

Residuos de plaguicidas en la cuenca del arroyo Pergamino. Contribución
de los sistemas de producción agrícola.

*Tesis presentada para optar al título de Magister de la Universidad de Buenos Aires,
Área Ciencia del Suelo*

Ana Clara Caprile

Ingeniera Agrónoma - Universidad Nacional de Rosario- 2010

Lugar de trabajo: INTA EEA Pergamino



Escuela para Graduados Ing. Agr. Alberto Soriano
Facultad de Agronomía – Universidad de Buenos Aires



COMITÉ CONSEJERO

Director de Tesis
María Carolina Sasal
Ingeniera Agrónoma (UNR)
Doctora en Ciencias Agropecuarias (UBA)

Co-director de Tesis
Adrián Enrique Andriulo
Ingeniero Agrónomo (UNR)
Ph. D. (Institut National Agronomique Paris-Grignon)

JURADO DE TESIS

JURADO
Francisco Bedmar
Ingeniero Agrónomo (UNMdP)
Dr. Cs. Agrarias (UNMdP)

JURADO
Celine Marie Julie Brodeur
Bachelor en Ciencias Biológicas (Université du Québec à Montréal, Canadá)
Ph. D. en Ciencias Biológicas (University of Waterloo, Canadá)

JURADO
Marcelo Juan Massobrio
Ingeniero Agrónomo (UBA)
Dr. (Universidad de Vigo, España)

Fecha de defensa de la tesis: 16 de Abril de 2019

DEDICATORIA

A Ambar y Adrián Musso

AGRADECIMIENTOS

A Adrián Andriulo por aceptarme como becario, por todas las horas invertidas para formarme y por considerar que tenía las capacidades suficientes para realizar esta tesis.

A María Carolina Sasal por aceptar dirigirme sin conocerme y por su mirada práctica. A Luis Milesi por su lectura crítica de cada uno de los borradores, y por cultivarme la paciencia infinita.

A Virginia Aparicio y equipo por todas las determinaciones de plaguicidas en aguas y lectura crítica de cada uno de los borradores. A María Rosa Repetti por las determinaciones de plaguicidas en suelo y agua de escurrimiento. A María José Beribe por ayuda en la parte estadística.

A Diego, Fabio y Fernando por toda la ayuda en los muestreos a campo y mantenimiento de ensayos. A Leticia, Jimena, Lila y Juliana por las determinaciones de laboratorio de suelo y agua. A Ana Paula, Alicia y Silvina por escucharme y ofrecerme sus consejos.

A los productores de Pergamino por permitirnos entrar en sus establecimientos.

A Adrián Musso por acompañarme y apoyarme todos estos años. A mis padres por incentivarne a seguir estudiando. A mis suegros por estar siempre presentes y disponibles.

Declaro que el material incluido en esta tesis es, a mi mejor saber y entender, original producto de mi propio trabajo (salvo en la medida en que se identifique explícitamente las contribuciones de otros), y que este material no lo he presentado, en forma parcial o total, como una tesis en ésta u otra institución

PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA TESIS

Caprile, AC, VC Aparicio; SI Portela; MC Sasal & AE Andriulo. 2017. Drenaje y transporte vertical de herbicidas en dos molisoles de la Pampa Ondulada Argentina. *Cienc. del Suelo* 35:147–159.

INDICE GENERAL

DEDICATORIA.....	iii
AGRADECIMIENTOS.....	iv
PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA TESIS	vi
INDICE GENERAL.....	vii
ÍNDICE DE CUADROS	x
ÍNDICE DE FIGURAS	xii
ABREVIATURAS	xiii
RESUMEN.....	xv
ABSTRACT	xvi
CAPITULO 1 “Introducción general”	1
1.1. Introducción general.....	3
1.2. Hipótesis.....	6
1.3. Objetivo general	6
1.4. Objetivos específicos	7
CAPÍTULO 2 “Concentraciones de plaguicidas en agua superficial y subterránea” ..	9
2.1. Introducción	11
2.1.1. Objetivos	13
2.2. Materiales y métodos	13
2.2.1. Área de estudio	13
2.2.2. Muestreo	15
2.2.3. Análisis estadístico	17
2.3. Resultados	18
2.3.1. Glifosato y AMPA.....	18
2.3.1.1 General	18
2.3.1.2. Agua superficial	19
2.3.1.3. Agua subterránea bajo uso agropecuario.....	22
2.3.2. Otros plaguicidas	23
2.4. Discusión.....	25
2.4.1. Glifosato y AMPA.....	25
2.4.1.1. General	25

2.4.1.2. Agua superficial	26
2.4.1.3. Agua subterránea.....	28
2.4.2. Otros plaguicidas.....	30
2.5. Conclusiones	31
CAPÍTULO 3 “Drenaje y transporte vertical de herbicidas en dos molisoles de la pampa ondulada argentina”.....	33
3.1. Introducción	35
3.1.1. Objetivos	36
3.2. Materiales y métodos	36
3.2.1. Dispositivo experimental.....	36
3.2.2. Mediciones	37
3.2.3. Análisis estadístico.....	38
3.3. Resultados y Discusión	39
3.3.1. Precipitaciones y drenaje.....	39
3.3.2. Glifosato y AMPA	41
3.3.3. Atrazina y acetoclor.....	44
3.4. Conclusiones	46
CAPÍTULO 4 “Efecto del sistema de producción agrícola sobre la disipación de plaguicidas. Pérdidas por escurrimiento superficial y retención en el suelo”.....	47
4.1. Introducción	49
4.1.1. Objetivos	51
4.2. Materiales y métodos	51
4.2.1. Ensayo	51
4.2.2. Muestras de suelo	52
4.2.4. Plaguicidas	53
4.2.5. Análisis estadístico.....	59
4.3. Resultados	59
4.3.1. Efecto de la secuencia de cultivo bajo SD sobre algunas propiedades edáficas y la biomasa aérea de residuos.....	59

4.3.2. Comparación de la presencia de plaguicidas en dos secuencias de cultivo bajo siembra directa	60
4.3.2.1. Presencia de plaguicidas en el agua de escurrimiento.....	60
4.3.2.2. Presencia de plaguicidas en el perfil de suelo	61
4.3.2.3. Relaciones entre los plaguicidas cuantificados en el escurrimiento y en el perfil de suelo y las cantidades acumuladas aplicadas en dos secuencias de cultivos luego de 9 años bajo SD.	63
4.3.4. Relación entre plaguicidas y propiedades del suelo	64
4.3.5. Presencia de plaguicidas en el perfil de suelo con tratamiento orgánico de 10 años de antigüedad	67
4.4. Discusión.....	67
4.4.1. Efecto de la secuencia de cultivos	67
4.4.2. Plaguicidas.....	68
4.4.2.1. Azoxistrobina:	68
4.4.2.2. Ciproconazole:.....	69
4.4.2.3. Carbendazim:.....	69
4.4.2.4. Cipermetrina:	69
4.4.2.5. Clorpirifós:	70
4.4.2.6. 2,4-D:.....	70
4.4.2.7. Atrazina:	71
4.4.2.8. Glifosato y AMPA:	72
4.4.2.9. Metsulfuron-metil:.....	72
4.4.3. Tratamiento orgánico	73
4.5. Conclusiones	75
CAPÍTULO 5 “Conclusiones generales”	77
5.1. Conclusiones Generales	79
BIBLIOGRAFIA	83

ÍNDICE DE CUADROS

Tabla 2.1. Límites de detección y cuantificación de plaguicidas analizados.....	17
Tabla 2.2. Número de muestras, porcentaje de detecciones, concentración media, mediana y máxima de glifosato y AMPA y %AMPA en el arroyo y en el agua subterránea de la cuenca del arroyo Pergamino	19
Tabla 2.3. Matriz de correlación en el agua superficial para los dos usos del suelo y para uso de suelo agropecuario	21
Tabla 2.4. Concentraciones medias de glifosato y AMPA, %AMPA, profundidad de la napa freática, pH y conductividad eléctrica (CE) en los sitios de recarga y descarga de 5 microcuencas de la Cuenca alta del arroyo Pergamino en dos momentos de muestreo	22
Tabla 2.5. Matriz de correlación en agua subterránea en los sitios de recarga y descarga de 5 microcuencas de la Cuenca alta del arroyo Pergamino en dos momentos de muestreo	22
Tabla 2.6. Número de muestras, porcentaje de detecciones, concentración mínima y máxima de plaguicidas en agua superficial y subterránea de la cuenca del arroyo Pergamino	24
Tabla 3.1. Características físicas y químicas de las series de suelo Junín y Pergamino	37
Tabla 3.2. Fechas de inicio, fin y duración de los periodos, ocupación del suelo, fechas y dosis de aplicación de glifosato (p.a. 48%), lluvia acumulada y nº de eventos de lluvia por periodo, drenaje promedio acumulado, concentración media de glifosato y ácido aminometilfosfórico (AMPA) para las series de suelo Junín (Ju) y Pergamino (Pe).....	42
Tabla 3.3. Comparación del drenaje acumulado entre periodos de ocupación, de la concentración y cantidad de glifosato y AMPA y de la dosis de glifosato aplicado por periodo entre series de suelo entre 2006 y 2012	43
Tabla 3.4. Coeficientes de correlación entre concentraciones y cantidades de glifosato y AMPA, duración del periodo y tiempo transcurrido desde la última aplicación en cada serie de suelo entre 2006 y 2012	43
Tabla 3.5. Drenaje acumulado, concentración media y cantidad perdida por drenaje de atrazina y acetoclor en las series de suelo Junín y Pergamino entre el 31/03/2010 y el 31/10/2012	45

