

DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE MÉTODOS DE ANÁLISE MULTI-RESÍDUOS DE PRODUTOS FITO-SANITÁRIOS PRIORITÁRIOS NAS ÁGUAS DESTINADAS AO CONSUMO HUMANO

L. PATTY¹; A. BRUCHET¹; E. JASKULKÉ¹; F. ACOBAS²; F. VAN HOOF³; F. SACHER⁴; T. NOIJ⁵; F. VENTURA⁶; H. MARECOS DO MONTE⁷; M. SÁ DA COSTA⁷

RESUMO

Este projecto europeu, que decorre no âmbito do Programa SMT, tem por objectivo desenvolver e validar alguns métodos multi-resíduos, que permitam dosear, nas águas destinadas ao consumo humano, um conjunto de produtos fito-sanitários de interesse comum aos Estados Membros. Este projecto congrega sete Centros de Investigação Europeus públicos e privados, que puseram em comum as suas capacidades analíticas e técnico-científicas a fim de atingir os diferentes objectivos fixados. O primeiro destes objectivos consiste no estabelecimento de uma lista comum de produtos fito-sanitários na Europa, complementada por uma lista de compostos específicos de cada país, bem como na inventariação de toda a informação disponível sobre as técnicas cromatográficas adaptadas à análise dos produtos seleccionados. Foi já estabelecida uma lista comum compreendendo 38 compostos prioritários e foram definidas as listas de compostos específicos de cada país. O segundo objectivo consiste no desenvolvimento de métodos que associem a extracção em fase sólida e a análise dos compostos seleccionados por GC-MS, HPLC-UV e HPLC-MS. Os ensaios já realizados mostram que a quase totalidade de produtos da lista comum é analisável por GC-MS e HPLC-UV. Seguidamente, os métodos desenvolvidos serão validados através de ensaios intralaboratoriais. Serão ainda organizados ensaios interlaboratoriais, destinados a avaliar, comparar e difundir os métodos. Finalmente, os dados colhidos poderão constituir a base técnico-científica de um trabalho de normalização.

Palavras-chave: água para consumo humano; cromatografia em fase gasosa; cromatografia em fase líquida; métodos multi-resíduos; pesticidas; produtos fito-sanitários.

¹ CIRSEE - Lyonnaise des Eaux, Le Pecq (F) - Entidade Coordenadora do projecto de I&DT; ² ANJOU-RECHERCHE, Paris (F); ³ SVW, Antuérpia (B); ⁴.DVGW-TZW, Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe (D)

⁵ KIWA, Nieuwegein (NL); ⁶ AGBAR, Barcelona (SP); ⁷ LNEC, Lisboa (PT)

1 - INTRODUÇÃO

A comercialização e utilização de produtos fito-sanitários está autorizada num quadro regulamentar definido, visando limitar tanto os riscos incorridos pelo homem por um lado, como a contaminação do ambiente, por outro. No entanto, a regulamentação relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano impõe o controlo destes produtos a jusante da sua utilização. Concretamente: a Directiva 80/776/CEE fixa a concentração máxima admissível de cada substância activa em 0,1 µg/l nas águas potáveis. Nestas condições, para conseguir realizar os programas de monitorização da qualidade da água os laboratórios de controlo devem dispor de métodos analíticos capazes de dosear traços de resíduos de produtos fito-sanitários susceptíveis de serem encontrados nos recursos hídricos. Consequentemente, torna-se necessário um trabalho de desenvolvimento analítico e de validação dos métodos de análise quantitativa, a fim de determinar o seu desempenho (em particular os limites de detecção e de quantificação) e de o comparar com os valores estabelecidos na Directiva atrás referida. Neste contexto, sete Centros de Investigação Europeus públicos e privados conjugaram as suas capacidades científicas para desenvolver e validar um número limitado de métodos multi-resíduos que permitam dosear, em águas destinadas ao consumo humano (tanto brutas como tratadas), um conjunto de produtos fito-sanitários de interesse comum aos Estados Membros, bem como certas substâncias activas susceptíveis de serem encontradas nas origens de água locais. Esta comunicação apresenta o estado de desenvolvimento deste projecto europeu, iniciado em Fevereiro de 1997.

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 - Estabelecimento da lista comum de substâncias activas prioritárias

A selecção das substâncias activas a pesquisar com carácter de prioridade na Europa, nas águas destinadas ao consumo humano (brutas e tratadas), foi realizada em diversas etapas. Primeiramente, elaborou-se uma lista a partir das listas nacionais da Alemanha, Bélgica, França, Áustria e Inglaterra, que abrangia 148 compostos. A metodologia de estabelecimento da lista francesa (ESU Tox) foi considerada muito boa pelos parceiros deste projecto, pelo que esta lista foi tomada como referência. Após a identificação das substâncias activas comuns em pelo menos três listas nacionais (uma das quais a lista francesa) a lista inicial reduziu-se para 68 produtos fito-sanitários. Nova redução resultou da consideração de listas de produtos fito-sanitários prioritários provenientes de três outros países participantes no projecto, considerando apenas os compostos mais frequentes nas oitos listas disponíveis e excluindo alguns compostos. Foram excluídas substâncias como a aminotriazola, cuja extracção e análise são demasiado específicas, assim como aquelas cuja análise requer prévia derivatização. Foram ainda excluídos os compostos cujo método de análise esteja em curso de normalização no âmbito da ISO (International Standards Organisation), bem como os compostos que constam das listas nacionais que os parceiros do projecto devem analisar, mas que só se encontram em uma ou duas das listas nacionais atrás referidas. Desta selecção resultou uma lista final de 38 substâncias activas prioritárias.

