

EVALUACIÓN DE GLIFOSATO Y AMPA EN AIRE

Manuel Hadad*, Mariela Seehaus, María C. Sasal, Emmanuel Gabioud, Natalia Van Opstal, Alejandra Cuatrín, Marcelo Wilson, María R. Repetti, Luisina Demonte, Ana Wingeyer y Maximiliano Riehme

Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, INTA – PRINARC, Universidad Nacional del Litoral

* E-mail: hadad.manuel@inta.gob.ar

Recibido: 24/04/2023

Aceptado: 26/12/2023

RESUMEN

En el ámbito agropecuario, el glifosato es un insumo esencial. Sin embargo, su concentración en el aire tras su aplicación es desconocida en la Argentina. Para aportar al análisis de la calidad ambiental en la provincia de Entre Ríos, en este estudio se evaluó: (i) el funcionamiento de un equipo de muestreo de aire de alto volumen (AR-PUF) destinado a la determinación de glifosato y su derivado ácido aminometilfosfónico (AMPA), siguiendo el método EPA TO-4a y (ii) la cuantificación de estas sustancias en el aire, empleando el mismo método. Entre marzo y septiembre de 2022, se llevaron a cabo muestreos en la Estación Experimental Agropecuaria Paraná del INTA. Estas evaluaciones comprendieron la cuantificación de la masa ambiental de glifosato y AMPA en condiciones de campo y en condiciones controladas, para evaluar la recuperación del herbicida mediante la volatilización de diversas dosis de glifosato. Se examinó la eficacia de captura en dos soportes de muestreo del equipo: el filtro de fibra de vidrio y el cartucho de espuma de poliuretano (PUF). Los resultados revelaron que, en las muestras ambientales, las concentraciones en aire de glifosato+AMPA variaron entre $<0,03 \text{ ng m}^{-3}$ (no detectado) y $1,04 \text{ ng m}^{-3}$ (media = $0,66 \text{ ng m}^{-3}$). En los ensayos bajo condiciones controladas, el 92% de las muestras fueron positivas para estas sustancias. Por lo tanto, se concluye que el equipo AR-PUF resulta apropiado para la determinación de glifosato y AMPA en el aire.

Palabras clave: aire, AMPA, glifosato, monitoreo ambiental, Paraná.

EVALUATION OF GLYPHOSATE AND AMPA IN AIR

ABSTRACT

In the agricultural context, glyphosate represents a crucial input. However, the presence and concentration of this compound in the air after its application is still unknown in Argentina. To contribute to the analysis of environmental quality in the province of Entre Ríos, this study assessed: (i) the performance of a high-volume air sampling device (AR-PUF) designed for the determination of glyphosate and its derivative aminomethylphosphonic acid (AMPA), following the EPA TO-4a method, and (ii) the quantification of these substances in the air using the same method. Between March and September 2022, samplings were conducted at the Paraná Agricultural Experimental Station of the INTA. These assessments included quantifying the environmental mass of glyphosate and AMPA under field and controlled conditions, evaluating herbicide recovery through the volatilization of various doses of glyphosate. The capture efficiency was examined on two sampling device supports: the fiberglass filter and the polyurethane foam cartridge (PUF). Results revealed that, in environmental samples, concentrations of glyphosate+AMPA ranged between $<0.03 \text{ ng m}^{-3}$ (undetected) and 1.04 ng m^{-3} (mean = 0.66 ng m^{-3}). In controlled experiments, 92% of the samples tested positive for these substances. Therefore, it is concluded that the AR-PUF equipment is suitable for the determination of glyphosate and AMPA in the air.

Key words: air, AMPA, glyphosate, environmental monitoring, Paraná.

INTRODUCCIÓN

La utilización de plaguicidas en la actividad agropecuaria genera creciente controversia por los potenciales impactos sobre el ambiente. Las estadísticas del mercado argentino muestran un constante aumento en su utilización y los últimos datos aportados por la Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes (CASAFE) para el año 2021 estimaron un consumo de 373.820.837 kg o l de fitosanitarios, de los cuales los herbicidas representan alrededor del 86% (Montoya *et al.*, 2022). Dentro de este rubro, el uso de glifosato ascendería al 62% de la cantidad comercializada, según datos de 2012 (CASAFE, 2012).