Tabla 4.1. Carga acumulada de principio activo (p.a.) de plaguicidas aplicados por tratamiento en 9 campañas.....	54
Tabla 4.2. Fecha de última aplicación de plaguicidas en las dos secuencias de cultivos	55
Tabla 4.3. Límite de cuantificación de los plaguicidas analizados en suelo y agua.....	55
Tabla 4.4. Propiedades físico-químicas de los plaguicidas analizados (Fuente: PPDB, 2018).....	56
Tabla 4.5. Propiedades físicas, químicas y biológicas de suelo en dos secuencias de cultivos bajo SD luego de 9 años.....	59
Tabla 4.6. Características de la infiltración y el escurrimiento luego de la simulación de lluvia en dos secuencias de cultivo.....	60
Tabla 4.7. Plaguicidas en la simulación de lluvia. Detecciones, concentraciones y cantidades perdidas en dos secuencias de cultivo bajo SD.....	60
Tabla 4.8. Número de detecciones y concentraciones medias de los plaguicidas analizadas en cada espesor del perfil de suelo hasta el metro de profundidad en dos secuencias de cultivo bajo SD.....	61
Tabla 4.9. Cantidad de plaguicidas presentes en el perfil de suelo hasta 1 m de profundidad bajo dos secuencias de cultivo, luego de 9 años bajo SD.....	63
Tabla 4.10. Porcentaje escurrido en agua/aplicado y retenido en suelo/aplicado en dos secuencias de cultivo luego de 9 años bajo SD.....	64
Tabla 4.11. Correlaciones significativas entre cantidades de ciproconazole, 2,4-D, atrazina y glifosato, perdidas en el agua de escurrimiento y propiedades del suelo y biomasa aérea ($p < 0.10$).....	64
Tabla 4.12. Correlaciones significativas entre cantidad de plaguicidas en 0-5 cm, variables de simulación de lluvias y propiedades del suelo en espesor 0-5 cm ($p < 0.10$).....	65
Tabla 4.13. Correlaciones significativas entre cantidad de plaguicidas y propiedades del suelo en espesor 0-100 cm ($p < 0.10$).....	66
Tabla 4.14. Correlaciones significativas entre cantidad de plaguicidas acumuladas en perfil del suelo, variables de simulación de lluvias y propiedades del suelo en espesor 0-5 cm ($p < 0.10$).....	66
Tabla 4.15. Número de detecciones y concentraciones medias de los plaguicidas analizadas en cada espesor del perfil de suelo hasta el metro de profundidad en tratamiento orgánico.....	67

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Modelo Conceptual sobre el destino ambiental de los plaguicidas.....	4
Figura 1.2. Escalas de análisis	6
Figura 2.1. a) Ubicación de sitio de estudio; b) Cuenca del arroyo Pergamino (área gris claro), microcuencas (áreas verde), ciudad de Pergamino (área gris oscuro), sitios de muestreo arroyo (círculos negros); c) detalle de la zona de uso del suelo urbano-industrial; d) microcuencas con freatímetros, descarga freática (triángulos blancos), recarga freática y base del acuífero (triángulos negros)	14
Figura 2.2. Esquema de distribución de freatímetros en las zonas de recarga y descarga de las microcuencas	16
Figura 2.3. Variación de la profundidad de napa freática (m) en zonas de recarga y descarga	16
Figura 2.4. Valor medio de glifosato (a) y de AMPA (b), bajo uso urbano-industrial (UI) y agropecuario (AP) según estaciones del año	20
Figura 2.5. Relación entre la lluvia acumulada durante los 7 días previos al muestreo y la concentración de AMPA por uso de suelo (a) urbano-industrial (UI) y (b) agropecuario (AP)	21
Figura 2.6. Concentración de glifosato y AMPA a nivel de napa freática en freatímetros de posición de (a) descarga y (b) recarga	23
Figura 3.1. Foto y esquema de los lisímetros (sin escalar).....	36
Figura 3.2. Precipitación anual (barras) y media anual del periodo 1910-2012 (línea) .	39
Figura 3.3. Precipitación y drenaje acumulado por tipo de ocupación del suelo.....	39
Figura 3.4. Drenaje mensual para las series de suelo Junín y Pergamino para los años 2001-2012	41

ABREVIATURAS

- AMPA: ácido amino metil fosfónico
- AP: agropecuario
- CBM: carbono de la biomasa microbiana
- CE: conductividad eléctrica
- Coef esc: coeficiente de escurrimiento
- COP: carbono orgánico particulado del suelo
- COS: carbono orgánico del suelo
- CR: compactación relativa
- CRESP: carbono respirado
- DAP: densidad aparente del suelo
- DAPm: densidad aparente de suelo máxima
- DT50: tiempo de disipación al 50% de la cantidad aplicada
- FDA: actividad enzimática global
- GUS: Índice lixiviación de plaguicidas (Groundwater Ubiquity Score)
- Ia: infiltración acumulada
- Ib: infiltración básica
- IEA: índice de estabilidad de agregados
- Ju: Serie de suelo Junín
- Kfoc: coeficiente de reparto entre carbono orgánico del suelo-agua según Freundlich
- Koc: coeficiente de reparto entre carbono orgánico del suelo-agua.
- macro >300: macroporos mayores a 300 μm
- macro 300-60: macroporos entre 300 y 60 μm
- mCOP: masa carbono orgánico particulado del suelo
- mCOS: masa carbono orgánico del suelo
- meso 30-15: mesoporos entre 30 y 15 μm
- meso 60-30: mesoporos entre 60 y 30 μm
- micro <15: microporos menores a 15 μm
- mNOS: masa nitrógeno orgánico de suelo
- NAN: potencial de mineralización de nitrógeno
- NOS: nitrógeno orgánico de suelo
- Pe: Serie de suelo Pergamino.
- Pext: fósforo extractable
- PT: fósforo total

qCO₂: coeficiente metabólico

R: rotación de cultivos (soja trigo/soja-maíz)

S: monocultivo de soja

SD: siembra directa

S-SO₄: azufre de sulfato

ST: azufre total

UI: urbano-industrial

Vol esc: volumen escurrido

RESUMEN

“Residuos de plaguicidas en la cuenca del arroyo Pergamino. Contribución de los sistemas de producción agrícola”

El destino de los plaguicidas en el ambiente está influido por procesos de retención, transformación/degradación y transporte. Estos procesos dependen de las propiedades físico-químicas de los plaguicidas, las características del suelo, las prácticas de manejo y las condiciones climáticas. La interacción de estos factores afecta la movilidad y persistencia y, en consecuencia, el potencial contaminante de los plaguicidas. El objetivo de la tesis es contribuir al estudio de la contaminación por plaguicidas de suelos y aguas por la agricultura regional y conocer su aporte a los sistemas adyacentes. Se realizaron estudios a diferentes escalas espacio-temporales: 1) a nivel de cuenca para identificar los plaguicidas que alcanzan las aguas superficiales y su distribución estacional bajo uso del suelo agropecuario y urbano-industrial; 2) a nivel de microcuenca para identificar los plaguicidas en el agua subterránea; 3) a nivel de lote para analizar el efecto de la intensificación de la secuencia de cultivos sobre la pérdida por escurrimiento y retención edáfica de los mismos; y 4) a nivel de lisímetro para comprender el efecto del tipo de suelo y/o de las propiedades edáficas sobre su transporte vertical. Se analizaron 33 plaguicidas y un metabolito. En las condiciones geohidromórficas de la región considerada, aproximadamente la mitad de ellos alcanzan los cuerpos de agua, con una mayor frecuencia de detección y concentración en el agua superficial que en subterránea y particularmente bajo uso del suelo urbano-industrial. El sistema de producción con predominio de monocultivo de soja, sin duda, estimula su pérdida hacia los sistemas adyacentes. Una baja cobertura de rastrojos sumado a la existencia de flujo preferencial propia de suelos estructurados con fertilidad empobrecida bajo siembra directa, explica este comportamiento. La intensificación de la secuencia de cultivos atenúa la pérdida. El efecto de la pérdida fuera del lote provoca impactos ambientales inevitables, pero éstos pueden ser parcialmente disminuidos.