2.2 - Análise cromatográfica dos compostos da lista comum

Com base na experiência dos diversos parceiros do projecto e em informação disponível sobre análise das substâncias activas seleccionadas (The Pesticide Manual, 1994), foram realizados ensaios em Cromatografia em Fase Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa (GC-MS) e em Cromatografia Líquida de Alta Performance com detecção por Ultra-Violeta (HPLC-UV):

- ♦ GC-MS: quatro dos sete parceiros analisaram soluções padrão contendo os produtos seleccionados (Quadro 1) em cromatógrafos que diferem pelo tipo de injector («Split-splitless» ou «On-column») e pelo tipo de espectrómetro de massa utilizado («Quadrupolo» ou «Ion trap»);
- ♦ HPLC-UV: injectaram-se de 250 µl de uma solução padrão de 250 µg/l, preparada numa mistura Metanol-Água (10:90) e contendo os compostos considerados susceptíveis de serem analisados por HPLC, num cromatógrafo Hewlett-Packard 1090 equipado com um detector Ultra-Violeta de matriz de díodos. As substâncias activas foram separadas utilizando um gradiente de eluição Água-Acetonitrilo (Quadro 2) numa coluna Supelcosil ABZ+ (250 x 4,6 mm, 5 µm de granulometria e 100 Å de porosidade), mantida a 40 °C e protegida por uma pré-coluna Supelcosil ABZ+ (20 x 4,6 mm).

2.3 - Extracção em Fase Sólida (SPE) dos compostos da lista comum

Depois de uma análise de toda a informação disponível relativa à extracção em fase sólida das substâncias activas prioritárias, os parceiros do projecto realizaram ensaios preliminares com a finalidade de testar a capacidade de extracção de diversas fases adsorventes relativamente a uma gama mais ou menos extensa de compostos da lista comum. Os grandes tipos de adsorventes testados correspondem à sílica em fase reversa C18 (cartuchos LiChrolut EN (Merck), SDB1 (Baker), OASIS (Waters), Envi-P (Supelco)) e ao carbono grafitizado (cartuchos Envi-Carb (Supelco)). Também foi testada uma mistura de sílica em fase reversa C18 e de polímeros de estireno-divinilbenzeno (cartuchos RP-C18/liChrolut EN). No entanto, para o prosseguimento do estudo só serão tomados em consideração os adsorventes disponíveis no mercado.

A fim de determinar os rendimentos de extracção dos diferentes adsorventes utilizaram-se amostras de água ultrapura (MilliQ) contaminada com uma solução padrão contendo um número variável de substâncias prioritárias. O número de repetições e os níveis de concentração variaram entre 1 a 5 e 0,05 a 5 µg/l, respectivamente.

3 - RESULTADOS

3.1 - Lista de substâncias activas prioritárias

Na lista comum de 38 compostos prioritários, estabelecida conforme a metodologia atrás referida, encontram-se 27 herbicidas, 3 metabolitos da atrazina, 7 insecticidas e 1 fungicida (Quadro 3). Esta lista agrupa 13 substâncias activas da lista francesa ESU Tox e 21 herbicidas da lista prioritária estabelecida para os países mediterrânicos (Barceló, 1993). Sete compostos da lista comum são igualmente citados na lista europeia das 132 substâncias prioritárias, cujo

lançamento no meio aquático da Comunidade constitui origem de poluição(Directiva 76/454/CEE).

Quadro 1
Condições operatórias dos ensaios realizados por GC-MS

	CIRSEE	KIWA	SVW	DVGW-TZW
Cromatógrafo	Varian 3400	Carlo Erba HRGC	Varian 3400CX	HP 5890 Series II plus
Injector Temperatura	“On column” de 50°C a 260°C a 180°C/min 29 min a 260°C	“Split-splitless” 270°C	“Split-splitless”	“Split-splitless” de 60°C a 290°C a 9°C/min 5 min a 290°C
Detector	Finnigan MAT Ion Trap ITS-40	Quadrupolo QMD-1000	Varian Saturn 4D Ion Trap	Quadrupolo MSD HP5972
Coluna (espessura do filme) comp x interno	PTE5 (0.25 µm) 30 m x 0.32 mm	BPX5 (0.25 µm) 50 m x 0.32 mm	DB5-MS (0.25 µm) 30 m x 0.25 mm	DB5 (0.33 µm) 12 m x 0.2 mm
Programação de temperatura	de 50°C a 150°C a 10°C/min de 150°C a 240°C a 5°C/min de 240 a 260°C a 15°C/min 2 min a 260°C	1 min a 40°C de 40°C a 80°C a 20°C/min 1 min a 80°C de 80°C a 315°C a 4°C/min 10 min a 315°C	de 50°C a 150°C a 10°C/min de 150°C a 240°C a 4°C/min de 240°C a 270°C a 15°C/min 1 min a 270°C	de 60°C a 190°C a 20°C/min 5 min a 190°C de 190°C a 210°C a 1°C/min 1 min a 210°C
Volume de injeção	1 µl	2 µl	1 µl	2 µl
Concentração da solução analisada	0.1 mg/l	3 mg/l	50 mg/l	100 mg/l

