

MODELAGEM DA BIOCONCENTRAÇÃO DE PESTICIDAS EM BATATAS

KAREN KATAGUIRI¹; LOURIVAL C. PARAÍBA²

Nº 0802009

Resumo

Apresentamos um modelo que estima o fator de bioconcentração (*BCF*) de pesticidas em batatas supondo que o pesticida na solução do solo é absorvido pela batata por difusão passiva, seguindo a segunda lei de Fick. Os pesticidas do modelo são compostos orgânicos não-iônicos, tradicionalmente utilizados no cultivo de batatas que degradam no solo de acordo com uma equação cinética de primeira ordem. Este trabalho apresenta uma expressão que relaciona o *BCF* com a taxa de eliminação do pesticida pela batata, com a taxa de acumulação do pesticida na batata, com a taxa de crescimento da batata, e com a taxa de degradação do pesticida no solo. O *BCF* foi estimado supondo-se estado de equilíbrio estacionário do quociente entre a concentração do pesticida na batata e a concentração do pesticida na solução do solo. O modelo foi construído baseado no trabalho de Trapp et al. (2007), [*Diffusion of PAH in Potato and Carrot Slices and Applications for a Potato Model*] no qual é apresentada uma expressão para calcular a difusividade de substâncias orgânicas persistentes em batatas. A modelagem consistiu em adicionar ao modelo de Trapp et al. (2007) a hipótese de que o pesticida degrada no solo. O valor do *BCF* sugere um conjunto de pesticidas que devem ser prioritariamente monitorados em cultivos de batatas. Foi estimado o *BCF* dos pesticidas methamidophos, cymoxanil, carbofuran, aldicarb, metalaxyl, fenamiphos, carbaryl, triazophos, tebuconazole, propiconazole, chlorothalonil e cypermethrin.

Palavras-chaves: *BCF*, difusividade, ingestão diária, bioacumulação, dieta alimentar.

Abstract

We presented a model that estimates the bioconcentration factor (*BCF*) of pesticides in potatoes supposing that the pesticide in the soil solution is absorbed by the potato by passive diffusion, following Fick's second law. The pesticides in the model are nonionic organic substances traditionally used in potato crops that degrade in the soil according to a first order kinetic equation. This work presents an expression that relates *BCF* with the pesticide elimination rate by the potato, with the pesticide accumulation rate within the potato, with the rate of growth of the potato, and with the pesticide degradation rate in the

¹ Bolsista PIBIC: Graduação em Engenharia Ambiental, UNESP, Sorocaba-SP, ✉ Karen.Kataguiiri@terra.com.br

² Orientador: Pesquisador, EMBRAPA Meio Ambiente, Jaguariúna-SP

soil. *BCF* was estimated supposing steady state equilibrium of the quotient between the pesticide concentration in the potato and the pesticide concentration in the soil solution.

The model was built based on the work of Trapp et al. (2007), [Diffusion of PAH in Potato and Carrot Slices and Applications for a Potato Model] in which an expression to calculate the diffusivity of persistent organic substances in potatoes is presented. The model consists in adding to the expression of Trapp et al. (2007) the hypothesis that the pesticide degrades in the soil. The value of *BCF* suggests which pesticides should be monitored in potatoes. It was estimated the *BCF* of the pesticides methamidophos, cymoxanil, carbofuran, aldicarb, metalaxyl, fenamiphos, carbaryl, triazophos, tebuconazole, propiconazole, chlorothalonil and cypermethrin.

Introdução

Em todo o mundo, o principal fator limitante ao cultivo de batata é sua suscetibilidade a um grande número de pragas e doenças, impondo a utilização de diversos tipos de pesticidas que podem ocasionar problemas ambientais e alimentares (LÓPEZ-PÉREZ et al., 2006).

