

DETERMINAÇÃO DE GLIFOSATO E AMPA EM MATRIZES BIOLÓGICAS: REVISÃO DA LITERATURA

Jaqueline Steffler Leobett

Universidade Federal da Fronteira Sul-Campus Cerro Largo
jaquelinesleobett@hotmail.com

Laila Cardoso Sue

Universidade Federal da Fronteira Sul-Campus Cerro Largo
laila.barcelos@estudante.uffs.edu.br

Iara Denise Endruweit Battisti

Universidade Federal da Fronteira Sul-Campus Cerro Largo
iara.battisti@uffs.edu.br

Liziara da Costa Cabrera

Universidade Federal da Fronteira Sul-Campus Cerro Largo
liziara.cabrera@uffs.edu.br

Eixo 01: Ciências Exatas e da Terra

Resumo: Atualmente, o uso desenfreado de agrotóxicos tem se tornado uma importante questão ambiental. Dentre os produtos mais comercializados está o glifosato, um herbicida intensamente aplicado para diversas finalidades. O glifosato, quando em contato com o meio ambiente degrada-se e forma subprodutos, dentre eles o ácido aminometilfosfônico (AMPA), considerado tóxico e persistente no meio ambiente. Em virtude da elevada aplicação de agrotóxicos, matrizes ambientais foram comprometidas, bem como as fontes alimentares, afetando a população de forma direta e indireta. Frente a isso, diversos métodos analíticos são utilizados para detectar e/ou quantificar esses compostos em matrizes biológicas. O presente estudo tem como objetivo realizar uma breve revisão da literatura, buscando estudos que realizem a determinação de glifosato e AMPA na urina de trabalhadores rurais, utilizando diferentes técnicas analíticas, como a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de Fluorescência (HPLC-FLD), a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplado a Espectrometria de Massas (HPLC-MS) e a Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (GC-MS). Os resultados dos estudos confirmam a presença de glifosato e AMPA na urina de trabalhadores rurais, em alguns casos, com concentrações muito elevadas, comprovando que esses componentes se mantêm no organismo e podem ser identificados através de diferentes técnicas analíticas.

Palavras-chave: Herbicidas. Urina. Técnicas analíticas.

Introdução

Segundo informações da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), em todo o mundo, são aplicados cerca de 2,5 milhões de toneladas de agroquímicos (SPADOTTO; GOMES, 2021). No Brasil, a venda desses produtos ultrapassa 720 mil toneladas. Em 2021 no país, os agroquímicos mais comercializados foram o Glifosato, 2,4 D e Mancozebe (INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE, 2021).

Utilizados para controle de pragas agrícolas, maior produção, estabilidade e rendimento de alimentos, os agrotóxicos proporcionam benefícios para o desenvolvimento do mundo (COOPER; DOBSON, 2007).

Entretanto, os riscos do elevado uso desses compostos, para com a saúde pública, vêm sendo observados desde a década de 70 (GILL *et al.*, 2019). Os trabalhadores rurais constituem o grupo populacional mais exposto aos agrotóxicos, em virtude do manejo de agroquímicos, de forma contínua no decorrer dos anos (KLEIN *et al.*, 2022).

Em razão disso, estudos são desenvolvidos para identificar a presença desses compostos no organismo humano. Como principais técnicas, segundo Chaiklieng e Uengchuen (2020), destacam-se a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de Fluorescência (HPLC-FLD), Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplado a Espectrometria de Massas (HPLC-MS) e a Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (GC-MS).

O presente estudo tem por objetivo fazer uma breve revisão da literatura de estudos que determinam glifosato e ácido aminometilfosfônico (AMPA) na urina de trabalhadores rurais, por meio das técnicas analíticas: HPLC-FLD, HPLC-MS e CG-MS.

Desenvolvimento e seus subitens

O glifosato é um herbicida de ampla utilização, na agricultura auxilia no manejo integrado de pragas e na produção de diversas culturas de campo como milho, soja, algodão e arroz, em usos domésticos, como jardins e pastagens, atua como um regulador de crescimento de ervas invasoras (CETESB, 2022).

A degradação ambiental do glifosato se dá por meio da ação dos microorganismos em solo, sedimento, e na água (CETESB, 2022), podendo ser degradado em produtos mais tóxicos e persistentes, como o AMPA (ASLAM; JING; NOWAK, 2023; MINGJING; LI; JAISI, 2019). A presença de AMPA no organismo humano se dá através da combinação de 2 fatores, sendo todo o AMPA derivado do glifosato metabolizado, e a ingestão do AMPA propriamente dito, o qual encontra-se presente em alimentos, no meio ambiente e em corpos hídricos (ZOLLER *et al.*, 2020).

