

Modelagem da Bioconcentração de Herbicidas em Plantas*

Lourival Costa Paraíba¹; Antonio Luiz Cerdeira¹

¹Embrapa Meio Ambiente, CxP. 69, 13820-000, Jaguariúna, São Paulo, Brasil. lourival@cnpma.embrapa.br

RESUMO

Propriedades físico-químicas de herbicidas e propriedades fisiológicas de plantas foram utilizadas para apresentar um modelo que simula a bioconcentração e calcula o fator de bioconcentração de herbicidas em plantas. A modelagem supõe que o herbicida na solução do solo é absorvido pela planta no processo de transpiração da solução do solo. Utilizamos o modelo para estimar o fator de bioconcentração dos herbicidas 2,4-D, acetochlor, ametryn, atrazine, clomazone, diuron, hexazinone, imazapyr, metribuzin, pendimethalin, picloram, simazine, sulfentrazone, tebuthiuron e trifluralin em cana-de-açúcar. A modelagem sugere que existe uma correlação negativa entre o fator de bioconcentração e o coeficiente de sorção de herbicidas no carbono orgânico do solo.

Palavras-chave: Cana-de-açúcar, Pesticida, Absorção, Modelo.

ABSTRACT - Herbicide bioconcentration modeling for plants

Chemical properties of herbicides and plant physiological properties were used to develop a model that simulates the plant herbicide uptake and bioconcentration factor of herbicides in plants. The model considers that the herbicide uptake occurs with water following the transpiration process. We have used the model to estimate the uptake of the herbicides 2,4-D, acetochlor, ametryn, atrazine, clomazone, diuron, hexazinone, imazapyr, metribuzin, pendimethalin, picloram, simazine, sulfentrazone, tebuthiuron and trifluralin in sugar cane. The model of BCF has shown a negative correlation between the herbicide bioconcentration factor in plant and herbicide sorption coefficient in soil organic carbon.

Keywords: Sugarcane, Pesticide, Uptake, Model.

INTRODUÇÃO

Modelos matemáticos podem prever concentrações e sugerir que substâncias devem ser monitoradas em plantas. Diversos modelos simulam a absorção de substâncias por plantas (Trapp & Matthies, 1995; Fujisawa et al., 2002; Trapp et al., 2003; Paraíba, 2006; Trapp, 2007). Alguns foram elaborados para simular a absorção da substância por folhas (Trapp & Matthies, 1995), outros por raízes (Trapp et al., 2003; Paraíba, 2006) e outros por folha e raízes (Fujisawa et al., 2002; Trapp, 2007). A bioconcentração de uma substância em um organismo de um meio é definida como o acúmulo da substância no organismo em relação à concentração da substância no meio. O fator de bioconcentração (BCF) é um coeficiente de partição estimado pelo quociente entre a concentração da

* Trabalho financiado pelo projeto: "Absorção de herbicidas por cana-de-açúcar" 2007/02824-0-FAPESP.

substância no organismo e a concentração da substância no meio de um sistema em estado de equilíbrio químico. O BCF pode ser usado para estimar a ingestão diária da substância por meio do consumo do organismo, permite estabelecer limites seguros da substância no meio e auxilia no estudo do destino ambiental da substância. O objetivo deste trabalho foi modelar a bioconcentração em plantas de herbicidas na solução do solo e utilizar esse modelo para estimar o BCF de herbicidas em cana-de-açúcar.

MATERIAL E MÉTODOS

Na modelagem da bioconcentração foi suposto que a degradação do herbicida no solo, o metabolismo e a diluição do herbicida na planta são descritos por equações cinéticas de primeira ordem e que a absorção do herbicida na solução do solo pela planta ocorre através da transpiração da planta. Foi suposto também que o herbicida está diluído na solução do solo em concentração disponível para ser absorvido e transportado pelo fluxo de transpiração para todos os compartimentos da planta. O fator de bioconcentração foi obtido pelo estado de equilíbrio químico estimado pelo limite no tempo do quociente entre a concentração do herbicida na planta e a concentração do herbicida na solução do solo. O balanço total da massa do herbicida na planta foi calculado por:

