

Fertilizantes de manganeso: presencia y calidad de productos en el mercado español

Sandra López-Rayó y Juan J. Lucena (Departamento de Química Agrícola. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. E-mail: sandra.lopez@uam.es)

El presente trabajo analiza la evolución en el mercado español de los fertilizantes de manganeso en los últimos 20 años, así como su calidad actual, comprobando si se cumplen los contenidos mínimos impuestos por la legislación Europea y Española para este tipo de productos. Se observa la evolución experimentada en los fertilizantes de manganeso, presentando un mayor peso en el mercado los productos conteniendo EDTA (quelato) y ácido lignosulfónico (complejo). En el caso de quelatos, los análisis realizados en nuestro laboratorio sobre muestras comercializadas en 2010 indican deficiencias en el cumplimiento de declaración de manganeso soluble frente al analizado así como en el de manganeso quelado. Sin embargo, la mayoría de las muestras, basadas en quelatos o complejos, contenían el mínimo manganeso soluble requerido por la normativa. En el caso de los complejos menos de la mitad contenían el mínimo contenido de manganeso complejado requerido. Los resultados obtenidos en este estudio indican la necesidad en la revisión de la declaración de contenidos de este tipo de formulaciones para que puedan cumplir con la normativa.

INTRODUCCIÓN

La aplicación de fertilizantes de manganeso resulta necesaria en determinados tipos de suelos, principalmente calizos, donde presenta baja solubilidad. Las condiciones más comunes de estos suelos son elevado pH, elevada materia orgánica, especialmente por adición de turba o lodos, y baja humedad. La fertilización fosfórica y la corrección de la clorosis férrica con determinados quelatos agravan los problemas de deficiencias de manganeso. El manganeso puede ser aportado de diversas formas, mediante aplicaciones foliares, fertirrigación o directamente al suelo.

La legislación europea (Reglamento CE 2003/2003, DOUE, 2003) autoriza el uso de fertilizantes de manganeso en forma de quelatos sintéticos para su aplicación foliar o al suelo. La lista de agentes quelantes autorizados para micronutrientes queda establecida en los Reglamentos CE 162/2007 (Doe, 2007) y CE 137/2011 (DOUE, 2011), incluyendo EDTA, DTPA, HEEDTA, [o,o]EDDHA, [o,p]EDDHA, [o,o]EDDHMA, [o,p]EDDHMA, EDDHSA, EDDCHA e IDHA. Aunque la legislación europea aún no contempla el uso de complejos como fuentes de micronutrientes sí lo hace el Real Decreto 824/2005 (BOE, 2005), haciendo pública la lista de agentes complejantes para su uso en aplicaciones foliares y en fertirrigación. Los agentes complejantes permitidos para manganeso son: ácido lignosulfónico (LS, también para su aplicación al suelo), ácido glucónico (AG) y heptagluconico (AHG), ácido cítrico (AC) y ácidos húmicos y fúlvicos (AHF). Por último el Reglamento CE 2003/2003 permite también el uso de óxidos y sales de manganeso. En todos los casos se establecen límites de los contenidos mínimos que deben cumplir.

El presente trabajo pretende analizar la evolución de los productos en el mercado español de fertilizantes de manganeso en los últimos 20 años, así como su calidad actual, analizando el cumplimiento en los contenidos en manganeso soluble, quelado y complejado impuestos por la legislación.

Análisis del mercado español de los fertilizantes simples de manganeso

Se ha realizado un estudio sobre la evolución del mercado nacional de fertilizantes simples de manganeso utilizando los datos extraídos del Vademecum de productos fitosanitarios y nutricionales (LIÑAN, 1990, 1995, 2000, 2005 y 2010). De entre las fuentes fertilizantes permitidas se han detectado quelatos, de EDTA, HEEDTA y DTPA fundamentalmente, todos los tipos de complejos, incluyendo algunos no recogidos en el Real Decreto 824/2005 (BOE, 2005) y compuestos inorgánicos, principalmente sulfatos, fosfitos y nitratos. De todos, los productos conteniendo EDTA y ácido lignosulfónico son los más abundantes en todo el periodo estudiado. En la **Figura 2** se puede observar la evolución en número y tipo de fertilizantes simples de manganeso comercializados en los últimos 20 años. Ha tenido lugar un fuerte crecimiento en la comercialización desde el año 1990, con un total de 29 productos, llegando a triplicarse en 2005. Sin embargo en los últimos años, ha experimentado un descenso del 33% en productos comercializados respecto al año 2005, quedando disponibles un total de 62 productos. También es observable que los quelatos son los que han experimentado un mayor aumento en su comercialización, seguido por los complejos.