La utilización de plaguicidas tiene un determinado objetivo de control (malezas, insectos, hongos); no obstante, durante la aplicación una proporción variable se dispersa en diferentes compartimentos ambientales. En la Argentina, se ha podido verificar la presencia de plaguicidas en agua superficial y subterránea, agua de lluvia, suelos, y alimentos (Montoya *et al.*, 2022). Sin embargo, en lo que respecta al compartimento aire, la determinación y análisis son más escasos y se encuentran vinculados a muestreos de sedimentación atmosférica (es decir, partículas que caen sobre la superficie desde la atmosfera, ya sea por efecto de la gravedad o por acción de la lluvia) o evaluación de calidad de aire a través de biosensores; lo que se relaciona con la complejidad del compartimento y del equipamiento de muestreo. A su vez, la falta de trabajos que realicen muestreos activos de aire en la Argentina podría deberse a que no existen empresas nacionales que fabriquen y/o comercialicen equipamientos acordes, y/o al alto costo de importación de estos equipos.

Los trabajos que analizan las fugas hacia el compartimento aire se focalizan mayoritariamente en situaciones con aplicaciones de plaguicidas en zonas periurbanas. En general, estos trabajos se centran en cuantificar el proceso de deriva directa, es decir los impactos de la fase líquida (gota) por fuera del lote en producción. Para ello, adquieren relevancia las variables climáticas (humedad, viento, temperatura), las formulaciones utilizadas y la tecnología de aplicación. Para este tipo de determinaciones es ampliamente utilizado el registro a través de tarjetas hidrosensibles que permiten evaluar el alcance (en metros) de los plaguicidas a través del impacto de las gotas en las tarjetas.

Sin embargo, el ingreso de plaguicidas hacia la atmósfera puede darse en otras fases (por ejemplo, en forma gaseosa, adsorbidos a partículas sólidas o disueltos

en vapor de agua), y en horas o días posteriores a las aplicaciones, lo que se conoce como deriva indirecta (Epple *et al.*, 2002; Kosikowska y Biziuk, 2010). Estos ingresos se originan tanto por la volatilización de plaguicidas desde el suelo y las plantas, como por la erosión eólica de las partículas del suelo que contienen adsorbidos los plaguicidas.

Yusà *et al.* (2009) afirman que el uso intensivo de los plaguicidas a nivel global condujo a la contaminación ubicua de áreas expuestas y remotas (agua, suelo, atmósfera) y realizaron una revisión bibliográfica respecto a la determinación de plaguicidas en aire (muestreos y análisis). Allí, los autores coinciden en la pertinencia de los muestreos activos de alto volumen debido a las bajas concentraciones en este compartimento y a la necesidad de grandes volúmenes de muestra para superar los niveles de detección y cuantificación en laboratorio. Respecto a soportes de muestreo, hay coincidencias sobre el uso de filtros de fibra de vidrio o cuarzo para captar la fase presente en el material particulado, mientras que para la fase gaseosa se utilizan otros materiales dentro de los que se encuentra la espuma de poliuretano (polyurethane foam, PUF) (Kosikowska y Biziuk, 2010). Cabe aclarar que tanto los equipos como la metodología de muestreo utilizados en la revisión bibliográfica responden a los requerimientos de la metodología EPA TO-4a, validada a nivel internacional. Este método brinda un protocolo para la determinación de plaguicidas y bifenoles policlorados en el compartimento aire a través del uso de un equipo de alto volumen, con filtro para la captación de material particulado, seguido de una espuma de poliuretano (PUF) para vapores. También especifica las técnicas de laboratorio para su cuantificación mediante cromatografía gaseosa (para más información ver: <https://www.epa.gov/pcbs/method-4a-determination-pesticides-and-polychlorinated-biphenyls-ambient-air-using-high-volume>).

El objetivo del presente trabajo fue validar un método para la toma de muestras de aire y posterior determinación de glifosato y AMPA a través del uso de un equipo para tomas de muestras de aire de alto volumen (AR- PUF) desarrollado según el método EPA TO-4a. Se destaca que el equipamiento fue fabricado en la Argentina y sigue la normativa internacional mencionada.

METODOLOGÍA

Descripción del equipo de muestreo activo de aire y las pruebas

El AR-PUF consiste en un equipo de aspiración de

aire de alto volumen fabricado según los lineamientos del método EPA TO-4a (Figura 1) que permite tomar muestras para determinar presencia y concentración de plaguicidas en aire. Entre sus componentes principales se pueden mencionar:

- (i). sistema de aspiración de aire de 700 W con caudal ajustable entre 1-85 m³ h⁻¹;
- (ii). caudalímetro electrónico con indicador de temperatura del aire, presión, caudal y volumen total normalizado (ajustado por presión y temperatura) y certificado de calibración emitido por el fabricante;
- (iii). vacuómetro;
- (iv). porta filtro de acero inoxidable para filtro de fibra de vidrio;
- (v). soporte para tubo de vidrio con cartucho de espuma de poliuretano (PUF);
- (vi). sellos de teflón tipo aro;
- (vii). carcasa y estructura de acero inoxidable; alimentación eléctrica de 220 V;
- (viii). sistema de control de caudal y temporizador digital.

