

Monitoreo de cadmio y plomo en los principales fungicidas cúpricos comercializados en Mendoza, Argentina

Cadmium and lead monitoring in major copper fungicide brands marketed in Mendoza, Argentina

Luis Martí
María Flavia Filippini
Adriana Bermejillo

Silvia Troilo
Carlos Salcedo
Analía Valdés

Originales: Recepción: 16/02/2009 - Aceptación: 25/09/2009

RESUMEN

La aplicación de fungicidas ha tenido un incremento importante en los últimos períodos agrícolas, siendo los cúpricos los más utilizados en nuestro medio. Según el Instituto de Sanidad y Calidad Agropecuaria Mendoza (ISCAMEN), en el período 2004/2005 se han aplicado 2.500 toneladas de estos fungicidas: 44,80% sulfato de cobre; 54,24% oxiclورو de cobre y 0,96% de hidróxido de cobre, cantidades similares a las registradas en los últimos ciclos.

Habiéndose detectado metales pesados en estos productos, se pretende determinar sus concentraciones en la mayoría de los cúpricos comercializados en Mendoza.

Con tal objetivo se reunieron 53 muestras comerciales de fungicidas cúpricos (44 de sulfato y 9 de oxiclورو de cobre), que representan la mayoría de las marcas comercializadas.

Sobre extractos ácidos se determinaron plomo y cadmio mediante espectrofotometría de absorción atómica de llama, contrastando con material de referencia altamente confiable.

La legislación argentina sólo establece límites a los contenidos de plomo, el cual no puede superar el valor resultante de la fórmula: Límite de Pb mg.kg⁻¹ = 5 x (% Cu del

ABSTRACT

Fungicide application has had a significant increase in recent agricultural periods, with copper fungicides being the most widely used in Mendoza. According to ISCAMEN (Instituto Sanidad y Calidad Agropecuaria Mendoza), 2,500 tons of these fungicides (44.80 % sulfate copper, 54.24% copper oxychloride, and 0.96% copper hydroxide) were applied in the 2004 - 2005 period and similar amounts have been used subsequently.

Having detected heavy metals in these products, our aim is to determine the values present in most commercial brands available in Mendoza.

To this effect, 53 samples of commercial copper fungicides were collected (44 sulphate, and 9 copper oxychloride), which are representative of most brands.

Lead and cadmium amounts were determined on acid extracts by atomic absorption spectrophotometry, in contrast to highly reliable reference material.

Argentine legislation sets limits for lead contents only. This value cannot exceed the number resulting from the formula Limit Pb mg.kg⁻¹ = 5 x (% Cu product). For

producto). Para el oxiclورو el valor límite es 275 mg.kg⁻¹ y para el sulfato 125 mg.kg⁻¹.

Los datos fueron analizados estadísticamente con los siguientes resultados: para el oxiclورو la media fue de 207,17 mg.kg⁻¹ y el 33,3% de las muestras superaron los valores permitidos para plomo. Para los sulfatos la media fue de 63,06 mg.kg⁻¹ y ninguna de las muestras superó el límite máximo.

La presencia de cadmio está representada por medias de 2,64 mg.kg⁻¹ y 1,53 mg.kg⁻¹ para oxiclورو y sulfato de cobre, respectivamente.

phosgene the limit value is 275 mg.kg⁻¹ and for sulfate 125 mg.kg⁻¹.

The statistically analyzed data yielded the following results: for oxychloride, the average was 207.17 mg.kg⁻¹, with 33% of the samples exceeding allowed lead values; for sulfate the average was 63.06 mg.kg⁻¹, with no samples exceeding the limit.

The presence of cadmium was represented by averages of 2.64 mg.kg⁻¹ and 1.53 mg.kg⁻¹ for oxichloride and copper sulfate respectively.

Palabras clave

fungicidas cúpricos • metales pesados

Keywords

copper fungicides - heavy metals

INTRODUCCIÓN

La contaminación del suelo, el agua y los alimentos es un hecho comprobado incluso en los más bajos niveles de desarrollo. Cuando dicha contaminación está relacionada con los metales pesados, todo estudio al respecto es necesario y hasta prioritario. Debido a la gran facilidad que poseen estos metales para reemplazar a otros, en distintos y variados procesos biológicos, llegan a ser absorbidos por los cultivos en su fracción biodisponible (5, 6, 7, 8, 9, 10).