Palabras claves: retención en suelo, agua, flujo preferencial, escurrimiento, glifosato, AMPA, atrazina, 2,4-D, fungicidas, insecticidas, contaminación.

ABSTRACT

"Pesticide residues in the Pergamino stream basin. Contribution of agricultural production systems"

The fate of pesticides in the environment is influenced by processes of retention, transformation / degradation and transport in the soil. And these processes depend on the physical-chemical properties of the pesticides, soil characteristics, management practices and climatic conditions. Indeed, the interaction of these factors affects their mobility and persistence and, consequently, their polluting potential. The objective of the thesis is to contribute to the study of pesticide contamination in soil and water by regional agriculture and know its contribution to adjacent systems (surface and groundwater). Studies were carried out at different space-time scales: 1) at basin level to identify the pesticides that reach the surface waters and their seasonal distribution under agricultural and urban-industrial land uses; 2) at sub basin level to identify pesticides in groundwater; 3) at field level to analyze the effect of the intensification of the crops sequence on their loss by runoff and soil retention; 4) and at lysimeters level to understand the effect of soil type and/or edaphic properties on vertical transport. Thirty-three pesticides and one metabolite were analyzed. In the geohydromorphic conditions of the region, the analyzed compounds reach the bodies of water, with a greater frequency of detection and concentration in the surface water than in the groundwater and particularly under urban-industrial land use. The production system with a predominance of soy monoculture, clearly, stimulates its loss towards adjacent systems. A low stubble coverage added to the existence of preferential flow characteristic of structured soils with impoverished fertility under direct drilling, explains this behavior. The intensification of the sequence of crops attenuates the loss. The effect of the loss outside the plot causes unavoidable environmental impacts, but these can be partially attenuated.

Keywords: retention in soil, water, preferential flow, runoff, glyphosate, AMPA, atrazine, 2,4-D, fungicides, insecticides, contamination

CAPITULO 1 “Introducción general”

1.1. Introducción general

Durante los últimos 40 años, aproximadamente el 80% del crecimiento de la producción agrícola mundial resulta de su intensificación (FAO, 2009). Sin embargo, este proceso que generó incrementos sustanciales en la producción de alimentos, tuvo consecuencias negativas sobre los ecosistemas naturales (Matson *et al.*, 1997). Es así que durante la segunda mitad del siglo XX, los sistemas intensivos de producción de alimentos han contribuido en gran medida a las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero y a la contaminación, principalmente por nitratos, óxido nítrico y una amplia gama de plaguicidas (Tilman *et al.*, 2002).

La agricultura obtiene beneficios ecosistémicos como el control biológico de plagas, el mantenimiento de la estructura y la fertilidad del suelo, el ciclado de nutrientes y servicios hidrológicos, pero también puede generar perjuicios, como la pérdida de biodiversidad, emisiones de gases de efecto invernadero, contaminación por nutrientes y plaguicidas, sedimentación de vías navegables, etc. De esta manera, existe un desfase entre el beneficio que recibe el sector agrícola y los costos, que son asumidos por la sociedad a diversas escalas, desde las comunidades locales afectadas por plaguicidas en el agua potable, a los bienes globales afectados por el calentamiento global (Power, 2010).

Los plaguicidas se han convertido en una herramienta fundamental en las prácticas de la agricultura moderna. La ventaja de su utilización ha coincidido con el incremento en la productividad. Se considera plaguicida a toda sustancia orgánica que ha sido producida para ser utilizada en la prevención o reducción de los efectos adversos que producen las plagas. Dentro de este grupo se encuentran los insecticidas, fungicidas, herbicidas y cualquier otra sustancia utilizada para cumplir este fin (Cheng, 1990).

El uso de plaguicidas no creció solamente en términos de volumen aplicado, sino también en términos de la diversidad de productos e ingredientes activos disponibles. En la actualidad, se relevan 22 familias de insecticidas, 36 de herbicidas y 12 de fungicidas; conteniendo cada familia varios plaguicidas (Kegley *et al.*, 2017).

Cuando los plaguicidas se usan como estrategia en el control de plagas, además de cumplir con su función fitosanitaria, se distribuyen en el ambiente. Su destino en el ambiente está influido por la interacción de los procesos de retención, transformación/degradación y transporte (Figura 1.1., Arias-Estévez *et al.*, 2008). Estos procesos dependen de las propiedades físico-químicas de los plaguicidas, las características del suelo, las prácticas de manejo y las condiciones climáticas. En efecto, la interacción de estos factores afecta la movilidad y persistencia de los plaguicidas y, en consecuencia, su potencial contaminante (Jarvis, 2007).

La cantidad original aplicada se reparte en las fases gaseosa, líquida y sólida y puede disminuir por diferentes procesos de disipación (Figura 1.1). En la fase gaseosa, a través de derivas y volatilización. La deriva es el movimiento de partículas y vapores fuera del objetivo. La volatilización se entiende como la capacidad de un plaguicida líquido para pasar al estado gaseoso. Así, los plaguicidas pueden llegar a los sistemas adyacentes es por el material suspendido en la atmósfera, que al ser arrastrado por el viento o las precipitaciones, puede depositarse en el suelo (Farenhorst *et al.*, 2015; Alonso *et al.*, 2018; Aparicio *et al.*, 2018). Una vez que ingresa al suelo, en la fase líquida está disponible para ser transformado/degradado química, física o microbiológicamente; o transportado por el agua tanto vertical (infiltración) como horizontalmente (escurrimiento). En la fase sólida es retenido con diferente fuerza en lugares de enlace

de los coloides orgánicos (materia orgánica) e inorgánicos (arcillas) del suelo (Aparicio *et al.*, 2015).

Plaguicidas con alta sorción y larga vida media presentan una persistencia prolongada, lo cual permite que se acumule con la repetición de las aplicaciones; aunque, con el tiempo, estos productos pueden desorberse, y estar disponibles para ser degradados o transportados. La degradación y la sorción también determinan la cantidad de plaguicidas que puede estar disponible para el transporte en los eventos de lluvia. Su transporte a través del agua puede ser superficialmente con los escurrimientos; éstos pueden estar diluidos en el agua o adheridos en los sedimentos perdidos. Además, el agua que infiltra a través del suelo también puede transportarlos disueltos o adheridos a coloides (sobre todo cuando hay flujo preferencial) a las capas más profundas y de ahí alcanzar la zona saturada y llegar a los acuíferos (de Jonge *et al.*, 2000).

Las características básicas de la molécula en sí son el punto de partida para comprender la química ambiental de los productos químicos. Estas características rigen las propiedades físico-químicas del compuesto, como su solubilidad acuosa y presión de vapor, que a su vez controlan la transformación y distribución en el medio ambiente. Este conjunto de interrelaciones también proporciona una base para predecir las propiedades ambientales de un producto químico. Éstas se pueden ver como un conjunto de propiedades interrelacionadas basadas en las características de la molécula. Dichas características rigen las propiedades físico-químicas del compuesto, que a su vez controlan la transformación, la distribución y los efectos biológicos en el ambiente (Connel, 2005).

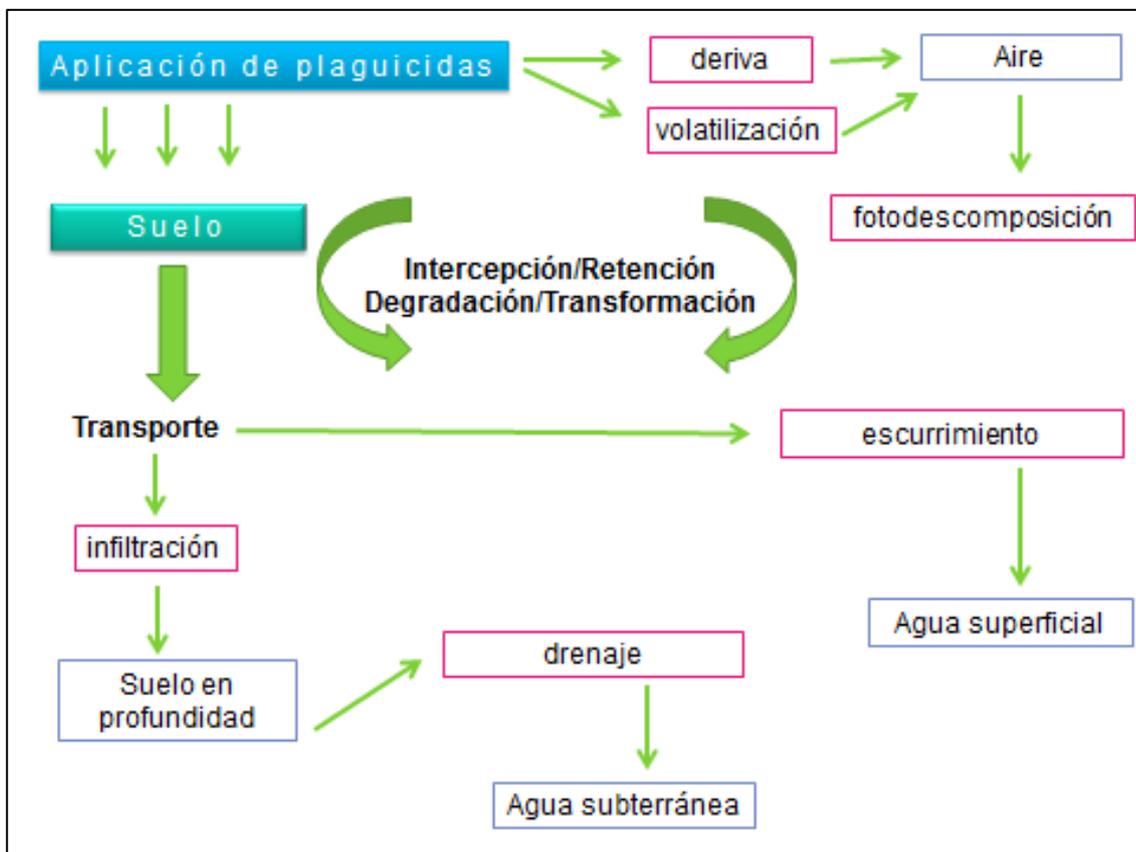


Figura 1.1. Modelo Conceptual sobre el destino ambiental de los plaguicidas (Arias-Estévez *et al.*, 2008).

