



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

ANÁLISIS DE CIANOBACTERIAS EN AGUAS SUPERFICIALES POR UPLC/MS/MS

Ing. Cinthia Bogarin

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

La presencia de algas nocivas en las fuentes de agua para consumo humano, constituye un factor que impacta negativamente en la salud humana. Por tal motivo Aguas de Corrientes S.A. realiza diversos monitoreos que incluyen el análisis de éste y otros factores relacionados con las mismas.

Se realiza semanalmente la identificación y el recuento de fitoplancton, con énfasis en el grupo de las cianobacterias, en las seis plantas potabilizadores de captación superficial en la Provincia de Corrientes.

Ante la presencia de especies potencialmente nocivas se realizan además análisis de cianotoxinas, paneles de olores, y análisis de geosmina y 2-metilisoborneol.

Puntos de muestreo de rutina en fuentes de captación superficial

Identificación y recuento de fitoplancton con frecuencia semanal

- Río Paraná: Corrientes, Goya (Riacho Goya), Esquina (rio Corriente)
- Río Uruguay: Santo Tomé, Paso de los Libres, Monte Caseros



Se realizan trimestralmente la identificación y el recuento de cianobacterias en muestras extraídas por el Ente Binacional Yaciretá en seis estaciones de muestreo sobre el Embalse Yaciretá y cinco estaciones sobre el Río Paraná aguas abajo del mismo.

Monitoreo de Cianobacterias Ente Binacional Yaciretá

- Monitoreos realizados por EBY en el Embalse de Yaciretá (6 puntos) y en los puntos de toma de las potabilizadoras aguas abajo: Ituzaingó, Ayolas (Paraguay), Itá Ibaté, Itatí ,Paso de la Patria, desde noviembre de 2016
- Frecuencia trimestral



Se realiza trimestralmente el análisis de algas en ocho estaciones de muestreo de los ríos Pilcomayo, Paraguay y Paraná, en el marco del Monitoreo de Calidad de Agua.

➤ Comienzo del monitoreo diciembre de 2015

➤ Frecuencia trimestral

Sitios de muestreo:

➤ Río Pilcomayo – Puerto Pilcomayo

➤ Río Paraguay – Planta potabilizadora Formosa

➤ Río Paraguay – Puerto Las Palmas

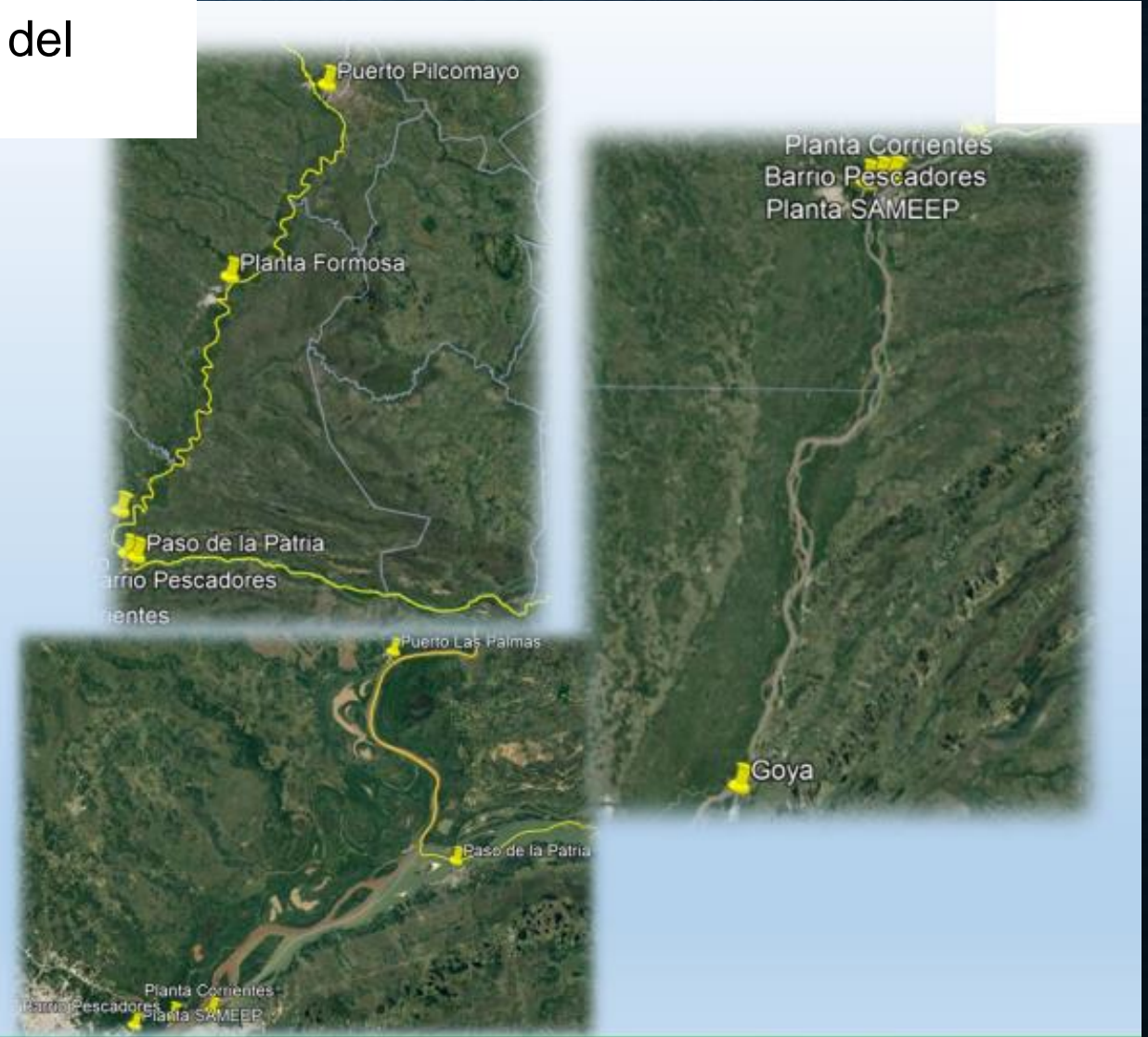
➤ Río Paraná – Barrio San Pedro Pescador