Investigaciones realizadas en Mendoza (Argentina) sobre cultivos de tomate y sobre productos industriales elaborados con tomate, han arrojado como resultado la presencia de metales pesados en la gran mayoría de los casos estudiados (14, 16). Estos elementos pueden provenir de diferentes fuentes como consecuencia de la actividad antropogénica: combustibles, aerosoles urbano-industriales, desechos líquidos y sólidos de origen animal y humano, industria minera, química, textil y productos químicos empleados en el sector agropecuario. Está comprobado que posibles fuentes de contaminación agrícola son los fertilizantes fosfatados, los plaguicidas, los abonos orgánicos y el agua de riego (15, 17).

La acción tóxica de estos contaminantes se manifiesta de forma diversa. En general, participan en procesos metabólicos vitales, provocando daños en cualquier eslabón de la cadena alimenticia. El metal pesado puede sustituir componentes de enzimas específicas y otros metales catalizadores, produciéndose alteraciones bioquímicas que afectan en mayor o en menor grado el sistema biológico, debido a la inestabilidad estructural y funcional del mismo. Dichos metales, al pasar a lo largo de la cadena de consumo, la que está asociada con la vida animal y vegetal, lo hacen en concentraciones no dañinas, pero al incrementarse su tenor, afectarían los miembros

superiores de una cadena alimenticia. El daño causado es subclínico más que clínico y es provocado por concentraciones tóxicas crónicas más que agudas (5, 18).

En la provincia de Mendoza, los fungicidas cúpricos aplicados en los últimos períodos agrícolas alcanzan un promedio cercano a las 2.500 toneladas, integradas principalmente por sulfato cúprico 44,80% (caldo bordelés) y oxiclورو cúprico 54,24%. Los mismos han sido aplicados sobre una superficie menor al 3% del total de la extensión provincial, debido a la agricultura intensiva que concentra la producción en los oasis irrigados (datos suministrados por el ISCAMEN).

Por otro lado, los procesos industriales para la obtención de sales de cobre a partir del material denominado "chatarra", asegura la presencia de metales pesados contaminantes que forman parte de soldaduras y aleaciones, que siempre están presentes en esta materia prima (11).

Es importancia conocer los tenores de los metales contaminantes como Pb y Cd en los productos cúpricos comercializados en Mendoza para su aplicación en la mayoría de los cultivos, adquiriendo mayor relevancia cuando se trata de producción orgánica, ya que entre los pocos productos autorizados para su uso figuran estos fungicidas (19).

La legislación vigente en Argentina establece límites máximos de plomo en los cúpricos ensayados, fijando 275 mg.kg^{-1} para el oxiclورو y 125 mg.kg^{-1} para el sulfato de cobre (12). Sin embargo, no existen limitaciones en cuanto al aporte de cobre (Cu) metálico por hectárea y por año proveniente de estos fungicidas. Por el contrario, la Unión Europea ha establecido, desde fines de la década pasada, el límite máximo de 8 kg de cobre por hectárea en las aplicaciones de todo el año, reduciendo este valor -a partir de 2006- a 6 kg.ha^{-1} y por año (2, 3).

Objetivo

- Determinar los tenores de plomo y cadmio en fungicidas cúpricos comercializados en Mendoza.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se recolectaron 44 muestras de sulfato de cobre pentahidratado y 9 muestras de oxiclورو de cobre, cedidas por productores y empresas de comercialización de agroquímicos; dichos productos representan la gran mayoría de los que se comercializan en la provincia de Mendoza en los últimos períodos agrícolas.

Una fracción de 4,00 g de los distintos sulfatos de cobre, representativa de cada marca, fue sometida a disolución con agua destilada acidulada con ácido nítrico (2 ml de ácido concentrado p. a. en 1000 ml de agua), por tratarse de una sal soluble. Una vez disuelta se llevó a un volumen final de 100 ml con agua desmineralizada y se rotuló (1).

Iguales fracciones de las muestras de oxiclورو de cobre fueron disueltas en una solución de ácido nítrico p. a. de una concentración (1 + 4) y también fueron llevadas a un volumen final de 100 ml con agua desmineralizada. La dilución final de todas las muestras, por consiguiente, fue de 1:25, obteniéndose soluciones límpidas en todos los casos (1).

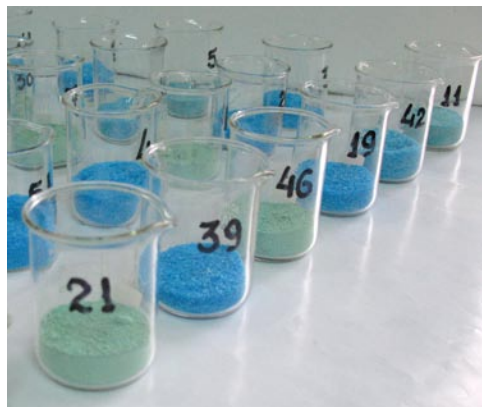


Foto 1.
Muestras sólidas del ensayo.

