-dinitrofenol ($\text{Log}K_{ow} = 1,7$) e o nitrobenzeno ($\text{Log}K_{ow} = 1,9$) revelaram os menores RCF e os maiores TSCF (Tabela 2). Considerando o conjunto dos fatores RCF, TSCF e BCF, o 1,2-diclorobenzeno, o 1,3-diclorobenzeno, o 1,4-diclorobenzeno, o 2,4-dinitrofenol, o 3,3-diclorobenzidina e o nitrobenzeno deveriam ser monitorados prioritariamente em frutos de laranjeiras cultivadas em solos abonados com lodo de esgoto provenientes de estações de tratamento do Estado de São Paulo.

O valor do BCF na fruta permite estimar a ingestão diária de um poluente por peso corpóreo, devido ao consumo de laranjas cultivadas em solos que receberam lodo como fertilizante. Permite também estabelecer limites aceitáveis para o uso agrícola de lodos que contenham poluentes orgânicos. Supondo-se, por exemplo, que o solo usado neste trabalho fosse fertilizado com a dose de 10 T ha^{-1} de lodo contendo 2,4-dinitrofenol na concentração de $4,8 \text{ mg kg}^{-1}$ em base seca. Esses valores proporcionariam da superfície até a profundidade de 0,2 m concentrações de 2,4-dinitrofenol de $2,68 \times$

10^{-2} mg kg⁻¹ no solo e de $5,54 \times 10^{-2}$ mg L⁻¹ na solução do solo. Essas concentrações, juntamente com o BCF de 2,4-dinitrofenol de 2,81 L kg⁻¹ (Tabela 2), acarretariam concentração em frutos de laranja de $1,55 \times 10^{-1}$ mg kg⁻¹ e ingestão diária de $1,11 \times 10^{-3}$ mg kg⁻¹ de 2,4-dinitrofenol por peso corpóreo. Tal ingestão diária foi estimada para indivíduo com 70 kg que consumisse diariamente 0,5 kg de laranja fresca. Sua ordem de grandeza alcançaria o valor da dose de referência (RfD, *reference dose*) de $2,0 \times 10^{-3}$ mg kg⁻¹ por peso corpóreo/dia, definido pela EPA para o 2,4-dinitrofenol (EPA, 1999).

Em termos gerais, a RfD estima a exposição diária da população humana ao agente químico que não causaria risco associado aos efeitos deletérios ao longo da vida. O valor da RfD é expresso em miligrama do agente químico por quilograma de peso corpóreo por dia (mg kg⁻¹ dia⁻¹) (EPA, 1993). Assim, os frutos de plantas cultivadas em solos fertilizados com lodo deveriam ser monitorados quanto as concentrações de 2,4-dinitrofenol ou, ainda, doses maiores do que 10 T ha⁻¹ desse tipo de lodo não deveriam ser usadas para o cultivo de frutíferas. O 2,4-dinitrofenol (DNP) é empregado para fabricar tintas, preservativos para madeira, explosivos, inseticidas e reveladores fotográficos, entre outros. Esse poluente causou aberrações cromossômicas em células da linhagem CHO (*chinese hamster ovary*) de roedores (HILLIARD et al., 1998).

No desenvolvimento do modelo FTM, TRAPP, RASMUSSEN e SAMSØE-PETERSEN (2003) supuseram massa de 1,0 kg de fruto fresco, concentração de 1,0 mg kg⁻¹ do poluente no solo e estimaram o BCF do poluente em frutos com unidade de mg kg⁻¹. A equação 14, desenvolvida neste trabalho a partir do modelo FTM, generaliza o cálculo do BCF de poluentes em frutos para qualquer massa de fruta fresca e qualquer concentração do poluente no solo. Também apresenta e estima o valor do BCF em L kg⁻¹ (unidade correta para o BCF), o qual é definido como o quociente entre a concentração do poluente na fruta (mg kg⁻¹) e a concentração do poluente na solução do solo (mg L⁻¹). Pela equação 14 pode-se observar que o fator de bioconcentração de poluentes em frutos 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, RASMUSSEN e SAMSØE-PETERSEN (2003) analisaram a sensibilidade do modelo FTM e constataram que o mesmo é robusto em relação à taxa de transpiração, taxa de crescimento das plantas e em relação à biomassa de caule. Também afirmaram que as incertezas nos valores dessas variáveis não têm influencia significativa no valor do BCF de poluentes em frutas que apresentem $0,8 < \text{Log}K_{ow} < 2,0$, faixa de valores em que se encontram o 2,4-dinitrofenol e o nitrobenzeno. Tais autores supõem que as incertezas nos valores de BCF podem estar associadas aos processos de metabolismo do poluente na planta e à volatilização do poluente no solo ou na planta.