➤ Riacho Barranqueras – Planta Potabilizadora Sameep

➤ Río Paraná – Planta Potabilizadora Paso de la Patria

➤ Río Paraná – Planta Potabilizadora Corrientes

➤ Riacho Goya – Planta Potabilizadora Goya



Se han detectado los ríos Paraná y Uruguay nueve especies de cianobacterias potencialmente tóxicas, siete de las cuales se han presentado en forma muy abundante: *Cuspidothrix issatschenkoi*, *Cylindrospermopsis raciborskii*, *Dolichospermum circinale*, *D. spiroides*, *D. planctonicum*, *Microcystis aeruginosa* y *M. wesenbergii*. *Planktothricoides raciborskii*,

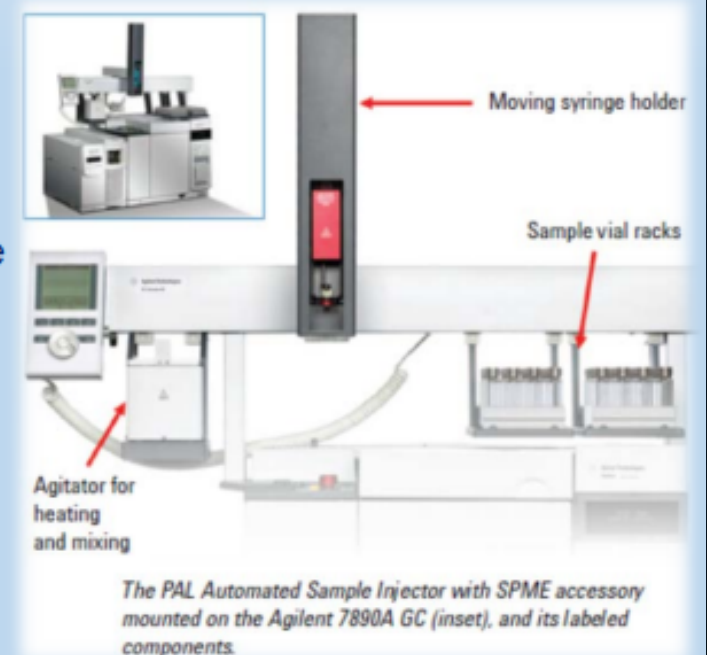
Se realiza semanalmente la identificación y el recuento de fitoplancton, con énfasis en el grupo de las cianobacterias, en las seis plantas potabilizadores de captación superficial en la Provincia de Corrientes.

