

**DETERMINAÇÃO DO HERBICIDA GLIFOSATO EM SISTEMAS
DE ÁGUA NATURAIS:
ESTUDO DA VIABILIDADE DE APLICAÇÃO DE UM MÉTODO DE ANÁLISE
POR GC-MS**

Zélia Ramos, M. C. Mateus

Centro Multidisciplinar de Química do Ambiente, D.Q.B./F.C.T, Universidade do Algarve

No presente trabalho adaptou-se um método já descrito na literatura para determinar a presença de glifosato e do seu metabolito (ácido aminometilfosfónico) em sistemas de águas naturais. O método consistiu: i) na preparação de padrões de glifosato, e de ácido aminometilfosfónico, de diferentes concentrações conhecidas (0,44 µg/L, 1,11 µg/L, 1,55 µg/L e 2,22 µg/L); ii) na derivatização dos padrões de trabalho diário, dentro de vials, por forma a obter derivados voláteis de glifosato e de ácido aminometilfosfónico, para possibilitar a análise mediante cromatografia de fase gasosa; iii) na injeção de volumes iguais de diferentes concentrações mássicas dos derivados no cromatógrafo de fase gasosa para a obtenção das rectas de calibração. Para o ácido aminometilfosfónico foi observada uma elevada dispersão e uma fraca repetibilidade no traçado da recta de calibração. Para o glifosato também se observou alguma dispersão, mas em menor escala quando comparado com o metabolito, tendo-se obtido em alguns casos (dias) uma linearidade razoável (coeficientes de correlação entre $r^2=0,90$ e $r^2=0,992$). Efectuaram-se quatro ensaios de recuperação com amostras de concentração conhecida tendo-se obtido uma recuperação média de 80 ± 14 %. Foi realizado um estudo das incertezas associadas ao método aplicado tendo-se obtido uma incerteza relativa para a concentração da amostra que varia entre 16 % e 53 %. A incerteza padrão combinada foi calculada com recurso à média do valor de concentração obtida nos quatro ensaios de recuperação divididos pelo factor de recuperação médio, para um nível de confiança de 68 %, tendo-se obtido os valores de $0,10 \pm 0,02$ µg/L e de $0,10 \pm 0,05$ µg/L. Os limites de detecção e quantificação também foram calculados e os valores obtidos variaram para o

caso do limite de detecção entre 0,27 e 0,99 $\mu\text{g/L}$ ($k=3$) e para o limite de quantificação entre 0,90 e 3,30 $\mu\text{g/L}$ ($k=10$). Por último, recolheu-se água em dois locais distintos, uma ribeira que passa por zonas agrícolas e um poço alimentado por uma ribeira, e não se obteve pico para o tempo de retenção relativo ao glifosato. Uma vez que o número de ensaios em sistemas naturais foram reduzidos, dois para cada local, consideram-se estes resultados apenas como indicativos.

Abstract

In this thesis a method already described in the scientific literature was adapted to determine the presence of glyphosate and its metabolite (aminomethylphosphonic acid) in natural water systems. The method consisted of: i) preparation of standard solutions of glyphosate and aminomethylphosphonic acid, of different known concentrations (0,44 µg/L, 1,11 µg/L, 1,55 µg/L e 2,22 µg/L); ii) derivatization of daily work standard solutions, in vials, in order to obtain volatiles derivatives of glyphosate and aminomethylphosphonic acid, to allow the analysis through gaseous chromatography; iii) injection of the derivatives of equal volumes and different mass concentrations in the gaseous chromatograph to obtain calibration curves. It was observed a high dispersion for the aminomethylphosphonic acid and a weak repeatability in calibration curves. It was also observed some dispersion but to a lesser extent for the glyphosate when compared to the metabolite, obtaining in certain cases (days) a reasonable linearity with linear coefficients between $r^2=0,90$ and $r^2=0,992$. Four recuperation tests were done with samples of known concentration, obtaining an average recuperation of $80 \pm 14 \%$. It was performed an uncertainty test associated with the applied method, obtaining a relative uncertainty that varies from 16 % to 53 %. As an example the value of the expand uncertainty was calculated and set equal to $0,10 \pm 0,02 \mu\text{g/L}$ and $0,10 \pm 0,05 \mu\text{g/L}$ for the confidence level of 68 %. Finally, water was collected from two different locations, a stream that goes through an agriculture area and a well fed by a stream, and it wasn't obtained the peak for the glyphosate retention time. Since the number of samples in natural systems was reduced, two for each location, these results are only considered to be indicative.

Key words: Glyphosate; AminomethylPhosphonic Acid; Pesticides; Gas Chromatography; Water.

