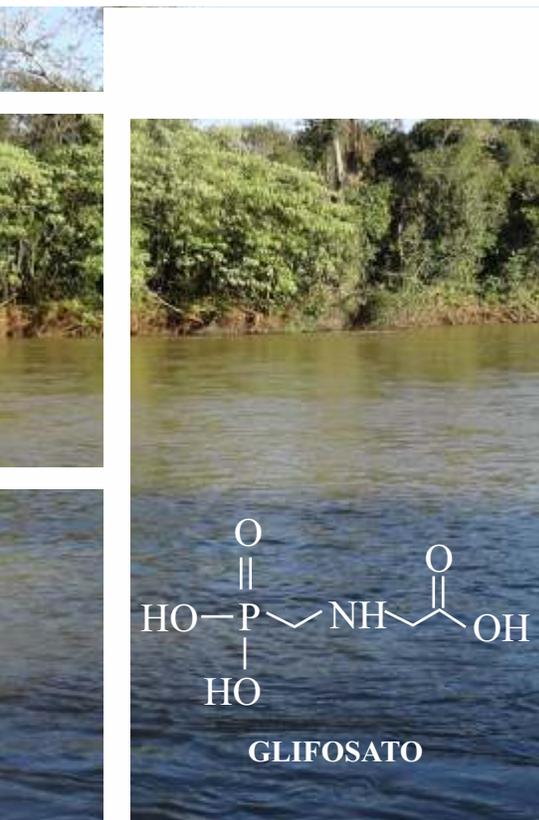


Método Simplificado para Determinação de Glifosato e Ácido Aminometilfosfônico em Águas Superficiais



*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Agropecuária Oeste
Ministério da Agricultura e Pecuária*

**BOLETIM DE PESQUISA
E DESENVOLVIMENTO
94**

**Método Simplificado para Determinação de
Glifosato e Ácido Aminometilfosfônico
em Águas Superficiais**

Rômulo Penna Scorza Júnior

Embrapa Agropecuária Oeste
Dourados, MS
2023

Embrapa Agropecuária Oeste
BR-163, Km 253,6
Trecho Dourados-Caarapó
79804-970 Dourados, MS
Caixa Postal 449
Fone: (67) 3416-9700
www.embrapa.br/
www.embrapa.br/fale-conosco/sac

Comitê Local de Publicações
da Unidade

Presidente
Rafael Zanoni Fontes

Secretário-executivo
Rômulo Penna Scorza Júnior

Secretário
Gustavo Henrique Pinto

Membros
Adriana Marlene Moreno Pires, Alexandre Dinnys Roese, Fernando Mendes Lamas, Guilherme Lafourcade Asmus, Marciana Retore, Maria Aparecida Viegas Martins e Sílvia Mara Belloni

Supervisão editorial
Eliete do Nascimento Ferreira

Revisão de texto
Eliete do Nascimento Ferreira

Normalização bibliográfica
Sílvia Mara Belloni

Projeto gráfico da coleção
Carlos Eduardo Felice Barbeiro

Editoração eletrônica
Eliete do Nascimento Ferreira

Fotos da capa
Rômulo Penna Scorza Júnior
Image by freepic.diller on Freepik

1ª edição
Publicação digital (2023): PDF

Todos os direitos reservados

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Embrapa Agropecuária Oeste

Scorza Júnior, Rômulo Penna.

Método simplificado para determinação de Glifosato e Ácido Aminometilfosfônico em águas superficiais / Dourados, MS : Embrapa Agropecuária Oeste, 2023.

21 p. : il. color. ; 16 x 21 cm. – (Boletim de pesquisa e desenvolvimento / Embrapa Agropecuária Oeste, e-ISSN 1679-0456 ; 94).

1. Água – Monitoramento de resíduo. 2. Agrotóxicos. 3. Método analítico simplificado – validação. 4. Legislação ambiental. I. Embrapa Agropecuária Oeste. II. Título. III. Série.

Sumário

Resumo	5
Abstract	6
Introdução.....	7
Material e Métodos	9
Resultados e Discussão.....	10
Conclusões.....	19
Referências	20

Método Simplificado para Determinação de Glifosato e Ácido Aminometilfosfônico em Águas Superficiais

Rômulo Penna Scorza Júnior¹

Resumo – Uma das etapas principais em estudos de monitoramento de resíduos de agrotóxicos em matrizes ambientais é o uso de métodos analíticos confiáveis e devidamente validados. Este trabalho teve por objetivo desenvolver e validar um método analítico simplificado (sem etapa de derivatização) para determinação de glifosato e seu produto de degradação ácido aminometilfosfônico (Ampa) em amostras de água superficial, utilizando cromatografia de ultraperformance acoplada à espectrometria de massas. Para tal, foram usados os seguintes parâmetros de desempenho na validação método: seletividade, linearidade, efeito matriz, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), recuperação e precisão. Os LD e LQ foram de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ e $2 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, tanto para glifosato como para o Ampa, que são considerados satisfatórios para atender à legislação nacional que estabelece os valores máximos permitidos dos resíduos de glifosato e Ampa em amostras de água superficial. O método mostrou-se satisfatório quanto aos parâmetros avaliados no desempenho de validação para identificação e quantificação de glifosato e Ampa.

Termos para indexação: agrotóxicos; monitoramento ambiental; validação de método; contaminação ambiental; avaliação de risco ambiental.

¹ Engenheiro-agrônomo, doutor em Ciências Ambientais, pesquisador da Embrapa Agropecuária Oeste, Dourados, MS.