Plan de contingencia

- ▶ **Monitoreo regular:** Análisis quincenal de algas
- ▶ **Nivel de vigilancia:** 500 cél./mL. Análisis semanal de algas en agua cruda.
- ▶ **Nivel de alerta 1:** 5.000 cél./mL. Análisis quincenal de toxinas en agua cruda
- ▶ **Nivel de alerta 2:** 10.000 cél./mL. Análisis de algas 2 por semana en agua cruda y tratada. Análisis semanal de toxinas en agua cruda y tratada. Optimización del tratamiento.
- ▶ **Nivel de alerta 3:** 20.000 cél./mL. Análisis de algas 3 por semana. Tratamientos avanzados.

Parámetros determinados superado el nivel de alerta

- **Fitoplancton** (identificación y recuento):
Se incorporan puntos de muestreo en proceso
- **Cianotoxinas:** Microcystinas (HPLC/UV y ELISA), Saxitoxinas y Cylindrospermopsina (ELISA): cuando se detecta abundancia de algas potencialmente tóxicas.
Método de análisis por UPLC /MS/MS APA-ACSA: para determinación simultánea de MYC (LR,YR, RR, LW, LF) CYL, ANA, NOD
- **Prueba ratón (UNNE):** cuando se detectan algas potenciales productoras de Anatoxina-a, o cuando resulte necesario.
- **Geosmina y 2-metilisoborneol (APA):** cuando se detecta abundancia de algas productoras de olores. **Por GC MS microextracción en fase solida (SPME) sistema PAL automatizado**
- **Panel de olores:** verano frecuencia diaria, resto del año semanal o mensual.



Valores máximos de cianobacterias (cél./mL)

ESPECIE	Río Paraná	Río Uruguay
<i>Aphanizomenon schindleri</i>	ND	458.000
* <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i>	53	50.200
* <i>Cuspidothrix issatschenkoi</i>	62	9.000
* <i>Dolichospermum circinale</i>	110	19.100
* <i>D. spiroides</i>	218	87.750
* <i>D. planctonicum</i>	18	6.500
* <i>D. viguieri</i>	103	510
<i>D. helicoideum</i>	ND	116
* <i>Microcystis aeruginosa</i>	12.180	11.375
* <i>M. novaceckii</i>	440	ND
* <i>M. wesenbergii</i>	30	32.306
<i>Planktothricoides raciborskii</i>	ND	453.000
<i>Sphaerocavun brasiliense</i>	ND	7.800

Los máximos valores de toxinas detectadas fueron: en el Río Paraná 1,2 µg/L de microcistinas, y en el Río Uruguay 0,31 µg/L de saxitoxinas y 0,055 µg/L de anatoxinaa

Máximos valores de toxinas en agua cruda

Valores guía

1 µg/L

3 µg/L

6 µg/L

1-15 µg/L

RÍO URUGUAY	12/04/08	26/03/08	22/03/08
MICROCISTINAS (µg/L)	0,60		
<i>M. aeruginosa</i> (cél./mL)	9.000		
SAXITOXINAS (µg/L)		0,31	
<i>C. raciborskii</i> (cél./mL)		13.300	
ANATOXINA-A (µg/L)			0,055
<i>D. spiroides</i> (cél./mL)			9.250
CYLINDROSPERMOPSINA	Nunca detectada		
RÍO PARANÁ	19/01/2009		
MICROCISTINAS (µg/L)	1,2		
<i>M. aeruginosa</i> (cél./mL)	12.000		

Análisis de Cianotoxinas por UPLC MS MS

EQUIPAMIENTO MS System XEVO TQD

SOURCE: ELECTROSPRAY
MODO IONIZACION: ES+
VOLTAJE CAPILAR: 3 Kv

TEMP. DE DESOLVACION: 600 L/hr

FLUJO GAS DESOLVACION: 950 L/hr

TEMPERATURA FUENTE: 150 C

FLUJO GAS CONO: 150 L/hr

Condiciones UPLC:

Columna : Acquity Uplc BEH C18 1,7 um, 2,1 x 100 mm

Fase móvil A: Agua + Acido Fórmico 0,1%

Fase Móvil B: Acetonitrilo + Acido Fórmico 0,1 %

Flujo: 0,4 ml / min

Volumen de Inyección: 50 uL

Temperatura de columna: 50 °C

Temperatura de muestra: 15 °C

Run Time: 8 min

Tiempo min	% A	%B	Curve
0	98	2	6
0.8	98	2	6
5	20	80	6
6	0	100	6
8	98	2	1

6: MRM of 6 Channels ES+
996.5 > 996.5 (MYC LR)
2.75e5

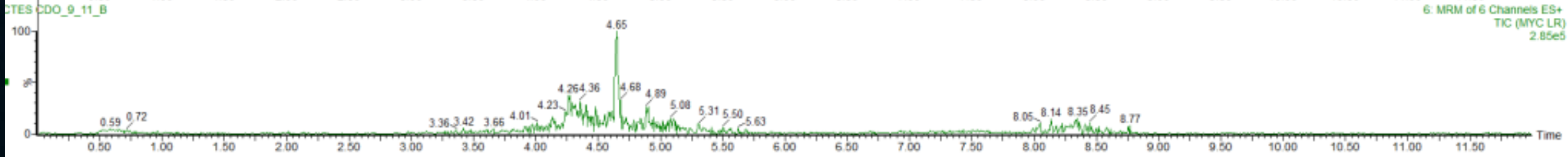
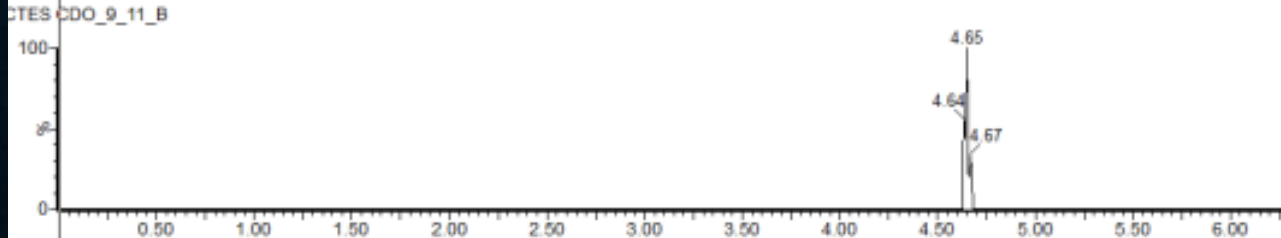
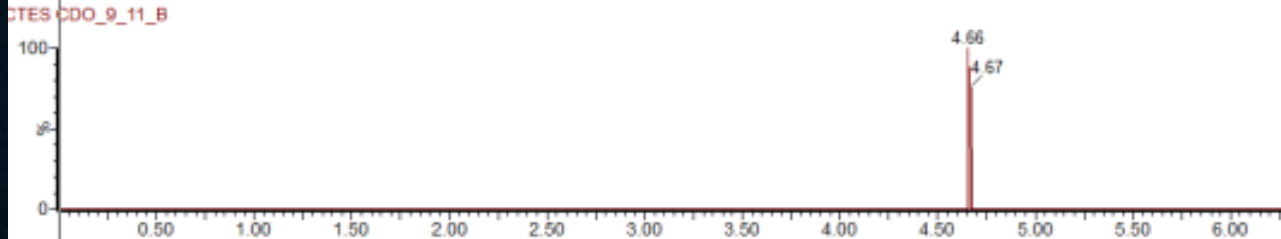
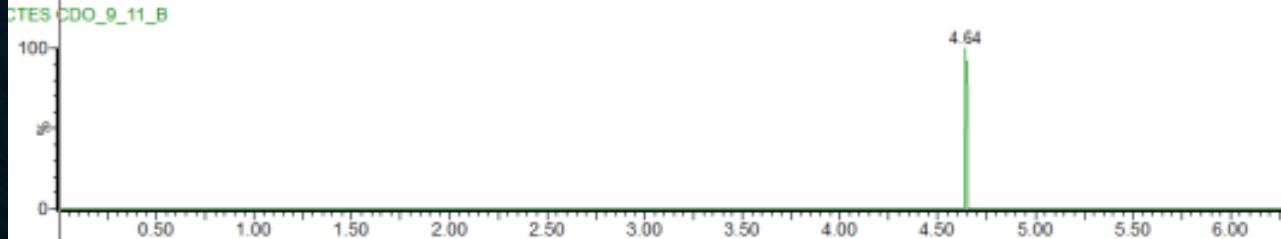
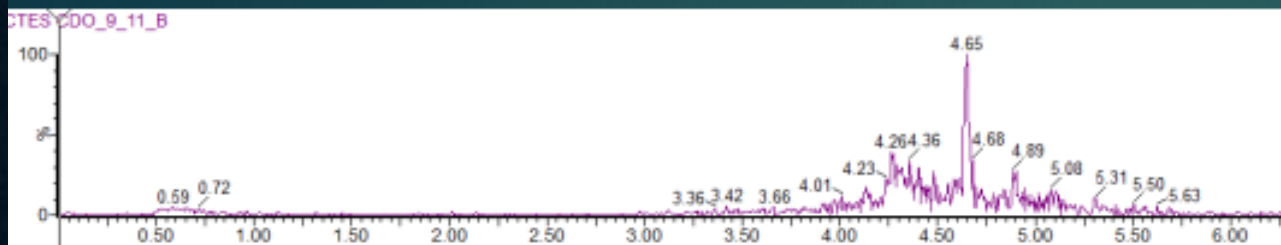
compuesto	Parent m/z	Daughter m/z	Cono	Collision V
ANA	166	43	20	23
	166	131	35	14
	166	149	20	15
MYC YR	1046.5	127.1	62	85
	1046.5	135.1	95	50
	1046.5	212	95	60
	1046.5	1046.5	95	5
MYC LF	987.5	135	40	50
	987.5	544.2	40	30
	987.5	852.4	40	21
	987.5	987.5	40	5
MYC LW	1026.5	127	45	42
	1026.5	583.2	45	31
	1026.5	891.4	45	24
	1026.5	1026.5	45	5
MYC LR	996.5	135	85	50
	996.5	213	85	60
	996.5	107	60	80
	996.5	996.5	50	5
NOD	826.4	70	73	73
	826.4	135.1	73	55
	826.4	227.2	80	50
CYL	416	194	45	37
	416	176	45	39
	416	336	60	22
MYC RR	520.2	135	45	35
	520.2	520.2	45	5