O modelo matemático de Trapp et al. (2007) permite estimar a difusividade de compostos orgânicos persistentes do solo para batatas e auxilia na elaboração de modelos úteis para determinar o fator de bioconcentração (*BCF*) em batatas de pesticidas não-iônicos degradando no solo. A bioconcentração de pesticida em um organismo é o processo que descreve o aumento da concentração do pesticida no mesmo em relação à concentração do pesticida no meio. O *BCF* de um pesticida em um organismo é um valor numérico que mede a bioconcentração e expressa a partição do pesticida entre organismo e meio. No estado de equilíbrio químico, este coeficiente é o quociente entre a concentração no organismo e a concentração no meio. Quando os organismos são alimentos cultivados, o *BCF* permite estimar a ingestão diária de pesticidas por meio do consumo diário do alimento, estabelecer limites seguros de concentrações de pesticidas no meio utilizado para cultivar o alimento, e indicar que pesticidas devem ser prioritariamente monitorados no alimento (PARAÍBA, 2007).

A maioria dos pesticidas tem baixa ou moderada persistência no solo quando comparada com a persistência de poluentes orgânicos persistentes. Por este motivo, um modelo que suponha uma concentração constante do pesticida no solo não está suficientemente preparado para estimar o valor do *BCF* em batatas de pesticidas degradando no solo.

O objetivo desse trabalho foi modelar a cinética de absorção de pesticidas por batatas, utilizar esse modelo para estimar o *BCF* em batatas de pesticidas utilizados frequentemente neste cultivo e indicar quais deles devem ser prioritariamente monitorados em batatas. Por hipótese, os pesticidas estudados são compostos orgânicos não-iônicos que degradam no solo seguindo uma equação cinética de primeira ordem. O modelo foi construído a partir do trabalho de Trapp et al. (2007) no qual a segunda lei de Fick é usada para modelar o fluxo difusivo do pesticida através dos tecidos da batata.

Material e Métodos

Segundo Paraíba e Katagiri (2008), o valor do *BCF* de pesticidas em batatas pode ser estimado pela expressão dada por

$$BCF = \frac{k_u}{k_e + k_g - k_s} \quad (1)$$

onde k_u ($L \text{ kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$) é a taxa de absorção do pesticida pela batata, k_e (dia^{-1}), a taxa de eliminação do pesticida pela batata, k_g (dia^{-1}), a taxa de crescimento da batata e k_s (dia^{-1}) a taxa de degradação do pesticida no solo estimada por $k_s = 0,693/t_{1/2}$, na qual $t_{1/2}$ (dia) é a meia-vida do pesticida no solo.

A taxa de absorção do pesticida pela batata foi estimada supondo-se difusão passiva do pesticida pela batata da solução do solo, com coeficiente de difusão dado por (segunda lei de Fick; TRAPP et al., 2007)

$$k_u = \frac{23D_p}{r^2 \rho_p K_{sw}} \quad (2)$$

onde D_p ($\text{m}^2 \text{ dia}^{-1}$) é o coeficiente de difusão efetiva do pesticida no tecido da batata, r (0.04 m) é o raio da batata, ρ_p ($1,10 \text{ kg L}^{-1}$) é a densidade da batata, e K_{sw} é o coeficiente de partição do pesticida entre o solo e a solução do solo (TABELA 1). A densidade da batata é necessária para definir corretamente a taxa de absorção do pesticida em $L \text{ kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ e o fator de bioconcentração em $L \text{ kg}^{-1}$; além disso, a taxa de absorção do pesticida é inversamente proporcional à densidade da batata (CRANK, 1975).

A taxa de eliminação do pesticida pela batata foi estimada supondo-se difusão passiva do pesticida pela solução do solo da batata, com coeficiente de difusão dado por (segunda lei de Fick; TRAPP et al., 2007)

$$k_e = \frac{23D_p}{r^2 K_{pw}} \quad (3)$$

onde K_{pw} é o coeficiente de partição do pesticida entre a batata e a solução do solo (TABELA 1).

Dados das plantas de batata e parâmetros físico-químicos do solo aplicados ao modelo foram obtidos em Trapp et al. (2007). Os pesticidas avaliados nesse estudo são produtos registrados para uso em batata ou foram obtidos por meio de consultas a tradicionais produtores de batatas. Devido à natureza do modelo, selecionou-se para simulação apenas os pesticidas com características físico-químicas não-iônicas.