Picture 1.
Test solid samples.

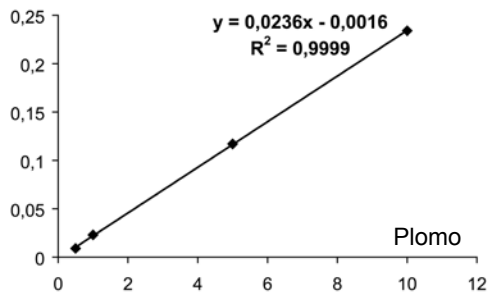
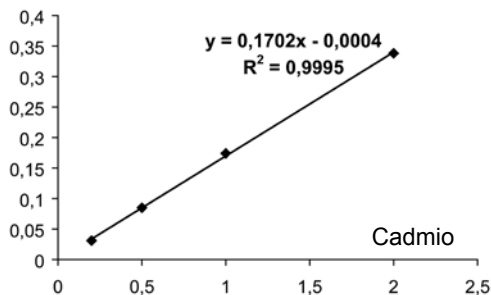


Foto 2. Extractos de dilución 1:25.

Picture 2. Dilution 1:25 extracts.

Mediante espectrofotometría de absorción atómica, con llama de aire acetileno, se determinaron los contenidos de plomo y cadmio, contrastando con patrones Merck de alta confiabilidad y utilizando un equipo EAA Perkin Elmer modelo 2380. Se utilizaron lámparas específicas de cátodo hueco de 2" (51 mm). Se realizaron las correspondientes curvas de calibración según Ley de Lambert y Beer. Para la valoración de Pb se trabajó con una longitud de onda de 217,0 nm y slit 0,7; para Cd, con una longitud de onda de 228,8 nm y slit 0,7 y en ambos casos con llama aire - acetileno. El rango de linealidad para Pb fue 0 - 20 mg.L⁻¹ y 0 - 2 mg.L⁻¹ para Cd. La sensibilidad determinada fue de 0,19 mg.L⁻¹ para Pb y de 0,026 mg.L⁻¹ para Cd. Las condiciones experimentales fueron las recomendadas por el fabricante del instrumental.

Curvas de calibración



Finalmente se realizó la estadística descriptiva de los datos obtenidos mediante el programa estadístico InfoStat 1.1. para un $\alpha = 0,05$.

RESULTADOS

Las lecturas correspondientes a las 53 muestras y sus contenidos en Pb y Cd se detallan en las las figuras 1 a 4.

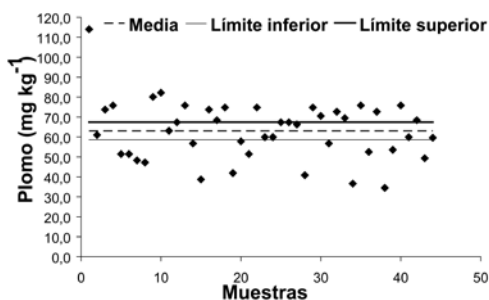


Figura 1. Plomo en sulfato de cobre.
Figure 1. Lead in copper sulfate.

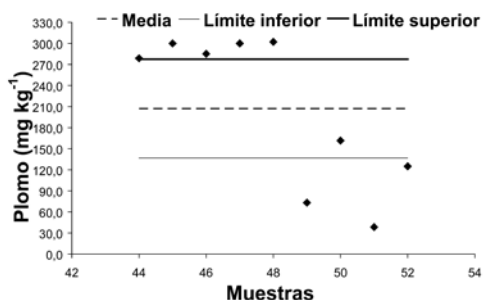


Figura 2. Plomo en oxiclورو de cobre.
Figure 2. Lead in copper oxychloride.

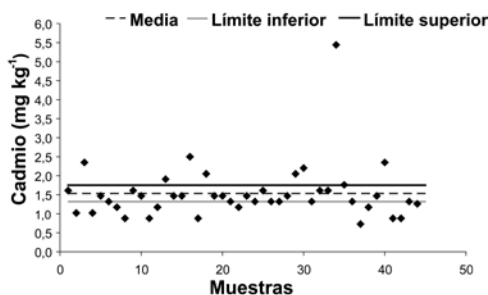


Figura 3. Cadmio en sulfato de cobre.
Figure 3. Cadmium in copper sulfate.