Para evaluar el funcionamiento del equipo de monitoreo de aire de alto volumen AR-PUF se realizaron ocho pruebas entre marzo y septiembre de 2022 en el predio de la Estación Experimental Paraná del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA-Paraná), provincia de Entre Ríos (Cuadro 1). La prueba "Ambiental 0" se realizó para evaluar el comportamiento del equipo durante 24 h de funcionamiento (con un caudal constante de 30 Nm³ h⁻¹). Las pruebas 1 a 4 se realizaron para analizar el funcionamiento del equipo ante variaciones en la concentración de glifosato en aire en un período corto de tiempo en condiciones controladas y medir la masa recuperada en un rango amplio, desde el cero técnico (fijado por el límite de detección del método) hasta valores reportados previamente (Kruse-Plaß, 2021). Para la realización de las pruebas 1 a 4 se prepararon distintas soluciones de glifosato a partir de una mezcla comercial (54 g 100 ml⁻¹), logrando concentraciones de 1,5, 21, 90 y 175 µg l⁻¹. Para verificar estos valores, se tomó una alícuota de cada prueba y se realizó una determinación analítica de su composición en

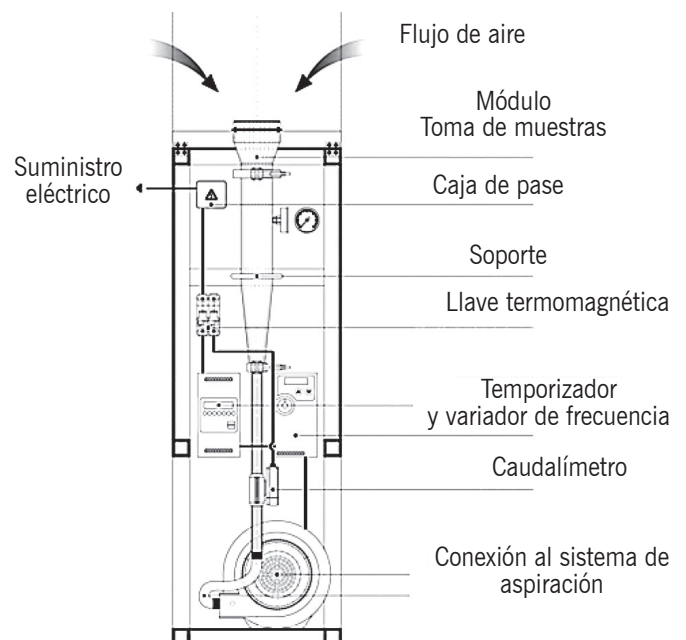


Figura 1. Fotografía real (a) y esquema (b) del equipo de aspiración de aire de alto volumen AR-PUF y cabina.

Cuadro 1. Resumen de las pruebas realizadas para evaluar el desempeño del equipo AR-PUF.

Prueba	Duración (h)	Descripción	Observaciones
Ambiental 0	24	Muestreo de 24 h continuas 16 a 17 de marzo de 2022	Muestra única
Ambiental 1	1	Muestreo de 1 h a modo de "blanco" (concentración ambiental) para prueba 1 19 de agosto de 2022	Triplicado
Ambiental 2	1	Muestreo de 1 h a modo de "blanco" (concentración ambiental) para prueba 2 24 de agosto de 2022	Triplicado
Ambiental 3-4	1	Muestreo de 1 h a modo de "blanco" (concentración ambiental) para pruebas 3 y 4 6 de septiembre de 2022	Triplicado
1	1	Muestreo de 1 h dentro de una cabina de pruebas. El aire fue enriquecido con glifosato 1,5 $\mu\text{g l}^{-1}$ 19 de agosto de 2022	Triplicado
2	1	Muestreo de 1 h dentro de una cabina de pruebas. El aire fue enriquecido con glifosato 21 $\mu\text{g l}^{-1}$ 24 de agosto de 2022	Triplicado
3	1	Muestreo de 1 h dentro de una cabina de pruebas. El aire fue enriquecido con glifosato 90,6 $\mu\text{g l}^{-1}$ 6 de septiembre de 2022	Triplicado
4	1	Muestreo de 1 h dentro de una cabina de pruebas. El aire fue enriquecido con glifosato 174,7 $\mu\text{g l}^{-1}$ 6 de septiembre de 2022	Triplicado

laboratorio. Las soluciones fueron volatilizadas de manera individual durante una hora, manteniendo el caudal del equipo AR-PUF 24 $\text{Nm}^3 \text{h}^{-1}$. Durante el procedimiento se aseguró que cada solución se vaporizara en su totalidad (promedio= 8 ml). La masa de glifosato volatilizada se determinó a partir del volumen de solución volatilizado y la cuantificación posterior realizada en el laboratorio.