Simplified Method for Glyphosate and Aminomethylphosphonic Acid Determination in Surface Water

Abstract – One of the main steps in monitoring studies of pesticide residues in environmental matrices is the use of reliable and properly validated analytical methods. This work aimed to develop and validate a simplified analytical method (without derivatization step) for the determination of glyphosate and its degradation product aminomethylphosphonic acid (Ampa) in surface water samples, using ultraperformance chromatography coupled to mass spectrometry. To this end, the following performance parameters were used in the method validation: selectivity, linearity, matrix effect, limit of detection (LD), limit of quantification (LQ), recovery and precision. The LD and LQ were $1 \mu\text{g L}^{-1}$ and $2 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively, for both glyphosate and Ampa, which are considered satisfactory to comply with national legislation that establishes the maximum allowed values of glyphosate and Ampa residues in surface water samples. The method proved to be satisfactory regarding the parameters evaluated in the validation performance for identification and quantification of glyphosate and Ampa.

Index terms: pesticides; environmental monitoring; method validation; environmental contamination; environmental risk assessment.

Introdução

O monitoramento dos resíduos de agrotóxicos em águas superficiais é de fundamental importância para se avaliar o nível de exposição dos ambientes aquáticos e das fontes de captação de água para consumo humano a esses compostos, que podem causar efeitos indesejáveis aos organismos aquáticos, à biodiversidade e à saúde humana. Com base em estudos de monitoramento, que levam a um diagnóstico da situação de contaminação das águas superficiais, medidas de mitigação para atenuar o transporte superficial de agrotóxicos em áreas agrícolas podem ser adotadas.

O glifosato [N-(fosfometil)glicina] é o herbicida sistêmico, pós-emergente e não seletivo mais utilizado em todo o mundo. No Brasil, o volume de vendas de glifosato no ano de 2020 foi de 246 mil toneladas de ingrediente ativo, o que representa cerca de 36% do total de agrotóxicos comercializados no País (Ibama, 2020). Recentemente, no ano de 2020, autoridades regulatórias decidiram pela manutenção de uso do glifosato na agricultura brasileira, desde que medidas de mitigação sejam adotadas, como, por exemplo, o uso de tecnologias para a redução de deriva durante aplicação.

O principal produto de degradação do glifosato com relevância ambiental e toxicológica é o ácido aminometilfosfônico (Ampa), formado via degradação microbológica do glifosato (Borggaard; Gimsing, 2008; Grandcoin et al., 2017). Estudos de monitoramento do glifosato e do Ampa em águas superficiais têm sido realizados em vários países, como Estados Unidos (Battaglin et al., 2014), Canadá (Glozier et al., 2012), Suíça (Daouk et al., 2013; Poiger et al., 2017), Argentina (Ronco et al., 2016; Pérez et al., 2017; Berman et al., 2018; Okada et al., 2018) e Brasil (Mendonça et al., 2020; Pires et al., 2020).

Do ponto de vista analítico, a quantificação de glifosato e Ampa em diferentes matrizes ambientais (água, solo, vegetação, organismos não alvo, etc.) pode representar um desafio, já que a maioria dos métodos atuais são complexos e demandam bastante tempo de análise no laboratório (Marek; Koskinen, 2014). Isso se deve ao fato desses métodos, na sua grande maioria, requererem uma etapa de derivatização com algum agente químico para facilitar a identificação do glifosato e do Ampa. No entanto, a etapa de

derivatização pode levar a uma considerável variabilidade nas análises devido à dificuldade de reprodutibilidade dessa etapa em baixas concentrações do glifosato e do Ampa, além do risco da perda de sensibilidade do método ocasionada pela excessiva manipulação da amostra durante as etapas de derivatização (Guo et al., 2016). Assim, métodos alternativos confiáveis e que evitem a etapa de derivatização devem ser desenvolvidos, buscando maior rapidez, eficiência e menor uso de solventes orgânicos, o que os tornam ambientalmente mais amigáveis.

Este trabalho teve por objetivo desenvolver e validar um método analítico para determinação de glifosato e seu produto de degradação ácido aminometilfosfônico (Ampa) em amostras de água superficial, utilizando cromatografia líquida de ultraperformance acoplada à espectrometria de massas. A vantagem desse método em relação aos comumente utilizados é sua simplicidade (não necessita de derivatização) e rapidez. O método foi validado com base nos parâmetros estabelecidos pelo DOQ-CGCRE-008 Inmetro (2020) e implementado na rotina de análises de amostras de água superficial do Laboratório de Análises Ambientais da Embrapa Agropecuária Oeste.

Material e Métodos

As soluções estoques do glifosato e do seu produto de degradação Ampa foram preparadas, individualmente, por meio da pesagem de 10 mg de cada padrão analítico com posterior diluição em 10 mL de água ultrapura, com concentração final equivalente a 1 mg mL^{-1} ($1.000 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$). Os padrões analíticos foram obtidos junto às empresas Dr. Ehrenstorfer GmbH® para o glifosato e Acros Organics® para o Ampa, todos com pureza acima de 97%. A partir da solução estoque de $1.000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ foram preparadas as soluções de trabalho, na concentração de $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, que foram diluídas em metanol grau LC-MS (1% ácido fórmico). A solução estoque e de trabalho foram mantidas em geladeira a $4 \text{ }^\circ\text{C}$. A partir da solução de trabalho foram preparadas as soluções para as curvas de calibração nas concentrações de $0,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; $1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; $2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

Para identificação e quantificação do glifosato e do Ampa utilizou-se um cromatógrafo líquido de ultra performance acoplado a um espectrômetro de massas (UPLC-MS/MS), ambos da Waters® (modelos H-Class e Xevo TQD). O sistema operou em modo isocrático com 70% da fase móvel água ultrapura (3% ácido acético) e 30% metanol grau LC-MS (3% ácido acético). Utilizou-se uma coluna XSelect® CSH Fluoro-Phenyl (Waters®) $5 \text{ } \mu\text{m} \times 2,1 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ com temperatura em $40 \text{ }^\circ\text{C}$, fluxo de $0,4 \text{ mL min}^{-1}$ e volume de amostra injetado de $10 \text{ } \mu\text{L}$. Nessas condições, os tempos de retenção para o Ampa e o glifosato foram iguais a 0,73 minutos e 1,67 minutos, respectivamente. O tempo total de análise foi de 5 minutos. As seguintes condições do método de aquisição foram estabelecidas: capilar de 3 kV, cone 15V, temperatura da fonte de $150 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura de dessolvatação de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ e fluxos do gás de dessolvatação igual a 1.000 L h^{-1} e do cone igual a 50 L h^{-1} .