Quadro 2
Gradiente de eluição utilizado em HPLC-UV (Anjou-Recherche)

Tempo (minutos)	Débito (ml/min)	Água (%)	Acetonitrilo (%)
0	1	95	5
90	1	25	75
95	1	0	100
100	1	0	100
105	1	95	5

Quadro 3
Lista comum de produtos fito-sanitários prioritários

Substâncias activas prioritárias		Lista Esu Tox	Lista prioritária dos países mediterrânicos	Lista das 132 substâncias prioritárias	Produtos Móveis utilizados na Europa (T/an)
Alacloro	Herbicida	X	X		> 500
Aldicarbe	Insecticida	X			> 50
Atrazina	H	X	X	X	> 500
DEA	H				
DIA	H				
OHA	H				
Carbendazime	Fungicida				> 50
Cloridazão	H				> 500
Clorpirifos-etil	I	X			
Clortolurão	H		X		> 500
Cianazina	H	X			> 50
Dicamba	H				
Diclobenil	H		X		> 50
Dimetoato	I			X	> 500
Diurão	H	X	X		> 500
Endossulfão	I	X		X	
Etofumesato	H		X		> 50
Fluroxipir	H				> 50
Isoproturão	H	X	X		> 500
Lindano	I	X		X	
Linurão	H	X	X	X	> 50
Metamitrão	H		X		> 50
Metazaclo	H		X		> 500
Metabenzthiazurão	H		X		> 500
Metomil	I				
Metobromurão	H		X		
Metolacloro	H		X		> 500
Metoxurão	H		X		
Metribuzina	H		X		
Pendimetalina	H		X		
Fenemedifame	H		X		> 50
Pirimicarbe	I				
Propazina	H				
Piridato	H				
Simazina	H	X	X	X	> 50
Terbutilazina	H	X	X		> 50
Terbutrina	H		X		> 50
Trifluralina	H	X	X	X	

Finalmente, 10 compostos desta lista comum são produtos móveis, cujas quantidades utilizadas na Europa ultrapassam 500 t/ano.

A lista comum foi apresentada a uma assembleia reunida em Bruxelas, que integrava diversos industriais, peritos e organizações particularmente interessadas na legislação relativa à qualidade dos recursos hídricos. Os fabricantes dos produtos fito-sanitários representados (AgrEvo, Novartis, Cyanamid, DowElanco, Dupont de Nemours, Monsanto, Rhône Poulenc Agro) concordaram, oralmente, com os produtos prioritários seleccionados na lista comum.

A lista comum é completada por uma lista específica de cada país parceiro no projecto, contendo um máximo de 20 substâncias activas susceptíveis de serem encontradas nas origens de água dos seus países (Quadros 4 e 5). A lista específica portuguesa contém dois pesticidas: o paratião e o molinato.

3.2 - Análise cromatográfica

Os resultados obtidos (Quadro 6, Fig. 1) indicam que, pelo menos 25 compostos da lista comum são analisáveis por GC-MS. Além disso, no caso de o cromatógrafo utilizado estar equipado com um injector do tipo «On-Column» foi possível detectar quatro compostos termo-sensíveis da família das ureias (clortolurão, isoproturão, linurão e metabromurão). Verificou-se ainda que o dicamba e o fluroxipir são detectados por GC-MS depois de metilados.

Os ensaios realizados em HPLC-UV-DAD mostraram que 36 compostos da lista comum são detectados em cromatografia líquida (Quadro 6, Fig. 2). Deve notar-se, porém, que alguns compostos fornecem uma resposta inferior a 20 % relativamente à da atrazina, o que torna a difícil a sua quantificação. Consequentemente, são 25 os compostos analisáveis por HPLC-UV.

