



XXIX Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo

Suelos... Huellas del pasado, desafíos del futuro

San Fernando del Valle de Catamarca,
Prov. de Catamarca, Argentina
21 al 24 de mayo de 2024



TRANSPORTE VERTICAL DE GLIFOSATO EN DOS SUELOS DE SANTIAGO DEL ESTERO

Mas, L. I.^{1,*}, Aparicio, V. C.², Alconada Magliano, M.³, De Geronimo, E.²

¹ EEA INTA Quimilí; ² EEA INTA Balcarce; ³ Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales - UNLP; * Ruta Provincial 6, km 14, (3740) Quimilí, Prov. de Santiago del Estero, mas.laura@inta.gob.ar

RESUMEN:

Se ha demostrado que el glifosato puede lixivarse con el agua de drenaje a capas más profundas. Esto ocurriría por flujo preferencial en suelos bien estructurados, donde el tiempo de contacto con la matriz del suelo no es suficiente para llegar al equilibrio. Con el objetivo de evaluar las diferencias en el riesgo de contaminación subterránea con glifosato de dos suelos del este de Santiago del Estero, se realizó un ensayo con columnas de suelo sin disturbar de los horizontes A, Bt1, Bt2 y Ck de un Argiustol típico y A, AC y C de un Haplustol éntico. En unas pocas columnas pudieron ajustarse las curvas de paso con el paquete CXTFIT, utilizando como base los parámetros v y D del ensayo de transporte de bromuro. Se determinó el factor de retardo (R), la fracción de retardo instantáneo de soluto (β) y el coeficiente de transferencia de masa entre fases (ω). Luego del ensayo, se cuantificó el glifosato y ácido aminometilfosfónico retenido en las columnas y se realizó un balance para determinar porcentajes de lixiviación, retención y disipación. La lixiviación fue muy limitada y variable entre las columnas de cada horizonte. La aparición temprana del glifosato en los efluentes fue un indicador de flujo preferencial, mientras que las curvas asimétricas, los picos de concentración posteriores a un volumen de poros y un factor de retardo muy superior a 1 indicaron condiciones de no equilibrio químico. La adsorción fue más importante que la lixiviación y permitió diferenciar entre suelos, con una mayor retención de glifosato total en el Argiustol típico. Por último, la disipación fue el proceso que comprendió la mayor parte del glifosato aplicado.

PALABRAS CLAVE: glifosato, transporte vertical, balance.

INTRODUCCION

Diversas publicaciones sobre el herbicida glifosato muestran que, a pesar de su alta tendencia a la adsorción en el suelo, puede transportarse a las capas más profundas del suelo y lixivarse con el agua de drenaje (Borggaard & Gimsing, 2008; Mas et al., 2020). Varios factores controlan este fenómeno: la presencia de estructuras en el suelo como poros biológicos, la intensidad de la lluvia, la fecha de aplicación del plaguicida en relación con la ocurrencia de precipitaciones y la humedad del perfil de suelo (Kjær et al., 2005).

El estudio del transporte de glifosato en el suelo permitiría conocer las tasas de pérdida del herbicida y podría constituir una herramienta importante para minimizar el riesgo de contaminación del agua subterránea. Por ello se realizó un ensayo con las mismas columnas del ensayo de transporte de bromuro (Br^-), a fin de evaluar las diferencias en el transporte de glifosato entre los horizontes A, Bt1, Bt2 y Ck de un suelo Argiustol típico (AT) y A, AC y C de un Haplustol éntico (HE), representativos del este de Santiago del Estero.



MATERIALES Y MÉTODOS

Luego del ensayo de transporte de Br^- , en las mismas columnas se inyectó un pulso de glifosato comercial (Roundup ControlMax, 72% i.a.) disuelto en una solución de CaCl_2 0,01 M, equivalente a una dosis de 6 kg ha^{-1} de i.a. En las muestras recolectadas se cuantificó glifosato y ácido aminometilfosfónico (AMPA) mediante cromatografía líquida de ultra performance (UPLC) con la metodología descrita por Aparicio et al. (2013). Terminado el ensayo, las columnas se secaron en estufa a 30°C , se tamizaron por malla de 2 mm y se determinó la concentración de glifosato y AMPA retenidos mediante UPLC de acuerdo a la técnica descrita por De Gerónimo et al. (2018).