Para validação utilizando amostras ambientais, coletou-se 1 L de água superficial do Rio Dourados, MS ($22^\circ 18' 10'' \text{ S}$; $55^\circ 03' 12'' \text{ O}$), que foram fortificadas com concentrações equivalentes $2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $4 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Em seguida, utilizou-se 1 mL da amostra fortificada que foi diluída com 1 mL de metanol grau LC-MS (1% ácido fórmico). A diluição da amostra na proporção 1:1 em metanol grau LC-MS (1% ácido fórmico) é importante para evitar aderência do glifosato e do Ampa na tubulação metálica do cromatógrafo.

Antes da injeção, as amostras foram filtradas em filtro de seringa PVDF de 0,22 μm .

O método analítico foi validado com base nos parâmetros e critérios estabelecidos pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro), com base no documento orientador DOQ-CGCRE-008 revisão 09 de junho/2020 (Inmetro, 2020). Os parâmetros de desempenho do método avaliado foram seletividade, efeito matriz, linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), recuperação e precisão. O efeito matriz foi avaliado por meio da comparação das inclinações das curvas de calibração analíticas em água ultrapura e na matriz de interesse (água superficial).

Resultados e Discussão

A otimização dos parâmetros para a ionização das moléculas de glifosato e Ampa foi realizada por meio da infusão direta das soluções dos padrões analíticos nas concentrações de 1.000 $\mu\text{g L}^{-1}$. Observou-se que as intensidades dos picos para ambos os compostos foram bem maiores no modo de ionização positivo quando comparado ao modo negativo. Assim, o modo de ionização positivo foi selecionado para a determinação e quantificação dos resíduos de glifosato e Ampa no método em questão. Durante a infusão, concluiu-se que os dois fragmentos mais abundantes para a molécula ionizada do glifosato foram correspondentes a 88 m/z e 42 m/z , enquanto para o Ampa foram de 30 m/z e 112 m/z . A confirmação e quantificação de ambos os compostos foi feita utilizando-se o Monitoramento de Reações Múltiplas (MRM), considerando as seguintes transições: a) glifosato 170 m/z ® 88 m/z (quantificação e energia de colisão = 9 eV) e 170 m/z ® 42 m/z (confirmação e energia de colisão = 23 eV); b) Ampa 112 m/z ® 30 m/z (quantificação e energia de colisão = 9 eV) e 112 m/z ® 112 m/z (confirmação e energia de colisão = 5 eV). Por causa das baixas energias de colisão utilizadas para a fragmentação do Ampa, o “fragmento” de confirmação correspondeu ao íon molecular igual a 112 m/z .

Nas Figuras 1 a 4 são mostrados os cromatogramas das amostras “branco” da matriz água ultrapura, água superficial e do padrão analítico na menor concentração ($1,0 \mu\text{g L}^{-1}$) para o glifosato e para o Ampa. Observa-se a ausência de picos interferentes nos tempos de retenção do glifosato e do Ampa menores que 30% na amostra “branco” da matriz água ultrapura e água superficial, quando comparados aos sinais obtidos nos mesmos tempos de retenção, considerando a amostra do padrão analítico na menor concentração de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Dessa forma, o método é considerado seletivo e específico para identificar o glifosato e o seu produto de degradação Ampa na presença de possíveis interferentes nas matrizes avaliadas.

A avaliação do efeito matriz, para o glifosato e para o Ampa, foi realizada por meio da comparação das curvas de calibração preparadas em água ultrapura e água superficial (Figura 5). Os coeficientes de determinação (R^2) do ajuste linear das curvas de calibração para o glifosato foram iguais a 0,9993 e 0,9994 para água ultrapura e superficial, respectivamente. Para o Ampa, os valores de R^2 foram iguais a 0,9920 e 0,9957 para água ultrapura e água superficial, respectivamente. Esses valores de R^2 superiores a 0,99 confirmam a linearidade satisfatória, ou seja, as respostas do detector foram linearmente proporcionais à faixa de concentração avaliada ($0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ a $100 \mu\text{g L}^{-1}$). Observa-se que, visualmente, as inclinações (coeficientes angulares) das curvas de calibração para água ultrapura e superficial foram diferentes para o glifosato e para o Ampa (Figura 5), indicando possível efeito matriz. Após aplicação do teste t , concluiu-se que os coeficientes angulares das curvas de calibração para água ultrapura e superficial são estatisticamente diferentes ($p < 0,05$) em ambos os compostos, confirmando o efeito matriz. Nesse caso, o efeito matriz correspondeu a uma influência negativa (supressão de sinal) na resposta do glifosato e do Ampa devido à presença de interferentes nas amostras de água superficial quando comparadas à água ultrapura. Diante disso, para uma correta quantificação de glifosato e Ampa, a curva de calibração deve ser feita na matriz monitorada como, por exemplo, água superficial.

