

6 PRESENZA E INTERACCIÓN ENTRE OS PESTICIDAS E O LIXO PLÁSTICO EXISTENTE NOS VIÑEDOS



O uso de plásticos na agricultura converteuse nunha práctica común. A súa degradación co tempo dá lugar á produción de pequenos fragmentos –microplásticos e nanoplásticos– que se espallan facilmente no noso medio e supoñen un risco debido ao potencial de ser inxeridos involuntariamente pola fauna, de poder migrar ás augas superficiais ou subterráneas e de poder ser portadores de substancias contaminantes.

Os principais tipos de plásticos empregados na viticultura son:

- **Tubos protectores de plantas:** están normalmente compostos de polipropileno (PP). Aínda que son empregados unha soa vez (cando a planta é nova), o seu baixo custo fai que sexan abandonados na viña, o que fai que se volvan fráxiles e se esnaquicen;
- **Cinta de atado:** o seu material é o polietileno (PE). Estes pequenos plásticos caen ao chan ou quedan nos arames despois de cada poda. Dado o seu pequeno tamaño e o seu uso repetido en cada campaña, estanse a volver ubicuos no viñado, onde son doadamente transportados polo vento e as augas de escorrentía.

Dado o uso sistemático no viñado tanto de pesticidas como de plásticos, o obxectivo deste traballo foi estudar a relación entre ambos. En concreto, os investigadores pretendían resolver preguntas como: 1) poderían estes plásticos absorber e ser portadores de certos pesticidas?, 2) poderían estes pesticidas ser logo liberados e contaminar os cursos acuáticos? e 3) podería ter influencia a cantidade de tempo que os plásticos levan no viñado?

Mostraxe e preparación das mostras

Os autores recolleron 34 mostras de residuos de plástico de diferentes parcelas, de diferentes posicións dentro de cada parcela (solo e arames) e en diferentes datas, dentro da DO Ribeiro. Segundo o seu uso, 22 das mostras foron clasificadas como “cinta de atado”, que foron cortadas en anacos de 0,5 x 0,5 cm e clasificadas segundo a súa cor: verde (ou estándar) e branca (ou “biodegradable”). As 12 mostras restantes clasificadas como “tubos protectores” foron moídas e peneiradas, e a fracción 0.2-2 mm foi retida. Os autores obtiveron tamén a versión sen estrear de cintas e tubos similares en distribuidores locais, para poder comparar o “usado” fronte ao “novo”. Por último, tomaron mostras de solo (0-5 cm), que foron peneiradas e a fracción < 2 mm liofilizada antes da súa análise, para así poder comparar o seu contido de pesticidas co que presentaban os plásticos. Todas as mostras foron extraídas con mesturas de disolventes orgánicos previamente á súa análise (hexano:diclorometano, 1:1 ou metanol:acetonitrilo, 1:1).

Características do lixo plástico

A natureza do lixo plástico foi identificada mediante a técnica da espectrometría de infravermello por transformada de Fourier (**FTIR**, das siglas en inglés). Os espectros FTIR dos **tubos de protección** confirmaron que o material era o **polipropileno**. Cando compararon os espectros dos tubos usados fronte aos novos puideron ver nos primeiros varias bandas extra, o cal indicaba que o esqueleto de hidrocarburo deste material sufrira certa oxidación.

Os espectros de FTIR tamén demostraron que o material do que estaba composta a **cinta de atar**



Residuo de material de atado no solo do viñado

era o **polietileno**. A comparación dos espectros da cinta verde usada fronte á cinta nova puxo de manifesto un grao de oxidación moderado.

Pola súa banda, o microscopio electrónico de varrido demostrou que a cinta branca era máis rugosa que a verde, que era máis lisa; e a espectrometría de masas inorgánica (ICP-MS) tamén revelou na cinta branca un maior contido de Na, Zn, Mg e, particularmente, de Ca. Cando se compararon os espectros da cinta branca usada fronte á nova, apenas se observaron diferenzas, pero si a presenza de bandas extras características do carbonato cálcico, un produto tipicamente utilizado como tinguadura branca, ou como recheo, en moitos materiais poliméricos. Todo apunta a que este material formaba parte desta cinta branca comercializada como “biodegradable”. Esta presenza de carbonato cálcico e a ausencia de protectores contra a radicación ultravioleta, unido á superficie rugosa máis facilmente colonizable por microorganismos, poderían contribuír a que a cinta branca fose, efectivamente, máis degradable. Con todo, os autores lémbrennos que o polietileno non forma parte da lista de materiais biodegradables designados para uso na agricultura.