Con la finalidad de tener una línea de base de la concentración en aire de glifosato y AMPA, para cada uno de los días en que se realizaron los ensayos en condiciones controladas se desarrollaron previamente muestreos de una hora (por triplicado) a modo de blanco (Ambiental 1, Ambiental 2 y Ambiental 3-4; Cuadro 1), para determinar valores de carga ambiental de glifosato y/o AMPA dentro de la cabina. Estos monitoreos previos son indispensables dado que la bibliografía afirma la ubicuidad de estos compuestos en la atmósfera (Yusà *et al.*, 2009). Estos valores (en caso de ser positivos) son tomados como valores base y tenidos en cuenta a la

hora de calcular la fracción recuperada de los compuestos de modo de no sobreestimarla.

Soportes para captura de material particulado y fase vapor

Para retener el material particulado y aerosoles presentes en el aire se utilizaron filtros de fibra de vidrio de 2 μm de poro y 11 cm de diámetro (Grado GF/D). Para adsorber los compuestos presentes en fase gaseosa se utilizaron cartuchos de vidrio borosilicato de 6,5 cm de diámetro interno, rellenos con espuma de poliuretano de 22 kg m^{-3} de densidad, según lo indicado en el método EPA TO4a.

Cabina de pruebas

Para llevar a cabo las mediciones de las pruebas 1 a 4 (Cuadro 1), se construyó una estructura metálica con paredes de polietileno que consistió en una cabina cerrada de 1 m de ancho x 1 m de profundidad x 2 m de

altura. Dentro de esta estructura, se colocó el equipo de toma de muestras AR-PUF, junto con un nebulizador para volatilizar las soluciones preparadas con diferentes concentraciones de glifosato.

Trazabilidad y control de calidad en toma de muestras

El procedimiento de muestreo se llevó adelante según el método EPA TO-4a. Se realizó la determinación previa de glifosato y AMPA en los lotes adquiridos de ambos de soportes de muestreo a utilizar en las pruebas y ensayos descritos en el apartado anterior (filtros de fibra de vidrio para material particulado y cartuchos de vidrio borosilicato rellenos de PUF para compuestos gaseosos). Previo a cada una de las pruebas se realizó el tratamiento de los filtros de fibra de vidrio (mufla a 400 °C durante 5 h). Luego, los filtros fueron colocados en un desecador por 24 h, pesados en balanza analítica (Sartorius TE2145, Alemania), envasados en papel de aluminio de manera individualizada y guardados en contenedores plásticos de cierre hermético para su conservación hasta el día del muestreo. El mismo procedimiento de pesado y conservación fue realizado con los cartuchos de espuma de PUF, sin agregado de estándares de depuración.

Durante los muestreos, los filtros y los PUF se colocaron dentro del equipo AR-PUF (Figura 1) y se revisó la estanqueidad de las conexiones y sellos, observando en el vacuómetro las variaciones de presión al obstruir o liberar el flujo de entrada de aire al equipo. Al finalizar cada uno de los muestreos, los filtros fueron retirados y puestos en desecador por 24 h y luego pesados para calcular el material particulado retenido. Los cartuchos de PUF fueron pesados en el momento. Tanto filtros como cartuchos de PUF fueron envasados de manera individual en contenedores plásticos de cierre hermético y conservados en freezer hasta la determinación analítica.

Condiciones ambientales

La presión atmosférica, la temperatura ambiente, la velocidad y dirección del viento fueron registradas por el instrumental del observatorio Agrometeorológico del INTA Paraná. También se registraron las variables proporcionadas por el AR-PUF (temperatura, caudal, flujo de aire, presión). Se utilizó un termohigrómetro digital como tercera fuente de datos (Bision HTC-01, China, 2022).