La utilización de información derivada de los sistemas de información geográfica ha resultado muy útil para caracterizar la evolución de la heterogeneidad de los cultivos en el norte de la provincia de Buenos Aires provocada por los cambios de uso y manejo del suelo de las últimas décadas (Vega *et al.*, 2009; Caride *et al.*, 2012). La agricultura de la pampa ondulada argentina, en los últimos 20 años, se caracteriza por esquemas de producción simplificados con predominio de especies de ciclo primavera-verano, con predominancia de soja transgénica sobre otros cultivos y por una adopción generalizada de la siembra directa (SD) con una alta dependencia de herbicidas de amplio espectro y tasas de fertilización mineral crecientes (Campos *et al.*, 2012). Además, las tasas de aplicación de plaguicidas, y particularmente de glifosato, están en permanente aumento (Souza Casadinho, 2013).

Los agroecosistemas argentinos utilizan un acotado número de plaguicidas, fundamentalmente herbicidas, secundados por los insecticidas y fungicidas. Estos, además de cumplir con su función objetivo, pueden trasladarse y traspasar sus límites, constituyendo tanto una pérdida para los lotes de cultivo como una contaminación de ambientes adyacentes (zonas bajas donde se practica la ganadería de cría y recria, agua superficial y agua subterránea, aire). En la región pampeana, a escala de parcela o dispositivo experimental, algunos trabajos reportaron presencia de atrazina y glifosato en el agua de drenaje en lisímetros o en escurrimiento en parcelas (Hang *et al.*, 2010; Sasal *et al.*, 2010) y de glifosato en el escurrimiento de lluvias simuladas (Sasal *et al.*, 2015). A escala de cuenca o subcuenca también varios autores han detectado la presencia de glifosato y de su producto de degradación, el ácido amino metil fosfónico (AMPA), además de residuos de plaguicidas en agua superficial y subterránea (Jergentz *et al.*, 2005; Marino & Ronco, 2005; Peruzzo *et al.*, 2008; Reynoso & Andriulo, 2008; Aparicio *et al.*, 2013; Bonansea *et al.*, 2013; De Gerónimo *et al.*, 2014; Lupi *et al.*, 2015). Los residuos de plaguicidas también pueden originarse a partir de la aplicación de plaguicidas urbanos (por ejemplo, caminos, vías férreas, casas y huertos familiares, parques industriales) y en sitios industriales (por ejemplo, empresas que lavan envases de plaguicidas ubicadas en parques industriales que rodean las ciudades): Székács *et al.* (2015), trabajando en Hungría, estimaron que los plaguicidas provenientes de áreas urbano/industriales (cargas puntuales) eran responsables de una proporción no despreciable de la carga anual total.

Para conocer el destino ambiental de los plaguicidas luego de su aplicación y estudiar los procesos que los regulan, es necesario realizar estudios a diferentes escalas espacio-temporales. A nivel de parcela (lisímetros, ver en inciso 3.2.1) se puede analizar el efecto del tipo de suelo y/o de las propiedades edáficas sobre el transporte vertical de los plaguicidas y estimar pérdidas por drenaje. A nivel de lote se puede examinar el efecto de la intensificación de las secuencias de cultivos sobre el destino de los plaguicidas en el largo plazo, y así conocer su dinámica en suelo, agua de escurrimiento y sedimentos, y poder determinar las cantidades retenidas en el suelo y pérdidas por escurrimiento. El nivel de microcuenca permite identificar los plaguicidas presentes en el agua subterránea y su movimiento en los sitios de recarga y descargas. Por último, el nivel de cuenca permite identificar los plaguicidas que alcanzan las aguas superficiales y su distribución estacional ya que las fuentes contaminantes varían sus aportes a lo largo del tiempo, como así también las condiciones de caudal del cuerpo receptor que se modifican según la estación del año. Para ello, es necesario que el estudio incluya un análisis de la dinámica temporal y espacial de las concentraciones de los contaminantes (Jarvie *et al.*, 2010). Esto permite relacionar las detecciones de plaguicidas e identificar

las fuentes de contaminación del cuerpo de agua y establecer una relación con el uso del suelo y con la estacionalidad.

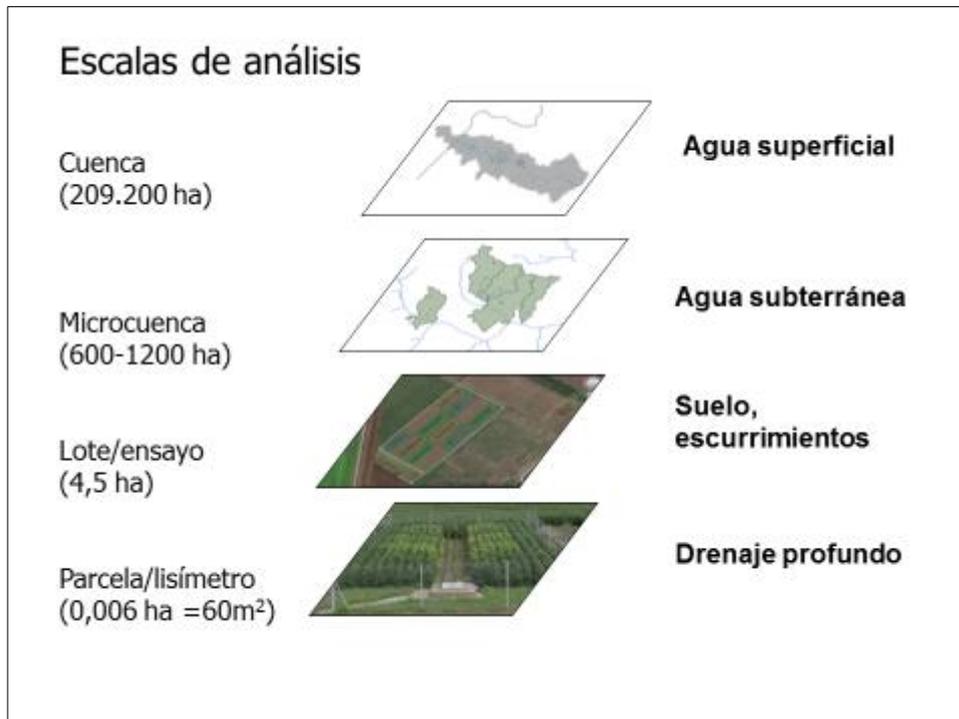


Figura 1.2. Escalas de análisis

En consecuencia, los dispositivos experimentales deberían variar de acuerdo a la escala elegida: cajas lisimétricas con suelos representativos de una región, parcelas experimentales con manejos contrastantes bajo simulación de lluvia, redes de freáticos para el agua subterránea y varios sitios de muestreo a lo largo del curso principal de una cuenca (Figura 1.2). La información generada en los últimos niveles, puede ser extrapolada a situaciones similares de suelo y de secuencias de cultivos presentes a nivel de cuenca.

1.2. Hipótesis

- Las características geohidromórficas de la cuenca bajo estudio, conjuntamente con un sistema de producción con tendencia al monocultivo de soja transgénica, contribuyen a la detección de plaguicidas en aguas superficiales y subterráneas.
- Algunas interacciones entre las propiedades del suelo, propiedades de los plaguicidas y la secuencia de cultivos determinan la facilidad de los plaguicidas para movilizarse y ser detectados fuera del área donde fueron aplicados.
- La rotación de cultivos aumenta la permanencia de los plaguicidas en el suelo, permitiendo su reciclado dentro de los límites del agroecosistema.
- El manejo del agroecosistema lote en forma orgánica durante una década no garantiza la no presencia de plaguicidas.

