



I JORNADA REGIONAL  
"Problemáticas de Calidad de Agua"  
5 y 6 de mayo de 2022

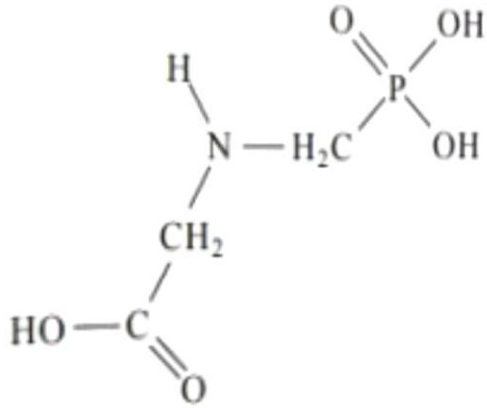
# Control de glifosato en aguas y sedimentos

Ing. Cinthia Bogarin

5 y 6 de mayo de 2022  
"Problemáticas de Calidad de Agua"

**Glifosato** (ácido orgánico débil : unión entre el aminoácido glicina y un resto fosfometilo.

**N-(fosfometil) glicina, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>5</sub>P**



El glifosato es considerado el **herbicida de amplio espectro** más vendido a nivel mundial.

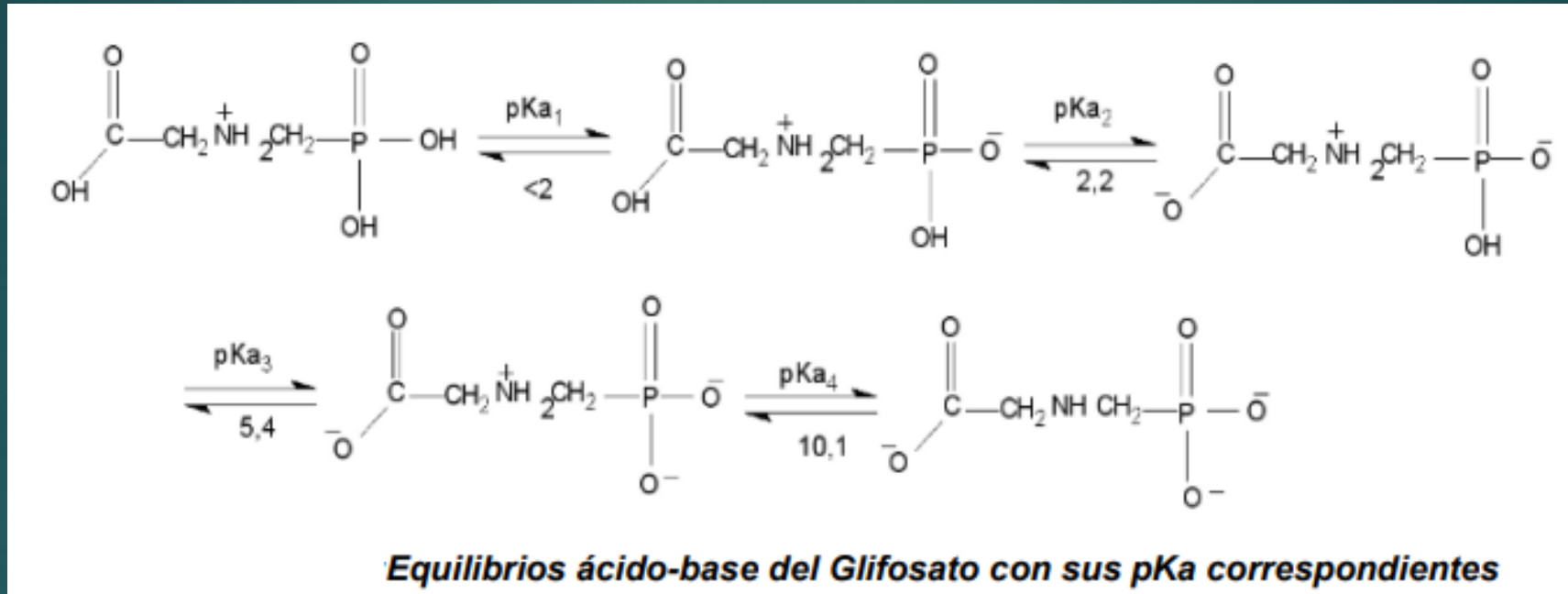
- **compuesto muy polar**
- **muy soluble en solución acuosa**
- **carácter anfotérico**



amplio espectro de aplicaciones en la agricultura forestales, cultivos de plantaciones, jardinería doméstica e invernaderos, en el control de malezas en áreas acuáticas.