Método analítico

Todas las determinaciones de glifosato y AMPA se realizaron en el Laboratorio Programa de Investigación y Análisis de Residuos y Contaminantes Químicos (PRINARC), dependiente de la Universidad Nacional del Litoral. El método para cuantificar la concentración de estos compuestos en los filtros de fibra de vidrio y en los cartuchos de espuma de poliuretano fue desarrollado por el PRINARC, en base a SANTE (2021) y Demonte (2021), y fue validado en diversas matrices complejas. Este método se basa en la extracción y concentración de las sustancias de interés para luego realizar la cuantificación por cromatografía líquida y espectrometría de masas. El procedimiento comenzó con el pesado de los filtros y los cartuchos de PUF. Estos se cortaron en cuatro trozos iguales y se pesan por separado. Dos cuartos opuestos de cada muestra se utilizaron para la determinación de glifosato y AMPA, mientras que los cuartos restantes se utilizaron para la determinación de otros compuestos. Para la determinación de glifosato y AMPA, se realizó una extracción con agua sobre las submuestras. Los compuestos extraídos con agua se ajustaron a pH= 9 para ser derivatizados con 9-fluorenilmetilclorofomato (FMOC-Cl) y, posteriormente, se adicionó diclorometano para eliminar las impurezas de los productos derivados de FMOC-Cl. La fase acuosa fue analizada por cromatografía líquida acoplada con espectrometría de masa (UHPLC/MS-MS).

El límite de detección del método se obtuvo multiplicando el límite de detección del método analítico ($0,6 \text{ g}^{-1}$) desarrollado en el PRINARC (Demonte, 2021; Sosa, 2022) por el peso de la muestra analizada (g) y dividiendo luego este valor por el volumen de aire muestreado (m^3). El límite de detección del método de muestreo entonces, expresado como concentración en aire (ng m^{-3} o pg m^{-3}), se estimó inicialmente en $0,03 \text{ ng m}^{-3}$ en una hora de muestreo y 1 pg m^{-3} en 24 h tanto para glifosato como para AMPA. El límite de detección expresado en ng (*i.e.* masa total) fue de 0,72 para ambas sustancias, valor obtenido al multiplicar el peso de la muestra analizada (1,2 g) por el límite de detección (LD) del método instrumental ($0,6 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$).

Análisis estadístico

En el Cuadro 1 se detallan las pruebas realizadas en 2022 para evaluar el funcionamiento del equipo de monitoreo AR-PUF. Las pruebas numeradas 1 a 4 fueron llevadas a cabo dentro de la cabina de pruebas. Las

pruebas denominadas "ambientales" corresponden a muestras tomadas a campo, a modo de blanco o testigo ambiental, los mismos días que las pruebas en cabina. Los análisis constaron de estadística descriptiva y análisis no paramétricos (prueba de Kruskal Wallis y prueba de Wilcoxon para muestras independientes) en aquellas variables que no cumplieran con el criterio de normalidad y homogeneidad de la varianza. También se exploraron relaciones entre las variables con ecuaciones de regresión polinomial. El software estadístico utilizado fue InfoStat, versión 2020.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de las muestras analizadas indicaron la ausencia de residuos de glifosato y AMPA en los filtros de fibra de vidrio y cartuchos de PUF tomados al azar de los lotes comprados. En la prueba Ambiental 0, realizada durante 24 h, la temperatura promedio del aire fue de 21,9 °C y el volumen muestreado fue de 633 Nm³. Se obtuvo una masa de glifosato de 542,40 ng, de los cuales el 85% estuvo presente en el filtro de fibra de vidrio. Respecto al AMPA, se cuantificaron 54,70 ng, 79% de

los cuales se hallaron en el cartucho de PUF. La concentración promedio en aire de glifosato+AMPA expresada a 15° C y 1,013 bar fue de 0,89 ng m⁻³.

En el Cuadro 2 se presentan los resultados obtenidos en las pruebas ambientales 1, 2 y 3-4 (blancos). Los volúmenes muestreados promediaron 23,22 Nm³ con un promedio de temperatura de 27 °C. La masa media detectada de glifosato fue de 3,92 ng (rango: <LD a 9,23 ng), correspondiente a 0,17 ng m⁻³; mientras que la masa de AMPA en promedio fue de 11,70 ng (rango: <LD a 21,96 ng) correspondiente a 0,53 ng m⁻³. Las concentraciones en aire de glifosato+AMPA (a 15° C y 1,013 bar) en las diferentes repeticiones (Ambiental 1, 2 y 3-4) oscilaron entre <LD (<0,03 ng m⁻³) y 1,04 ng m⁻³. El valor medio obtenido fue de 0,66 ng m⁻³ con un coeficiente de variación promedio de 51%. Cabe aclarar que el porcentaje de ensayos positivos en las pruebas ambientales de una hora de duración (n= 9) fue para glifosato 55% y para AMPA 77%. En el caso del glifosato, en promedio el 56% de la masa se detectó en los filtros de fibra de vidrio. Se destaca además que se pudo verificar mediante prueba no paramétrica que los

Cuadro 2. Resumen de resultados para pruebas ambientales (blancos) de una hora de duración y pruebas 1-4 con volatilización del herbicida. AMPA: ácido amino metilfosfónico. PUF: espuma de poliuretano ("polyurethane foam", PUF por sus siglas en inglés). LD: valor por debajo del límite de detección del método analítico igual 0,72 ng. DE: desvío estándar.