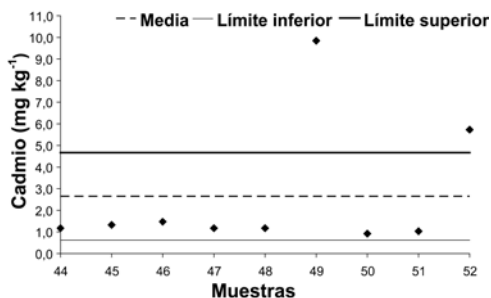


Figura 4. Cadmio en oxiclورو de cobre.
Figure 4. Cadmium in copper oxychloride.

En la siguiente tabla se consignan los estadígrafos más importantes.

Tabla. Resumen de estadígrafos.

Table. Summary of statisticians.

Estadígrafos	Sulfato de cobre		Oxicloruro de cobre	
	Cadmio	Plomo	Cadmio	Plomo
Media	1,535	63,07	2,65	207,17
Desviación estándar	0,73	14,78	3,09	107,66
Mínimo	0,73	34,51	0,92	38,46
Máximo	5,44	113,98	9,85	302,15
Límite inferior	1,32	58,69	0,62	136,83
Límite superior	1,75	67,43	4,67	277,5

DISCUSIÓN

Como puede observarse en las figuras 1 a 4 (pág. 113), todos los productos incluidos en el ensayo contienen los metales pesados contaminantes en proporciones variables. En lo que respecta al Pb presente en los sulfatos de cobre, ninguna de las 44 muestras supera el valor límite establecido para la República Argentina, con una media cercana al 50% del mencionado límite (63,06 mg.kg⁻¹). Para el oxicloruro de cobre, la situación es distinta porque el 33% de las muestras presentan valores superiores al límite establecido de 275 mg.kg⁻¹.

Para Cd no se han establecido límites en cuanto a su presencia, no obstante la peligrosidad de este metal aun en bajas concentraciones. Justificaría acotar su presencia en todos los agroquímicos, incluyendo estos fungicidas, y fundamentalmente en los fertilizantes fosfatados de alta graduación en los cuales se han detectado importantes concentraciones.

En el presente estudio los tenores de Cd alcanzaron las medias de 1,535 mg Cd.kg⁻¹, con valor máximo de 5,44 mg.kg⁻¹ en los sulfatos de cobre. En los oxicloruros ensayados los valores son considerablemente mayores, ya que alcanzaron una media de 2,648 mg Cd.kg⁻¹, con un valor máximo de 9,85 mg.kg⁻¹.

La Unión Europea ha fijado límites muy estrechos para el contenido máximo de Pb y Cd en alimentos (Reglamentos 396/2005 y 333/2007) (13, 2). Entre dichos alimentos se citan productos que en Mendoza son potencialmente exportables, tales como:

	Pb mg.kg⁻¹ fresco	Cd mg.kg⁻¹ fresco
Cereales y legumbres	0,20	0,10
Hortalizas en general	0,10	0,05
Frutas en general	0,10	0,05
Vinos aromatizados y bebidas base vino	0,20	-

También, como se ha mencionado, la UE (3) ha establecido el límite máximo de 8 kg de cobre por hectárea en las aplicaciones de todo el año desde inicios de la presente década, reduciendo este valor a 6 kg.ha⁻¹ y por año a partir de 2006. Al remitirse a la práctica agronómica tradicional en la aplicación de fungicidas cúpricos en Mendoza, la cual consiste en un promedio de tres aplicaciones anuales de caldo bordelés con 1,5% de sulfato de cobre (1000 L.ha⁻¹), se estará aportando aproximadamente 45 kg de esta sal, equivalente a 10,8 kg de cobre metálico por ha.año⁻¹. De la misma forma, para el oxiclورو, que se emplea en menores concentraciones (0,5% a razón de 1000 L.ha⁻¹) pero hasta cinco aplicaciones, se incorporan aproximadamente 12,5 kg de Cu metálico por ha.año⁻¹ (1, 4). Estos valores superan los máximos establecidos actualmente por la Comisión de las Comunidades Europeas (3).

CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta los valores máximos de metales pesados (Cd, Pb) permitidos en alimentos, surge la necesidad de realizar una revisión de los tenores de estos metales aceptados en todos los agroquímicos utilizados en Mendoza, y específicamente, en los fungicidas cúpricos. Esta potencial contaminación contribuye a la provocada por los fertilizantes fosfatados de uso tradicional.