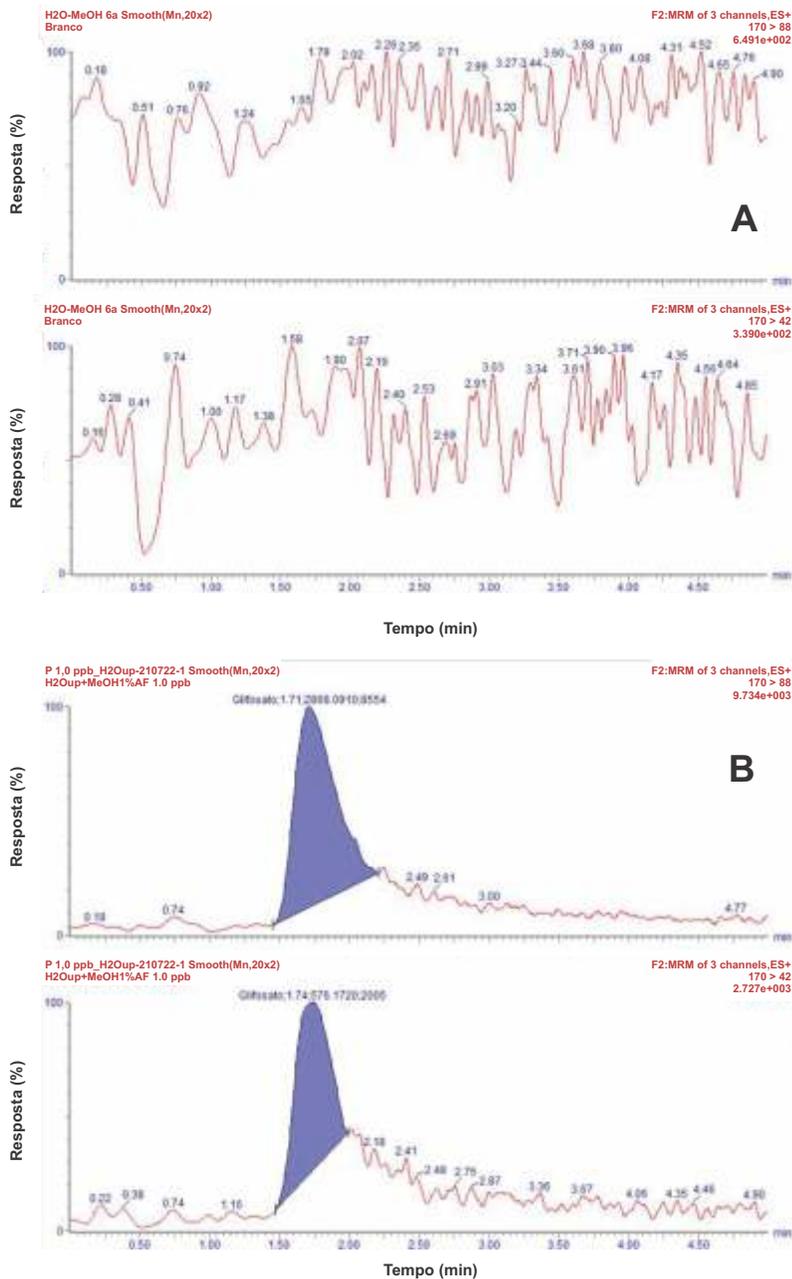


Figura 1. Cromatogramas dos fragmentos de quantificação (88 m/z) e confirmação (42 m/z) do glifosato na amostra “branco” da matriz água ultrapura (A) e do padrão analítico na concentração de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ (B).