Deste trabalho resultou a possibilidade de agrupamento dos produtos fito-sanitários da lista comum em função da sua aptidão para serem analisados por GC-MS ou HPLC-UV. Assim, os dois isómeros do endossulfão (alfa e beta), o lindano, tal como o alacloro, o clorpirifos-etil, o dimetoato, o etofumesato, o metazacloro, o metolacloro e a trifluralina, que dão uma resposta fraca em HPLC-UV, serão analisados preferencialmente por GC-MS. Pelo contrário, a análise da hidroxí-atrazina, da carbendazime, do metomil e do fenemedifame será realizada por HPLC-UV. As ureias substituídas termosensíveis (diurão, metoxurão, metobromurão, isoproturão, clortolurão, linurão) serão igualmente analisadas por HPLC-UV e a sua presença poderá ser confirmada por GC-MS num cromatógrafo equipado com um injector «On-Column». Por fim, o aldicarbe, o dicamba, o fluroxipir e o piridato, não-analisáveis em GC-MS e fracamente detectados em Ultra-Violeta, serão analisados em HPLC-MS.

3.3 - Extração em fase sólida

Os rendimentos de extração obtidos na sequência de ensaios preliminares variam em função da substância activa e das fase adsorbente consideradas (Quadro 7). Recorrendo a sílicas em fase reversa-C18 conseguiram-se rendimentos superiores a 80 % para 19 compostos da lista comum no caso da fase Envi 18 e 24 compostos na extração com Isolute C18 comum.

Quadro 4

Listas específicas de produtos fito-sanitários prioritários

Substâncias activas específicas		Lista Esu Tox	Lista prioritária dos países mediterrânicos	Lista das 132 substâncias prioritárias	Produtos Móveis utilizados na Europa (T/an)
Lista Francesa					
Oxidemetão-metil	I	X		X	> 50
Triatato	H	X	X		
Tridemorfe	F				
Captana	F				
Ciproconazol	F				
Dinoterbe	H	X	X		
Diquato	H	X	X		
Fenepropimorfe	F	X			
Flusilazol	F	X			
Folpel	F				
Ioxinil	H	X			
Lista Portuguesa					
Molinato	H		X		
Paratião	I			X	
Lista Espanhola					
Bentazona	H		X	X	> 500
Diazinão	I				> 50
Fenitrotião	I			X	
Metidatião	I				
Azinfos-metil	I			X	
Paratião-metil	I			X	
Molinato	H		X		
Propanil	H			X	
Malatião	I			X	
Tiobencarbe	H				
Triclorfão	I			X	> 50
Vinclozolina	F				> 50
Lista Belga					
Bentazona	H		X	X	> 500
MCPA	H		X	X	> 500
Diclorprope	H			X	
2,4 D	H		X	X	> 500
Fenepropimorfe	F				
Aclonifena	H				
Bromoxinil	H		X		
Clopiralid	H				
Clortalonil	F				
Prosulfocarbe	H				
Lenacil	H				

Quadro 5

Listas específicas de produtos fito-sanitários prioritários

Substâncias activas prioritárias		Lista Esu Tox	Lista prioritária dos países mediterrânicos	Lista das 132 substâncias prioritárias	Produtos Moveis utilizados na Europa (em T/an)
Lista Holandesa					
Anilazina	F				
Benazolina	H				> 500
Bromoxinil	H		X		
Clortalonil	F				
Diazinona	I				> 50
Diclorane	F				
Furalaxil	F				
Lenacil	H				
Oxadixil	F				
Propacloro	H				
Triadimefão	F				
Triadimenol	F				> 50
Triclopir	H				
Tolclofos-metil	F				
Heptenofos	I				
Lista Alemã					
Azinfos-etil	I			X	
Bentazona	H		X	X	> 500
Bromacil	H				
Carbofurano	I				
Clorfenvinfos	I				
Clopiralid	H				
2,4 D	H		X	X	> 500
Diclorprope	H			X	
Hexazinão	H				
MCPA	H		X	X	> 500
Mecoprope	H		X	X	
Monurão	H				
Paratião	I			X	
Disulfotão	I			X	
Lenacil	H				
Metalaxil	F				
Penconazol	F				
Procimidão	F				
Propetanfos	I				
Vinclozolina	F				> 50

Quadro 6

Análise cromatográfica das substâncias activas da lista comum

Substâncias activas prioritárias	GC-MS	λ max (nm)	HPLC-UV-DAD		HPLC-MS
				Resposta/Atrazina (%)	
Alacloro	X	222		13	
Aldicarbe		246		5	X
Atrazina	X	222	X	100	
Desetilatrazina	X	222	X	89	
Desisopropilatrazina	X	222	X	88	
Hidroxi-atrazina		222	X	74	
Carbendazime		286	X	40	
Cloridazão	RF	232	X	62	
Clorpirifos-etil	X	232		10	
Clortolurão	RF*	246	X	53	
Cianazina	X	222	X	87	
Dicamba	X(Me)	222		#	X
Diclobenil	X	232	X	23	
Dimetoato	X	222		6	
Diurão		246	X	36	
Endossulfão alfa	X				
Endossulfão beta	X				
Etofumesato	X	232		8	
Fluroxipir	X(Me)	222		#	X
Isoproturão	RF*	246	X	46	
Lindano	X				
Linurão	X*	246	X	46	
Metamitrão	RF	310	X	33	
Metazacloro	X	222		26**	
Metabenztiaturão	X	272	X	43	
Metomil		232	X	34	
Metobromurão	X*	246	X	54	
Metolacloro	X	222		17	
Metoxurão		246	X	37	
Metribuzina	X	286	X	20	
Pendimetalina	X	246	X	28	
Fenemedifame		232	X	35	
Pirimicarbe	X	246	X	49	
Propazina	X	222	X	100	
Piridato		246		5	X
Simazina	X	222	X	100	
Terbutilazina	X	222	X	100	
Terbutrina	X	222	X	90	
Trifluralina	X	272		10	