En el caso de los cultivos orgánicos las exigencias deberían ser más estrictas en cuanto a la presencia de metales contaminantes en los fungicidas cúpricos, únicos permitidos para este tipo de agricultura.

Paralelamente, sería conveniente establecer límites máximos de aplicación de cobre metálico, a través de los fungicidas de este grupo, por hectárea y por año, ya que la práctica agronómica actual es contaminante con Cu, si se tienen en cuenta los valores límites permitidos por la Comisión de las Comunidades Europeas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Cátedra de Química Agrícola. 2008. Protocolos de análisis de plaguicidas. Guía de Trabajos Prácticos. Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Cuyo. Mendoza, Argentina. 20 p.
2. Comunidad Económica Europea (CEE). Reglamento N° 473/2002 del 15/03/2002 modificador de los anexos del R. 2092/91 sobre la utilización de compuestos del cobre.
3. _____. Reglamento N° 333/2007 del 28/03/2007 (DOL 173 de 03/07/08) sobre métodos de muestreo y análisis.
4. Cucchi, N.; Maldonado, M. 1997. Manual de uso correcto de pesticidas. In: Ecotoxicología agrícola y medición en ambientes contaminados. Ed. INTA. Mendoza. 118 p.
5. Derache, R. 1990. Toxicología y seguridad de los alimentos. Ed. Omega. Barcelona. 491 p.
6. FAO/OMS. 1972. Evaluación de diversos aditivos alimentarios y de los contaminantes: mercurio, plomo y cadmio. Décimo sexto informe de expertos en aditivos alimentarios. Informe N° 51. Serie de informes técnicos N° 505. Ginebra. p. 39.
7. Fitzpatrick, E. A. 1996. Introducción a la ciencia de los suelos. Ed. Trillas. México. 288 p.

8. García Rollán, M. 1990. Alimentación humana. Errores y sus consecuencias. Ed. Mundi-Prensa. 286 p.
9. Germano, C. 2000. Fracción de metales pesados disponibles para los cultivos y su relación con los niveles totales del suelo. Tesis de grado. Licenciatura en Bromatología. Biblioteca de la Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Cuyo. 156 p.
10. Giuffrè, L.; Ratto, S.; Marban, L.; Schonwald, J.; Romaniuk, R. 2005. Riesgo por metales pesados en horticultura urbana. *Ciencia del Suelo*. 23(1): 101-106.
11. Harte, J.; Holdren, C.; Schneider, R.; Shirley, C. 1995. Guía de las sustancias contaminantes. El libro de los tóxicos de la A - Z. Ed. Grijalbo S. A. México. 642 p.
12. Instituto Argentino de Sanidad y Calidad Vegetal (IASCAV). Res. N° 3033/96.
13. Lindner, E. 1995. Toxicología de los alimentos. 2^{da} ed. Ed. Acribia. Zaragoza. 274 p.
14. Martí, L.; Troilo, S.; Salcedo, C.; Rey, E. 1999. Tenores de elementos metálicos en tomate para industria cultivado en distintos suelos y períodos agrícolas. *Actas del Congreso Nacional Ambiental '99. Programa de Estudios Ambientales (PRODEA) Tomo I*. p. 246-250.
15. _____; Filippini, M. F.; Salcedo, C.; Drovandi, A.; Troilo, S.; Rey, E.; Campos, S.; Valdés, A. 1999. Metales pesados contaminantes en suelos de los oasis irrigados en la provincia de Mendoza: I Contenidos totales de Pb, Cd, Zn y Cu. *Actas del Congreso Nacional Ambiental '99. Programa de Estudios Ambientales (PRODEA)*. p. 236-245.
16. _____; Salcedo, C.; Troilo, S.; Rey, E.; Valdés, A. 2001. Metales en productos elaborados con tomate. *Revista de la Facultad de Ciencias Agrarias. UNCuyo. Mendoza. Argentina*. 33(1): 9-14.
17. _____; Burba, J. N.; Cavagnaro, M. 2002. Metales pesados en fertilizantes fosfatados, nitrogenados y mixtos. *Revista de la Facultad de Ciencias Agrarias. UNCuyo. Mendoza. Argentina*. 34(2): 43-48.
18. Tapia Zúñiga, Q. 2007. Toxicología de los metales. Ed. Universidad de Chile. Chile. 265 p.
19. World Health Organization. 1998. Copper. International Programme on Chemical Safety (IPCS) Environmental Health Criteria 200. Published under the joint sponsorship of the United Nations Environmental Programme, the International Labour Organization and OMS. Finland. 361 p.