

MÉTODO AUTOMÁTICO DE EXTRACÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE/HPLC/DAD) SENSÍVEL E PRECISO PARA DETERMINAÇÃO DE TRIAZINAS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS E DE CONSUMO

C. Gonçalves*; M. F. Alpendurada*/**/**

RESUMO

O uso generalizado de pesticidas orgânicos sintéticos no controlo de infestantes indesejáveis iniciou-se após a II Guerra Mundial. As quantidades usadas aumentaram exponencialmente desde então.

As triazinas, usadas na agricultura como herbicidas selectivos pré e pós-emergentes, inscrevem-se entre os mais utilizados na Europa e Estados Unidos. Alguns compostos começam, progressivamente, a ser retirados de circulação mas também é verdade que continuamente aparecem novas moléculas estruturalmente aparentadas.

As degradações e diluições a que estes compostos vão ser sujeitos exigem o recurso a métodos de análise sensíveis a quantidades vestigiárias da ordem dos ng/L, tanto para o composto original como para os produtos de degradação.

O procedimento analítico optimizado consiste na extracção de um pequeno volume de amostra (100 mL) por um adsorvente apolar (BondElut, C₁₈-silica) acondicionado num cartucho de SPE, susceptível de ser usado num sistema automático de preparação

ABSTRACT

Widely use of synthetic organic pesticides to control undesirable specimens began after the World War II. Since then, the quantities employed have not stopped to increase year after year.

Triazines, used in agriculture as selective pré and post-emergence herbicides, are between the most used crop protection chemicals in Europe and United States. Regarding their detrimental effect in human health some are being gradually banished from circulation, but the truth is that new similar molecules are continuously synthesised. The degradation and dilutions that these compounds will suffer request the development of analytical methods able to determine trace concentrations in the ng/L level, for the original compound as well for its degradation products.

The optimised analytical procedure consists in the extraction of a small volume of sample (100 ml) by an apolar adsorbent (BondElut®, C18-silica) packed in a SPE cartridge suitable to

* Laboratório de Hidrologia – Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto – Rua Aníbal Cunha, 164 – 4050-047 Porto, Portugal.

** IAREN – Instituto da Água da Região Norte – Rua Aníbal Cunha, 164 – 4050-047 Porto, Portugal.

*** Para quem toda a correspondência deve ser enviada.

de amostras do tipo ASPEC XL. Os limites de detecção conseguidos, a variar entre 20 e 30 ng/L, permitem dar cumprimento à legislação aplicável aos pesticidas na água (max. 100 ng/L).

Palavras-chave: triazinas, extracção em fase sólida (SPE), automatização, eficiência, sensibilidade.

be used in Automated Sample Preparation instruments like the ASPEC XL. Limits of detection were achieved ranging from 20-30 ng/L that comply with the legislation applicable to pesticides in water (max. 100 ng/L).

Keywords: triazines, solid-phase extraction (SPE), automation, efficiency, sensitivity.

1. INTRODUÇÃO

As triazinas (1,3,5-triazinas ou s-triazinas) são largamente usadas, desde a década de 50, como herbicidas selectivos pré e pós-emergentes no controlo de infestantes em várias culturas (por exemplo: milho, trigo, cevada, sorgo, frutos de pomar, etc.). São também amplamente utilizadas como herbicidas não específicos na limpeza das bermas das estradas, manutenção dos caminhos de ferro, zonas industriais e campos de golfe^{1,2}. Este grupo de herbicidas é dos mais extensamente usados na agricultura nomeadamente a atrazina que é o principal pesticida aplicado nos Estados Unidos.

Devido à sua extensa utilização, alta persistência, boa solubilidade na água e fraca adsorção à matéria orgânica e mineral facilmente contaminam o meio aquático por escorrimento e lixiviação dos solos agrícolas. Estes compostos são frequentemente encontrados em correntes de água, lagos, águas subterrâneas e poços².

Em geral, dependendo das propriedades físico-químicas, padrões de utilização e características do local de aplicação, alguns pesticidas podem lixiviar através do subsolo e contaminar as águas subterrâneas. As propriedades que determinam se um pesticida constitui uma ameaça para os lençóis freáticos são a persistência e a mobilidade³.

As triazinas são dotadas de persistência relativa e lixiviação, com períodos de semivida nas águas superficiais que podem ir dos 6 aos 12 meses⁴.

A atrazina é a triazina que tem recebido maior atenção uma vez que é um dos herbicidas mais utilizados a nível mundial, com boa solubilidade

na água, moderadamente persistente no meio e com evidências recentes de carcinogenicidade⁵. Tendo em conta este facto, a comercialização da atrazina na Alemanha foi proibida a partir de 1991, tendo sido substituída pela terbutilazina^{2,6}.

Quer presentes em solos ou nas águas, as triazinas são sujeitas a processos de degradação bióticos ou abióticos tais como fotólise, oxidação, hidrólise e biodegradação levando à formação de produtos desalquilados, desaminados, desclorados ou hidroxilados na posição 2 sendo os produtos desalquilados dominantes².

A desetilatrastina (DEA) é o cloro-metabolito desalquilado da atrazina mais importante presente em águas subterrâneas, com muito maior prevalência que a desisopropilatrastina (DIA). A DEA possui melhor solubilidade na água (10x) e maior mobilidade que a atrazina podendo encontrar-se numa vasta gama de concentrações. Por vezes pode mesmo exceder o limite de 0,1 µg/L para pesticidas individuais em vigor na União Europeia^{2,7}.

Para dar cumprimento à Regulamentação Comunitária e à Lei Portuguesa em que os VMA são 0,1 µg/L para pesticidas individuais e 0,5 µg/L para o total de pesticidas em águas de consumo, foi desenvolvido um método de extracção em fase sólida simples, robusto e sensível. A técnica de SPE acoplada a cromatografia líquida (HPLC) é amplamente reconhecida como técnica de eleição para determinação simultânea de triazinas e seus produtos de degradação em águas inclusive pela US Environmental Protection Agency (EPA method 525). Ao contrário de cromatografia gasosa (GC) a cromatografia líquida é directa e simultaneamente aplicável a triazinas e seus hidroxiderivados, estes últimos