Sólo en algunas columnas fue posible ajustar las curvas de paso (CP) utilizando v y D del ensayo de Br^- para determinar el factor de retardo (R), la fracción de retardo instantáneo (β), el coeficiente de transferencia de masa entre fases (ω), la constante de degradación de primer orden (μ_1), el coeficiente de cinética de primer orden para sitios tipo 2 (α), y la fracción de sitios tipo 1 (f). Para ello se usó el modelo ECD_{neq} químico del paquete CXTFIT (Šimůnek et al., 1999).

Las concentraciones de AMPA en las muestras de lixiviado y suelo se multiplicaron por el factor estequiométrico de conversión y se sumaron a la concentración de glifosato para obtener la concentración de glifosato total. Esto permitió realizar un balance entre el glifosato total lixiviado, retenido en el suelo y disipado durante el ensayo. Los resultados del balance se analizaron mediante modelos lineales mixtos con el programa Infostat (Di Rienzo et al., 2020) y se compararon las medias con la prueba DGC (Di Rienzo et al., 2002).

RESULTADOS Y DISCUSION

Lixiviación de glifosato y AMPA de las columnas

La lixiviación de glifosato y AMPA fue muy limitada y presentó una alta variabilidad entre las columnas de cada horizonte, lo que impidió detectar diferencias entre suelos u horizontes. La disparidad entre las repeticiones de cada horizonte estaría relacionada a diferencias en la estructura de los poros. Es posible que una menor cantidad de macroporos acompañado de un mayor volumen de meso y microporos activos en algunas columnas haya provocado mayor retención del herbicida debido a mayor contacto del agua con las superficies del suelo y, en consecuencia, menores concentraciones de glifosato en los efluentes (De Jonge et al., 2000). La lixiviación promedio de glifosato total en los horizontes varió entre 0,001% y 1,23% del herbicida aplicado. La aparición del glifosato se dio tempranamente entre los 0,07 y los 0,67 volúmenes de poro (VP), lo que demuestra la presencia de flujo preferencial en el movimiento del herbicida a través de todos los horizontes. El momento de aparición del AMPA fue mucho más variable, con un rango de 0,06 - 5,12 VP.

Curvas de paso

En la Figura 1 se muestran las CP de las columnas que pudieron ajustarse con el CXTFIT. Puede observarse que las curvas son asimétricas, desplazadas hacia la derecha con respecto a las de Br^- y con largas colas de elución, indicando condiciones de no equilibrio. Esto implica una matriz adsorbente heterogénea con 2 tipos de sitios de adsorción: algunos en que la adsorción es instantánea, reversible y se describe por isothermas de equilibrio (tipo 1) y otros en que la misma depende del tiempo de contacto y sigue una cinética de primer orden (tipo 2), que serían los dominantes en este caso (Toride et al., 1995; van Genuchten, 1981). La asimetría puede atribuirse además a isothermas no lineales, adsorción de no equilibrio y pérdida de masa por la presencia de algún tipo de sumidero, ya sea degradación microbiana o formación de residuos no extractables (RNE) (Candela et al., 2007). Los picos de concentración se dieron entre los 0,53 y 5,60 VP, aunque la mayoría se produjeron después de 1 VP. En estudios similares las bajas concentraciones lixiviadas de glifosato imposibilitaron el ajuste de las CP (Gonzalo Mayoral et al., 2021; Okada et al., 2016).

