

Determinación directa de 2,4-D en muestras de agua naturales mediante fluorescencia en fase sólida

2,4-D determination in natural water samples by solid surface fluorescence

Toxicología
Analítica. TANA3



Acosta, Mariano^{1,3}; Perez Iglesias Juan M.⁴; Palavecino Taja, Yair³; Vela Luengo, Virginia³; Fernández, L.^{1,2}; Talio, Maria C.^{*1,3}.

¹INQUISAL-CONICET. Avenida Ejército de los Andes 950, San Luis, 5700, Argentina.
²Área de Química Analítica. Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia. Universidad Nacional de San Luis. Avenida Ejército de los Andes 950, San Luis, 5700, Argentina.
³ Área de Química General e Inorgánica. Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia. Universidad Nacional de San Luis. Avenida Ejército de los Andes 950, San Luis, 5700, Argentina.
⁴ Laboratorio de Química Analítica Ambiental, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia. Universidad Nacional de San Luis. Avenida Ejército de los Andes 950, San Luis, 5700, Argentina.



E-mail: mctalio@unsl.edu.ar; mcarolinatalio@gmail.com

INTRODUCCION

El ácido 2,4 - diclorofenoxiacético (2,4-D) es un herbicida selectivo, de baja volatilidad y de acción sistémica. Se emplea para combatir malezas de hoja ancha en determinados cultivos, como arroz, maíz y trigo. Pertenece al grupo de herbicidas hormonales conocidos como auxínicos. En plantas sensibles actúa inhibiendo el crecimiento y produciendo deformación de hojas y tallos. El empleo de 2,4-D se ha hecho extensivo tanto en el sector agropecuario como industrial con el grave inconveniente de que los residuos de 2,4-D pueden contaminar alimentos, suelos y fuentes de agua subterránea. Ha sido clasificado como cancerígeno del grupo 2B por la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer. En el presente trabajo se propone el desarrollo de una nueva metodología alternativa a las técnicas tradicionales para el control y monitoreo de 2,4-D en muestras de agua naturales de zonas agrícolas aledañas al Río Quinto de la provincia de San Luis.