* : Análise com um injector “on-column” X(Me) : Análise do derivado metilado RF : Resposta Fraca

** : Eluição conjunta com o metobromurão. Este produto não pode ser quantificado na presença de metobromurão mas a sua presença não impede a quantificação do metobromurão.

: pico largo

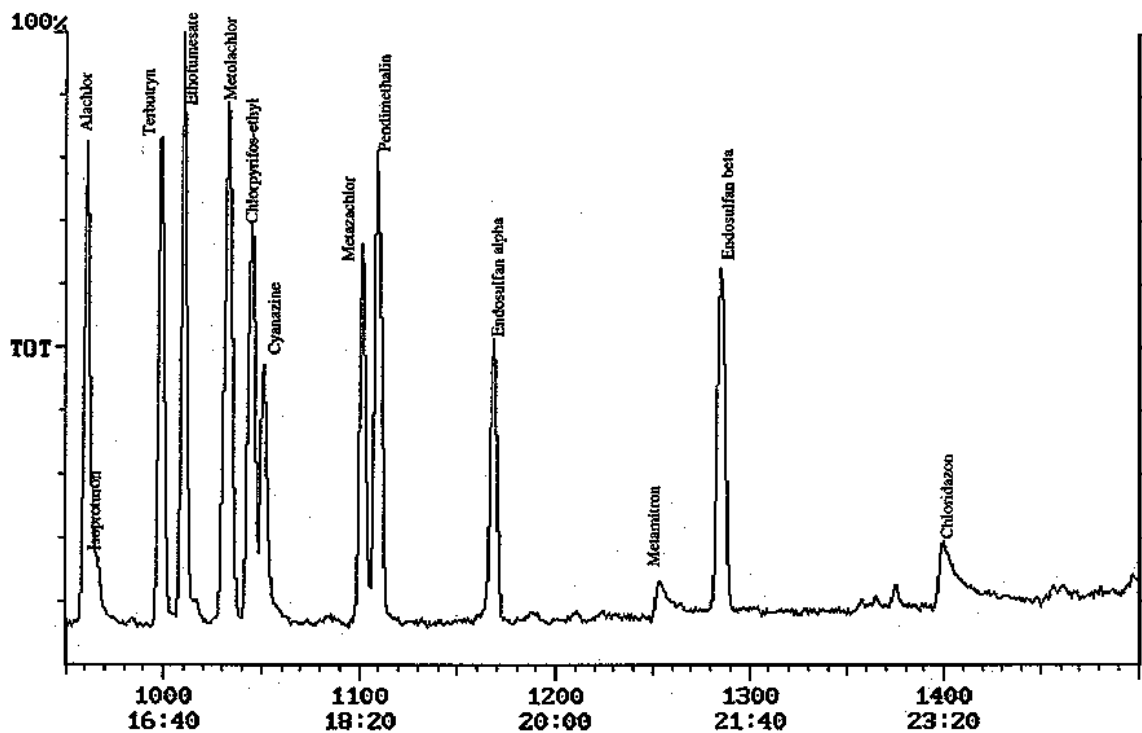
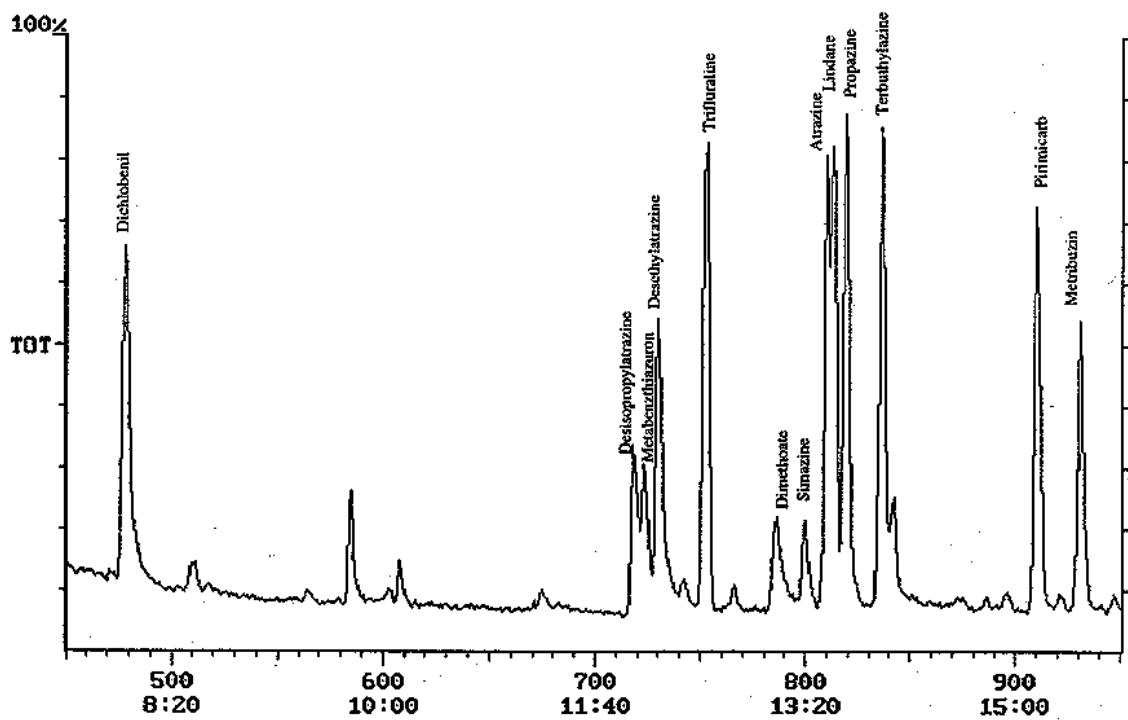