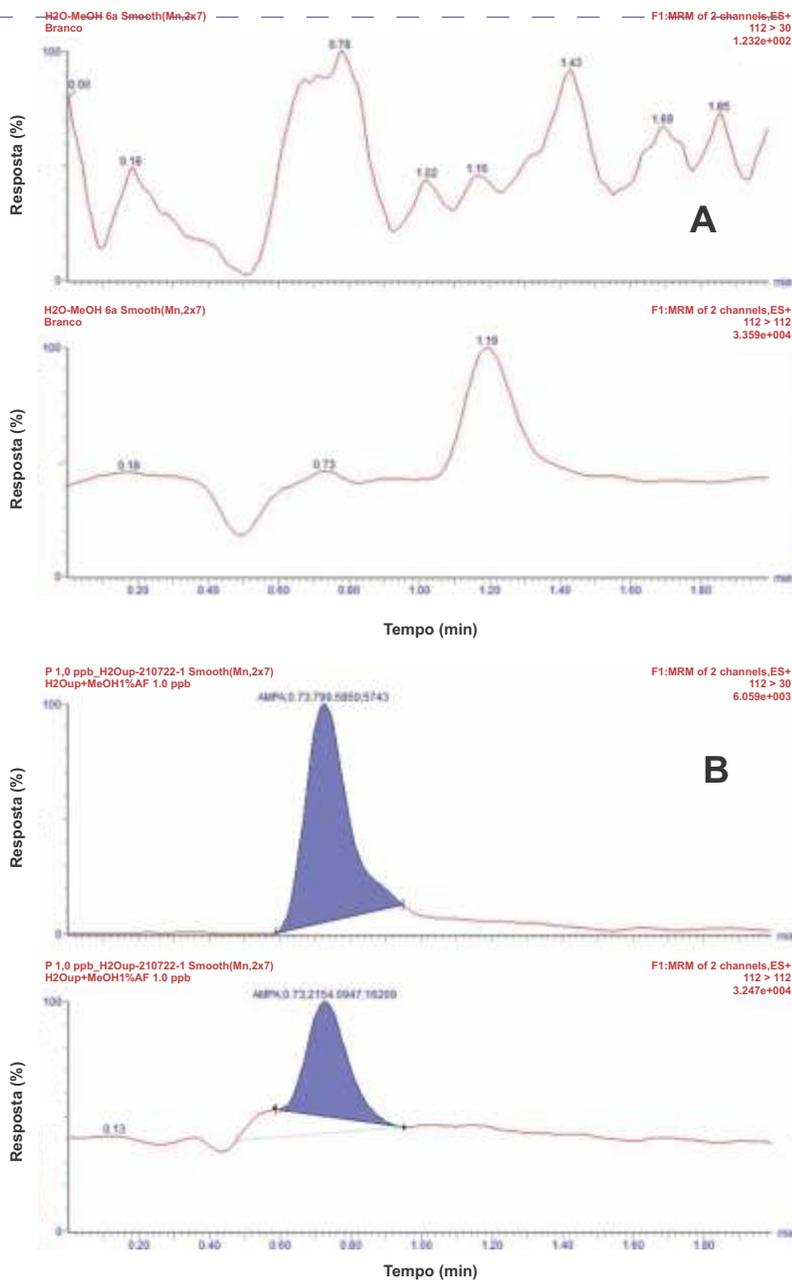


Figura 2. Cromatogramas dos fragmentos de quantificação (30 m/z) e confirmação (112 m/z) do ácido aminometilfosfônico (Ampa) na amostra “branco” da matriz água ultrapura (A) e do padrão analítico na concentração de 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ (B).

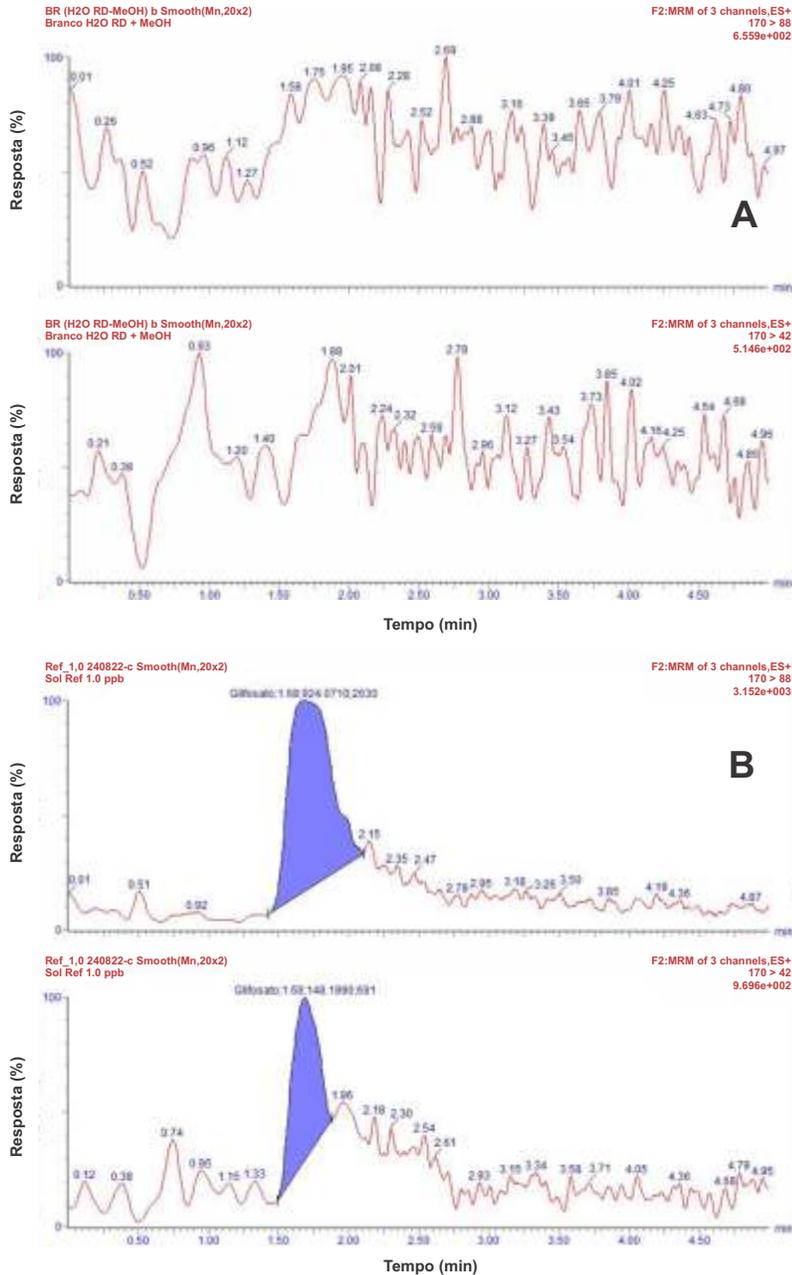


Figura 3. Cromatogramas dos fragmentos de quantificação (88 m/z) e confirmação (42 m/z) do glifosato na amostra “branco” da matriz água superficial (A) e do padrão analítico na concentração de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ (B).