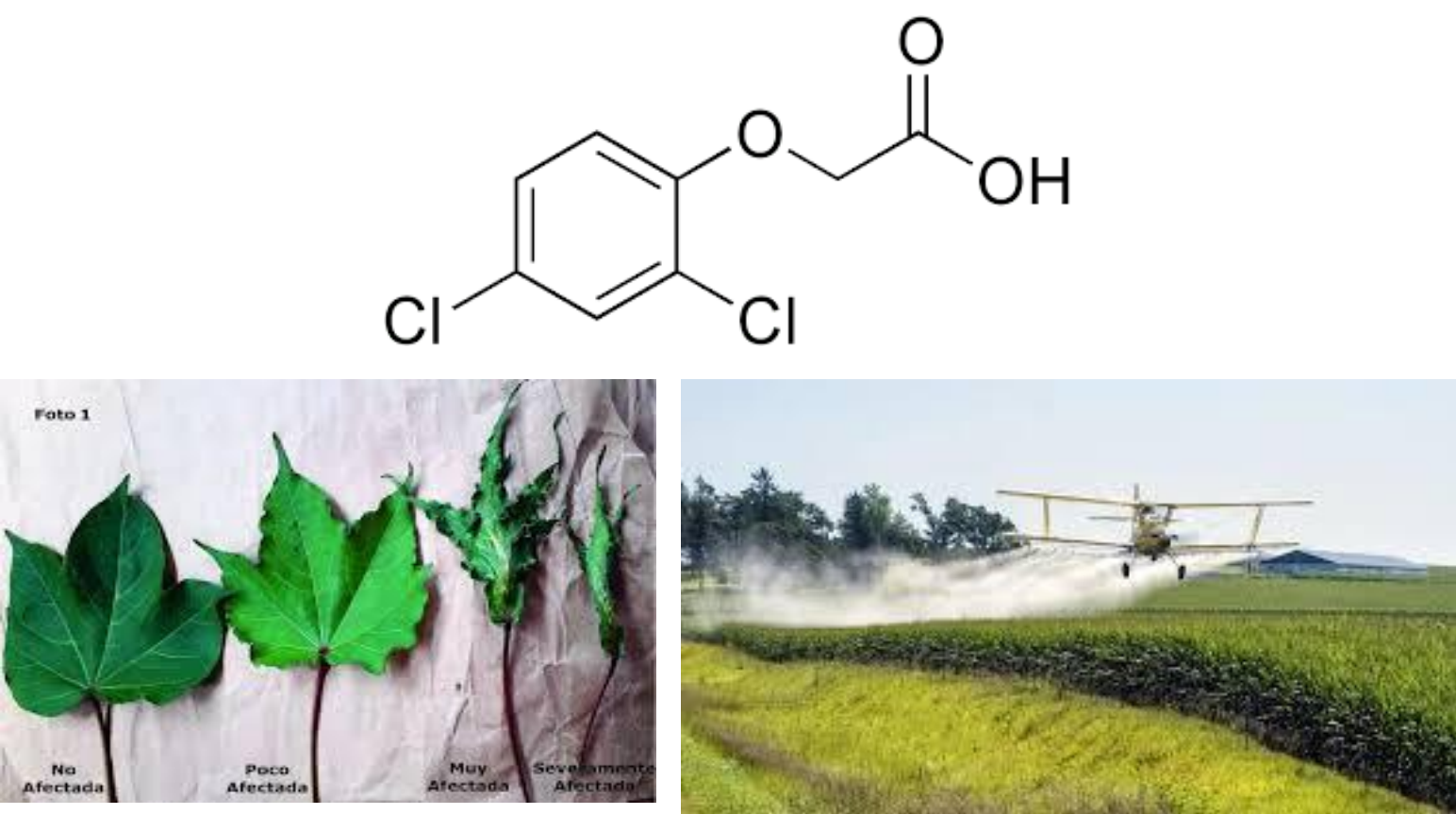


Figura 1:Herbicida 2,4-D, formula química, plantaciones afectadas.

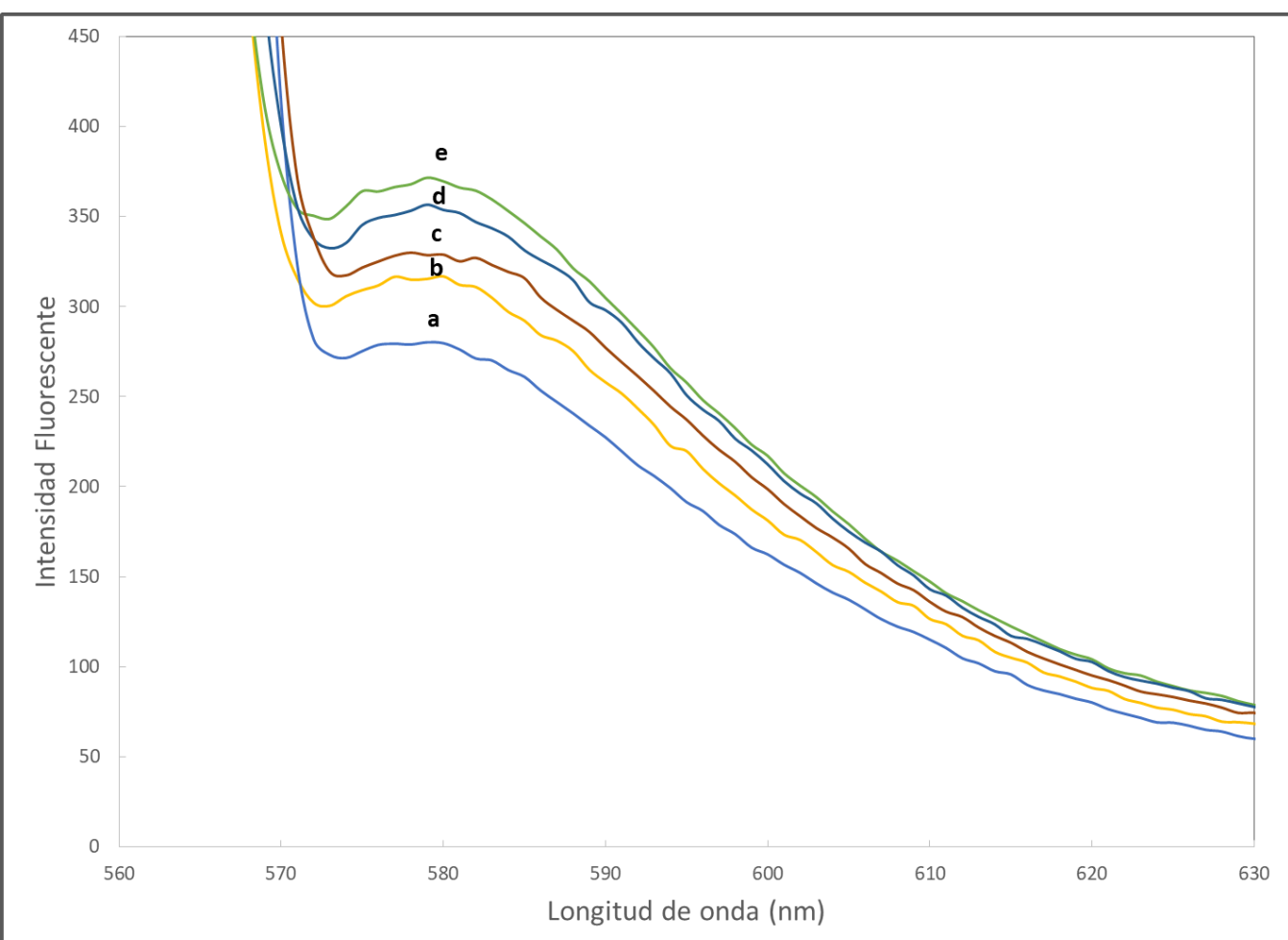


Figuras 2 y 3: Cuenca del Río Quinto.