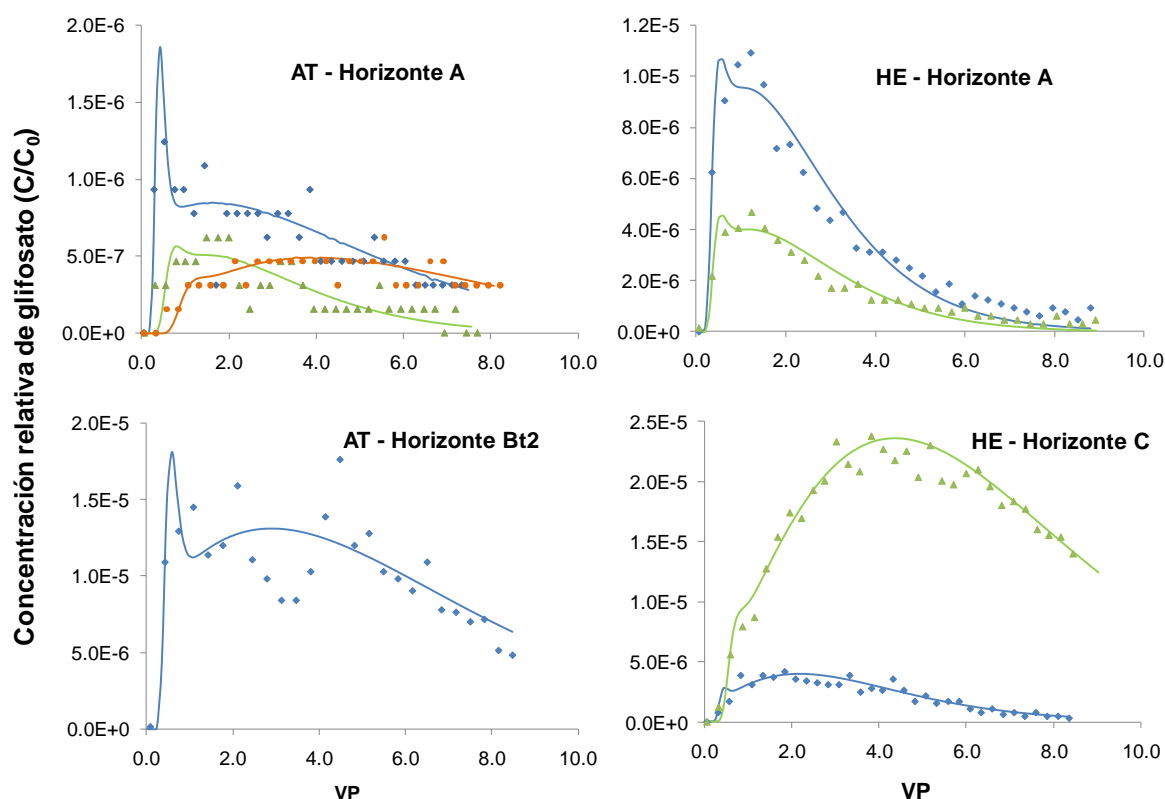


Figura 1. Curvas de paso de glifosato para las columnas que pudieron ser ajustadas con CXTFIT. Los símbolos representan las CP experimentales y las líneas continuas, el ajuste obtenido con el programa.

Parámetros de transporte

En la Tabla 1 se presentan los parámetros de transporte modelados con el paquete CXTFIT de aquellas columnas en las que se logró un ajuste aceptable. Además, se presentan los parámetros calculados a partir de los que brinda el modelo (α y f).

Tabla 1. Parámetros de transporte de glifosato ajustados con el modelo ECD_{neq} químico.

Suelo	H _z	R (adimensionales)	β	ω	μ_1 (h ⁻¹)	α (h ⁻¹)	f	R ²
AT	A	15,17	0,13	8,28	14,72	0,033	0,060	0,77
		16,45	0,30	10,52	20,54	0,056	0,123	0,61
		24,20	0,23	11,18	15,37	0,036	0,103	0,74
	Bt2	10,07	0,13	6,07	6,59	0,042	0,065	0,62
HE	A	9,88	0,28	10,99	14,30	0,083	0,144	0,95
		10,97	0,27	10,40	15,57	0,079	0,130	0,94
	C	7,48	0,15	6,67	8,14	0,063	0,075	0,89
		13,99	0,16	8,01	4,97	0,046	0,065	0,97

R: factor de retardo; β : fracción de retardo instantáneo; ω : coeficiente de transferencia de masa entre fases; μ_1 : constante de degradación de primer orden; α : coeficiente de cinética de primer orden para sitios tipo 2; f : fracción de sitios tipo 1.

El factor de retardo (**R**) fue mucho mayor que el asumido para el trazador inerte, indicando que el movimiento del glifosato fue más lento que el de Br⁻, lo que también se desprende de la ocurrencia de los picos de concentración muy posteriores a los de Br⁻. De acuerdo con Bedmar et al. (2004), valores mayores de **R** indicarían menor movilidad del compuesto, por lo que aquí el horizonte A del suelo AT presentaría menor movilidad que el resto.