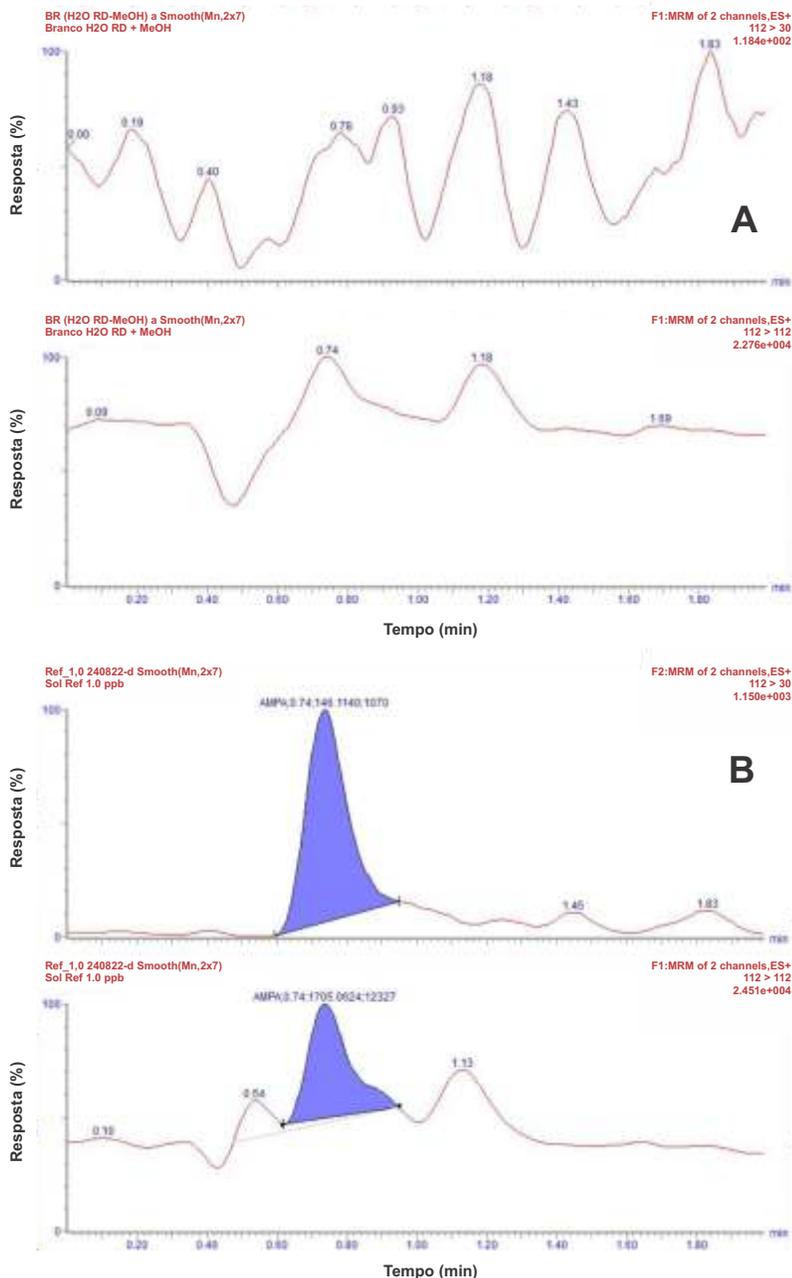


Figura 4. Cromatogramas dos fragmentos de quantificação (30 m/z) e confirmação (112 m/z) do ácido aminometilfosfônico (AMPA) na amostra “branco” da matriz água superficial (A) e do padrão analítico na concentração de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ (B).

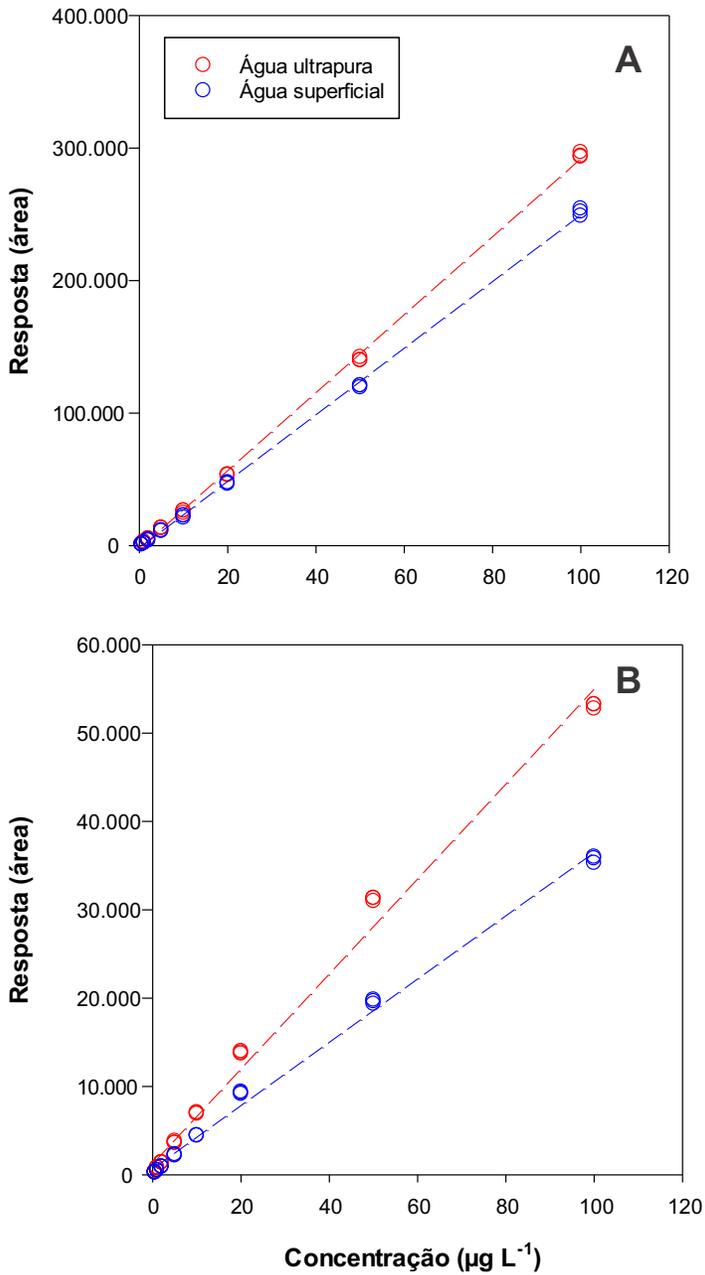


Figura 5. Curvas de calibração para glifosato (A) e ácido aminometilfosfônico – Ampa (B) em água ultrapura e água superficial.