6: MRM of 6 Channels ES+
996.5 > 213.1 (MYC LR)
1.60e3

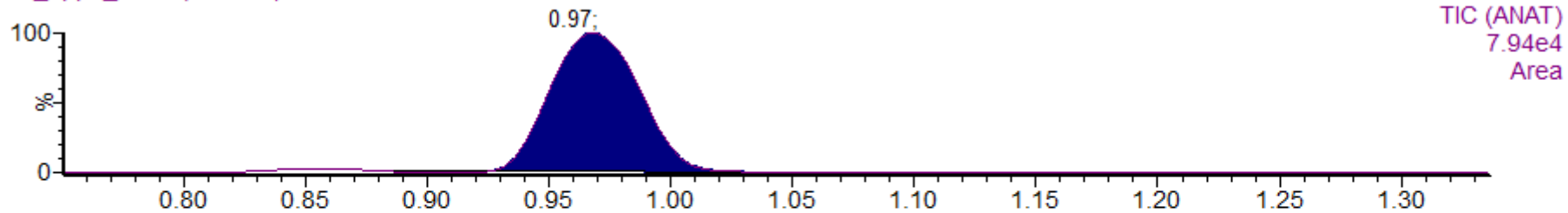
6: MRM of 6 Channels ES+
996.5 > 213.1 (MYC LR)
2.07e3

6: MRM of 6 Channels ES+
996.5 > 135.1 (MYC LR)
8.44e3

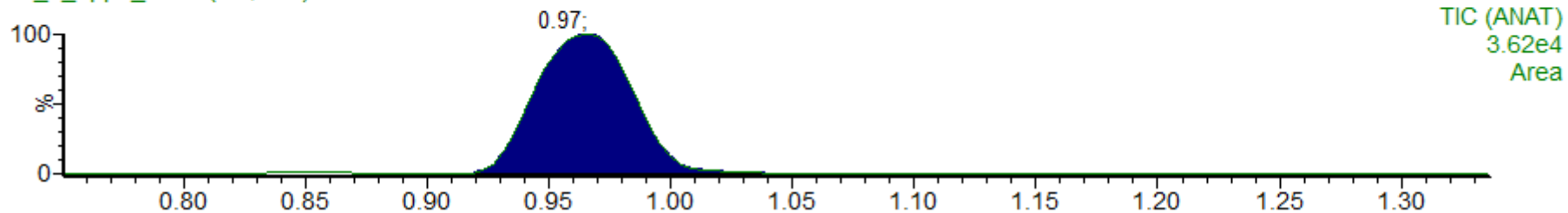
6: MRM of 6 Channels ES+
TIC (MYC LR)
2.85e5