La **Figura 3** muestra la distribución de los correctores simples de carencias de manganeso comercializados en España en el año 2010 (A), así como la distribución del tipo de formulaciones a base de quelatos (B) y complejos (C). En el año 2010, un 45% de los productos comercializados fueron quelatos, siendo en su mayoría, un 93%, de EDTA y sólo una pequeña parte son HEEDTA, 3%, y DTPA, 4%. Los complejos constituyen un 32% del mercado de fertilizantes simples, encontrando en este caso, los derivados de ácido lignosulfónico y ácidos glucónico y heptagluconico en su mayoría, cada uno un 40% del total de los complejos, y un menor porcentaje de ácidos carboxílicos, 7%, no autorizados por el RD 824/2005 (BOE, 2005) salvo el ácido cítrico y ácidos fúlvicos, 13%. Un 10% de los productos procedían de fuentes inorgánicas (fosfitos, nitratos y sulfatos) y un 13% no indicaban en la etiqueta el producto quelante o complejante unido al manganeso, aunque en su mayoría sí hacían referencia a la composición porcentual de elementos en el producto.

Aunque el objeto del presente estudio se centra en los fertilizantes simples de manganeso, existen



Figura 1. Deficiencia de manganeso en hojas de soja.

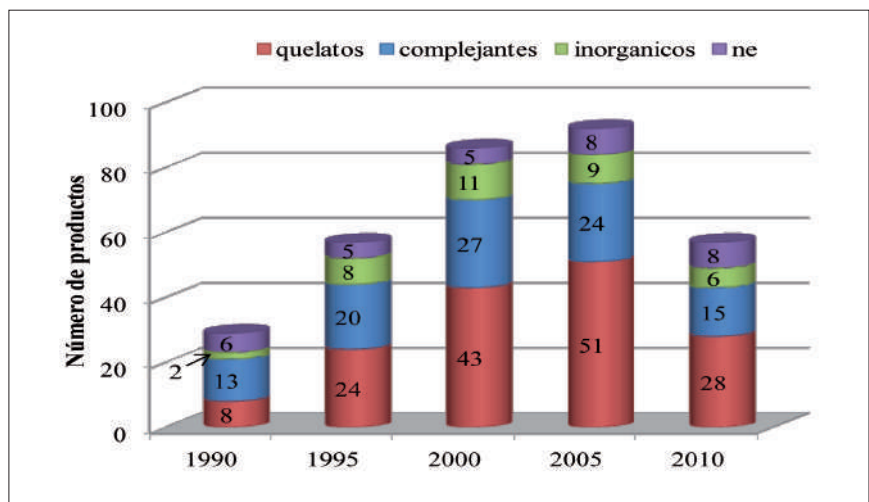


Figura 2. Distribución y número de correctores simples de carencias de manganeso comercializados en España durante 1990-2011 (LIÑAN, 1990, 1995, 2000, 2005 y 2010)

numerosos fertilizantes mixtos que contienen manganeso además de otros nutrientes. El número total de productos comercializados en 2010 de este tipo es de 150, 71 y 200 para productos dobles (dos nutrientes), triples (tres nutrientes) y múltiples (cuatro o más nutrientes), respectivamente. En la **Figura 4** se puede observar tanto el porcentaje de

productos en función del tipo de formulación como el porcentaje de productos en los que se encuentran los nutrientes que acompañan al manganeso para formulaciones dobles, triples y múltiples. Los agentes quelantes y complejantes que se encuentran en estas formulaciones son los mismos que se identificaron en las formulaciones simples,