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do método analítico para as amostras de água superficial foram iguais a $1 \mu\text{g L}^{-1}$ e $2 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, considerando ambos os compostos (glifosato e Ampa). O LD igual a $1 \mu\text{g L}^{-1}$ corresponde à menor concentração de glifosato e Ampa na amostra de água superficial que pode ser detectada mas não quantificada, com base nos critérios estabelecidos para a validação do método analítico (recuperação entre 70% e 120% e coeficiente de variação menor que 20% para a precisão). Já o LQ igual a $2 \mu\text{g L}^{-1}$ corresponde à menor concentração de glifosato e Ampa na amostra de água superficial que pode ser quantitativamente determinada, obedecendo aos critérios para a validação do método analítico. Marek e Koskinen (2014) desenvolveram um método simplificado para determinação de glifosato e Ampa em amostras de água por injeção direta com uso de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas e obtiveram valores de LQ iguais a $3 \mu\text{g L}^{-1}$ para glifosato e $5 \mu\text{g L}^{-1}$ para Ampa. Guo et al. (2016) também desenvolveram um método por injeção direta de amostras de água para determinação de glifosato e Ampa e obtiveram valores de LQ iguais a $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$. Possivelmente, o menor valor de LQ obtido por Guo et al. (2016) se deve ao uso de um espectrômetro de massas mais sensível quando comparado ao usado no estudo em questão.

Atualmente, a legislação vigente no Brasil que estabelece Valores Máximos Permitidos (VMP) de agrotóxicos e seus produtos de degradação em água superficial é a Resolução Conama n° 357 de 17/03/2005 (Conama, 2005). Nessa Resolução, os VMP de glifosato correspondem a $65 \mu\text{g L}^{-1}$ ou $280 \mu\text{g L}^{-1}$. O VMP igual a $65 \mu\text{g L}^{-1}$ se aplica para água destinada ao consumo humano após tratamento simplificado ou convencional, à proteção da comunidade aquática, à recreação de contato primário (esportes aquáticos), à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques e jardins aonde o público tem contato direto, à aquicultura e à atividade de pesca. Já o VMP igual a $280 \mu\text{g L}^{-1}$ se aplica para água destinada ao consumo humano após tratamento convencional ou avançado, à irrigação de culturas florestais, forrageiras e de cereais, à pesca amadora, à recreação de contato secundário e à dessedentação de animais. A Resolução Conama n° 357 não estabelece VMP para o Ampa. Em se tratando de água potável para consumo humano, a Portaria GM/MS n° 888 de 04/05/2021 (Brasil, 2021) estabelece que o VMP

para o somatório de glifosato + Ampa é de $500 \mu\text{g L}^{-1}$. Assim, comparando-se os valores de LQ para glifosato e Ampa do método em questão ($2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para ambos), observa-se que são bem inferiores aos estabelecidos pelas legislações brasileiras. Portanto, o método desenvolvido é capaz de identificar e quantificar concentrações que estão bem abaixo dos VMP de glifosato e Ampa em amostras de água.

Na Tabela 1 são apresentados os valores de recuperação e precisão para os três níveis de concentrações ($2 \mu\text{g L}^{-1}$, $4 \mu\text{g L}^{-1}$ e $10 \mu\text{g L}^{-1}$) avaliadas nas amostras de água ultrapura e água superficial. Observa-se que os valores de recuperação, para a matriz água ultrapura, variaram entre 92,9% e 101% para glifosato e entre 95,9% a 99,8% para o seu produto de degradação Ampa. Já para a matriz água superficial, os valores de recuperação variaram entre 90,5% e 94,9% e entre 82% e 101,5% para o Ampa.

Com relação à precisão do método, mostrada pelos valores dos coeficientes de variação (CV) para os três níveis de concentrações avaliadas (Tabela 1), observa-se que todos os valores foram inferiores a 20%, considerando tanto o glifosato quanto o Ampa nas duas matrizes avaliadas (água ultrapura e água superficial).

Com base nos critérios mínimos estabelecidos na validação desse método para recuperação entre 70% e 120% e precisão inferior a 20% (Inmetro, 2020), o método desenvolvido atendeu satisfatoriamente, para as matrizes testadas, e foi considerado validado. Assim, o método foi incorporado na rotina do Laboratório de Análises Ambientais da Embrapa Agropecuária Oeste para identificação e quantificação de glifosato e seu produto de degradação Ampa em amostras de água superficial.

Tabela 1. Valores médios (n=7) de recuperação e precisão em água ultrapura e água superficial durante a validação do método analítico para o glifosato e para o seu produto de degradação ácido aminometilfosfônico (Ampa). CV = coeficiente de variação.

Composto	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)	Precisão - CV (%)
Água ultrapura			
Glifosato	2,0	98,9	3,5
	4,0	101,0	2,3
	100	92,9	6,6
AMPA	2,0	96,1	8,7
	4,0	99,8	3,9
	10,0	95,9	5,5
Água superficial			
Glifosato	2,0	90,5	12,3
	4,0	94,9	6,3
	10,0	93,4	3,6
AMPA	2,0	82,0	8,7
	4,0	101,5	9,3
	10,0	93,3	3,8

Conclusões

- a) O método desenvolvido e validado permite, de forma rápida e simplificada, a identificação e quantificação de glifosato e seu produto de degradação Ampa em amostras de água superficial.
- b) Considerando as legislações vigentes no Brasil, o método desenvolvido pode ser utilizado para avaliar a conformidade da água superficial (rios, córregos, etc.) quanto aos Valores Máximos Permitidos (VMP) dos resíduos de glifosato e Ampa.

