

Determinação de Glifosato e AMPA em Maçã Empregando Extração em Fase Sólida (SPE) e CLAE: Comparação Entre Dois Métodos

Juliano de A. Andrade^{1,*} (PG), Sonia C. do N. de Queiroz² (PQ) e Isabel C. S. F. Jardim¹ (PQ). E-mail: *jaa1000@gmail.com

¹Laboratório de Pesquisas em Cromatografia Líquida (LABCROM), Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Caixa Postal 6154, CEP 13084-971, Campinas, SP, Brasil.

²Laboratório de Resíduos e Contaminantes (LRC), Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna, SP, Brasil.

Palavras Chave: Agrotóxico, Glifosato, AMPA, Maçã, SPE, CLAE.

Introdução

Glifosato é um dos agrotóxicos mais usados no mundo. Pesquisas revelam que resíduos desse herbicida em conjunto com o seu principal metabólito, o ácido aminometilfosfônico (AMPA), têm sido encontrados em diversas amostras de alimentos. Levando em consideração o grau de contaminação associado ao consumo elevado dessas matrizes, uma atenção especial deve ser dada às maçãs. Trabalhos recentes mostram que quantidades significativas de ambos os compostos são encontradas nessa fruta. Porém, características como a alta polaridade e a falta de grupos químicos que dificultam a detecção, justificam a carência de métodos específicos para a determinação dessas substâncias. O objetivo principal do trabalho foi desenvolver um novo método analítico para a determinação simultânea de glifosato e AMPA em maçã e compará-lo com outro empregado no LRC/Embrapa, utilizado para o mesmo fim.

Resultados e Discussão

O método empregado neste trabalho envolveu a extração em fase sólida (SPE) usando cartuchos com sorvente de troca iônica e fase reversa, Oasis-MAX, e posterior determinação de glifosato e AMPA utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detector por fluorescência. Os compostos foram separados em coluna analítica (300 x 4,6 mm) precedida de coluna de guarda (100 x 4,6 mm) Aminex. Em seguida, o glifosato foi oxidado com hipoclorito, a 38 °C, e o produto de oxidação, glicina, e o AMPA foram submetidos à reação de derivatização pós-coluna com os reagentes *o*-ftalaldeído e 2-mercaptoetanol. A fase móvel empregada foi composta por 5 mmol L⁻¹ de KH₂PO₄ (pH 2,1, ajustado com H₃PO₄) e 4% de CH₃OH. A curva analítica construída com 12 pontos na faixa de concentração de 0,005 a 1 µg mL⁻¹ foi utilizada para a quantificação dos analitos em amostras de maçãs. Estudos para prever a linearidade da curva analítica¹ indicaram que, apesar do coeficiente de correlação ser 0,9999 para ambas as curvas, as faixas lineares obtidas para o glifosato e o AMPA foram 0,01 a 1 µg mL⁻¹ e 0,02 a 1 µg mL⁻¹, respectivamente. Com um modelo homocedástico, com três replicatas, utilizou-se o teste de Cochran (C) para prever a estimativa da

variância e, nesse caso, os resultados (C_{tab} . 0,684 e C_{calc} . 0,624) indicam a ocorrência de variância constante nos erros aleatórios para o Glifosato e o AMPA, indicando, assim, a homocedasticidade. A análise dos gráficos de resíduos mostra que para ambos os compostos os resíduos apresentam uma distribuição aleatória, indicando que não há nenhuma tendência, sendo assim, o modelo está bem ajustado. O tratamento estatístico dos dados indicou valores bastante satisfatórios, principalmente com relação aos erros e estimativas de desvios padrões (s). O limite de detecção foi 0,005 µg mL⁻¹ para o glifosato e 0,006 µg mL⁻¹ para o AMPA. Para qualquer valor de concentração dentro do intervalo linear de quantificação, os limites de confiança mínimo e máximo (com s de $y_{residual}$ e t -Student com 95% de confiança) foram 0,0092 e 0,0108 µg mL⁻¹. Com base no ajuste da reta (teste F), estudos comparativos entre o método proposto e outro utilizado na Embrapa, empregando o mesmo cromatógrafo e condições laboratoriais, mostraram que não há diferença significativa entre os dois métodos (F_{crit} . 19 e F_{calc} . 16) ao nível de 95% de confiança, porém, o método proposto apresentou uma melhora significativa, Tabela 1, principalmente relativa ao tempo de análise e à técnica de extração.

Tabela 1. Comparação entre dois métodos analíticos para a determinação de glifosato e AMPA.

	Sorvente de Extração	Tempo de análise - CLAE (min)	Tempo aprox. de extração (h)
Método Proposto	SPE (Oasis-MAX)	24	1
Método Embrapa	Resinas Chelex, AG1-X8 e AG50	60	10

Conclusões

O método desenvolvido para a determinação de glifosato e AMPA mostrou-se bastante seletivo, linear numa ampla faixa de concentração e mais rápido quando comparado ao método empregado na Embrapa. Foi possível quantificar os compostos a partir da matriz estudada com concentração cerca de 100 vezes inferior ao limite máximo de resíduo estabelecido pela ANVISA, que é de 0,2 mg kg⁻¹.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq.

¹Pimentel, M. F. e Neto, B. B., Quím. Nova. 1996, 19, 268.