Tendo em vista a elevada utilização do glifosato nos últimos anos, a exposição humana tornou-se uma problemática recorrente nos centros rurais e urbanos (AGOSTINI *et al.*, 2020).

Frente a isso, estudos buscam alternativas para detectar herbicidas em matrizes biológicas, e dentre as técnicas empregadas, destaca-se a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência a qual é capaz de separar e determinar espécies em uma grande variedade de materiais biológicos, orgânicos e inorgânicos, em um curto período de tempo, com elevada eficiência, sensibilidade e resolução (SKOOG *et al.*, 2006; AMORIM, 2019).

Amorim (2019) também cita a Cromatografia Gasosa como uma das técnicas mais aplicadas, entretanto a amostra, para ser analisada, precisa ser volátil ou termicamente estável.

Em relação aos detectores, o Espectrômetro de Massas (MS) e a Fluorescência (FL) são comumente encontrados na literatura. A FL é altamente sensível, detecta compostos fluorescentes, sendo capaz de separar e determinar os componentes das amostras que fluorescem (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). A Espectrometria de Massas (MS) permite identificar e quantificar um composto através da fragmentação, fornecendo a massa molecular dos analitos (AMORIM, 2019).

A busca pelos artigos deu-se através da utilização de palavras-chave como “Glyphosate ou Glifosato”, “AMPA”, “Urine ou Urina”, “HPLC-FLD ou CLAE-FL”, “HPLC-MS ou CLAE-EM”, “GC-MS ou CG-EM”, “Rural Workers ou Trabalhadores Rurais”, em periódicos disponíveis no “Science Direct” e “Google Scholar”, publicado há no máximo seis anos.

Estudos da literatura comprovam a presença de glifosato e AMPA na urina de agricultores. Um estudo realizado em Nova Mutum/MT, reuniu amostras de urina de 90 agricultores e produtores rurais expostos a longo prazo ao glifosato, coletadas antes, durante e após a exposição e analisadas por meio da técnica HPLC-FLD. Os resultados demonstraram, em sua totalidade, resíduos de glifosato na urina, especialmente durante a exposição ao herbicida (MELO, 2018). A autora ainda destaca que o tempo de exposição não influenciou na quantidade de resíduos encontrados na urina, visto que o nível mais alto foi encontrado em um indivíduo com um ano e nove meses de exposição (7,13 ng/mL), enquanto que um indivíduo com 10 anos de exposição não apresentou nível de resíduo quantificado.

Carmona *et al.* (2020) analisaram a presença de glifosato, AMPA e picloram em 30 amostras de urina de trabalhadores rurais residentes em Vale del Mayo, no México, através da técnica HPLC-FLD. Mais da metade das amostras analisadas apresentaram concentrações de picloram e AMPA, que obteve uma concentração máxima de 2,23 µg/L.

Carmona *et al.* (2022) analisaram, por HPLC-MS, amostras de urina de 27

agricultores neozelandeses ocupacionalmente expostos. Os resultados demonstram a presença de glifosato em 96% das amostras, com uma concentração máxima de 153 µg/L, e AMPA em 33% das amostras, tendo uma concentração máxima de 3,35 µg/L. Os autores ainda afirmam que, as concentrações encontradas em seu estudo são superiores quando comparadas com estudos da literatura. Achados semelhantes foram encontrados por Kohsuwan *et al.* (2022) onde foram identificadas elevadas concentrações de glifosato na urina, sendo a máxima de 296 µg/L para agricultores que realizaram a pulverização do glifosato mais de uma vez dentro de 48 horas.

Azul (2021) reuniu 74 amostras de urina de agricultores portugueses, 37 obtidas no inverno e 37 obtidas no verão, as quais foram analisadas por meio da técnica GC-MS. Mais da metade das amostras analisadas continham glifosato e AMPA, apresentando concentrações mais elevadas no inverno 8,74 µg/L e 4,83 µg/L para glifosato e AMPA respectivamente, se comparado ao verão, 3,50 µg/L e 0,30 µg/L para glifosato e AMPA respectivamente.

Por meio dos estudos apresentados, verifica-se que tanto o glifosato quanto o AMPA permanecem no organismo humano, e podem ser detectados por diferentes técnicas analíticas.

Considerações Finais

Diante do exposto, verifica-se que, tanto as técnicas analíticas utilizadas para detectar herbicidas, quanto o biomonitoramento urinário apresentam-se como ferramentas que auxiliam na avaliação da saúde humana, principalmente de trabalhadores rurais, expostos diariamente aos agrotóxicos, sendo possível através disso, desenvolver medidas protetivas.

Referências

AGOSTINI, Lidiane P. *et al.* Effects of glyphosate exposure on human health: insights from epidemiological and in vitro studies. **Science Of The Total Environment**, v. 705, p. 135808, fev. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135808>. Acesso em: 17 ago. 2023.