1.3. Objetivo general

Contribuir al estudio de la contaminación de suelos y aguas por parte de plaguicidas utilizados en la agricultura regional. Conocer su aporte a los sistemas adyacentes (aguas superficiales y subterráneas).

1.4. Objetivos específicos

1. Evaluar el efecto del uso de la tierra agropecuario (AP) y urbano-industrial (UI) y de la variación estacional sobre las concentraciones de glifosato y AMPA en el agua del arroyo Pergamino y evaluar la relación entre dichas concentraciones y las variaciones de pH y conductividad eléctrica (CE) y la cantidad de lluvia acumulada previa a la fecha de muestreo.
2. Analizar la relación entre las concentraciones de glifosato y AMPA presentes en aguas subterráneas con los valores de pH y CE del agua y la profundidad de la napa freática, en 5 microcuencas bajo uso agropecuario y en dos fechas de muestreo.
3. Examinar la concentración de 28 plaguicidas adicionales en los mismos lugares de muestreo de agua superficial y subterránea en los que se analizó glifosato y AMPA en 4 muestreos del periodo 2012-2013 (uno por estación del año) y en un muestreo del verano 2012 para agua superficial y subterránea, respectivamente.
4. Evaluar la dinámica del drenaje profundo y la pérdida asociada de glifosato, su metabolito AMPA, atrazina y acetoclor en dos suelos de textura diferente cultivados con una rotación maíz-soja bajo SD, utilizando lisímetros.
5. Comparar algunas propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo en las secuencias maíz-soja-trigo/soja (R) y monocultivo de soja (S) y bajo SD a nivel de ensayo de campo.
6. Comparar la presencia de plaguicidas en escurrimientos de lluvia simulada de elevada intensidad en R y S bajo SD.
7. Comparar la presencia de plaguicidas en el perfil de suelo hasta un metro de profundidad en R y S bajo SD.
8. Investigar relaciones entre propiedades de suelo y de plaguicidas que condicionan el transporte de los plaguicidas en superficie y en profundidad.
9. Determinar la presencia de plaguicidas en el perfil de suelo hasta un metro de profundidad en un tratamiento orgánico de 10 años de antigüedad.

Los 3 primeros objetivos específicos formarán parte del Capítulo 2 “Concentraciones de plaguicidas en agua superficial y subterránea”. El objetivo 4 se corresponderá con el Capítulo 3 “Drenaje y transporte vertical de herbicidas en dos molisoles de la pampa ondulada argentina” y los últimos 5 objetivos recaerán sobre el Capítulo 4 “Efecto del sistema de producción agrícola sobre la disipación de plaguicidas. Pérdidas por escurrimiento superficial y retención en el suelo”.

CAPÍTULO 2 “Concentraciones de plaguicidas en agua superficial y subterránea”

2.1. Introducción

El uso generalizado de plaguicidas para fines agrícolas y no agrícolas ha resultado en la presencia de sus residuos en los recursos hídricos superficiales y subterráneos (Reemtsma *et al.*, 2013). Las propiedades fisicoquímicas de los compuestos plaguicidas, particularmente su solubilidad en agua y solventes orgánicos, caracterizada por el coeficiente de partición octanol-agua, determinan su carácter de lixiviación en aguas superficiales y subterráneas (MacBean, 2015). Dependiendo de su estabilidad química, estas sustancias pueden experimentar procesos de descomposición; por lo tanto, no solo los ingredientes activos sino también sus productos de degradación pueden aparecer como contaminantes (Aizawa, 1982).

La mayoría de los plaguicidas que se liberan al ambiente se consideran sustancias tóxicas, pudiendo expresarse la toxicidad de estas moléculas por una variedad de mecanismos: mutagenicidad, carcinogenicidad, efectos moduladores hormonales de los disruptores endócrinos ambientales, efectos inmunomoduladores (Krieger, 2010).

La contaminación ocurre no solo debido al uso actual de agroquímicos sino también debido a la lixiviación de moléculas usadas en el pasado pero persistentes del suelo. La contaminación por plaguicidas del agua superficial en una región particular depende de varios factores, como la cercanía de los campos de cultivo a las aguas superficiales, las características del lote tratado y de los campos que lo rodean (suelo, pastizal, pendiente y distancia a los cuerpos de agua) y las condiciones climáticas (temperatura, humedad, viento y precipitación). En consecuencia, los residuos de plaguicidas son contaminantes orgánicos comunes en todo el mundo en aguas superficiales y otras matrices ambientales (Gilliom *et al.*, 2006; Ali *et al.*, 2014). Sin embargo, los residuos de plaguicidas encontrados en el ambiente pueden originarse también a partir de la aplicación de plaguicidas en zonas urbanas (por ejemplo, caminos, vías férreas, centros urbanos y huertos familiares): estimándose que los plaguicidas provenientes de áreas urbano/industriales eran parte no despreciable de la carga anual total (Székács *et al.*, 2015). Según Hanke *et al.*, (2010), la carga en glifosato del sistema de drenaje urbano durante los eventos de lluvia puede exceder las cantidades de este herbicida originado en las áreas agrícolas. La escorrentía rápida desde superficies selladas (por ejemplo, vías urbanas) puede conducir a un rápido aumento de la concentración poco después del comienzo de la lluvia.

El glifosato se ha convertido en el producto químico agrícola más utilizado en la historia del mundo. Desde su introducción en 1974, se han aplicado 9.4 millones de toneladas (Benbrook, 2016). Por otra parte, su uso en sectores comerciales, industriales y en hogares para mantenimiento de jardines también ha ido cobrando importancia, llegando a representar en la actualidad el 10 % del uso total (Benbrook, 2016; Luijendijk *et al.*, 2005; Ramwell *et al.*, 2014). Argentina no escapa a esta tendencia, en los últimos 15 años el volumen de herbicidas aplicados aumentó aproximadamente 2,5 veces, y de éstos el glifosato representa el 80 % de lo aplicado (CASAFE, 2012). En el país hay registrados 123 productos a base de glifosato para uso agrícola y 12 en la línea jardín (CIAFA, 2016). Además, en la pampa ondulada se ha observado un aumento de la dosis de glifosato utilizada en los últimos años ($12 \text{ L ha}^{-1}\text{anual}^{-1}$) así como de la superficie con monocultivo de soja RR (RETA, 2013; SIIA, 2017). Si bien existe legislación nacional en relación al uso de plaguicidas en jardines, parques y huertas familiares con clases toxicológicas III y IV (Resolución N° 871/2010 en InfoLEG, 2016) sus usos y efectos no están documentados en los sectores urbano e industrial. Todo esto genera interrogantes sobre el efecto para la salud humana, teniendo en cuenta

la recientemente reclasificación del glifosato en el grupo 2A como “probable cancerígeno para los seres humanos” (IARC, 2015).

El efecto del uso repetido de glifosato y el destino de ésta molécula en el ambiente están influenciados por la interacción de los procesos de retención, transformación/degradación y transporte. La degradación del glifosato es principalmente microbiana y su producto de degradación más común es el AMPA; también existen otras vías alternativas de degradación que resultan en diferentes productos intermedios (Sviridov *et al.*, 2015). El aumento en la cantidad utilizada de glifosato resulta en su acumulación y también la de sus productos de degradación, en ambientes terrestres y acuáticos (Battaglin *et al.*, 2014).

El glifosato alcanza el agua superficial por deriva de aplicaciones cercanas al cuerpo de agua y/o por escurrimiento superficial, ya sea disuelto en el agua o adherido a los sedimentos transportados (Borggaard & Gimsing, 2008) o por aporte de las precipitaciones (Lupi *et al.*, 2017; Chang *et al.*, 2011). En consecuencia, la detección y la concentración medida de glifosato y de su metabolito en el agua superficial, dependen de la distancia entre la zona de aplicación y el cuerpo de agua, del tiempo transcurrido desde su aplicación hasta el momento de la toma de muestras y de la dosis de plaguicida utilizada (Annett *et al.*, 2014). Por otro lado, el glifosato se adsorbe fuertemente en minerales de arcilla, óxidos metálicos y materia orgánica, además de que su sorción depende del pH del medio (Gimsing *et al.*, 2004). Varios autores han detectado cierta capacidad de desorción en suelos tanto del glifosato como del AMPA, en especial en suelos con valores de pH y contenido de fosfato elevados, con bajo contenido de cobre y hierro amorfo (Mamy & Barriuso, 2007; Maître *et al.*, 2008). Ello también permitiría que sean lixiviados de la zona radical, debido a la interacción de eventos de precipitación elevada ocurridos poco después de su aplicación en suelos húmedos con presencia de flujo preferencial que puede transportarlos por drenaje profundo hasta al agua subterránea (Vereecken, 2005). Las variaciones de pH y conductividad eléctrica (CE) del agua están en gran parte condicionadas por el ingreso de agua de lluvia, al producir dilución y/o arrastre de sales, dependiendo de la vía por la cual ingresa al sistema (Kjær *et al.*, 2011). La vida media del glifosato aumenta al bajar el pH en el agua (Kylín, 2013) y, además, las condiciones de crecimiento de los microorganismos (principales degradadores de esta molécula) se modifican por cambios en el ambiente: a pH más cercanos a la neutralidad y mayores temperaturas la tasa de degradación es muy elevada (Mallat & Barceló, 1998) y también existe un cambio en las propiedades del suelo y de las moléculas, y por ende en su movilidad y adsorción (De Gerónimo *et al.*, 2018).