RESULTADOS

El herbicida fue cuantificado en forma directa (sin uso de fluoróforo adicional) a pH = 7,0 empleando buffer fosfato (2×10^{-3} mol L⁻¹) en presencia del tensoactivo aniónico SDS ($3,3 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) y llevados a un volumen final de 3 mL con agua bidestilada. Posteriormente, los sistemas fueron filtrados en papel de filtro banda azul como soporte sólido, previo a su determinación por fluorescencia en fase sólida (FFS) ($\lambda_{exc} = 555$ nm; $\lambda_{em} = 580$ nm). Se estudiaron y optimizaron las variables experimentales que influyen en la eficiencia de la etapa separativa y determinativa: naturaleza y tamaño de poro de la membrana, naturaleza y concentración del agente tensoactivo, pH y concentración del buffer.

Figura 3: Espectros de emisión fluorescente.



a: 2,4-D 0,90 ng L⁻¹+ buffer + SDS en papel de filtro.
b: Idem A con 2,4-D 1,23 ng L⁻¹.
c: Idem A with 2,4-D 2,13 ng L⁻¹.
d: Idem A with 2,4-D T 3,03 ng L⁻¹.
e: Idem A with 2,4-D 3,95 ng L⁻¹.

Table 1: Variables experimentales estudiadas y optimizadas. Parámetros de calidad analítica para la determinación de 2,4-D.

Cuantificación de 2,4-D		
Parámetros	Intervalo estudiado	Condición óptima
pH	2,0 – 12,0	7,00
Concentración buffer fosfato	1×10^{-7} – 1×10^{-3} mol L ⁻¹	$3,3 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹
Concentración de SDS	5×10^{-4} - 5×10^{-7} mol L ⁻¹	$8,3 \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹
Soporte sólido	Nylon, mezcla de esteres, acetato de celulosa, papel	Papel de filtro banda azul
Parámetros de calidad analítica para la determinación de 2,4-D		
LOD	-	0,33 ng L ⁻¹
LOQ	-	0,90 ng L ⁻¹
Intervalo de linealidad	-	0,90 – $1,13 \times 10^3$ ng L ⁻¹
R ²	-	0,9977

APLICACIONES

La metodología propuesta representa una alternativa a los métodos convencionales para monitoreo de 2,4-D, siendo aplicada a 3 muestras de agua naturales de zonas agrícolas, aledañas al Río Quinto de provincia de San Luis. En cuanto al almacenamiento de las muestras, estas fueron refrigeradas a 4° C y su estabilidad evaluada siendo los valores hallados reproducibles durante 72 h luego de haber sido tomada.

Tabla 3: Estudios de recuperación para la determinación de 2,4-D en agua zonas aledañas al río Quinto.

Muestra	2,4-D agregado ^a (µg L ⁻¹)	Metodología propuesta	
		2,4-D hallado ±CV ^c (µg L ⁻¹)	Recuperación ^b (%, n=6)
1	-	3,18 ± 0,02	-
	1,23	4,45 ± 0,04	103,25
	3,49	6,63 ± 0,05	98,85
2	-	2,77± 0,02	-
	1,23	3,98 ± 0,03	98,37
	3,49	6,25 ± 0,05	99,71
3	-	0,97 ± 0,03	-
	1,23	2,21 ± 0,01	100,81
	3,49	4,48 ± 0,06	100,57

Agua de zonas agrícolas aledañas al río Quinto. 1: a 4 km río arriba del ejido urbano (coordenadas: 33°36'31.54"S; 65°34'43.73"O); 2: A la salida del ejido urbano (coordenadas: 33°44'34.56"S; 65°22'15.69"O); 3: Río nuevo, confluye en el Río Quinto. (coordenadas:33°44'43.31"S; 65°21'56.28"O).

^a Media ± desviación estándar para seis determinaciones.

^b % de recuperación = 100 * (concentración de analito en la muestra fortificada – concentración de analito en la muestra no fortificada) / concentración de analito añadido en la muestra no fortificada.

^c Coeficiente de variación = (DE/media).

CONCLUSIONES

Una metodología alternativa simple, económica, precisa y de bajo costo para la determinación directa de trazas de 2,4-D empleando detección fluorescente ha sido propuesta y aplicada con éxitos a muestras de agua de zonas agrícolas de San Luis. La aplicación de fluorescencia molecular a la determinación de trazas de 2,4-D ha demostrado varias ventajas analíticas, incluyendo alta sensibilidad, selectividad adecuada y un amplio rango dinámico. La implementación de una estrategia de extracción en fase sólida elimina los efectos de matriz en muestras complejas, lo que permite la cuantificación analítica con recuperaciones cercanas al 100%.