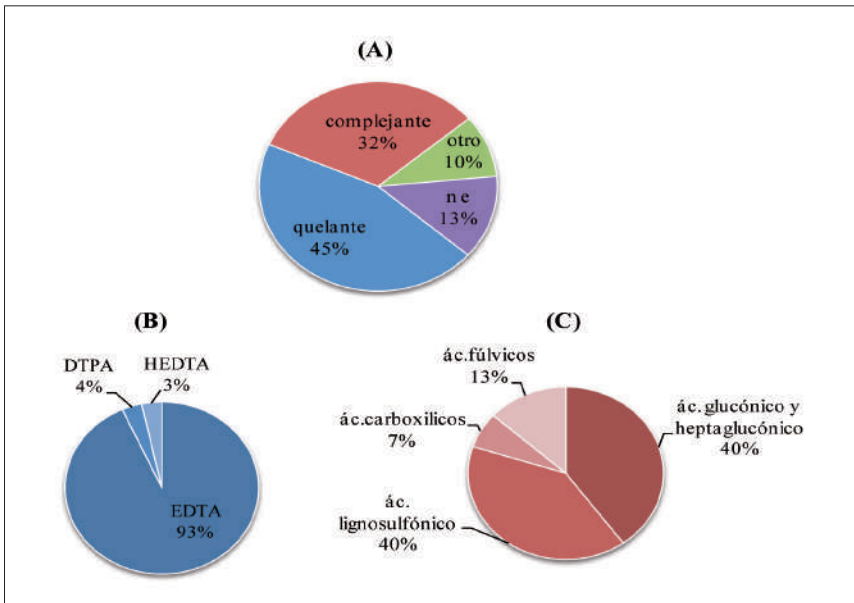


Figura 3. (A) Distribución de correctores simples de carencias de manganeso comercializados en España en 2010. (B) Distribución de productos a base de quelatos sintéticos en función del agente quelante comercializados en 2010. (C) Distribución de productos a base de complejos comercializados en 2010.

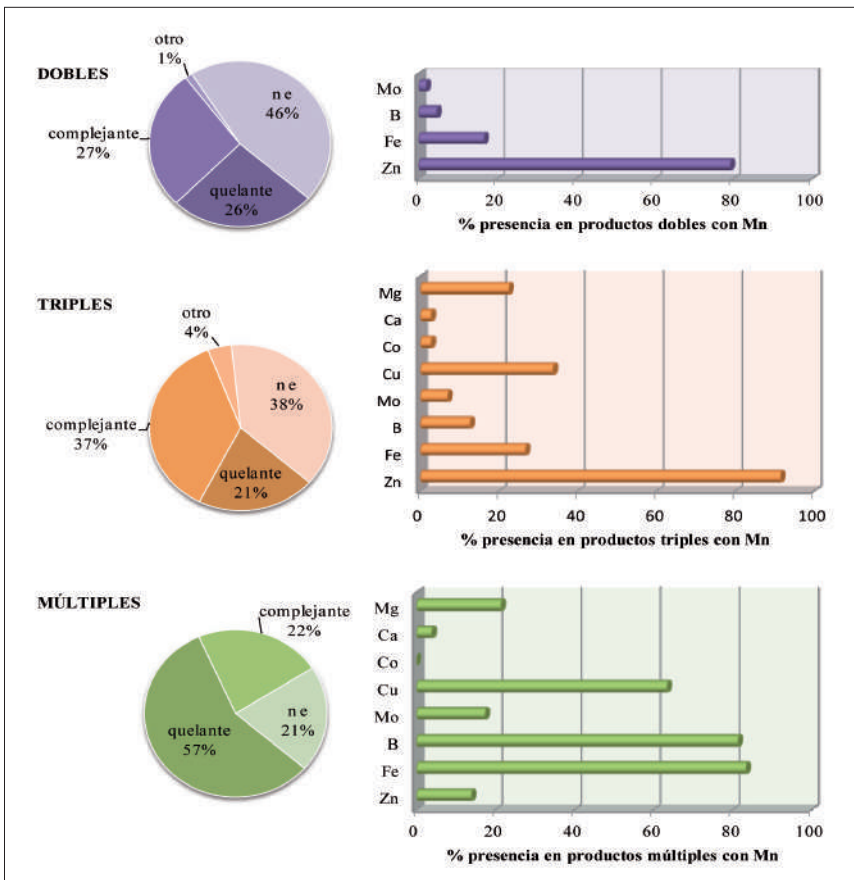


Figura 4. Correctores dobles, triples y múltiples de carencias de manganeso comercializados en España en 2010: distribución en función de la formulación (izquierda) y presencia de otros elementos nutrientes (derecha).