Los ambientes acuáticos (aguas superficial y subterránea) reciben glifosato y AMPA por contaminación puntual o difusa. Las fuentes puntuales surgen desde superficies impermeables o lugares donde se limpian o almacenan equipos de manipulación y aplicación de productos químicos, tanques o baldes y derrames accidentales. También hay fuentes puntuales de contaminación por plaguicidas de uso no agrícola, por ejemplo aplicaciones en carreteras, vías férreas o superficies selladas urbanas. Las fuentes difusas son más difíciles de identificar, pero corresponden a aplicaciones que se realizan en los campos, los que luego por drenaje, infiltración del flujo base, escorrentía superficial y subsuperficial y erosión del suelo, deriva de la pulverización en la aplicación y deposición después de la volatilización, ocasionan que los productos aplicados lleguen a otros ambientes. En las aguas subterráneas, las fuentes difusas se dan porque los productos atraviesan por lixiviación el suelo y la zona no saturada y por infiltración los bancos y lechos de los ríos (Reichenberger *et al.*, 2007).

Existen varios estudios en Argentina que indican la detección de glifosato y su metabolito AMPA en agua superficial, en zonas bajo uso agropecuario en diferentes escalas y con diferente grado de detección (Aparicio *et al.*, 2013; Díaz *et al.*, 2008; Lupi *et al.*, 2015; Peruzzo *et al.*, 2008; Ronco *et al.*, 2016; Sasal *et al.*, 2017a). Si bien estos trabajos aportaron los primeros datos sobre la presencia y concentración de estos compuestos en diferentes matrices, no tuvieron en cuenta el uso que se hace del suelo ni realizaron seguimientos de mediano plazo teniendo en cuenta la estacionalidad. Caprile *et al.* (2017), trabajando en dispositivos experimentales con suelos estructurados de la misma región de estudio del presente trabajo, observaron la presencia de glifosato, AMPA y otros plaguicidas en el drenaje profundo y que su concentración variaba en función de la dosis aplicada y del tiempo transcurrido desde la última aplicación. Sin embargo, existe poca información referida a su monitoreo ya sea a nivel de napa freática o en la base del acuífero en dicha región (Loiacomo *et al.*, 2016).

2.1.1. Objetivos

Los objetivos del presente capítulo se correspondieron con los enumerados como 1, 2 y 3 en el capítulo introductorio de esta tesis.

2.2. Materiales y métodos

2.2.1. Área de estudio

La subregión Pampa Ondulada se caracteriza por ser una llanura plana con escasas pendientes topográficas (0-1%), en las áreas próximas a los ríos y arroyos pueden llegar a estar en el rango de 1-5%. La combinación de bajas pendientes y de gran longitud le otorgan a la subregión una cierta susceptibilidad a la erosión hídrica (Michelena *et al.*, 1989). La temperatura media anual es de 16,4°C y las precipitaciones medias anuales son de alrededor de los 990 mm (base de datos de la estación meteorológica de INTA EEA Pergamino). La evaporación real media anual es del 70%, lo que genera excedentes hídricos, en consecuencia el clima es húmedo (Auge, 2004). En general, en la cuenca analizada, el 16 % de las lluvias anuales producen escurrimiento y presentan una intensidad media de 36 mm h⁻¹, indicando características de un clima templado en tránsito hacia uno subtropical (Hudson, 1982; Darder *et al.*, 2016).

La cuenca del arroyo Pergamino (2092 km²) está ubicada al Norte de la Provincia de Buenos Aires (Figura 2.1.a). En su parte alta, existen humedales y bañados que en conjunto reciben el nombre de Bañados del Juncal. El arroyo Pergamino inicia como tal al encauzarse a partir de la Laguna del Pescado, recorre 20 km antes de pasar por la ciudad homónima y luego continua por 53 km antes de juntarse con el río Salto y juntos forman el río Arrecifes (Figura 2.1.b). Es un arroyo típico de la pampa ondulada de segundo orden; se presenta erosionado y desgastado, incorporando a su caudal gran cantidad de partículas, arcilla y material calcáreo, y aguas abajo, aumenta el contenido de arena. Al igual que el resto de los arroyos pampeanos, se comporta como efluente, y el flujo subsuperficial constituye su caudal base (Galindo *et al.*, 2007). Esta cuenca, conecta los sistemas terrestres con los grandes ríos; por lo tanto, la relación superficie/volumen es muy alta, por lo que tiene una alta sensibilidad a las actividades que se desarrollan en ella (Figueiredo *et al.*, 2010).

En las posiciones altas de la cuenca, predominan los suelos clasificados como Argiudoles típicos familia fina térmica illítica. Estos presentan horizontes superficiales de textura franco limosa y horizontes Bt de un espesor variable entre 40 y 90 cm (INTA, 1972); además, son propensos a presentar estructura laminar cerca de la superficie (Sasal *et al.*, 2017b). El uso actual de la tierra en las partes altas y de media loma es

predominantemente agrícola, el cultivo de soja bajo SD ocupa el 88% de la superficie agrícola sembrada seguidos por los cultivos de maíz con 6% y el trigo con el 4% (SIIA, 2017). Generalmente, los cultivos son realizados bajo SD; el trigo y el maíz se fertilizan con dosis variables de P y N y la soja se fertiliza solamente con P (4-16 kg ha⁻¹). Las aplicaciones de glifosato se realizan con dosis de 1 a 3 L ha⁻¹ (48% p.a.) en 3-4 aplicaciones en barbechos o post emergencia en el caso de cultivos transgénicos resistentes (RETAA, 2013). En los sitios bajos y alledaños a cursos de agua, ocupados por suelos alcalinos y/o salinos de las órdenes Molisoles y Alfisoles (USDA Soil Taxonomy), se realiza cría y recría de ganado vacuno.

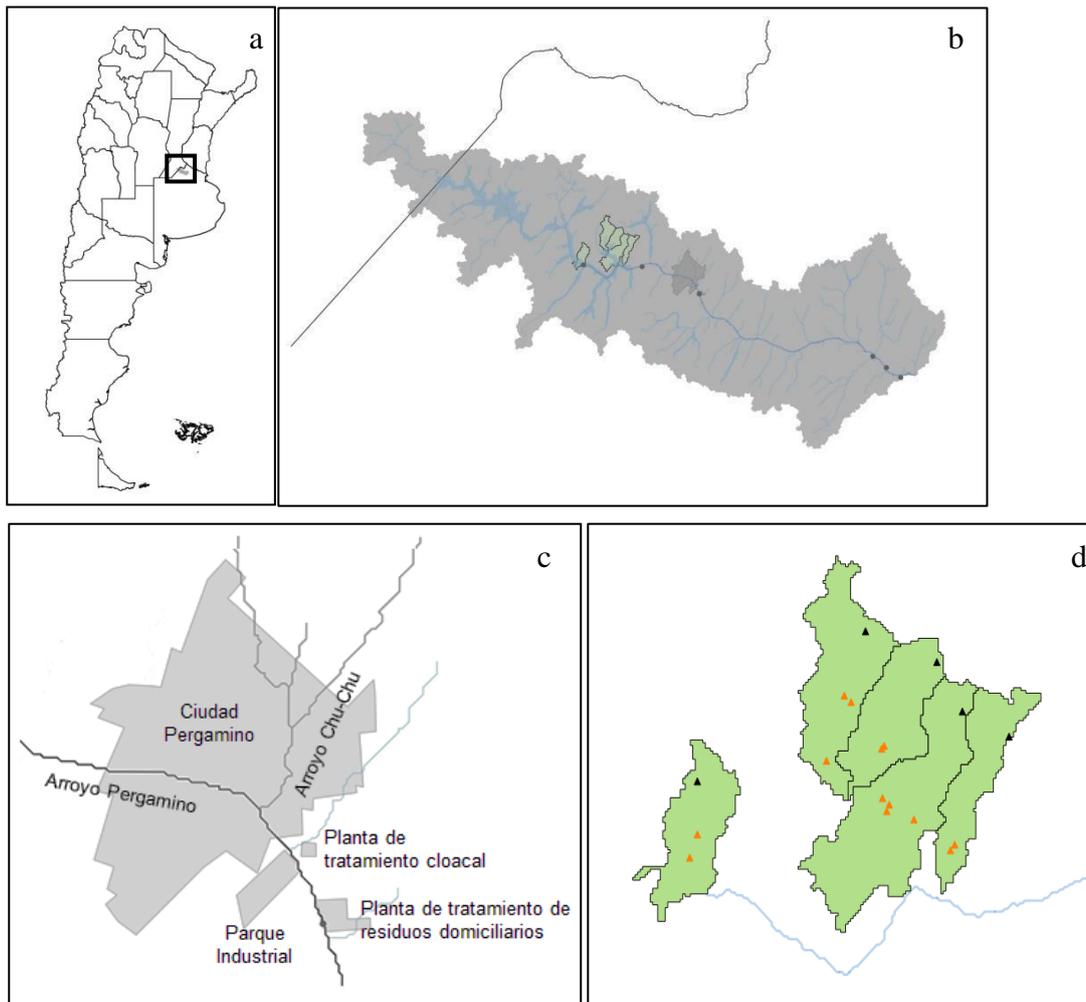


Figura 2.1. a) Ubicación de sitio de estudio; b) Cuenca del arroyo Pergamino (área gris claro), microcuencas (áreas verde), ciudad de Pergamino (área gris oscuro), sitios de muestreo arroyo (círculos negros); c) detalle de la zona de uso del suelo urbano-industrial; d) microcuencas con frentímetros, descarga freática (triángulos blancos), recarga freática y base del acuífero (triángulos negros).