$$\frac{M_p \times dC_p}{dt} = Q \times TSCF_{\text{solo}} \times C_w - (k_E + k_G) \times M_p \times C_p - \frac{Q \times C_p}{K_{PW}}, \text{ onde } M_p \text{ (kg ha}^{-1}\text{) é a}$$

biomassa total fresca das plantas, Q (L dia⁻¹ ha⁻¹) é a taxa de transpiração de água pela planta, $TSCF_{\text{solo}}$ é o fator de concentração do herbicida no fluxo de transpiração da solução do solo, C_w (mg L⁻¹) é a concentração do herbicida na solução do solo, k_E (dia⁻¹) é a taxa de transformação do herbicida na planta, k_G (dia⁻¹) é a taxa de crescimento da planta, C_p (mg kg⁻¹) é a concentração do herbicida na planta e K_{PW} (L kg⁻¹) é o coeficiente de partição planta-água do herbicida. O $TSCF_{\text{solo}}$ foi estimado a partir do coeficiente de partição octanol-água do herbicida utilizando a equação de Burken &

Schnoor (1998) dada por: $TSCF = 0,756 \times \exp\left[\frac{-(\log K_{OW} - 2,50)^2}{2,58}\right]$, onde $\log K_{OW}$ é o

logaritmo do coeficiente de partição octanol-água do herbicida e $TSCF$ é o coeficiente da concentração no fluxo de transpiração da solução nutriente sem interferentes do solo

(solução hidropônica). O $TSCF_{\text{solo}}$ foi calculado por: $TSCF_{\text{solo}} = \frac{TSCF}{1 + k_{OC} f_{OC} \rho_s / \theta}$, onde k_{OC} (L

kg⁻¹) é o coeficiente de sorção do herbicida no carbono orgânico do solo, f_{OC} (g g⁻¹) é a fração volumétrica de carbono orgânico do solo, ρ_s (kg L⁻¹) é a densidade total do solo e θ (g g⁻¹) é o conteúdo volumétrico de água no solo. O valor do coeficiente de partição

planta-água K_{PW} foi estimado a partir do coeficiente de partição octanol-água do herbicida, usando a expressão de Trapp et al. (2001) dada por $K_{PW} = 10^{(-0,266+0,632 \times \text{Log}K_{OW})}$.

Foi suposto que a concentração do herbicida na solução do solo descreve uma equação cinética de primeira ordem dada por: $C_w(t) = C_w(0) \exp(-k_s t)$, onde $C_w(0)$ (mg L^{-1}), onde C_w (mg L^{-1}) e k_s (dia^{-1}) são a concentração inicial do herbicida na solução do solo, a concentração do herbicida na solução do solo e a taxa de degradação do herbicida no solo, respectivamente. A equação que descreve a concentração do herbicida na planta é

dada por: $C_p(t) = \frac{A \times C_w(0)}{(B - k_s)} [\exp(-k_s t) - \exp(-Bt)]$, onde $A = \frac{Q \times \text{TSCF}_{\text{solo}}}{M_p}$ e

$B = (k_E + k_G) + \frac{Q}{M_p \times K_{PW}}$. O fator de bioconcentração foi calculado para o estado de

equilíbrio do quociente entre a concentração do herbicida na planta e a concentração do

herbicida na solução do solo resultando em: $\text{BCF} = \frac{Q \times \text{TSCF}_{\text{solo}} \times K_{PW}}{(Q + k_{\text{EGS}} \times K_{PW} \times M_p)}$, onde BCF (L kg