La **vida media** del glifosato y su metabolito principal, AMPA, puede prolongarse, entre (7- 315 días, más comúnmente 10-98 días) dependiendo de las propiedades químicas del suelo y condiciones ambientales, pueden conducir a su acumulación y persistencia en las aguas

El glifosato puede existir como diferentes especies iónicas dependiendo del pH., debido al carácter hidrofílico que presenta. La ionización del glifosato se produce según las reacciones que se muestran



tiene la capacidad de formar quelatos y estructuras de puente con iones metálicos.

## Glifosato en aguas

Con una solubilidad en agua de 10.000 mg/L a 15.700 mg/L entre 1°C a 25°C, el glifosato se disuelve y dispersa fácilmente en ambientes acuáticos

La molécula se une fuertemente a las partículas de suelo, es más difícil que ingrese a las aguas.

**Los sedimentos parecen ser el principal sumidero de residuos de glifosato.**

La mayoría de glifosato que se encuentra en el agua se debe a la escorrentía de las superficies de vegetación, a la deriva de la pulverización y la aspersión directa intencional o no intencional

Los residuos son adsorbidos en partículas coloidales del suelo que viajan suspendidas y que precipitan en los sedimentos del fondo de los cuerpos de agua, donde pueden persistir hasta que se degradan microbianamente con una vida media que oscila entre 12 días a 10 semanas .

# Ácido aminometilfosfónico (AMPA)

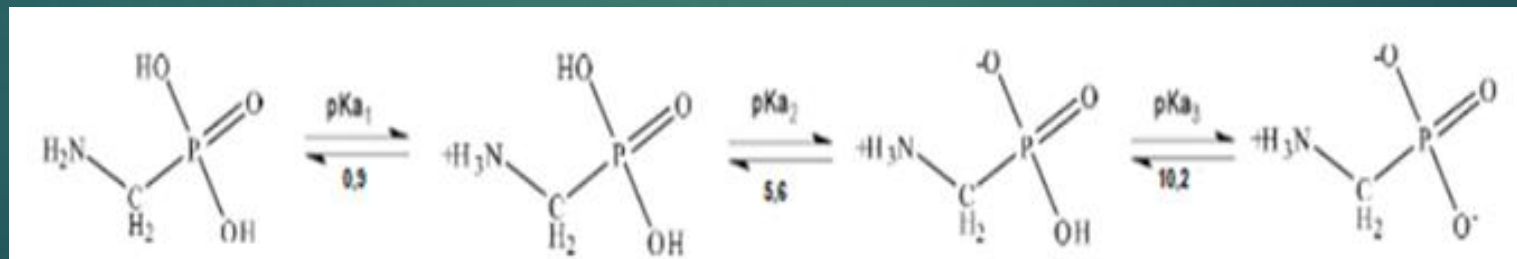
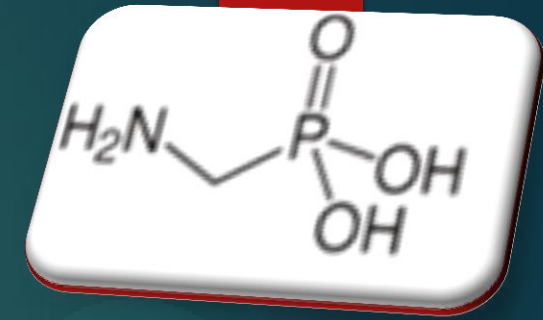
El ácido aminometilfosfónico (AMPA), cuya fórmula estructural es  $\text{CH}_6\text{NO}_3\text{P}$  (es un producto de degradación del glifosato y su principal metabolito. La ruta principal de desactivación del glifosato es la hidrólisis al ácido aminometilfosfónico (AMPA). Este compuesto presenta un ácido orgánico débil de baja toxicidad con un grupo de ácido fosfórico .