La fracción de retardo instantáneo (β) menor a la unidad revela condiciones de no equilibrio que serán mayores cuanto menor sea el valor de β . En las curvas ajustadas menos del 13-30% de los sitios de adsorción se encuentran en equilibrio, coincidiendo con otros estudios (Candela et al., 2007). El coeficiente de transferencia de masa entre las fases de equilibrio y no equilibrio (ω) también exhibió valores que indican condiciones de no equilibrio químico.

La tasa de degradación de primer orden (μ_1) fue elevada en todas las columnas, pero presentó mayores valores en los horizontes superficiales de ambos suelos. Es importante considerar que μ_1 se toma como una tasa de degradación de primer orden en el programa CXTFIT y no como un coeficiente de velocidad para reacciones de retención irreversible, por lo que la baja recuperación de glifosato en los efluentes se traduce en valores relativamente altos de μ_1 , ya que el glifosato que queda dentro de la columna se toma como pérdida de masa del sistema (van Genuchten et al., 2012).

El coeficiente de cinética de primer orden para sitios tipo 2 (α) presentó valores muy bajos, sugiriendo que muchos sitios de sorción no están en equilibrio, dando como resultado una lenta adsorción de los sitios tipo 2 (Cordón et al., 2015; Porfiri et al., 2015). De la mano del parámetro anterior, la fracción de sitios tipo 1 (f) indica que como máximo el 14% de los sitios de sorción participaron en el retardo instantáneo, es decir que muy pocos sitios son directamente accesibles para la adsorción instantánea, siendo mayoritarios los sitios de difícil acceso, por lo que la adsorción es más lenta y esto se refleja en la cola de elución (Cordón et al., 2015). Según Porfiri et al. (2015), suelos bajo SD con alto CO favorecen la agregación del suelo limitando el acceso del herbicida a los sitios de sorción.

Balance final de glifosato total

Con la masa lixiviada y retenida de glifosato y AMPA, se procedió a realizar un balance donde se determinó qué cantidad de glifosato fue recuperado y cuánto se disipó. Estos valores, expresados como porcentajes del glifosato aplicado, se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Porcentajes de glifosato, AMPA (convertido a peso equivalente de glifosato) y glifosato total retenidos, lixiviados y disipados.

Suelo	Hz	Lixiviación			Retención			Glifosato recuperado	Glifosato disipado
		Glifosato	AMPA	Total	Glifosato	AMPA	Total		
AT	Ap	0,033 a	0,072 a	0,100 a	10,81 a	27,54 a	39,28 a	39,39 a	60,61 a
	Bt1	0,002 a	0,000 a	0,002 a	16,34 a	22,93 a	40,73 a	40,74 a	59,26 a
	Bt2	0,222 a	0,078 a	0,300 a	11,96 a	23,78 a	38,51 a	38,81 a	61,19 a
	Ck	0,001 a	0,000 a	0,001 a	16,08 a	24,39 a	39,57 a	39,57 a	60,43 a
HE	A	0,137 a	0,155 a	0,290 a	7,11 a	24,01 a	31,94 b	32,23 a	67,77 a
	AC	0,002 a	0,009 a	0,010 a	2,82 b	23,25 a	26,66 b	26,67 a	73,33 a
	C	0,539 a	0,687 a	1,230 a	4,93 a	27,82 a	32,98 b	34,20 a	65,80 a

La lixiviación representó un porcentaje muy bajo del glifosato aplicado. En ningún caso se detectaron diferencias entre horizontes. Además, el porcentaje de glifosato lixiviado no difirió del AMPA lixiviado. Estos resultados coinciden con otros estudios, en los que los porcentajes de recuperación estuvieron por debajo del 0,5% (Okada et al., 2016), habiendo inclusive antecedentes en los que no hubo lixiviación de glifosato (Gros et al., 2020).

La retención de glifosato y AMPA sí constituyó un porcentaje importante del glifosato inicial, lo que resalta la importancia de este proceso en la movilidad de ambas moléculas a través del perfil. El porcentaje de glifosato fue menor únicamente en el horizonte AC ($p < 0,05$), mientras que los porcentajes de AMPA no difirieron entre horizontes. Sin embargo, al sumar ambas moléculas se detecta una menor retención de glifosato total en el suelo HE ($p < 0,05$). Esta diferencia en la retención de glifosato total se correlacionó positivamente con los contenidos de Mg^{2+} ($r = 0,73$; $p < 0,0001$) y Na^+ ($r = 0,48$; $p < 0,05$), pero negativamente con CO ($r = -0,61$; $p < 0,0001$) y limo ($r = -0,48$; $p < 0,05$). No se encontró una relación con el contenido de arcilla, falta de correlación que también fue descrita por Gonzalo Mayoral et al. (2021), quienes

coinciden en la relación negativa con el CO pero detectaron correlaciones positivas con otros parámetros (pH y CE). Además, el porcentaje de glifosato retenido como AMPA fue en todos los casos estadísticamente mayor que el de glifosato ($p < 0,01$), lo que se repite en otros estudios (Gonzalo Mayoral et al., 2022).