siendo en su mayoría EDTA y ác. lignosulfónico. En formulaciones múltiples los derivados de ác. gluconico y heptagluconico se reparten por igual que los de ác. lignosulfónico dentro del grupo de complejantes. En la mayoría de las formulaciones dobles y triples el zinc acompaña al manganeso y el hierro y el boro están presentes en las múltiples.

Evaluación de la calidad actual de los correctores de carencias simples de manganeso

El actual reglamento europeo CE 137/2011 (DOUE, 2011) autoriza el uso de quelatos de manganeso así como sus sales inorgánicas para su uso como fertilizantes. Los productos basados en quelatos de manganeso deben tener un contenido mínimo del 5% de manganeso soluble en agua y al menos el 80% debe estar quelado por uno o varios de los agentes quelantes autorizados. En el caso de las sales inorgánicas el contenido mínimo autorizado de manganeso soluble en agua según el reglamento CE 2003/2003 (DoUE, 2003) es del 17%. Igualmente es obligatorio declarar en ambos casos el contenido de manganeso soluble en agua así como el de manganeso quelado por cada agente quelante permitido, en productos basados en quelatos. Los productos basados en complejos están autorizados por el Real Decreto 824/2005 (BOE, 2005), estando pendientes aún su inclusión en el reglamento europeo. En la normativa se precisa que los productos sólidos deben tener un contenido mínimo del 5% de manganeso soluble en agua y los líquidos del 2%. En ambos casos al menos el 50% del manganeso declarado debe de estar complejoado por uno de los agentes complejantes permitidos. La normativa española obliga a declarar el contenido en manganeso soluble, identificar el agente complejante y también el contenido en manganeso complejoado. Para todos los tipos de productos el contenido soluble no puede ser inferior al declarado, aunque existe una tolerancia del 0,4% para análisis de muestras individuales, siempre y cuando el contenido declarado sea superior al 2%.

Con el fin de evaluar si los productos existentes en el mercado cumplen con los requisitos legales se ha analizado el contenido en manganeso soluble (método 9.2. BOE, 2003) y manganeso quelado (EN 13366 y EN 13368-1) o complejoado (EN 15962), dependiendo del tipo de producto, de correctores de manganeso simples de entre los existentes en el mercado. Se han analizado 21 productos de los 62 disponibles en el año

BIOTECNOLOGÍA AVANZADA

Capa Ecosystems le ofrece un amplio catálogo con las soluciones biológicas más avanzadas del mercado.

Investigación, ensayos de campo y otros estudios nos permite poder desarrollar una extensa gama de productos específicos para cualquier necesidad en sus cultivos.

ALTA CALIDAD AGRONÓMICA



www.capaecosystems.com
info@capaecosystems.com

2010, 9 quelatos, 8 complejos, uno de naturaleza inorgánica y 3 productos donde no se indicaba la fuente de manganeso (NE). En la **Tabla 1** se muestran los resultados obtenidos en el análisis de los productos de quelatos de manganeso. Todos presentan un contenido superior al 5% de manganeso soluble requerido para productos sólidos, superando así el nivel mínimo requerido por la normativa, y a pesar de encontrarse entre ellos algún producto líquido que sólo requeriría el 2%. Sin embargo, si atendemos a las diferencias entre el contenido declarado y el analizado, teniendo en cuenta la tolerancia del 0,4%, vemos que sólo el 56% de los productos cumplirían con dicho valor declarado. Igualmente sólo el 44% de los productos cumplen con que el contenido de manganeso quelado debe ser superior al 80% respecto del contenido declarado, aunque sólo los productos EDTA3 y EDTA4 tienen un porcentaje inferior al 80% de manganeso quelado respecto de soluble. Además cabe indicar que el producto EDTA3 debe presentar otro tipo de complejante o quelante no declarado para mantener el manganeso soluble, ya que el contenido en manganeso quelado por EDTA, analizado es muy bajo.