Este presenta un carácter polar y alta solubilidad en agua.

Su periodo de vida media es de aproximadamente 3 años.

Compuesto anfotérico

$\text{pKa}_1 = 0,9$ ;  $\text{pKa}_2 = 5,6$ ;  $\text{pKa}_3 = 10,2$



*Equilibrios ácido-base del AMPA y sus pka correspondientes.*

El glifosato comercializa usualmente como una sal del ácido desprotonado de glifosato y un catión de isopropilamina o trimetilsulfonio

El glifosato se comercializa en la forma de concentrados solubles de la sal, se integran el glifosato y los ingredientes inertes requeridos para cada tipo de formulación comercial .

La comercialización más común se componen de una sal de glifosato mezclada con diferentes coformulantes, que se requieren para estabilizar y permitir penetración en las plantas.

Algunos surfactantes usados en formulaciones de glifosato como el polioxietilenamina (POEA) (prohibido en la Unión Europea debido a su alto daño en la salud humana).

<b>Parámetros</b>	<b>Rodeo®</b>	<b>Roundup®</b>	<b>RoundupBiactive®</b>
<b>Sal IPA de glifosato</b>	53,8%	Aprox. 41%	Aprox. 41%
<b>Surfactante</b>	-	10 - 20% POEA	10 – 20% (sin revelar)
<b>Apariencia</b>	Solucion incolora	Solución clara, viscosa, ambar	Solución verdosa.
<b>Olor</b>	Inodoro	Inodoro	Terroso
<b>Gravedad específica</b>	1.22 – 1.25	1.17	1.17
<b>pH (1%solución en agua)</b>	4.6 -4.8	4.7	4.6

### Toxicología

Según la organización mundial de la salud (OMS) el glifosato se encuentra en la clasificación 2A como probable carcinógeno para humanos. Según la FAO y la OMS el AMPA y el Glifosato tienen perfiles toxicológicos similares. La ingesta diaria aceptada en humanos se estableció en 0,3 mg/kg de peso corporal según las evaluaciones toxicológicas

# TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS PARA ANÁLISIS de glifosato y AMPA

(involucran procesos de eliminación de materia orgánica u otro tipo de interferente) extracción, limpieza (clean up) y preconcentración de las muestras (son compuestos poco volátiles pero altamente solubles )

Detectar residuos de glifosato, considerar utilizando un método analítico simple debido a su

- carácter iónico
- alta polaridad y solubilidad en agua
- baja solubilidad en solventes orgánicos comunes
- baja volatilidad y masa molecular.

su metabolito principal:AMPA

- Una alta polaridad
- alta solubilidad en agua

ausencia de grupos cromóforos en la estructura molecular dificulta la detección de este herbicida por análisis convencionales

4 ml muestra agua



Agregar 0,8 ml buffer de borato 5% pH 9



Agregar 0,8 ml FMOC-Cl (12 g/L en ACN)



*Reacción a T°amb 24 hs*

Acidificación con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 3 gotas



vortex



Transferir 2 ml en tubos PP 15 ml



Agregar 2 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Transferir al vial 1 ml de la capa superior



Filtración 0,22 um



LC MS MS





10 ml muestra agua



Agregar 0,6 ml buffer de borato 5% pH 9



Agregar 0,6 ml FMOC-Cl (12 g/L)