Não se encontrou na literatura valores de BCF de poluentes determinados experimentalmente em frutos de laranjeiras. Os valores de BCF de benzo(a)pireno determinados experimentalmente em frutos por TRAPP, RASMUSSEN e SAMSØE-PETERSEN (2003) estão na mesma ordem de grandeza do valor do BCF de benzo(a)pireno estimado pela equação 14 e apresentado na Tabela 2.

4 CONCLUSÃO

O valor do fator de bioconcentração em frutos de laranjeiras de dezenove poluentes orgânicos de lodos de esgotos de estações de tratamento do Estado de São Paulo variou entre $6,84 \times 10^{-5}$ e 3,09. No monitoramento desses poluentes em frutos deve ser dada atenção especial aos compostos 1,2-diclorobenzeno, 1,3-diclorobenzeno, 1,4-diclorobenzeno, 2,4-dinitrofenol, 3,3-diclorobenzidina e nitrobenzeno, pois o modelo FTM indicou que esses compostos apresentam os maiores valores de BCF em frutos de laranjeiras. A estimativa do valor da ingestão diária de poluentes orgânicos de lodos, mediante consumo de frutos frescos cultivados em solos condicionados com lodo de esgoto, pode ser realizada a partir do valor do BCF desses poluentes nos frutos.

ABSTRACT

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

The bioconcentration factors of nineteen organic pollutants was estimated to indicate which pollutants should be monitored in orange orchards, cultivated in soils treated with sludge originated from sewage treatment plants. The *Fruit Tree Model* (FTM) was applied in a hypothetical culture of orange orchard by using molar mass, vapor pressure, water solubility and the octanol-water partition coefficient (non ionic organic compounds) that can be found in sludge. The soil organic carbon sorption coefficient, stem-water partition coefficient and transpiration stream concentration factor were calculated through equations that correlate each variable with the octanol-water partition coefficient. Once the bioconcentration factor and soil pollutant concentration are known, it is possible to estimate the chemical agent daily intake by fresh fruit consumption. Sewage sludge pollutant limit values may be established from the pollutant bioconcentration factor values determined in fruits. The simulation indicated that the following pollutants should be monitored in orange orchards treated with sewage sludge: 1,2-dichlorobenzene, 1,3- dichlorobenzene, 1,4- dichlorobenzene, 2,4-dinitrophenol, 3,3-dichlorobenzidine and nitrobenzene.

KEY-WORDS: FERTILIZER; CITRUS; DAILY INTAKE; BIOSOLID; SEWAGE SLUDGE.

