

## ENTENDIMIENTO Y ANÁLISIS DEL FOSETIL ALUMINIO Y FOSFONATOS, MÁS IMPORTANTE QUE NUNCA

### ¿De dónde viene la aparición de fosfónico o fosforoso?

En la actualidad, tanto Global G.A.P como otros organismos relacionados con el sector agrícola, han manifestado sobre presencia y superaciones de los límites máximos de residuos (LMR) en cultivos como melocotón, granada, caqui entre otros cultivos.

En más del 50% no se ha realizado aplicación directa del Fosetil Aluminio como fitosanitario por lo que todo hace pensar que la aparición de dicha sustancia pueda derivar de uso de fertilizantes vía foliar o fortificantes, pero conocemos realmente cómo se analiza esta materia activa? ¿Cómo es el mecanismo de degradación del fosetil aluminio?

### Origen y Degradación

La aparición de residuos de ácido fosfónico o fosforoso en cultivos puede ocurrir como resultado de la aplicación de productos fitosanitarios de aplicaciones foliares donde dicho residuo de ácido fosforoso puede aumentar cuando un producto se ha aplicado por vía foliar. También pueden aparecer mediante la aplicación de fosetyl aluminio, producto no autorizado en agricultura ecológica, que se degrada en la planta a ácido fosfónico.

Debido a esto, la definición actual del residuo de fosetyl-al en Unión Europea se define como la "Suma de fosetyl, ácido fosfónico y sus sales, expresada como fosetyl". A menudo esto lleva a confusión, ya que en los informes de los laboratorios se indica una suma de fosetyl-al, aún sin haber detectado la presencia de fosetil aluminio, sino que, en la mayor parte de los casos, únicamente se ha detectado la de ácido fosfónico.

Los fosfonatos se utilizaron hasta 2013 como fortificantes en los cultivos orgánicos, pero a partir de octubre de ese año entraron en vigencia los Reglamentos 369/2013 / UE y 832/2013 / UE, por los que se aprueba el uso de fosfonato de potasio y fosfonato disódico como ingredientes activos de productos fitosanitarios, y por lo tanto ya no se ha permitido utilizarlos en éstos cultivos.

Según los estudios y evaluaciones realizadas en EU, la detección de ácido fosfónico se atribuye al empleo de fosfonatos, aunque su aplicación, especialmente en los cultivos perennes o plantas leñosas, puede haber sucedido tiempo atrás y haber tenido lugar en un momento en el que aún estaba permitido su uso en los cultivos biológicos, y esto llevó a la formación de residuos de ácido fosfónico perdurables.

La Asociación de Procesadores, Mayoristas y Minoristas de Alemania (Bundesverband Naturkost Naturwaren (BNN) recomienda identificar el origen si los niveles detectados de ácido fosfónico en productos orgánicos son de 0,1 mg / kg o más y tener en cuenta que si el fosetil no se ha detectado directamente, no será motivo suficiente para sospechar que la presencia de ácido fosfónico sea debida al empleo no autorizado de fosetil-al.

## Comprendiendo los productos de fosfonatos

En el sentido más amplio, el término fosfonato describe cualquier compuesto que contenga un enlace carbono a fósforo. Algunos ejemplos de compuestos de fosfonato incluyen insecticidas organofosforados, medicamentos antivirales, retardadores de llama y algunos herbicidas. Los compuestos de fosfonato también se producen de forma natural en algunas formas de vida más bajas, como protozoos, moluscos, celentéreos y hongos oomicetos.

El ácido fosfórico es una sustancia sólida que cuando se mezcla con agua, forma un ácido fuerte llamado ácido fosfónico. Este ácido es demasiado fuerte para ser utilizado en las plantas y debe combinarse con otros productos químicos para elevar el pH de la solución y disminuir el potencial de daño a la planta.

Un medio para reducir la acidez del ácido fosfónico es neutralizarlo con una sal alcalina; típicamente hidróxido de potasio (KOH). La solución resultante contiene sales mono y di potásicas de ácido fosforoso (a menudo denominado fosfito de potasio). El fosfito de potasio también es el ingrediente principal en varios productos fertilizantes de fosfito.

Alternativamente, el ácido fosfónico puede hacerse reaccionar con etanol para formar fosfonato de etilo. Los iones de aluminio se agregan durante el proceso de fabricación para neutralizar los iones de etil-fosfonato y el producto resultante se denomina tris-O-etil fosfonato de fosetil-Al o aluminio.

Los fungicidas y fertilizantes de fosfonato no deben confundirse con los fertilizantes derivados de fosfatos como el fosfato de amonio y el superfosfato triple. A pesar de que los compuestos de fosfonato y fosfato son muy similares químicamente, difieren significativamente en cómo actúan en las plantas y los hongos. El fosfato ( $\text{HPO}_4^-$ ;  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) es absorbido por las plantas e incorporado a las células donde forma una importante molécula que produce energía (ATP) y los componentes estructurales de las membranas celulares y el ADN. Es esencial para el crecimiento de las raíces, la fotosíntesis y la respiración en las plantas.