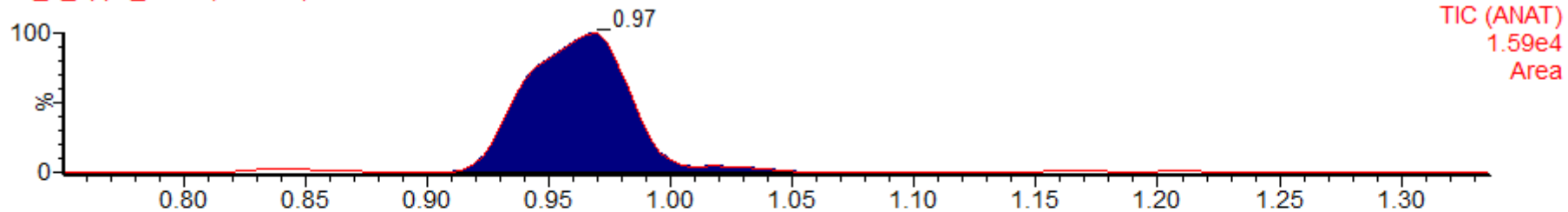
ATX_1ppb_3 Sm (Mn, 2x2)



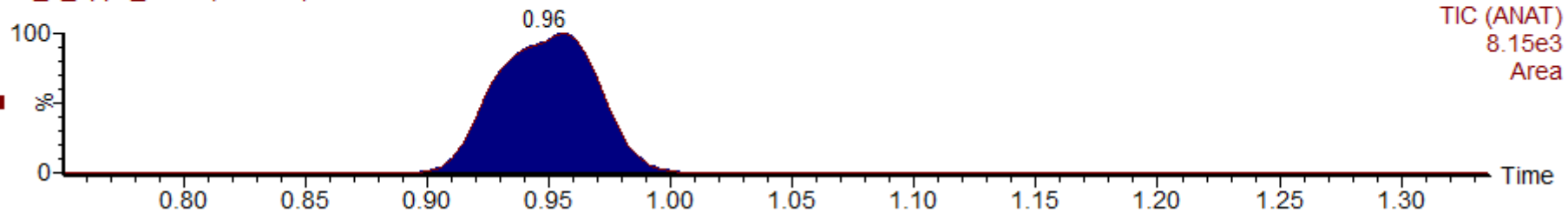
ATX_0_5ppb_3 Sm (Mn, 2x2)



ATX_0_2ppb_3 Sm (Mn, 2x2)

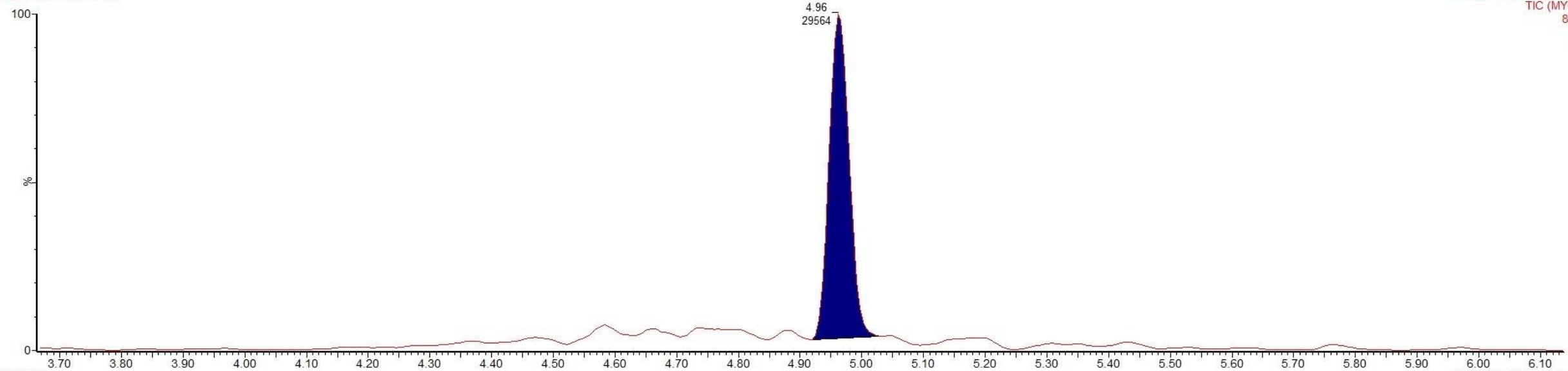


ATX_0_1ppb_3 Sm (Mn, 2x2)



M_EBY9 Sm (Mn, 2x2)

6: MRM of 6 Channels ES+
TIC (MYC LR)
8.16e5
Area



M_EBY9

6: MRM of 6 Channels ES+
TIC (MYC LR)
1.12e6