Pesticidas presentes no lixo plástico

A cromatografía líquida de alta resolución acoplada á espectrometría de masas en tandem (**LC-MS/MS**) foi a principal técnica empregada para a detección de pesticidas no plástico (unha excepción foi o *folpet*, para o cal se empregou cromatografía de gases, GC-MS). Todas as mostras de plástico analizadas resultaron conter residuos de polo menos un dos tipos de pesticidas baixo estudo, aínda que en concentracións moi variables (dende 114 ng/g ata 76.000 ng/g, mostrando unha das mostras ata 17 pesticidas diferentes). Os tipos de pesticidas detectados incluían funxicidas, insecticidas e herbicidas, e **destacou particularmente a presenza dos funxicidas *folpet* e *zoxamida***. Aínda que ambos funxicidas se describen como “non persistentes no solo”, a evidencia é que si persistiron no plástico.

Os datos analíticos permitiron aos investigadores observar que os pesticidas non só eran retidos na superficie dos plásticos, senón que eran quen de penetrar dentro do polímero, é dicir, polo menos nalgúns casos, **eran absorbidos para pasar a formar parte da estrutura do material plástico**.

A modo de anécdota, a metade dos tubos de plástico contiñan o funxicida *diclofluanida*. Este funxicida perdeu a autorización de uso en 2009. Polo tanto, a súa presenza en residuos plásticos confirma a súa estabilidade nesta matriz. Outra curiosidade foi que o funxicida *metrafenona* foi detectado en varias cintas novas recentemente compradas. As altísimas concentracións atopadas fan descartar unha contaminación, o que fai pensar que este funxicida foi intencionadamente incluído na formulación do material.

Pesticidas presentes no plástico fronte a no solo

A suma das concentracións dos diferentes pesticidas atopados nos plásticos foi superior ás atopadas nas mostras de solo (coa excepción dunha mostra). *Folpet* foi atopado só nas mostras de plástico, pero non nas de solo, mentres que

a concentración de *zoxamida* foi significativamente maior nos residuos plásticos que no solo. No outro extremo, houbo algúns pesticidas que foron atopados no solo pero non no plástico. Os investigadores chegan á conclusión de que existen **diferenzas importantes nas rutas de degradación dos pesticidas dependendo de se estes están no plástico ou no solo.**

Experimentos de adsorción e desorción

Para comprobar a posibilidade de que os pesticidas puidesen ser transferidos dende os plásticos ás augas superficiais, os autores fixeron experimentos de *desorción*. Consistían en poñer mostras de plástico (0,4 g) en contacto con 200 mL de auga superficial (auga de río) con axitación, que logo eran filtradas e analizadas mediante LC-MS/MS. Deste xeito, puideron observar que os pesticidas ían pasando do plástico á auga,



Restos de cintas de atado nos arames

alcanzando un equilibrio entre ambas fases ao cabo de 24 horas.

Para comprobar se o grao de degradación do plástico podía influír nesta dinámica, realizaron experimentos de *adsorción*. Nestes experimentos introducían diferentes tipos de plástico (PP usado, PP novo, PE usado e PE novo) en auga que contiña 400 ng de cada pesticida, e medían a cantidade que se adsorbía ao plástico en cada caso, unha vez acadadas as condicións de equilibrio. O polietileno (PE) mostrou maior poder de adsorción que o polipropileno (PP). No caso do PE, a maioría dos pesticidas mostraron unha maior afinidade polo plástico vello que polo novo. No que respecta ao PP, a cantidade de pesticidas para todos os pesticidas foi tamén superior a medida que aumentaba o grao de oxidación do polímero. En definitiva, **os cambios sufridos por ambos tipos de plástico, PE e PP, aumentaron a súa capacidade de adsorber os principais pesticidas** de polaridade intermedia empregados na protección do viñado. Doutra banda, os compostos máis polares mostraron moi pouca afinidade polos dous tipos de polímeros considerados no estudo.

Conclusións

A análise do residuo plástico dos tubos de protección e da cinta de atado empregados no viñado demostrou a presenza de diferentes pesticidas, incluídos algúns considerados “de baixa persistencia no solo”. Os pesticidas máis abundantes foron os funxicidas folpet e zoxamida. A medida que a idade, ou grao de deterioración, do plástico aumentaba, tamén aumentaba a súa capacidade de absorber estes pesticidas. A implicación é que a migración de pesticidas dende os residuos plásticos ata a contorna acuática tamén podería aumentar co paso do tempo. Este traballo apunta á necesidade por parte dos produtores, e/ou os comercializadores, de definir de maneira máis clara que é un material plástico “biodegradable”, e cal é o seu polímero base. Así mesmo, lembremos que a presenza de pesticidas neste lixo plástico debe terse en conta á hora de intentar reciclalos para producir novos materiais.