Finalmente, la mayor parte del glifosato no fue detectado ni en el lixiviado ni retenido en las columnas. El glifosato disipado fue significativamente superior al total retenido y lixiviado ($p < 0,0001$) y aunque no se hallaron diferencias entre horizontes, puede observarse una tendencia a mayor disipación en el suelo HE, que presentó una menor proporción de glifosato total retenido. La disipación del glifosato puede atribuirse a dos fenómenos: a reacciones físico-químicas que provocan la formación de compuestos con sorción lentamente reversible o irreversible (RNE) (Candela et al., 2007), o a la mineralización completa de la molécula ocurrida durante el transcurso del ensayo (Borggaard & Gimsing, 2008). Dada la presencia de AMPA en los efluentes y las columnas, esta vía de degradación debe haber sido la que ocurrió mayoritariamente (Gros et al., 2020).

CONCLUSIONES

La lixiviación de glifosato fue muy limitada en ambos suelos. En general, menos del 1% del glifosato aplicado se recuperó en los efluentes. A pesar de ello, pudo determinarse que el movimiento del herbicida se dio en condiciones de no equilibrio químico: CP asimétricas y picos de concentración posteriores a un VP indican un movimiento más lento que el de Br⁻. Esto estaría asociado a isotermas no lineales y a pérdida de masa por la presencia de algún sumidero, ya sea degradación microbiana o formación de RNE. Aun así, la aparición temprana en los efluentes fue un indicador concluyente de flujo preferencial, remarcando la importancia de la estructura del suelo y los macroporos en el movimiento incluso de moléculas con alta capacidad de retención en el suelo como el glifosato y el AMPA.

La retención de glifosato fue más significativa que la lixiviación y el único proceso que permitió diferenciar entre suelos, con una mayor adsorción de glifosato total en el suelo AT. A su vez, se detectó una mayor proporción de glifosato retenido como AMPA, demostrando que la degradación de glifosato, ya sea parcial o total, también ha sido importante.

La disipación fue el proceso que comprendió la mayor parte del glifosato aplicado. Dado que las posibles vías de disipación son la mineralización o la formación de RNE, queda el interrogante de cuál fenómeno predominó ya que si el glifosato fue retenido como RNE podría ser desorbido y contaminar el agua subterránea con posterioridad a su aplicación.

En síntesis, aunque la lixiviación de glifosato fue muy baja, su ocurrencia revela el riesgo de contaminación de aguas subterráneas. Teniendo en cuenta que no se pudieron diferenciar horizontes ni suelos en cuanto al transporte del herbicida, el mayor o menor riesgo de contaminación no estaría dado por las características del suelo en sí sino por su ubicación en el paisaje: el suelo AT corresponde a una zona baja de la cuenca con una napa freática cercana a la superficie (alrededor de los 3 metros) mientras que el suelo HE se encuentra en una posición alta del paisaje, con la napa por debajo de los 20 metros de profundidad. El riesgo de contaminación subterránea sería entonces mayor en el suelo AT dada la cercanía de la napa. Más aún, la retención de glifosato más elevada en este suelo podría provocar mayor contaminación subterránea a largo plazo a partir de su desorción.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte de la Tesis de Doctorado en la Escuela de Posgrado de la Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales, Universidad Nacional de La Plata, de la primera autora, y fue financiado con fondos otorgados por el Programa de Formación de Posgrado del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria.