La ciudad de Pergamino tiene una población de 95.000 habitantes y obtiene el agua para consumo humano de pozos que extraen de la base del acuífero (40-50 m de profundidad) (INDEC, 2010). Los cursos de agua son utilizados con fines recreativos. La ciudad cuenta, inmediatamente aguas abajo, con una planta de tratamiento de residuos domiciliarios y cloacales y un parque industrial, en donde hay asentadas varias empresas de los rubros agroindustrias, textiles, químicas, alimenticias y una planta de acopio y procesamiento de envases vacíos de agroquímicos. Además, la ciudad está atravesada por un afluente a cielo abierto (Arroyo Chu-Chu) del Arroyo Pergamino

(IDE, 2016). Este afluente recibe vertidos clandestinos de varias industrias asentadas dentro del casco urbano (Figura 2.1.c).

2.2.2. Muestreo

Se recolectaron 98 muestras de agua en diferentes puntos del arroyo y en varios freáticos ubicados en la misma cuenca. Las muestras de agua del arroyo se tomaron en 6 sitios a unos metros de la ribera, donde corre libremente, para evitar el agua estancada. El primer sitio se encuentra cercano a la naciente del arroyo, el segundo antes de que éste entre a la ciudad de Pergamino, un tercero después de pasar por la ciudad y el área industrial contigua, dos más hacia el final del arroyo, y el último sitio unos metros antes de donde el arroyo desemboca en el río Arrecifes (Figura 2.1b). Los primeros dos y los últimos tres sitios corresponden a subcuencas bajo uso netamente agropecuario. El tercer sitio de muestreo se ubica inmediatamente después del complejo urbano-industrial, concentra los vertidos provenientes de la planta de tratamiento de efluentes cloacales y de residuos domiciliarios, las descargas pluviales del casco urbano, los efluentes del parque industrial y, además, recibe los aportes del arroyo Chu-Chu. Los muestreos de agua superficial para glifosato y AMPA se realizaron en 9 fechas entre los años 2010-2013 y para los plaguicidas restantes en 4 fechas de la campaña 2012-2013. Los momentos de muestreo para glifosato y AMPA fueron elegidos teniendo en cuenta épocas de pre-aplicación (Invierno), aplicación (Primavera) y post-aplicación (Verano) de glifosato en la zona. Estos fueron realizados en forma manual y no coincidieron con eventos de lluvia inmediatamente anteriores, debido a la imposibilidad de acceder a dichos sitios. Durante los muestreos, el curso de agua siempre se comportó como efluente (su caudal base fue siempre receptor del agua subterránea).

A su vez, se tomaron muestras de agua subterránea en 23 perforaciones ubicadas dentro de 5 microcuencas, estas (Figura 2.1.d). Las microcuencas se encuentran en la parte alta de la cuenca, tienen superficies que van de 600 a 1200 ha y se corresponde con cursos de agua de primer orden. De las 23 perforaciones (Figura 2.2), cinco corresponden a freáticos ranurados que permiten el ingreso de agua cercana a 40 m de profundidad (base del acuífero) y, el resto de los freáticos, cercana a 12 m de profundidad (agua freática). Los freáticos se encuentran distribuidos en las posiciones de recarga y descarga de las microcuencas. Las muestras para glifosato y AMPA se recolectaron en dos momentos de muestreo, uno en el invierno del 2010 y otro en el verano del 2012. Las muestras para el análisis de los plaguicidas restantes fueron tomadas en el verano de 2012. Las fechas de muestreo de agua subterránea se eligieron en función de las fases de recarga y descarga de la napa freática de las microcuencas. La primera fecha de muestreo coincidió con un momento de alta recarga sostenida en el tiempo y en la cual la napa freática se encontraba más cerca de la superficie, mientras que la segunda fecha se correspondió con una fase que provenía de una descarga prolongada y apenas comenzaba la recarga efectiva; en este último caso, la napa freática se encontraba alejada de la superficie (Figura 2.3). Durante estos muestreos predominó el flujo vertical sobre el horizontal.

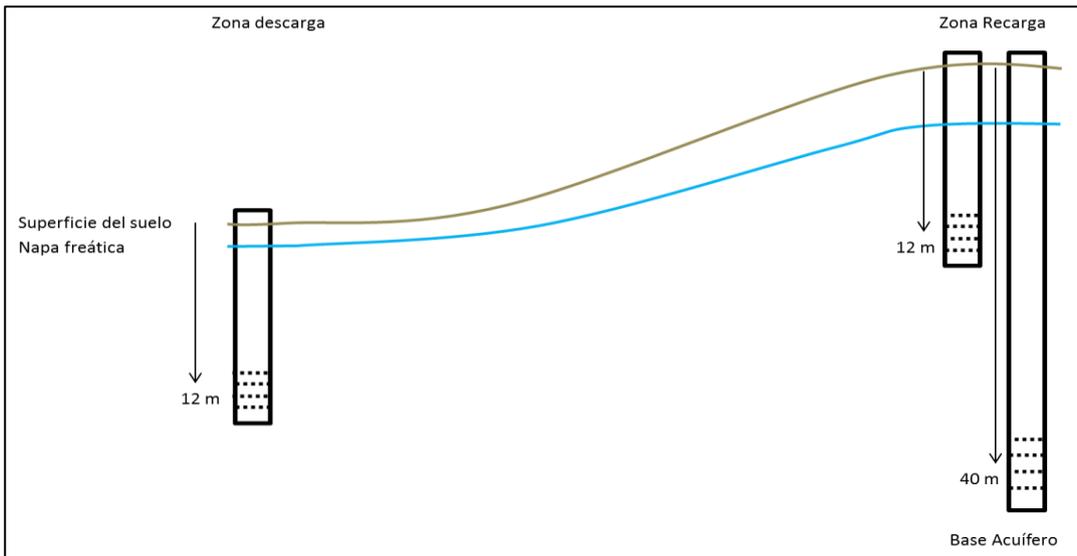


Figura 2.2. Esquema de distribución de freatímetros en las zonas de recarga y descarga en las microcuencas.

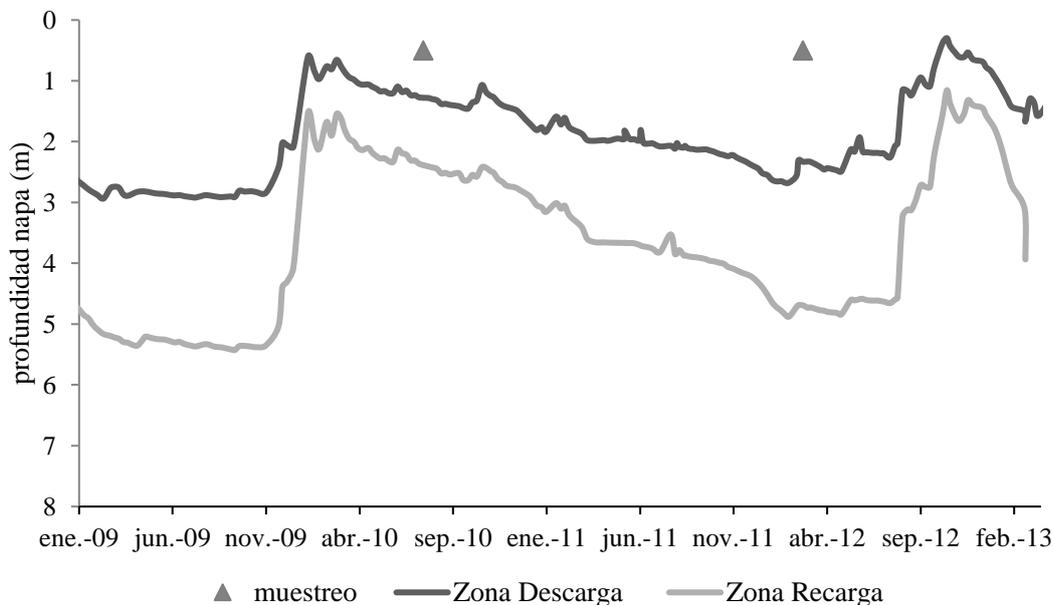


Figura 2.3. Variación de la profundidad de napa freática (m) en zonas de recarga y descarga.