REFERÊNCIAS

- 1 ABAD, E.; MARTINEZ, K.; PLANAS, C.; PALACIOS, O.; CAIXACH, J.; RIVERA, J. Priority organic pollutant assessment of sludges for agricultural purposes. **Chemosphere**, v.61, n.9, p.1358-1369, 2005.
- 2 BEELEN, P. Van. **The risk evaluation of difficult substances in USES 2.0 and EUSES**: a decision tree for data gap filling of Kow, Koc, and BCF. Bilthoven: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, 2000. 35 p. (RIVM Report 679102050).
- 3 BETTIOL, W.; SANTOS, I. **Efeito do lodo de esgoto em fitopatógenos veiculados pelo solo**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2001. 30 p. (Embrapa Meio Ambiente. Documentos, 24).
- 4 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.
- 5 BOYD, G.R.; REEMTSMA, H.; GRIMM, D.A.; MITRA, S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. **Science of the Total Environment**, v.311, n.1-3, p.135-149, 2003.
- 6 BRIGGS, G.G.; BROMILOW, R.H.; EVANS, A.A. Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of no ionised chemicals by barley. **Pesticide Science**, v.13, p.495-504, 1982.
- 7 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.
- 8 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.
- 9 CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J.M.; LLOMPART, M.; GARCIA, C.; RODRIGUEZ, I.; GOMEZ, M.; TERNES, T. Behaviour of pharmaceuticals and personal care products in a sewage treatment plant of northwest Spain. **Water Science and Technology**, v.52, n.8, p.29-35, 2005.
- 10 CARGOUET, M.; PERDIZ, D.; MOUATASSIM-SOUALI, A.; TAMISIER-KAROLAK, S.; LEVI, Y. Assessment of river contamination by estrogenic compounds in Paris area (France). **Science of the Total Environment**, v.324, n.1-3, p.55-66, 2004.
- 11 COUSINS, I. T.; MACKAY, D. Strategies for including vegetation compartments in multimedia models. **Chemosphere**, v.44, p. 643-654, 2001.
- 12 EEC. European Economic Community. Council Directive 91/414/EEC. Concerning the placing of plant protection products on the market. Office for Official Publications of the European Communities. **Official Journal of the European Union**, 1991, 194 p. Disponível em: <http://europa.eu.int/eur-lex/en/consleg/pdf/1991/en_1991L0414_do_001.pdf>. Acesso em: 2 jan. 2006.
- 13 ENGWALL, M.; HJELM, K. Uptake of dioxin-like compounds from sewage sludge into various plant species – assessment of levels using a sensitive bioassay. **Chemosphere**, v.40, n.9-11, p.1189-1195, 2000.

- 14 EPA. Environmental Protection Agency. **Integrated Risk Information System (IRIS) on 2,4-dinitrophenol**. Washington: National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, 1999. Disponível em: <<http://www.epa.gov/iris/subst/0152.htm>>. Acesso em: 21 fev.2005.
- 15 EPA. Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System. **Reference Dose (RfD):** description and use in health risk assessments. Background Document 1A March 15, 1993. Disponível em: www.epa.gov/iris/rfd.htm. Acessado em: 07 de fev.2006.
- 16 GAO, Y.; ZHU, L. Plant uptake, accumulation and translocation of phenanthrene and pyrene in soils. **Chemosphere**, v.55, p.1169-1178, 2004.
- 17 HILLIARD, C.A.; ARMSTRON, M.J.; BRADT, C.I.; HILL, R.B.; GREENWOOD, S.K.; GALLOWAY, S.M. Chromosome aberrations in vitro related to cytotoxicity of nonmutagenic chemicals and metabolic poisons. **Environmental and Molecular Mutagenesis**, v.31, n.4, p.316-326, 1998.
- 18 KULHANEKA, A.; TRAPP, S.; SISMILICH, M.; JANKU, J.; ZIMOVA, M. Crop-specific human exposure assessment for polycyclic aromatic hydrocarbons in Czech soils. **Science of the Total Environment**, v.339, v.1-3, p.71-80, 2005.
- 19 MADEJON, E.; BURGOS, P.; LÓPEZ, R.; CABRERA, F. Agricultural use of three organic residues: effect on orange production and on properties of a soil of the "Comarca Costa de Huelva" (SW Spain). **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v.65, n.3, p.281 – 288, 2003.
- 20 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.
- 21 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.
- 22 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.
- 23 SRC. Syracuse Research Corporation. **Interactive PhysProp database demo**. Disponível em: <<http://www.syrres.com/esc/physdemo.htm>> Acesso em: 21 fev. 2005.
- 24 TERNES, T.A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. **Water Research**, v.32, n.11, p.3245-3260, 1998.
- 25 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.
- 26 TRAPP, S.; MATTHIES, M. **Chemodynamics and environmental modelling**. Heidelberg: Springer, 1998. 285 p.
- 27 TRAPP, S.; MIGLIORANZA, K.S.B.; MOSBAEK, H. Sorption of lipophilic organic compounds to wood and implications for their environmental fate. **Environmental Science & Technology**, v.35, n.8, p.1561-1566, 2001.
- 28 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.
- 29 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.