En la **Tabla 2** se muestran los resultados obtenidos para los productos declarados como complejantes de manganeso, así como los que no especificaban el ligando unido al manganeso. A excepción del producto NE3, el resto cumplen con la normativa respecto a la concentración mínima de manganeso soluble, siendo superior al 2%, el mínimo requerido para estos productos al tratarse de soluciones líquidas. Sin embargo existen tres productos cuyo contenido analizado, teniendo en cuenta la tolerancia, es inferior al declarado. Sólo 4 (LS1, AG, AGH y NE1) de ellos han presentado según el análisis de manganeso complejado, un contenido superior al 50% respecto del manganeso declarado, como indica la normativa, aunque la muestra AO también tiene un porcentaje de complejado respecto soluble superior al 50%. Cabe destacar que en el producto NE3, que se presenta en forma de dispersión, los análisis realizados indican un contenido mucho más bajo del declarado, debido en primer lugar a que se trata de un producto no soluble en agua, por lo que resulta difícil su caracterización. Existe la posibilidad de que se trate de un óxido mezclado con sales, en cuyo caso, si esto se declarara, sí cumpliría con la legislación. Sin embargo, no se indicaba su procedencia.

El producto inorgánico analizado declaraba un 5,2% manganeso soluble procedente de fosfitos en

quelato	% Mn			quelado/ declarado	Cumplimiento soluble respecto declarado	Cumplimiento 80% quelado
	declarado	soluble	quelado			
EDTA, DTPA, HEDTA	5,8	5,58 ± 0,06	4,75 ± 0,14	82	si	si
EDTA 1	6	6,54 ± 0,02	5,07 ± 0,02	85	si	si
EDTA 2	6	5,21 ± 0,09	4,50 ± 0,07	75	no	no
EDTA 3	10	9,22 ± 0,05	0,46 ± 0,01	5	no	no
EDTA 4	12	12,16 ± 0,05	8,95 ± 0,18	75	si	no
EDTA 5	12	11,85 ± 0,10	9,77 ± 0,06	81	si	si
EDTA 6	12	11,98 ± 0,10	10,35 ± 0,03	86	si	si
EDTA 7	12	11,05 ± 0,14	9,40 ± 0,10	78	no	no
EDTA 8	12	11,08 ± 0,23	9,38 ± 0,00	78	no	no
% Cumplimiento					56	44

Tabla 1. Concentraciones de manganeso soluble (Método 9.2, BOE 2003) y quelado (CEN/EN 13368-1) (media ± ET), en productos declarados como quelatos de manganeso. Se indica % de cumplimiento de la legislación del contenido soluble respecto del declarado, así como el cumplimiento del contenido mínimo de manganeso quelado respecto al declarado del 80%.

complejo	% Mn			complejado/ declarado	Cumplimiento soluble respecto declarado	Cumplimiento 50% complejado
	declarado	soluble	complejado			
LS 1	5	4,96 ± 0,05	2,85 ± 0,19	57	si	si
LS 2	5,3	5,00 ± 0,08	1,65 ± 0,23	31	si	no
LS 3	8	8,00 ± 0,10	1,74 ± 0,43	22	si	no
LS 4	7,5	7,77 ± 0,07	1,32 ± 0,35	18	si	no
AG	7,5	7,97 ± 0,12	7,07 ± 0,25	94	si	si
AHG	5,3	5,21 ± 0,05	4,79 ± 0,43	90	si	si
AHF	7	5,68 ± 0,11	1,13 ± 0,4	16	no	no
AO	8	5,08 ± 0,04	3,77 ± 0,21	47	no	no
NE 1	6	5,70 ± 0,06	4,16 ± 0,31	69	si	si
NE 2	10	9,75 ± 0,07	3,15 ± 0,28	32	si	no
NE 3	28	1,48 ± 0,09	1,62 ± 0,03	6	no	no*
% Cumplimiento					73	36

* En caso de tratarse de formulación basada en óxidos y sales, cumpliría la norma.