*Reacción a T°amb 24 hs*

Filtración 0,45 um



Acidificación con HCl pH 1,5



4,5 ml muestra acidificada

*Acondicionamiento:*

*Agua a pH 2,5 con Ac. Fórmico  
1 ml/min 7 min*

SPE OASIS HLB 20 mm x 2,1 mm



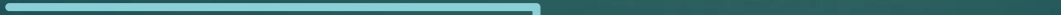
Lavado: *Agua a pH 2,5 con Ac. Fórmico*



ELUCION:  
5 mM Ac Acético/Acetato de amonio  
pH 4,8: 90%  
ACN: 10%



Filtración 0,22 um → 2 ml LC MS MS



5 gr **muestra sedimento**



Agregar 10 ml KOH 0,6 M



Centrifugar en tubos 50 ml

*30 min 3500 rpm*



Neutralizar con HCl 0,6 M pH 7



*sobrenadante*

Diluir 10 veces



Derivatización: 2 ml solución  
+ 120 µl buffer borato pH9 + 120 µl FMOC-Cl (12 g/L)

vortex

*Reacción a T°amb 24 hs*



Acidificación con HCl pH 1,5

*Filtración 0,22 µm*



LC MS MS



# Análisis por LC MS MS

La validación del método HPLC-MS para glifosato y AMPA registra LOD de 0,03 mg/L y recuperaciones del 96%

Linealidad:

Std en agua : 25 a 5000 ng/L  
Std en suelo: 1 a 500 ug/L  
extracto sedimento



# Análisis por LC MS MS

Cromatografía Líquida. que permite trabajar con sistemas de separación cromatográfica en fase reversa y realizar la derivatización en solución acuosa con FMOC-Cl (cloruro de 9-fluorenil metoxycarbonilo)

Columna BEH C18 2.1 x 50 mm 1,7 um

Capilar 3,1 KV

Cone 14 V

Temp. Desolvat.: 550 C

Flujo Desolvat: 700 L/hr

Cono: 40 L/H

Temp. Fuente: 120 C

Volumen inyec: 50 ul

Temp muestra: 10 C

Gradiente LC:

A: 5 mM Acetato Amonio pH:9

B: Metanol

Run time: 7 min

Flujo :0,4 ml/min

Temp columna: 50 C

Initial 90 %A 10%B

5 min 62 %A 38%B

5,1 min 90 %A 10%B

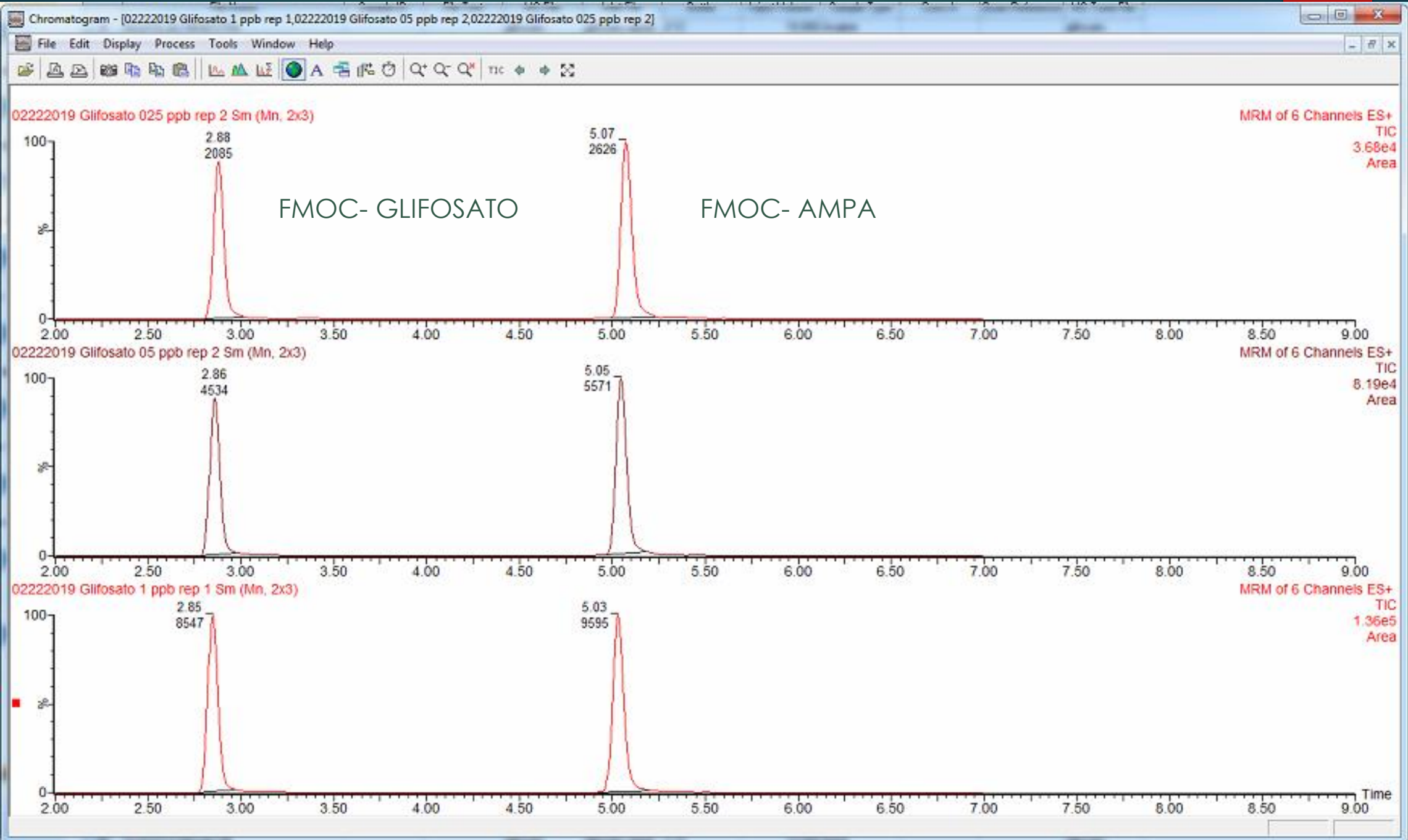
7 min 90 %A 10%B

Channels

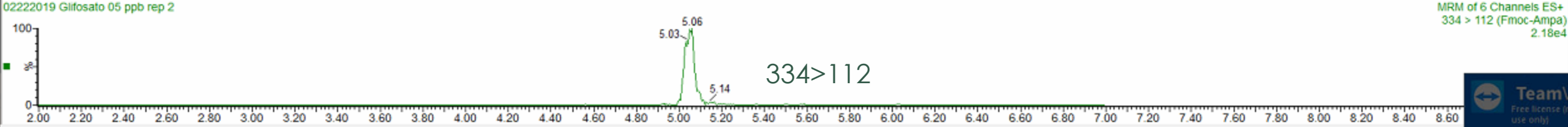
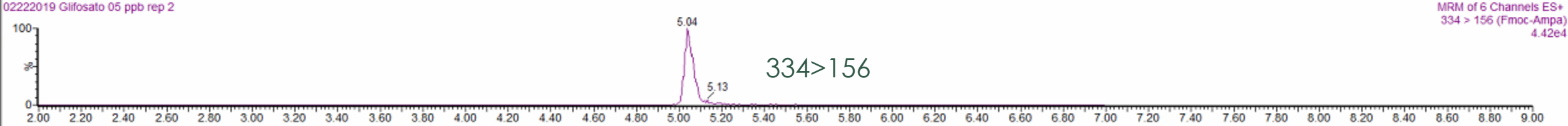
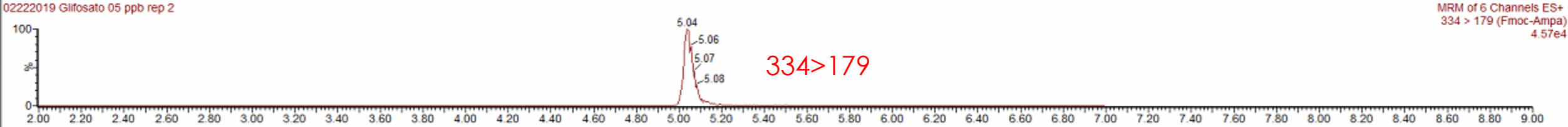
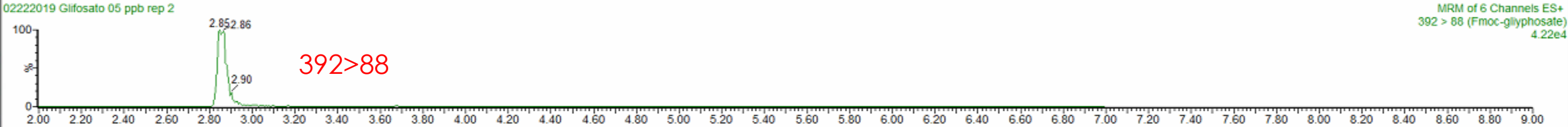
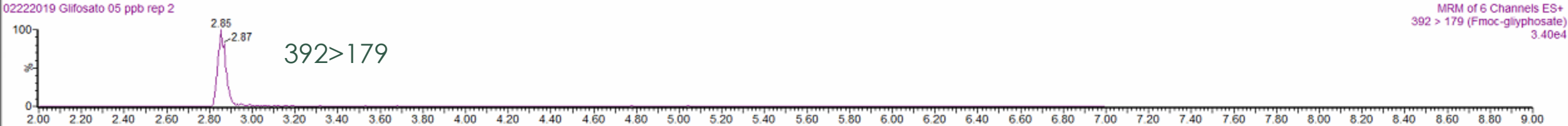
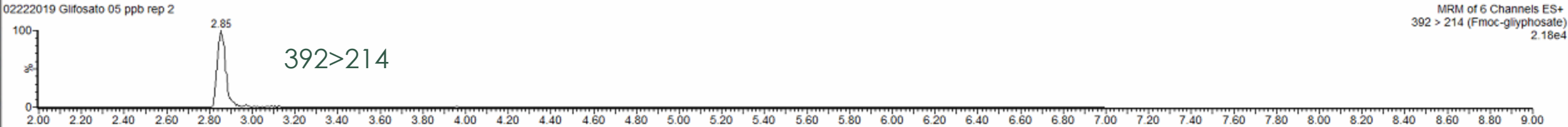
	Compound Nam	Parent (m/z)	Daughter (m/z)	A	Dwell (s)	Cone (V)	Collision (V)
1	Fmoc-Ampa	334.0000	112.0000	<input checked="" type="checkbox"/>	0.005	30	15
2	Fmoc-Ampa	334.0000	156.0000	<input checked="" type="checkbox"/>	0.005	14	8
3	Fmoc-Ampa	334.0000	179.0000	<input checked="" type="checkbox"/>	0.005	30	20

Channels

	Compound Nam	Parent (m/z)	Daughter (m/z)	A	Dwell (s)	Cone (V)	Collision (V)
1	Fmoc-glyphosate	392.0000	88.0000	<input checked="" type="checkbox"/>	0.005	30	20
2	Fmoc-glyphosate	392.0000	179.0000	<input checked="" type="checkbox"/>	0.005	14	28
3	Fmoc-glyphosate	392.0000	214.0000	<input checked="" type="checkbox"/>	0.005	30	10



identificación y cuantificación se realiza basada en la relación constante de tres iones seleccionados para cada compuesto (ión precursor y dos iones de producto) junto con el tiempo de retención. El proceso es muy selectivo.



## Controles:

En agua natural de Toma y las Salidas de plantas potabilizadoras, con captación superficial

Corrientes, Goya, Esquina, Paso de los Libres, Santo Tome, Monte Caseros

En agua natural perforaciones y en las Salidas de plantas potabilizadoras, con captación subterránea

Empedrado, Sta Lucia, Bella Vista, Mercedes Curuzu Cuatia, Saladas, Villa Cordoba, San Luis Palmar

En Monitoreo Rio Paraná - Paraguay

En puntos establecidos por la Represa Yacireta- Ituzaingo Itaibate Paso de la Patria

En puntos sobre el Rio Corrientes.