Figura 1 - Cromatograma GC-MS numa solução padrão a 1 mg/l

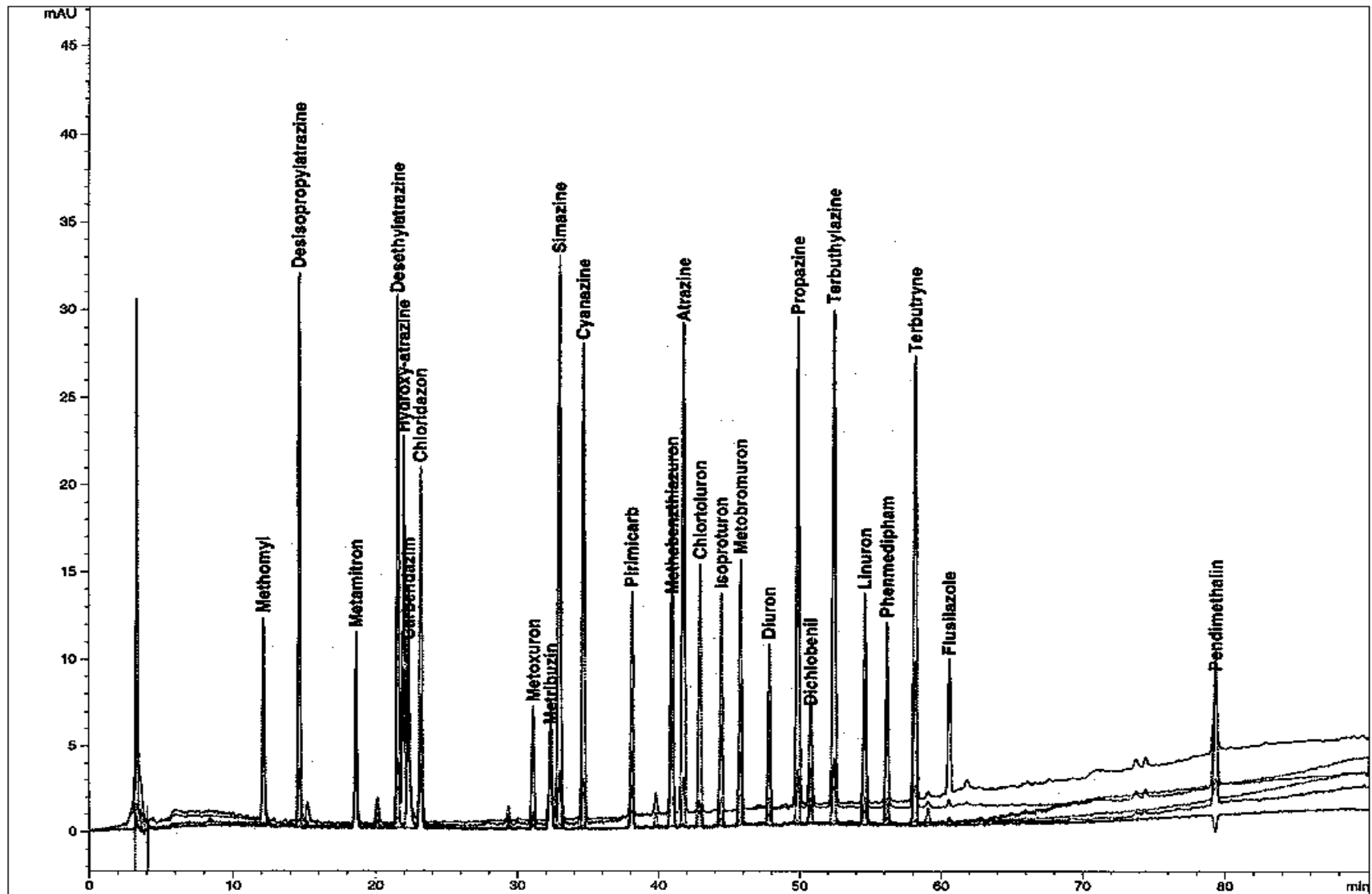


Figura 2 - Cromatograma em HPLC-UV de uma solução padrão a 250 µg/l

Quadro 7

Rendimentos de extracção de diferentes fases adsorventes testadas

Substâncias activas prioritárias	Fases adsorventes testadas:						
	Isolute C18	Envi-18	LiChrolut EN	SDB1	Oasis	Envi-P	Envi-Carb
Concentrações (µg/l)	0.05-0.5	0.5-(5)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Repetições		5	4	1	1	1	5
Alacloro	> 80%	> 90%	> 90%	-	-	-	-
Aldicarbe	-	-	-	-	-	-	-
Atrazina	> 90%	> 90% (> 70%)	> 90%	> 80%	> 70%	90%	> 80%
Desetilatrazina	> 90%	< 50% (> 80%)	> 90%	> 90%	> 90%	> 90%	> 90%
Desisopropilatrazina	> 70%	-	> 80%	> 90%	> 80%	> 90%	> 80%
Hidroxi-atrazina	-	-	-	-	-	-	-
Carbendazime	-	-	-	-	-	-	-
Cloridazão	> 60%	< 60%	> 120%	> 80%	-	-	> 90%
Clorpirifos-etil	-	(> 90%)	< 50%	-	-	-	-
Clortolurão	> 90%	> 90%	-	> 90%	> 60%	> 90%	> 70%
Cianazina	> 90%	> 90%	> 90%	> 90%	> 80%	> 90%	> 80%
Dicamba	-	-	-	-	-	-	-
Diclobenil	> 90%	(> 90%)	> 90%	-	-	-	-
Dimetoato	> 70%	-	> 90%	-	-	-	-
Diurão	> 90%	> 80%	-	> 80%	< 50%	> 90%	> 70%
Endossulfão alfa	-	-	70%	-	-	-	-
Endossulfão beta	-	-	> 50%	-	-	-	-
Etofumesato	> 80%	(> 80%)	> 90%	-	-	-	-
Fluroxipir	-	-	-	-	-	-	-
Isoproturão	> 80%	> 70%	> 180%	> 80%	> 60%	> 80%	80%
Lindano	-	(> 80%)	> 90%	-	-	-	-
Linurão	> 90%	> 60%	-	50%	0%	> 50%	> 50%
Metamitrão	> 80%	< 50%	> 60%	> 90%	90%	> 110%	< 50%
Metazacloro	> 90%	> 90%	> 90%	> 70%	< 50%	> 70%	> 60%
Metabenztiазurão	> 90%	> 80%	< 50%	> 90%	> 70%	> 90%	< 50%
Metomil	-	-	-	-	-	-	-