Resultados e Discussão

O modelo dado pela equação (1) foi desenvolvido para estimar o BCF em batatas de pesticidas degradando no solo. Para tanto, supõe-se que as taxas de absorção e de eliminação do pesticida pela batata são dirigidas por processo de difusão passiva do pesticida na solução do solo e na batata, intermediado pelo coeficiente de sorção do pesticida no solo, na água, ou na batata. Ademais, supõe-se que a degradação do pesticida no solo, e a diluição do mesmo na batata são descritos por equações cinéticas de primeira ordem, equação (2) e (3), respectivamente. Assim, o modelo assume que o fator de bioconcentração (BCF) de pesticidas em batatas é resultante do balanço de massa do pesticida na solução do solo e na batata.

TABELA 1. Solubilidade em água, meia-vida no solo, coeficiente de sorção no solo, difusividade em água, coeficiente de partição entre o solo e a solução do solo, coeficiente de partição entre a batata e a solução do solo e o fator de bioconcentração.

Pesticida --	$t_{1/2}$ (dia)	D_p^1 (m ² dia ⁻¹)	K_{sw} --	K_{pw} --	Solubilidade ² (g m ⁻³)	K_{oc} (L kg ⁻¹)	BCF (L kg ⁻¹)
methamidophos	6 ^a	8,74E-05	5,34E-01	8,60E-01	1,00E+06	5 ^a	1,3161
cymoxanil	5 ^b	7,09E-05	8,65E-01	9,11E-01	8,90E+02	14 ^b	0,8530
carbofuran	50 ^a	6,20E-05	1,16E+00	9,57E-01	3,20E+02	22 ^a	0,6294
aldicarb	30 ^a	6,61E-05	1,45E+00	1,00E+00	6,03E+03	30 ^a	0,4543
metalaxyl	70 ^a	5,34E-05	2,19E+00	1,12E+00	2,60E+04	50 ^a	0,2886
fenamiphos	50 ^a	5,15E-05	4,03E+00	1,40E+00	3,29E+02	100 ^a	0,2283
carbaryl	10 ^a	6,72E-05	1,14E+01	2,53E+00	1,10E+02	300 ^a	0,0714
triazophos	18 ^b	5,52E-05	1,89E+01	3,69E+00	3,90E+01	504 ^b	0,0549
tebuconazole	120 ^b	5,11E-05	2,25E+01	4,25E+00	3,60E+01	603 ^b	0,0481
propiconazole	110 ^a	5,40E-05	2,43E+01	4,52E+00	1,10E+02	650 ^a	0,0461
chlorothalonil	30 ^a	7,11E-05	5,11E+01	8,65E+00	6,00E-01	1380 ^a	0,0189
cypermethrin	30 ^a	4,66E-05	3,68E+03	1,49E+02	4,00E-03	100000 ^a	0,0008

Valores obtidos em: ¹Paraíba e Kataguirí (2007); ²SRC (2007); ^aHornsby et al. (1996); ^bNicholls (1994).

Em geral, pesticidas com alto coeficiente de sorção no solo (K_{oc}) podem ser encontrados sorvidos na matriz do solo, logo indisponíveis para lixiviação ou absorção por batatas. Por outro lado, pesticidas com alta solubilidade em água são, teoricamente, aqueles que mais tendem a bioconcentrar em batatas, devido à alta difusividade em água e ao baixo coeficiente de sorção no solo (TABELA 1).

Considerando-se em conjunto os valores de K_{oc} e de BCF , os pesticidas methamidophos, cymoxanil, carbofuran, aldicarb, metalaxyl e fenamiphos são aqueles que deveriam ser prioritariamente monitorados em batatas.