AMORIM, Antônia Fádia Valentim de. Métodos Cromatográficos, 1ª Edição, Editora da Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2019.

ASLAM, Sohaib; JING, Yuying; NOWAK, Karolina M. Fate of glyphosate and its degradation products AMPA, glycine and sarcosine in an agricultural soil: implications for environmental risk assessment. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 447, p. 130847, 2023. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.130847>. Acesso em 17 ago. 2023.

AZUL, Ana Sofia Serra. Biomonitorização de Glifosato em Urina numa População do Baixo Mondego. **Dissertação de Mestrado**, 116 pg. 2021. Disponível em: <https://estudogeral.uc.pt/handle/10316/99088>. Acesso em: 18 ago. 2023.

- BACK, Lize Elena Kaufmann *et al.* Biomarcadores de intoxicação humana em trabalhadores rurais expostos à agrotóxicos no Brasil. **Revista Contexto & Saúde**, v. 22, n. 46, p. 1-7, 6 out. 2022. Disponível em: <https://www.revistas.unijui.edu.br/index.php/contextoesaude/article/view/13486>. Acesso em: 17 ago. 2023.
- CAMPBELL, Garth *et al.* Characterization of glyphosate and AMPA concentrations in the urine of Australian and New Zealand populations. **Science Of The Total Environment**, v. 847, p. 157585, nov. 2022. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157585>. Acesso em: 17 ago. 2023.
- CARMONA, Balderrama *et al.* Biomonitoramento de herbicidas em trabalhadores agrícolas no Valle del Mayo, Sonora, México. **Environ Sci Pollut Res**, 28480–28489 (2020). Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07087-6>. Acesso em: 19 ago. 2023.
- CHAIKLIENG, Sunisa ; UENGCHUEN, Kodchakorn. Human Exposure to Glyphosate and Methods of Detection: A Review. **Walailak J Sci & Tech** 2020; 17(11): 1277-1285. Disponível em: <https://wjst.wu.ac.th/index.php/wjst/article/view/7232/2038>. Acesso em: 17 ago. 2023.
- COOPER, Jerry; DOBSON, Hans. The benefits of pesticides to mankind and the environment. **Crop Protection**, v. 26, n. 9, p. 1337-1348, set. 2007. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cropro.2007.03.022>. Acesso em: 17 ago. 2023.
- Gill, JPK, Sethi, *et al.* Toxicidade do glifosato para animais. **Environ Chem Lett**, 401–426 (2018). Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10311-017-0689-0>. Acesso em: 18 ago. 2023. IBAMA. Instituto Brasileiro de Meio Ambiente. Relatório de Comercialização de Agrotóxicos. 2022. Disponível em: <https://shre.ink/Qimg>. Acesso em: 17 ago. 2023.
- KOHSUWAN, Kanyapak *et al.* Urinary glyphosate kinetics after occupational exposure. **International Journal Of Hygiene And Environmental Health**, [S.L.], v. 245, p. 114021, ago. 2022. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheh.2022.114021>. Acesso em: 18 ago. 2023.
- MELO, Karolyne Gramlich de. Determinação de glifosato em amostras de urina humana pela derivatização com cloroformato de 9-fluorenilmetilo por cromatografia líquida com detecção de fluorescência. **Dissertação de Mestrado**, 89 pg. 2018. Disponível em: <https://repositorio.unicamp.br/acervo/detalhe/1014525>. Acesso em: 16 ago. 2023.
- MINGJING, Sol; HUI, LI; JAISI, Deb P. Degradation of glyphosate and bioavailability of phosphorus derived from glyphosate in a soil-water system. **Water Research**, v. 163, p. 114840, out. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2019.07.007>. Acesso em: 19 ago. 2023.
- SKOOG, HOLLER, NIEMAN, Princípios de Análise Instrumental, 5ª Edição, Editora Bookman, São Paulo-SP, 2002.
- SKOOG, Douglas A., WESTt, Donald M., HOLLER, F. James, CROUCH, Stanley R. **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

SPADOTTO, Cláudio Aparecido; GOMES, Marco Antonio. Agricultura e Meio Ambiente. **Embrapa**. 2021. Disponível em: <https://shre.ink/QiaN>. Acesso 17 ago. 2023.

ZOLLER, Otmar; RHYN, Peter; ZARN, Jürg A.; DUDLER, Vincent. Urine glyphosate level as a quantitative biomarker of oral exposure. **International Journal Of Hygiene And Environmental Health**, [S.L.], v. 228, p. 113526, jul. 2020. Elsevier BV. Disponível m: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheh.2020.113526>. Acesso: 17 ago. 2023.