Metobromurão	> 90%	-	-	-	-	-	-
Metolacloro	> 90%	(> 80%)	> 90%	> 50%	0%	60%	< 50%
Metoxurão	> 80%	> 90%	-	> 90%	> 70%	> 90%	> 80%
Metribuzina	> 90%	(> 80%)	90%	-	-	-	-
Pendimetalina	> 70%	(> 90%)	< 50%	-	-	-	-
Fenemedifame	> 90%	-	-	-	-	-	-
Pirimicarbe	> 90%	(> 70%)	> 80%	-	-	-	-
Propazina	> 90%	> 80%	> 90%	> 70%	> 50%	> 80%	> 60%
Piridato	-	-	-	-	-	-	-
Simazina	> 90%	> 90%	> 90%	> 90%	> 80%	> 90%	> 90%
Terbutilazina	> 90%	> 80%	> 90%	> 60%	< 50%	> 70%	> 70%
Terbutrina	> 90%	(> 90%)	> 80%	-	-	-	-
Trifluralina	> 90%	(> 70%)	> 60%	-	-	-	-

- : produtos não testados

A fase Isoluto C18 produziu melhores resultados com compostos polares, como o cloridazão, o dimetoato e o metamitrão. Tendo em consideração as numerosas referências bibliográficas existentes relativas à utilização da sílica em fase reversa-C18 (Aga *et al.*, 1994; Barceló *et al.*, 1995; Herberer *et al.*, 1994; Kolpin *et al.*, 1995-1996; Mills *et al.*, 1994; Pichon *et al.*, 1995; Thurman *et al.*, 1994-1996) optou-se por tomar este adsorvente como referência no decurso deste projecto. Os polímeros de estirenodivinilbenzeno também produzem resultados prometedores. Efectivamente, as fases SDB1, Envi-P e LiChrolut EN asseguram a extracção superior a 80 % de resíduos de 12 a 17 pesticidas prioritários. O carbono grafitizado (Envi-Carb) é interessante por permitir a extracção de compostos fenoxi-ácidos citados na lista específica de alguns países (2,4 D, MCPA, Dicloroprop...), sem ajustamento do pH da amostra antes da extracção, modificando-o no decurso da eluição.