Referências

- BATTAGLIN, W. A.; MEYER, M. T.; KUIVILA, K. M.; DIETZE, J. E. Glyphosate and its degradation product AMPA occur frequently and widely in U.S. soils, surface water, groundwater, and precipitation. **Journal of the American Water Resources Association**, v. 50, n. 2, p. 275-290, 2014. DOI: 10.1111/jawr.12159.
- BERMAN, M. C.; MARINO, D. J. G.; QUIROGA, M. V.; ZAGARESE, H. Occurrence and levels of glyphosate and AMPA in shallow lakes from the Pampean and Patagonian regions of Argentina. **Chemosphere**, v. 200, p. 513-522, 2018. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.02.103
- BORGGGAARD, O. K.; GIMSING, A. L. Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review. **Pest and Management Science**, v. 64, p. 441-456, 2008. DOI: 10.1002/ps.1512.
- CONAMA. Resolução n° 357 de 17 de março de 2005: Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 mar. 2005.
- DAOUK, S.; GRANDJEAN, D.; CHEVRE, N.; DE ALENCASTRO, L. F.; PFEIFER, H. R. The herbicide glyphosate and its metabolite AMPA in the Lavaux vineyard area, western Switzerland: proof of widespread export to surface waters. Part I: method validation in different water matrices. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 48, p. 717-724, 2013. DOI: 10.1080/03601234.2013.780535.
- GLOZIER, N. E.; STRUGER, J.; CESSNA, A. J.; GLEDHILL, M.; RONDEAU, M.; ERNST, W. R.; SEKELA, M. A.; CAGAMPAN, S. J.; SVERKO, E.; MURPHY, C.; MURRAY, J. L.; DONALD, D. B. Occurrence of glyphosate and acidic herbicides in select urban rivers and streams in Canada, 2007. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, p. 821-834, 2012. DOI: 10.1007/s11356-011-0600-7.
- GRANDCOIN, A.; PIEL, S.; BAURÈS, E. AminoMethylPhosphonic acid (AMPA) in natural waters: Its sources, behavior and environmental fate. **Water Research**, v. 117, p.18-197, 2017. DOI: 10.1016/j.watres.2017.03.055.
- GUO, H.; RITER, L. S.; WUJCIK, C. E.; ARMSTRONG, D. W. Direct and sensitive determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in environmental water samples by high performance liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1443, p. 93-100, 2016. DOI: 10.1016/j.chroma.2016.03.020.
- IBAMA. **Boletins anuais de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos no Brasil**. Brasília, DF, 2020. Disponível em: <https://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>. Acesso em: 5 set. 2022.
- INMETRO. Coordenação Geral de Acreditação. **Orientação sobre validação de métodos analíticos: documento de caráter orientativo**. DOQ-CGCRE-008: revisão 09 – junho 2020. Brasília, DF, 2020. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8_05.pdf. Acesso em: 5 set. 2022.
- MAREK, L. J.; KOSKINEN, W. C. Simplified analysis of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water, vegetation and soil by liquid chromatography – tandem mass spectrometry. **Pest and Management Science**, v. 70, p. 1158-1164, 2014. DOI: 10.1002/ps.3684.

MENDONÇA, C. F. R.; BOROSKI, M.; CORDEIRO, G. A.; TOCI, A. T. Glyphosate and AMPA occurrence in agricultural watershed: the case of Paraná Basin 3, Brazil. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 55, n. 10, p. 909-920, 2020. DOI: 10.1080/03601234.2020.1794703.

NAÇÕES UNIDAS BRASIL. **Articulando os Programas de Governo com a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável e os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável: orientações para organizações políticas e a cidadania**. Brasília, DF, 2018. 86 p. Disponível em: <<https://brasil.un.org/index.php/pt-br/97142-articulando-os-programas-de-governo-com-agenda-2030-para-o-desenvolvimento-sustentavel-e-os>>. Acesso em: 6 mar. 2023.

OKADA, E.; PÉREZ, D.; DE GERÓNIMO, E.; APARICIO, V.; MASSONE, H.; COSTA, J. L. Non-point source pollution of glyphosate and AMPA in a rural basin from the southeast Pampas, Argentina. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 15120-15132, 2018. DOI: 10.1007/s11356-018-1734-7

PÉREZ, D. J.; OKADA, E.; DE GERÓNIMO, E.; MENONE, M. L.; APARICIO, V.; C.; COSTA, J. L. Spatial and temporal trends and flow dynamics of glyphosate and other pesticides within an agricultural watershed in Argentina. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 36, n. 12, p. 3206-3216, 2017. DOI: 10.1002/etc.3897.

PIRES, N. L.; PASSOS, C. J. S.; MORGADO, M. G. A.; MELLO, D. C.; INFANTE, C. M. C.; CALDAS, E. D. Determination of glyphosate, AMPA and glufosinate by high performance liquid chromatography with fluorescence detection in waters of the Santarém Plateau, Brazilian Amazon. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 55, n. 9, p. 794-802, 2020. DOI: 10.1080/03601234.2020.1784668.

POIGER, T.; BUERGE, I. J.; BÄCHLI, A.; MÜLLER, M. D.; BALMER, M. E. Occurrence of the herbicide glyphosate and its metabolite AMPA in surface waters in Switzerland determined with on-line solid phase extraction LC-MS/MS. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 1588-1596, 2017. DOI: 10.1007/s11356-016-7835-2.

RONCO, A. E.; MARINO, D. J. G.; ABELANDO, M.; ALMADA, P.; APARTIN, C. D. Water quality of the main tributaries of the Paraná Basin: glyphosate and AMPA in surface water and bottom sediments. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, p. 458, 2016. DOI: 10.1007/s10661-016-5467-0.

O método analítico descrito nesta publicação é uma importante ferramenta para ser utilizada em laboratórios com o objetivo de monitorar a qualidade da água nos recursos hídricos, atendendo inclusive, ao Objetivo de Desenvolvimento Sustentável (ODS) 06: “Assegurar a disponibilidade e gestão sustentável da água e saneamento para todos”, por meio do alcance da Meta 3: “até 2030, melhorar a qualidade da água nos corpos hídricos, reduzindo a poluição, eliminando despejos e minimizando o lançamento de materiais e substâncias perigosas, reduzindo pela metade a proporção do lançamento de efluentes não tratados e aumentando substancialmente o reciclo e reuso seguro localmente (ONU, 2019).



MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA E
PECUÁRIA



CGPE 018231