	Pruebas							
	Ambiental 1 (1 h)		Ambiental 2 (1 h)		Ambiental 3-4 (1 h)			
	Glifosato	AMPA	Glifosato	AMPA	Glifosato	AMPA		
Cartuchos de PUF (ng)	2,13	13,05	3,08	8,43	<LD	13,63		
Filtro (ng)	4,41	<LD	2,15	<LD	<LD	<LD		
Concentración en aire (ng m ⁻³) ^a ± DE	0,78 (±0,09)		0,59 (±0,35)		0,61 (±0,54)			
	Prueba 1 (1 h)		Prueba 2 (1 h)		Prueba 3 (1 h)		Prueba 4 (1 h)	
	Glifosato	AMPA	Glifosato	AMPA	Glifosato	AMPA	Glifosato	AMPA
	Cartuchos de PUF (ng)	<LD	9,3	15,8	14,3	25,4	24,8	11,1
Filtro (ng)	5,5	2,8	12,7	<LD	60,1	<LD	55,9	<LD
Masa promedio volatilizada de glifosato+AMPA (ng)	11		168		660		1240	
Fracción recuperada ^b glifosato+AMPA en 1 h (%)	25		16		11		5	

^a Concentración de glifosato+AMPA expresadas a 15° C y 1,013 bar de presión. ^b Fracción recuperada (%) = (masa detectada glifosato+AMPA) / (masa volatilizada de glifosato+masa ambiental glifosato+AMPA).

resultados obtenidos para los muestreos de una hora no presentaron diferencias estadísticas entre sí (prueba de Kruskal Wallis, $p= 0,9286$). Se resalta además la similitud de lo reportado entre estas pruebas y el muestreo ambiental de 24 h.

Para las pruebas 1-4, realizadas en condiciones controladas con vaporización del herbicida (Cuadro 2), el volumen promedio fue de $23,9 \text{ Nm}^3$ y la temperatura de $35 \text{ }^\circ\text{C}$. La masa detectada de glifosato+AMPA estuvo en el rango de $<LD (<0,72 \text{ ng}) - 99,7 \text{ ng}$, con un coeficiente de variación promedio de $59,09\%$. El porcentaje de ensayos positivos para glifosato fue de 92% , mientras que el AMPA se detectó en el 42% de las muestras. En el caso de glifosato, la masa recuperada se encontró mayormente en los filtros de fibra de vidrio (el 88% en promedio), mientras que para AMPA el 97% de la masa recuperada se detectó en el cartucho de PUF. En la Figura 2, se observa los valores hallados de glifosato+AMPA (masa) y la desviación estándar de cada ensayo. El análisis no paramétrico (prueba de Wilcoxon para muestras independientes) constató que los resultados de la prueba 1, fortalecida con 11 ng de glifosato, no se diferencia estadísticamente de los "blancos" (Ambiental 1, 2, 3-4) ($p= 0,12$). Este resultado es satisfactorio dado que la prueba 1 pretendía mostrar valores cercanos al límite de detección del método e incluir valores de carga ambiental.

Debido a la tendencia que presentan los resultados obtenidos durante las pruebas 1-4 (Figura 2), se ajustó

una ecuación de regresión polinomial cuadrática entre las variables masa encontrada de glifosato+AMPA y masa volatilizada+ambiental, es decir la totalidad de la masa presente (suma de lo adicionado voluntariamente a través de la vaporización y lo que estaba presente ese día o "blanco") (Figura 3). El modelo explicó los resultados en un 72% ($p < 0,001$). En las pruebas con enriquecimiento del aire con el herbicida se logró detectar concentraciones de glifosato+AMPA $16,5$ veces superiores a los niveles ambientales monitoreados durante una hora. Se observó que para una hora de muestreo activo a caudal constante la masa capturada parece estar limitada a $99,7 \text{ ng}$ (equivalentes a $3,99 \text{ ng m}^{-3}$). A concentraciones crecientes (marcadas por el punto 3 de la curva correspondiente a la prueba 3) se podría desencadenar una saturación de los filtros utilizados para una hora de muestreo.

Considerando entonces la totalidad de muestras obtenidas ($n= 22$) se destaca que se logró una masa mínima cuantificada de glifosato de $5,47 \text{ ng}$ y de AMPA de $2,28 \text{ ng}$, correspondientes a una hora de muestreo; mientras que en 24 h se logró cuantificar valores máximos de 542 ng de glifosato y 54 ng de AMPA.