Los fungicidas y fertilizantes de fosfonato son absorbidos por las plantas e incorporados en las células como iones de fosfito ( $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ ). El hecho de que este ion tenga un átomo de oxígeno menos que el fosfato significa que no actúa de la misma manera que el fosfato en las plantas. Aunque el ion fosfito puede ser transportado a las células vegetales, no parece estar involucrado en ninguna fase del metabolismo del fósforo (producción de ATP, fotosíntesis o respiración). Con el tiempo, el fertilizante de

fosfonato se puede convertir por bacterias en fosfato en el suelo, donde las plantas pueden absorberlo y metabolizarlo. Esta conversión puede tomar varias semanas y no se cree que sea un medio muy eficiente de suministro de fósforo a las plantas en comparación con los fertilizantes de fosfato. Los iones de fosfito tienen efectos fungitóxicos directos sobre ciertos patógenos de plantas, un beneficio que no se encuentra con el fosfato.

Tabla 1. Comprender la terminología de fosfonato. Esta tabla resume algunos de los términos importantes utilizados para describir los productos de fosfonato.

Fosfonato	En general, cualquier compuesto que contenga un enlace de carbono a fósforo. Más comúnmente, se usa para describir productos hechos de sales o ésteres de ácido fosforoso.
Ácido fosforoso	Sustancia sólida anhidra, a menudo citada por su fórmula química, $\text{HPO}(\text{OH})_2$ o $\text{H}_3\text{PO}_3$ . El ingrediente básico en productos de fosfonato.
Ácido fosfónico	Ácido fuerte producido al disolver ácido fosforoso en agua. El término ácido fosfónico se usa a menudo como sinónimo de ácido fosforoso.
Fosfito	Saltas de metal alcalino de ácido fosforoso. El más común de fosfito es fosfito de potasio, y se prepara mezclando una solución de hidróxido de potasio con ácido fosfónico. Los fosfitos de potasio también se conocen como sales mono y di potásicas de ácido fosforoso en algunas etiquetas de productos de fosfonato. Las plantas toman iones fosfito ( $\text{H}_2\text{PO}_3$ ) pero no se usan en el metabolismo del fósforo. Los productos de fosfito tienen propiedades fungicidas.
Fosfonato de etilo	Compuesto orgánico (a base de carbono) unido a un ion de aluminio que forma tris de aluminio (O-etil fosfonato) o fosetil Al; el ingrediente activo de los fungicidas Aliette y Chipco Signature
Ácido fosfórico	Ácido fuerte utilizado en la fabricación de fertilizantes fosfatados.
Fosfato	Componente principal del fertilizante de fosfato; generalmente en forma de fosfato de amonio, fosfato de potasio o fosfato de calcio. Las plantas toman y usan fosfatos ( $\text{H}_2\text{PO}_4$ o $\text{HPO}_4$ ) para ATP, ADN, fotosíntesis, respiración y otras funciones metabólicas. El fosfato no tiene propiedades fungicidas.

## Análisis de laboratorio

En el proceso de degradación del fungicida fosetil-Al (fórmula molecular:  $(C_2H_6PO_3)_3Al$ ), cuyo uso NO está permitido en la agricultura ecológica, se produce ácido fosfónico a través del producto intermedio, el fosetil ( $C_2H_6PO_3H$ , cada fosetil-Al produce 3 “componentes individuales” de fosetil, ya que la valencia del aluminio es 3).

Por este motivo la definición del residuo del fosetil-Al reza, según el Reglamento (CE) nº 396/2005: fosetil-Al (suma de fosetil, ácido fosfónico y sus sales, expresada como fosetil).

El método usado por AGQ Labs es el **PE-690**: PESTICIDAS POLARES EN ALIMENTOS POR CROMATOGRAFIA LC-MS/MS:

Método desarrollado y validado por EURL (EU Reference Laboratories for Residues of Pesticides), donde se usan Patrones Internos Isotópicos para cada uno de los compuestos, esto amortigua las posibles variaciones procedentes de la matriz, mejora la cuantificación.

- Extracción: El método de extracción utilizado es el denominado “QuPPE” (método QUECHERS para compuestos polares), consiste en la extracción de los analitos con metanol acidificado.

- Instrumental:

Columna cromatográfica: Hypercarb, más eficaz y selectiva que la columna iónica, separando mejor la carga matricial, hay menos interferencias en el análisis, esto hace que los picos cromatográficos de los compuestos sean más claros.

De esta forma AGQ Labs, en su análisis de Fosetil Aluminio suma, es capaz de diferenciar la sustancia activa de fosetil aluminio de la presencia de ácido fosforoso pudiendo de esta forma conocer el origen de dicha presencia de Fosetil Aluminio (Suma).

Fuente: [www.furtes.com](http://www.furtes.com)

Área Alimentaria AGQ Labs  
Alicia Ramos. Directora Área Alimentaria