Tabla 2. Concentraciones de manganeso soluble (Método 9.2, BOE 2003) y complejado (CEN/EN 15962) (media ± ET) en productos declarados como complejos de manganeso (LS, lignosulfonato; AG, ácido glucónico; AHG, ácido heptaglucónico AHF, ácidos húmicos y fúlvicos; AO, ácidos orgánicos) y en los que no se especificaba el ligando (NE, no especificado). Se indica % de cumplimiento de la legislación del contenido soluble respecto del declarado, así como el cumplimiento del contenido mínimo de manganeso complejado respecto al declarado del 50%.

su etiqueta, con lo que ya no cumplía el contenido mínimo para este tipo de productos (17%). El análisis de manganeso soluble indicó un contenido aún menor, del 2,82 ± 0,03%.

Conclusiones

Los resultados obtenidos indican que los correctores de carencias simples de manganeso conteniendo quelato presentan contenidos de manganeso soluble superiores al 5% mínimo exigido por la legislación. Sin embargo, existen deficiencias en cuanto a la declaración del contenido soluble y el contenido declarado, así como en el cumplimiento con el mínimo porcentaje de manganeso quelado exigido. Aproximadamente la mitad de productos no cumplen con uno o

ambos requisitos. Los productos declarados como complejos de manganeso presentan valores superiores al contenido mínimo exigido de manganeso soluble, y en su mayoría la relación entre lo declarado y analizado fue adecuada. Sin embargo, menos de la mitad contenían el mínimo contenido de manganeso complejado requerido. En formulaciones basadas en quelatos sería necesario declarar datos más veraces del contenido de manganeso soluble y sobre todo del manganeso quelado teniendo en cuenta los análisis realizados. Las formulaciones basadas en complejos requieren una especial revisión ya que el cumplimiento del mínimo porcentaje complejado es deficiente. A pesar de que el Real Decreto 824/2005 (BOE, 2005) exige la declaración del porcentaje de manganeso complejado, el método

para su determinación se estaba desarrollando en ese momento y su publicación se ha realizado en la revisión recientemente publicada, Orden PRE/630/2011 (BOE, 2011). Los resultados obtenidos en este estudio indican la necesidad en la revisión de la declaración de contenidos de este tipo de formulaciones para que puedan cumplir con el reglamento.

Abstract: The present work analyzes the Spanish market evolution for manganese fertilizers during the last 20 years with emphasis on the quality and the compliance with minimum contents required by the European and Spanish Regulations. Fertilizers based on EDTA (chelates) and lignosulfonic acid (complexes) were the most abundant in all the period. Analyses done in samples commercialized in 2010 indicate inconsistencies between the

soluble manganese declared versus the analyzed. However, most samples complied with the minimum soluble manganese content in fertilizers based on both chelates and complexes. About the half of those based on complexes did not comply with the minimum complexed manganese content according to the Spanish Regulation. The results obtained in this work indicate the need of revising the declared contents in these formulations to comply the actual normative.

BIBLIOGRAFÍA

- B.O.E.** 2005. Real Decreto 824/2005, de 8 de julio, sobre productos fertilizantes. BOE 171 (19 de Julio de 2005):25592-25669
- B.O.E.** 2011. Orden PRE/630/2011, de 23 de marzo, por la que se modifican los Anexos I, II, III, IV, V y VI del Real Decreto 824/2005, de 8 de julio, sobre productos fertilizantes. BOE 72 (25 de Marzo de 2011):31871-31910
- CEN/EN 13366**, 2001.
- CEN/EN 13368-1**, 2001.
- CEN/EN 15962**, 2011.
- D.O.U.E.** (Diario Oficial de la Unión Europea). 2003. Reglamento CE N° 2003/2003
- D.O.U.E.** (Diario Oficial de la Unión Europea). 2007. Reglamento CE N° 162/2007
- D.O.U.E.** (Diario Oficial de la Unión Europea). 2011. Reglamento CE N° 137/2011
- LIÑÁN, C.** 1990, 1995, 2000, 2005, 2010. . En: Vademecum de productos fitosanitarios y nutricionales. Agrotécnicas, S.L. Madrid, España