En las pruebas ambientales (1, 2 y 3-4), la concentración media de glifosato+AMPA en aire determinada en este estudio ($0,66 \text{ ng m}^{-3}$; rango $<0,03$ a $1,04 \text{ ng m}^{-3}$) es comparable con valores de glifosato en el rango de $<0,01-9,1 \text{ ng m}^{-3}$ y AMPA en el rango de $<0,01-0,97 \text{ ng m}^{-3}$, con frecuencias de detección de 80% y 70% ,

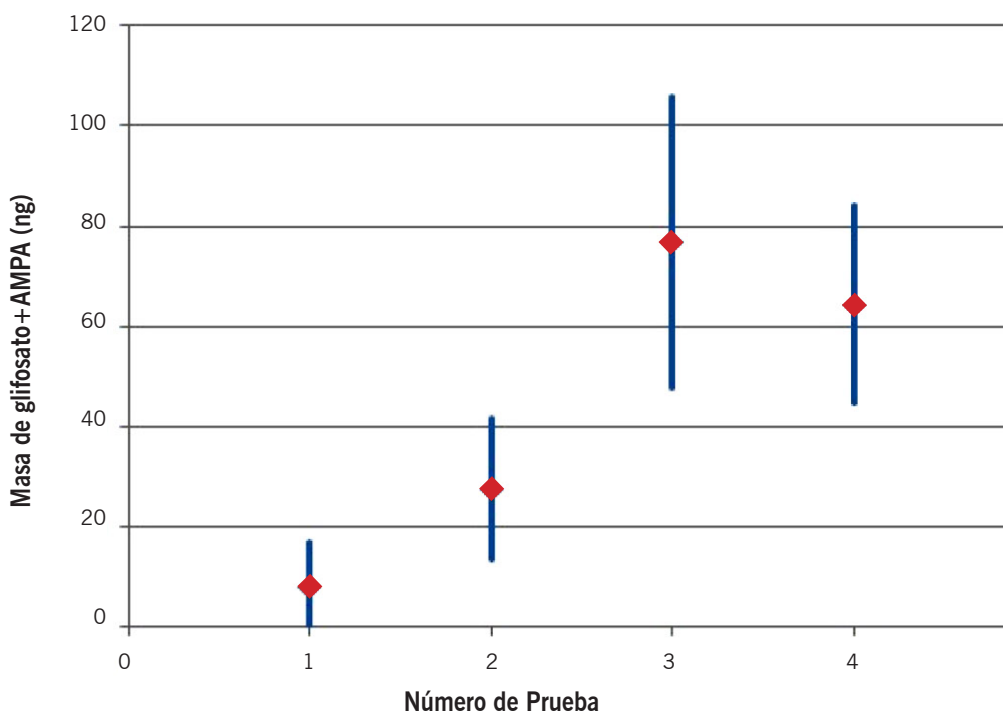


Figura 2. Masa de glifosato+AMPA en aire registradas en las pruebas 1-4 realizadas en condiciones controladas.

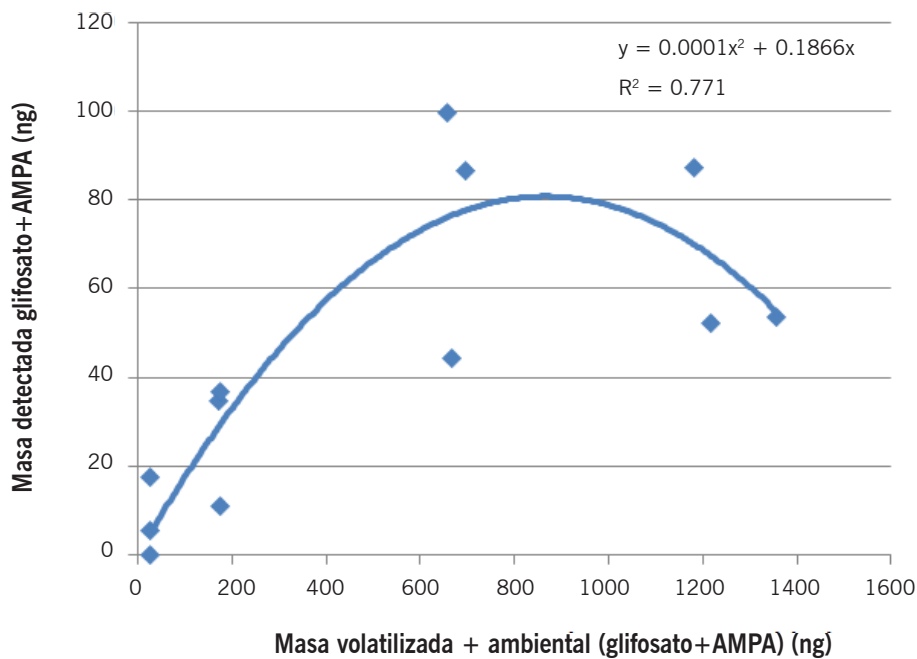


Figura 3. Regresión entre la masa detectada de glifosato+AMPA y la masa volatilizada+ambiental de glifosato+AMPA determinadas en las pruebas 1-4 de volatilización del herbicida. Cada punto es una de las repeticiones.