O BCF também permite estimar a ingestão diária (ID) de um pesticida, por peso corpóreo, pelo consumo de batatas cultivadas em solos que receberam alguma carga do pesticida, e permite estabelecer limites ambientais aceitáveis para seu uso agrícola. Por exemplo, supondo-se que a solução do solo utilizado neste trabalho contenha $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ de methamidophos, esse valor acarretaria em uma concentração do pesticida na batata de $1,316 \text{ mg kg}^{-1}$, ($C_p = C_w \times BCF$) (PARAÍBA, 2007) e uma ingestão diária de $0,009 \text{ mg kg}^{-1}$ de methamidophos por peso corpóreo (considerando-se uma pessoa de 70 kg que consuma diariamente 0,5 kg de batata), calculado por $ID = 0,5 \times C_p / 70$ (EPA, 2007). Esse valor seria 188 vezes maior do que o valor da dose de referência (RfD) de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$, definido pela EPA (2007) para o methamidophos. Em geral, a RfD é uma estimativa da exposição diária da população humana ao agente químico, e que não causaria risco apreciável associado a efeitos deletérios ao longo da vida. O valor da RfD é expresso em miligrama do agente químico por quilograma de peso corpóreo por dia ($\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$) (EPA, 2007). Assim, por exemplo, concentrações de methamidophos no solo maiores do que $5,3 \times 10^{-3} \text{ mg kg}^{-1}$ ($C_w = 70 \times RfD / (0,5 \times BCF)$) deveriam ser evitadas, pois esses valores poderiam acarretar em concentrações de methamidophos em batatas maiores do que a sua RfD . Wu et al. (2001) relataram três casos clínicos de envenenamento humano por consumo de vegetais, inclusive batata doce, contaminados por methamidophos.

Conclusões

Foi apresentado e utilizado um modelo com o qual foi possível estimar o fator de bioconcentração (BCF) em batatas de pesticidas não-iônicos degradando no solo. A expressão utilizada para estimar o BCF depende diretamente da taxa de absorção do pesticida pela batata e depende inversamente da taxa de eliminação do pesticida pela batata, da taxa de crescimento da batata e da taxa de degradação do pesticida no solo.

Também foi estimado o *BCF* em batatas de doze pesticidas e foi sugerido um conjunto de pesticidas que devem ser prioritariamente monitorados nesse cultivo.

A estimativa do valor da ingestão diária de pesticidas pelo consumo de batatas, o estabelecimento de limites seguros de pesticidas em solos utilizados no cultivo de batatas e a seleção de pesticidas para monitoramento em amostras de batatas podem ser realizados a partir do valor do *BCF*.

Referências Bibliográficas

- CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. Oxford: Clarendon Press, 1975, 414 p.
- EPA. U.S. Environmental Protection Agency. **Methamidophos dose reference**. Washington: National Center for Environmental Assessment, 2007. Disponível em: <<http://www.epa.gov/iris/subst/0250.htm>>. Acesso em: 25 ago. 2007.
- HORNSBY, A.G.; DON WAUCHOPE, R.; HERNER, A. E. **Pesticide properties in the environment**. New York: Springer-Verlag, 1996, 183 p.
- LÓPEZ-PÉREZ, G. C.; ARIAS-ESTÉVEZ, M.; LÓPEZ-PERIAGO, E.; SOTO-GONZÁLEZ, B.; CANCHO-GRANDE, B.; SIMAL-GÁNDARA, J. Dynamics of pesticides in potato crops. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 1797-1803, 2006.
- NICHOLLS, P. H. Physicochemical evaluation: the environment, and expert system for pesticide preregistration assessment. In: PROCEEDINGS OF THE BRIGHTON CROP PROTECTION CONFERENCE, PESTS AND DISEASES, 1994, Brighton. British Crop Protection Council. Brighton, vol. 3, pp. 1337-1342.
- PARAÍBA, L. C. Pesticide bioconcentration modelling for fruit trees. **Chemosphere**, v. 66, n. 8, p. 1468-1475, 2007.
- PARAÍBA, L. C.; KATAGUIRI, K. Model approach for estimating potato pesticide bioconcentration factor. **Chemosphere**, Aceito para publicação, 2008.
- SRC. Syracuse Research Corporation. 2007. Disponível em: <<http://www.syrres.com/esc/physdemo.htm>>. Acesso em: 20 ago. 2007.
- TRAPP, S.; CAMMARANO, A.; CAPRI, E.; REICHENBERG, F.; MAYER, P. Diffusion of PAH in Potato and carrot slices and application for a potato model. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 9, p. 3103-3108, 2007.
- WU, M. L.; DENG, J. F.; TSAI, W. J.; GER, J.; WONG, S. S.; LI, H. P. Food poisoning due to methamidophos-contaminated vegetables. **Journal of Toxicology-Clinical Toxicology**, v. 39, n. 4, p. 333-336, 2001.