BIBLIOGRAFIA

- Aparicio, V. C., De Gerónimo, E., Marino, D., Primost, J., Carriquiriborde, P., & Costa, J. L. (2013). Environmental fate of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters and soil of agricultural basins. *Chemosphere*, 93(9), 1866–1873.
- Bedmar, F., Costa, J. L., Suero, E., & Gimenez, D. (2004). Transport of Atrazine and Metribuzin

- in Three Soils of the Humid Pampas of Argentina. *Weed Technology*, 18(1), 1–8.
- Borggaard, O. K., & Gimsing, A. L. (2008). Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review. *Pest Management Science*, 64, 441–456.
- Candela, L., Álvarez-Benedí, J., Condesso de Melo, M. T., & Rao, P. S. C. C. (2007). Laboratory studies on glyphosate transport in soils of the Maresme area near Barcelona, Spain: Transport model parameter estimation. *Geoderma*, 140(1–2), 8–16.
- Cordón, M. J. M., Castañeda, M. I. A., & Dallos, J. A. G. (2015). Modelación matemática del transporte de oxadixyl en suelos de cultivo de cebolla. *Revista Ambiente & Água*, 10, 327–337.
- De Gerónimo, E., Lorenzón, C., Iwasita, B., & Costa, J. L. (2018). Evaluation of Two Extraction Methods to Determine Glyphosate and Aminomethylphosphonic Acid in Soil. *Soil Science*, 183(1), 34–40.
- De Jonge, H., De Jonge, L. W., & Jacobsen, O. H. (2000). [14C]glyphosate transport in undisturbed topsoil columns. *Pest Management Science*, 56(10), 909–915.
- Di Rienzo, J. A., Casanoves, F., Balzarini, M. G., Gonzalez, L., Tablada, M., & Robledo, C. W. (2020). *InfoStat versión 2020* (versión 20). Universidad Nacional de Córdoba.
- Di Rienzo, J. A., Guzman, A. W., & Casanoves, F. (2002). A multiple-comparisons method based on the distribution of the root node distance of a binary tree. *Journal of Agricultural, Biological, and Environmental Statistics*, 7(2), 129–142.
- Gonzalo Mayoral, E., Aparicio, V. C., De Gerónimo, E., & Costa, J. L. (2021). Metsulfuron-methyl and glyphosate transport in a mollisol soil in the Pampean region of Argentina. *Soil & Environment*, 40(2), 127–140.
- Gonzalo Mayoral, E. S., Aparicio, V. C., De Gerónimo, E., Fernandes, G., Rheinheimer dos Santos, D., & Costa, J. L. (2022). Glyphosate, AMPA, and metsulfuron-methyl retention in the main horizons of a Typic Argiudoll. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 1–15.
- Gros, P., Meissner, R., Wirth, M. A., Kanwischer, M., & Rupp, H. (2020). Leaching and degradation of 13 C 2 - 15 N-glyphosate in field lysimeters. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192, 127.
- Kjær, J., Olsen, P., Ullum, M., & Grant, R. (2005). Vadose Zone Processes and Chemical Transport Leaching of Glyphosate and Amino-Methylphosphonic Acid from Danish Agricultural Field Sites. *Journal of Environmental Quality*, 34, 608–620.
- Mas, L. I., Aparicio, V. C., De Gerónimo, E., & Costa, J. L. (2020). Pesticides in water sources used for human consumption in the semiarid region of Argentina. *SN Applied Sciences*, 2(4), 691.
- Okada, E., Costa, J. L., & Bedmar, F. (2016). Adsorption and mobility of glyphosate in different soils under no-till and conventional tillage. *Geoderma*, 263, 78–85.
- Porfiri, C., Montoya, J. C., Koskinen, W. C., & Azcarate, M. P. (2015). Adsorption and transport of imazapyr through intact soil columns taken from two soils under two tillage systems. *Geoderma*, 251–252, 1–9.
- Šimůnek, J., van Genuchten, M. T., Šejna, M., Toride, N., & Leij, F. J. (1999). *The STANMOD computer software for evaluating solute transport in porous media using analytical solutions of convection-dispersion equation, Versions 1.0 and 2.0*.
- Toride, N., Leij, F. J., & van Genuchten, M. T. (1995). The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments, Version 2.1. In *Research Report N° 137* (p. 140). Agricultural Research Service, US Department of Agriculture, Riverside, California.
- van Genuchten, M. T. (1981). Non-equilibrium transport parameters from miscible displacement experiments. In *Research report no. 119*.
- van Genuchten, M. T., Šimunek, J., J. Leij, F., Toride, N., & Šejna, M. (2012). STANMOD: Model Use, Calibration, and Validation. *Transactions of the ASABE*, 55(4), 1355.