respectivamente, reportados por Chang *et al.* (2011) a través de un método de monitoreo activo. En este trabajo, en las pruebas ambientales, estas frecuencias fueron de 55 y 77%, respectivamente. En Brasil, de F. Sousa *et al.* (2019) hallaron concentraciones de glifosato en una zona rural entre 2 y 144 ng m⁻³ en el material particulado y entre 313 y 2939 ng m⁻³ en la fase gaseosa. Cabe resaltar que en ambos trabajos antecedentes se realizaron muestreos de períodos más prolongados (siete días). Esta comparación, en consonancia con los resultados obtenidos en las pruebas con enriquecimiento del herbicida (pruebas 1, 2 3 y 4), plantean la necesidad de muestreos más prolongados para lograr determinar concentraciones superiores al rango de concentraciones encontrados en este estudio (<0,01-3,99 ng m⁻³).

CONCLUSIONES

Habiendo realizado diversas pruebas en condiciones controladas y ambientales se puede concluir que el equipo de monitoreo AR-PUF desarrollado permite recuperar concentraciones de glifosato y AMPA a través del muestreo activo de aire. Los resultados obtenidos en una hora de muestreo en condiciones controladas mostraron un incremento en la masa de glifosato+AMPA retenida a partir de los incrementos en la masa volatilizada. Teniendo en cuenta estos resultados, se observa la importancia de avanzar en estudios que permitan validar el funcionamiento del equipo para muestreos activos de aire y detectar niveles superiores asociados a cargas mayores en el aire, ya sea por momentos con mayor intensidad o cercanía de pulverizaciones.

BIBLIOGRAFÍA

- Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes-CASAFE (2012). *Mercado argentino de productos fitosanitarios* (pp. 50). <https://www.casafe.org/pdf/2015/ESTADISTICAS/Informe-MercadoFitosanitario-2012.pdf>
- Chang, F. C., Simcik, M. F. y Capel, P. D. (2011). Occurrence and fate of the herbicide glyphosate and its degradate aminomethylphosphonic acid in the atmosphere. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30(3), 548-555. <https://doi.org/10.1002/etc.431>
- De F. Sousa, M. G., da Silva, A. C. y dos Santos Araújo, R. (2019). Evaluation of the atmospheric contamination level for the use of herbicide glyphosate in the northeast region of Brazil. *Environ. Monit. Assess*, 191, 604. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7764-x>
- Demonte, L. (2021). *Estudio de métodos alternativos para la determinación de glifosato y otros plaguicidas de solución analítica compleja en matrices ambientales y alimentarias de interés prioritario regional* (Tesis doctoral). Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe.
- Directorate-General for Health and Food Safety-SANTE (2021). Documento N° SANTE/11312/2021. https://food.ec.europa.eu/system/files/2022-02/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2021-11312.pdf
- Epple, J., Maguhn, J., Spitzauer, P. y Kettrup, A. (2002). Input of pesticides by atmospheric deposition. *Geoderma*, 105, 327-349.

- Kosikowska, M. y Biziuk, M. (2010). Review of the determination of pesticide residues in ambient air. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 29, 1064-1072.
- Kruse-Plaß, M., Hofmann, F., Wosniok, W. *et al.* (2021). Pesticides and pesticide-related products in ambient air in Germany. *Environ. Sci. Eur.*, 33, 114. <https://doi.org/10.1186/s12302-021-00553-4>
- Montoya, J., López, S., Salvagiotti, F., Mitidieri, M., Cid, R. *et al.* (2022). *Mesa de análisis y propuestas para el abordaje integral del uso de productos fitosanitarios*. https://inta.gob.ar/sites/default/files/los_productos_fitosanitarios_en_los_sistemas_productivos_de_la_argentina_una_mirada_desde_el_inta.pdf
- Sosa, F. (2022). *Desarrollo analítico avanzado para detección de plaguicidas en aire y agua* (Informe final Beca de Iniciación a la Investigación para Estudiantes de Carrera de Grado), Universidad Nacional del Litoral, provisto por el PRINARC.
- Yusà, V., Coscollà, C., Mellouki, W., Pastor, A. y de la Guardia M. (2009). Sampling and analysis of pesticides in ambient air. *Journal of Chromatography A*, 1216(15), 2972-2983. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.02.019>.

