

Método Analítico para Determinação de Glifosato e AMPA em Amostras Ambientais

Giovanna Amaro Gireli*, Cassiana Carolina Montagner Raimundo

Resumo

O glifosato (N-(fosfometil)glicina) é o pesticida mais vendido, atualmente, no Brasil. Pela sua pouca seletividade e lenta metabolização pode causar problemas tanto para a biota aquática quanto para os seres humanos, além de se degradar rapidamente em AMPA (ácido aminometilfosfônico). Assim, o objetivo do projeto é desenvolver um método analítico capaz de detectar esses analitos na ordem de ng/L utilizando-se de uma etapa de derivatização, extração em fase sólida (SPE) e posterior análise por cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas (LC - MS/MS).

Palavras-chave: método analítico, glifosato, SPE

Introdução

O último Boletim de Comercialização de Agrotóxicos e Afins (IBAMA, 2016) publicado pelo Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) aponta que o glifosato (GLY) e seus sais são os ingredientes ativos mais consumidos do Brasil, chegando a 186 mil toneladas/ano. É um pesticida não seletivo e o tipo de aplicação mais comum é por pulverização, podendo penetrar no solo ou lixiviar para as águas superficiais, prejudicando tanto a biota como a população. Estudos indicam que o glifosato apresenta um potencial carcinogênico para os seres humanos (Carcinogenicity of tetrachlorvinphos, 2014). Além disso, a sua degradação leva a formação do seu metabólito secundário, AMPA (Catrinck *et al.*, 2014).

A determinação de glifosato e AMPA em águas superficiais requer uma etapa de derivatização, a qual foi otimizada utilizando-se planejamento fatorial e uma etapa de SPE a qual está sendo otimizada para obtenção de um método analítico com capacidade de detectar nível de ng/L a µg/L.

Resultados e Discussão

A primeira etapa para o desenvolvimento do método analítico consistiu na otimização da reação de derivatização utilizando-se FMOC-Cl (9-fluorenylmethyl chloroformate) como reagente derivatizante. Sabe-se que essa reação é uma reação típica de proteção de amina, fazendo-a com o objetivo de conseguir separar os analitos da matriz complexa. Para isso, foi feito um planejamento fatorial (2⁴) variando os principais parâmetros reacionais como: adição de tampão, temperatura, tempo de adição do reagente derivatizante e a necessidade de adição de ácido após o término da reação. Referente ao tempo total de reação, pesquisando-se, verificou-se a necessidade de repouso de 12 horas.

A reação mostrou-se efetiva com a adição de tampão, a 40°C, adição lenta do FMOC-Cl e sem mudança do pH ao final da reação. Na Figura 1, encontra-se os cromatogramas do glifosato e do AMPA após a reação de derivatização, cujo os íons precursores são 390,2 m/z e 332,1 m/z, respectivamente. Todas as análises foram feitas no LC-MS/MS utilizando-se como fase móvel acetonitrila e acetato de amônio (2,5mM). Após alguns testes, verificou-se que o limite de detecção da reação, sem a etapa de extração em fase sólida é de 30ppb e assim foi feita uma curva de calibração com cinco pontos: 30, 80, 150, 300 e 500 ppb, Figura 2.

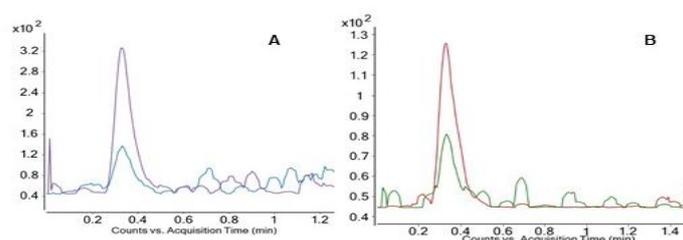


Figura 1: Cromatograma no modo MRM do: GLY (A) e do AMPA (B) ambos 30ppb.

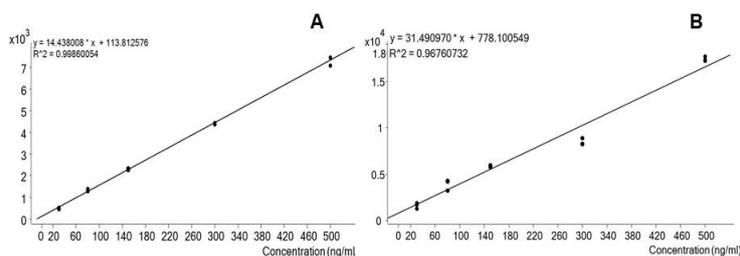


Figura 2: Curvas de Calibração para o AMPA (A) e GLY (B)

Para conseguir uma quantificação em ordens de grandeza menores, é necessário a realização do SPE, onde utiliza-se o cartucho *Strata-X* (Phenomenex). Após a realização de um planejamento fatorial (3³) verificou-se que se tinha uma recuperação sem a etapa de clean-up e fazendo-se a eluição com diclorometano. As recuperações são extremamente baixas, pois após um teste de volume de *breakthrough* verificou-se que não há retenção dos analitos no cartucho necessitando-se de otimização dessa etapa.

Conclusões

A reação de derivatização mostrou-se eficiente para ambos os analitos, com um limite de detecção de 30ppb. Para determinação de concentrações menores uma etapa de SPE é necessária, necessitando de otimização devido à baixa recuperação observada.

Catrinck, T. C. P. G.; Dias, A.; Aguiar, M. C. S.; Silvério, F. O.; Fidêncio, P. H.; Pinho G. P. *J. Braz. Chem. Soc.* 2014, 25, 1194.

Carcinogenicity of tetrachlorvinphos, parathion, melathion, diazinon and glyphosate. *The Lancet Oncology*. 20 de Março de 2014. [http://dx.doi.org/10.1016/S1470-2045\(15\)70134-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1470-2045(15)70134-8).

IBAMA, "Relatório de Comercialização de Agrotóxicos". Brasília, 2016. <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>