$^{-1}$) é o fator de bioconcentração do herbicida na planta e $k_{\text{EGS}} = k_E + k_G - k_s$ (dia^{-1}) é a taxa

de dissipação do herbicida no sistema solo-planta. Selecionamos os herbicidas 2,4-D, acetochlor, ametryn, atrazine, clomazone, diuron, hexazinone, imazapyr, metribuzin, pendimethalin, picloram, simazine, sulfentrazone, tebuthiuron e trifluralin para ilustrar a estimativa do fator de bioconcentração destes herbicidas em um cultivo hipotético de cana-de-açúcar. O coeficiente de partição octanol-água, o coeficiente de sorção e a meia-vida em dias de cada um dos herbicidas estão apresentados na Tabela 1. Os valores do tempo de meia-vida e do coeficiente de sorção foram obtidos da compilação realizada por Hornsby et al. (1995) ou por Nicholls (1994). O tempo de meia-vida foi utilizado para estimar o valor da taxa k_s fazendo $k_s = 0,693/\text{meia-vida}$. Foi assumido um cultivo de cana-de-açúcar em um solo com $0,012 \text{ g g}^{-1}$ de carbono orgânico, $1,3 \text{ kg L}^{-1}$ de densidade total e $0,28 \text{ g g}^{-1}$ de água. A biomassa total fresca de plantas foi estimada em $80.000 \text{ kg ha}^{-1}$, com uma taxa de transpiração média de $32.000 \text{ L dia}^{-1} \text{ ha}^{-1}$, com uma taxa de crescimento médio de $0,05 \text{ dia}^{-1}$ e com uma taxa de metabolismo dos herbicidas nas plantas de $0,0462 \text{ dia}^{-1}$, estimada a partir da média dos valores dos tempos de meia-vida de compostos orgânicos em vegetação apresentados em Cousins & Mackay (2001).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando os valores do BCF da Tabela 1, temos que os herbicidas 2,4-D, hexazinone, atrazine e metribuzin são os herbicidas mais prováveis de serem encontrados em cana-de-açúcar seguidos por acetochlor, tebuthiuron e simazine. Pode-

se observar pela Figura 1, na qual é apresentado o gráfico da regressão linear entre a variável independente $\log K_{OC}$ e a variável dependente $\log BCF$, que existe uma correlação negativa entre o BCF de herbicidas em cana-de-açúcar e o K_{OC} do herbicida no solo. Os herbicidas picloram, imazapyr, pendimethalin e trifluralin são os que têm os menores valores de BCF. Esses últimos herbicidas têm em comum $\log K_{OW} < 1,0$ ou $\log K_{OW} > 5$ (Tabela 1), acarretando baixos valores de K_{PW} e de $TSCF_{solo}$ ou acarretando altos valores de K_{OC} e baixos valores de $TSCF_{solo}$. Os herbicidas que conjuntamente têm os menores K_{PW} , os menores K_{OC} e os maiores $TSCF_{solo}$ são os herbicidas com os maiores valores de BCF, logo os que podem bioconcentrar em plantas. Caux et al. (1997), encontraram resíduos de tebuthiuron em plantas de cana-de-açúcar cultivadas em solos tratados com tebuthiuron.

Tabela 1. Características físico-químicas e BCF de herbicidas em cana-de-açúcar.

Herbicida	$\log K_{ow}$	Meia-vida	K_{oc}	K_{pw}	$TSCF_{solo}$	BCF
2.4-D	2,81	10 ^(a)	20 ^(a)	32	0,3445	3,5109
hexazinone	1,85	90 ^(a)	54 ^(a)	8	0,1601	0,4625
atrazine	2,61	60 ^(a)	100 ^(a)	24	0,1145	0,4526
metribuzin	1,7	40 ^(a)	60 ^(a)	6	0,1358	0,3852
acetochlor	3,03	13 ^(b)	261 ^(b)	45	0,0436	0,3365
tebuthiuron	1,79	360 ^(a)	80 ^(a)	7	0,1139	0,3063
simazine	2,18	60 ^(a)	130 ^(a)	13	0,0881	0,3051
sulfentrazone	0,99	310 ^(b)	23 ^(b)	2	0,1369	0,2038
clomazone	2,5	24 ^(a)	300 ^(a)	21	0,0427	0,1968
ametryn	2,98	60 ^(a)	300 ^(a)	41	0,0390	0,1656
diuron	2,68	90 ^(a)	480 ^(a)	27	0,0269	0,1041
picloram	0,3	90 ^(a)	16 ^(a)	1	0,0612	0,0433
imazapyr	0,22	90 ^(a)	100 ^(a)	1	0,0153	0,0098
pendimethalin	5,18	90 ^(a)	5000 ^(a)	1018	0,0002	0,0008
trifluralin	5,34	60 ^(a)	8000 ^(a)	1285	0,0001	0,0003

^(a)Hornsby et al. (1998); ^(b)Nicholls (1994).