As substâncias activas da lista comum não foram testadas na sua totalidade no decurso destes ensaios. Efectivamente, não existe actualmente nenhum dado disponível relativamente ao aldicarbe, ao piridato, ao metomil, ao fluoroxipir, ao dicamba, à carbendazime e à hidroxiatrazina. Além disso, sendo os rendimentos de extracção dependentes de numerosos factores e em particular do nível de concentração na amostra, foi estabelecido um protocolo preciso, estando em curso os ensaios para definição dos adsorventes mais interessantes (Isolute C18, Envi 18, LiChrolut EN, SDB1, OASIS e Env+) segundo uma metodologia comum. Assim, amostras de 500 ml de água para consumo humano com baixo teor de Carbono Orgânico Dissolvido (1 ppm) inoculadas com dois níveis de concentração (0,1 e 0,5 µg/l; 5 repetições por concentração) são extraídas pelos diferentes parceiros e analisadas em GC-MS ou HPLC-UV. Em função dos resultados obtidos serão consideradas as fases adsorventes mais interessantes e serão definidos um conjunto de métodos de quantificação associando uma série de produtos fito-sanitários, um adsorvente e uma técnica cromatográfica. Para os produtos fito-sanitários cujos rendimentos de extracção se revelem inferiores a 60 % será, eventualmente, considerada uma extracção líquido-líquido. Após o estabelecimento e aprovação de um novo protocolo de análise aprovado por cada parceiro, os diferentes métodos de quantificação serão validados através de ensaios intralaboratoriais.

SIMBOLOGIA

GC-MS	Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massa
HPLC-UV	Cromatografia em fase líquida de alta performance com detecção por ultravioletas
HPLC-MS	Cromatografia em fase líquida de alta performance com detecção por espectrometria de massa

AGRADECIMENTOS

Os Autores agradecem a colaboração da Sr.^a Eng.^a Maria Isabel Eusébio e da Sr.^a Dr.^a Ana Teresa G. Antunes, do Núcleo de Química do LNEC e o apoio da Sr.^a Eng.^a Paula Viana, do Laboratório da Direcção Geral do Ambiente.

BIBLIOGRAFIA

- AGA, D. S.; THURMMAN, E. M.; POMES, M. L. - "Determination of alachlor and its sulfonic acid metabolite in water by solid-phase extraction and enzyme-linked immunosorbent assay". *Analytical Chemistry*, 66 (9), 1994, pp. 1495-1499.
- BARCELÓ, D. - "Official methods of analysis of priority pesticides in water using chromatographic techniques". In *Environmental Analysis: Techniques, Applications and Quality Assurance*. Chapter 5, 1993, pp.149-180.
- BARCELÓ, D., HENION, M.C. - "On-line sample handling strategies for the trace-level determination of pesticides and their degradation products in environmental waters". *Analytical Chimica Acta*, 318, 1995, pp. 1-14.
- HEBERER, T.; BUTZ, S.; STAN, H-J - "Detection of 30 acidic herbicides and related compounds as their pentafluorobenzoylic derivatives using gas chromatography/mass spectrometry". *Journal of AOAC International*, 77 (6), 1994, pp. 1587-1604.
- KOLPIN, D. W.; THURMAN, E. M.; GOOLSBY, D. A - "Occurrence of selected pesticides and their metabolites in near-surface aquifers of the midwestern United States: an assessment using highly sensitive analytical methods and tritium". *J. Environ. Qual.*, 30, 1996, pp. 335-340.
- KOLPIN, D. W.; GOOLSBY, D. A.; THURMAN, E. M. - "Pesticides in near-surface aquifers: an assessment using highly sensitive analytical methods and tritium". *J. Environ. Qual.*, 24, 1995, pp. 1125-1132.
- MILLS, M. S.; THURMAN E. M. - "Reduction of nonpoint source contamination of surface water and groundwater by stratch encapsulation of herbicides". *J. Environ. Qual.*, 28 (1), 1994, pp. 73-79.
- The Pesticide Manual - *A World Compendium: The Pesticide Manual* (incorporating the "Agrochemicals Handbook"), Tenth edition. Crop protection Publications, Editor Clive Tomlin, 1994, 1341 p.
- THURMAN, E. M.; MEYER, M. T.; MILLS, M. S.; ZIMMERMAN, L. R.; PERRY, C. A. - "Formation and transport of deethylatrazine and deisopropylatrazine in surface water". *Environ. Sci. Technol.*, 28 (13), 1994, pp. 2267-2277.
- THURMAN, E. M.; GOOLSBY, D. A.; AGA, D. S.; POMES, M. L.; MEYER, M. T. - "Occurrence of alachlor and its sulfonated metabolite in rivers and reservoirs of the midwestern United States: the importance of sulfonation in the transport of chloroacetanilide herbicides". *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1996, pp. 569-574.