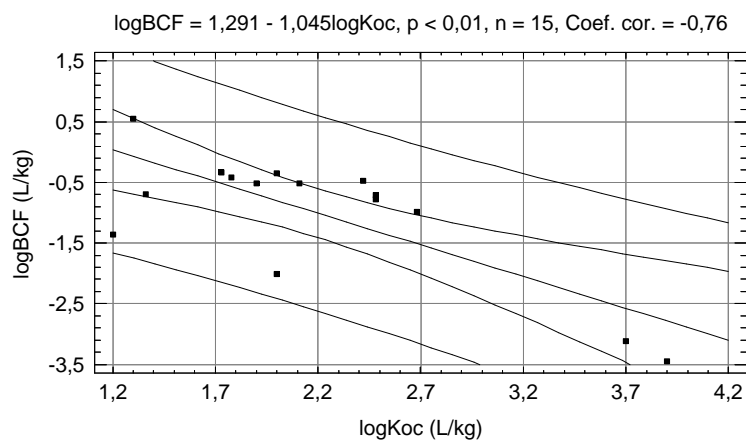


Figura 1. Gráfico da regressão linear entre $\log K_{OC}$ e $\log BCF$ de herbicidas em cana.

LITERATURA CITADA

BURKEN, J. G.; SCHNOOR, J. L. Predictive relationships for uptake of organic contaminants by hybrid poplar trees. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 32, n. 21, p. 3379-3385, 1998.

CAUX, P.Y; KENT, R.A.; BERGERON, V.; WARNER, J.E.; BUSHARDA, J. Canadian water quality guidelines for tebuthiuron. **Environmental Toxicology and Water Quality**, New York, v. 12, n. 1, p. 61-95, 1997.

COUSINS, I. T.; MACKAY, D. Strategies for including vegetation compartments in multimedia models. **Chemosphere**, Oxford, v. 44, p. 643-654, 2001.

FUJISAWA, T.; ICHISE, K.; FUKUSHIMA, M.; KATAGI, T.; TAKIMOTO, Y. Improved uptake models of nonionized pesticides to foliage and seed of crops. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 50, p. 532-537, 2002.

HORNSBY, A. G.; DON WAUCHOPE, R.; HERNER, A. E. **Pesticide properties in the environment**. New York: Springer-Verlag, 1995. 227 p.

HUNG, H.; MACKAY, D. A novel and simple model of the uptake of organic chemicals by vegetation from air and soil. **Chemosphere**, Oxford, v. 35, p. 959-977, 1997.

NICHOLLS, P. H. Physicochemical evaluation: the environment, and expert system for pesticide preregistration assessment. In: BRIGHTON CROP PROTECTION CONFERENCE, 1994. **Pests and diseases: proceedings**. Brighton: British Crop Protection Council, 1994. v. 3, p. 1337-42.

PARÁIBA L.C. Pesticide bioconcentration modelling for fruit trees. **Chemosphere**, Oxford, v. 66, p. 1468-1475, 2007.

TRAPP, S. Fruit tree model for uptake of organic compounds from soil and air. **Sar and Qsar in Environmental Research**, London, v. 18, n. 3-4, p. 1-21, 2007.

TRAPP, S.; MATTHIES, M. Genetic one-compartment model for uptake of organic chemicals by foliar vegetation. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 29, p. 2333-2338, 1995.

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**, Washington, v. 35, p. 1561-1566, 2001

TRAPP, S.; RASMUSSEN, D.; SAMSE-PETERSEN, L. Fruit tree model for uptake of organic compounds from soil. **Sar and Qsar in Environmental Research**, London, v. 14, n. 1, p. 17-26, 2003.