A cada una de las muestras recolectadas de agua se le realizaron determinaciones de pH y CE in situ. Se determinaron glifosato y AMPA y 27 multiresiduos (acetoclor, atrazina, carbaril, carbofuran, clorimuron etil, clorpirifós, d-aletrina, diazinon, dietiltoluamida, dimetoato, epoxiconazole, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin, imazetapir, imidacloprid, kresoxim metil, malation, metconazole, metsulfuron metil, pendimetalina, piraclostrobina, profoxydim, tebuconazole, tetrametrina, triticonazole) con un Cromatógrafo Líquido de Ultra Performance (ACQUITY UPLC® Waters), acoplado a un espectrómetro de masa/masa (Quatro Premier XE) (UPLC-MSMS) según el protocolo de extracción de Aparicio *et al.* (2013) y De Gerónimo *et al.*, (2014). Los límites de detección y cuantificación se encuentran listados en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Límites de detección y cuantificación de plaguicidas analizados

	Límite Detección ng L ⁻¹	Límite Cuantificación ng L ⁻¹
Acetoclor	7,50	-
AMPA	100	500
Atrazina	0,30	25
Carbaril	1,00	-
Carbofuran	0,30	-
Clorimuron etil	3,00	25
Clorpirifós	12,00	25
D-Aletrina	10,00	25
Diazinon	0,40	-
Dietiltoluamida	1,25	25
Dimetoato	0,40	100
Epoxiconazole	0,50	25
Glifosato	100	500
Imazamox	6,00	-
Imazapic	6,00	25
Imazapir	1,50	-
Imazaquin	0,34	25
Imazetapir	7,50	25
Imidacloprid	1,00	25
Kresoxim metil	1,20	25
Malation	0,20	-
Metconazole	0,30	25
Metsulfuron metil	0,50	25
Pendimetalina	1,30	-
Piraclostrobina	0,23	25
Profoxydim	0,50	-
Tebuconazole	0,23	25
Tetrametrina	0,30	-
Triticonazole	0,65	25

2.2.3. Análisis estadístico

El efecto del uso de la tierra y de la variación estacional sobre la concentración de glifosato y sobre la concentración de AMPA se evaluó mediante modelos lineales mixtos los cuales permiten tener en cuenta los casos en que los residuos muestran heterogeneidad de varianza. Cuando no se cumplió el supuesto de normalidad se utilizó la transformación logarítmica para lograrla. Los test de comparaciones múltiples se realizaron mediante la prueba LSD de Fisher.

Se analizó si existe alguna relación lineal entre las concentraciones de glifosato, AMPA y el %AMPA con pH y CE, a través de un análisis de correlación simple de Pearson, previa comprobación de supuestos.

Se calculó el %AMPA, con la siguiente fórmula:

$$\% \text{AMPA} = ([\text{AMPA}] / [\text{glifosato}] + [\text{AMPA}]) * 100$$

donde [AMPA] y [glifosato] corresponde a la concentración de AMPA y glifosato en $\mu\text{g L}^{-1}$

También se realizó un análisis de regresión entre lluvias acumuladas y concentración de glifosato, lluvias acumuladas y concentración de AMPA. Cuando no hubo detección en alguna muestra analizada no se utilizó el dato para los análisis estadísticos. Se utilizó Infostat como programa estadístico (Di Rienzo *et al.*, 2013).

Se calcularon las lluvias acumuladas en los 60, 30, 15 y 7 días previos a la fecha de muestreo de agua superficial, teniendo en cuenta las variaciones espaciales de las precipitaciones en los diferentes puntos de muestreo del periodo 2010-2013 (para los dos primeros sitios de muestreo, se utilizaron los datos provenientes de Cooperativa Agrícola "La Unión" de la localidad de Alfonso; para el tercer sitio de muestreo, la base de datos de la estación meteorológica de INTA EEA Pergamino y para los tres últimos sitios, se utilizaron los datos de la Escuela Agropecuaria N°1 de la localidad de Arrecifes. Dichos datos históricos están disponibles en el Sistema de Información y Gestión Agrometeorológico (SIGA, 2017).

La recarga efectiva (R) se calculó con el método de fluctuación del nivel freático de Armstrong & Narayan (1998) a partir de la siguiente fórmula:

$$R = S_y * ((\Delta h + nd) / \Delta t)$$

donde S_y es el rendimiento específico, h es la altura del nivel freático, t es tiempo y nd es el descenso freático natural en ausencia de recarga. El rendimiento específico para el acuífero pampeano es 0,1 (EASNE, 1967) y está de acuerdo con los valores esperados para sedimentos loésicos muy finos (Dingman, 1993). La tasa de descenso freático natural nd (m semana^{-1}) se obtuvo a partir de los períodos semanales sin lluvia y dependió de la profundidad inicial del nivel freático (d) expresada en metros.

Para los 28 plaguicidas restantes se describió su detección y el intervalo de variación de su concentración, separándolos entre los que se encuentran bajo uso urbano-industrial (UI) y bajo uso agropecuario (AP) para agua superficial, y base de acuífero, recarga freática y descarga freática, para agua subterránea.

2.3. Resultados

2.3.1. Glifosato y AMPA

2.3.1.1 General

En general, hubo mayor frecuencia de detección del metabolito que del producto parental. Glifosato y AMPA se detectaron en el 43 y 54 % del total de las muestras de agua recolectadas, con más detecciones en agua superficial que en subterránea. Las concentraciones medias también fueron mucho mayores en agua superficial, tanto para glifosato como para su metabolito. Sin embargo, las concentraciones medianas fueron similares para ambas moléculas y ambos tipos de agua (Tabla 2.2). En agua subterránea, las concentraciones medias de AMPA fueron mayores que las de glifosato ($p < 0.07$) mientras que en agua superficial, no difirieron entre sí. Las concentraciones máximas de glifosato y AMPA en agua superficial fueron muy superiores a las encontradas en agua subterránea. Las concentraciones de glifosato estuvieron altamente correlacionadas con las de AMPA solamente en aguas superficiales ($r = 0.99$, $p < 0.001$). El valor medio y la mediana del %AMPA fueron mayores en agua subterránea que superficial.

Tabla 2.2. Número de muestras, porcentaje de detecciones, concentración media, mediana y máxima de glifosato y AMPA y %AMPA en el arroyo y en el agua subterránea de la cuenca del arroyo Pergamino.

Tipo de agua	Número de muestras	Porcentaje y (número) detecciones	Concentración media (Mediana) $\mu\text{g L}^{-1}$	Concentración Máxima $\mu\text{g L}^{-1}$
<i>Glifosato</i>				
superficial	54	54% (29)	204,7 (0,9)	5865,8
subterránea	44	32% (14)	1,0 (0,7)	2,3
<i>AMPA</i>				
superficial	54	69% (37)	42,3 (0,8)	258,2
subterránea	44	36% (16)	1,6 (1,0)	6,0
<i>%AMPA</i>				
superficial			59 (62)	
subterránea			76 (76)	

2.3.1.2. Agua superficial

Al evaluar el efecto del uso de la tierra y de la variación estacional sobre la concentración de glifosato, se encontró que la interacción entre ambos factores fue significativa ($P < 0,0001$). Para glifosato, hubo una mayor concentración promedio bajo uso UI que para AP solamente en primavera. El uso UI condujo a mayor concentración en primavera que en invierno mientras que el uso AP no afectó las concentraciones entre estaciones del año (Figura 2.4.a). Para AMPA, las concentraciones bajo uso UI fueron mayores en primavera y verano que bajo uso AP en cualquiera de las estaciones del año. Bajo uso UI, las concentraciones de primavera y verano no se diferenciaron entre sí pero fueron superiores a las de invierno. Bajo uso AP, las concentraciones de AMPA fueron diferentes entre estaciones, encontrándose en el orden siguiente: primavera > verano > invierno (Figura 2.4.b). En base a la magnitud de las diferencias encontradas, se puede observar que existió mayor variabilidad en las concentraciones de glifosato que en las de AMPA. También se observó mayor variabilidad en las concentraciones bajo uso del suelo UI que bajo uso AP.

Para la variable %AMPA no hubo interacción entre usos del suelo y estaciones del año. No hubo diferencias entre usos del suelo (59 %AMPA), pero si por estación del año. El %AMPA promedio fue significativamente diferente entre estaciones. En invierno (30 %AMPA) fue menor que en verano (67 %AMPA).

La Tabla 2.3 muestra que el AMPA proviene exclusivamente de la transformación de glifosato ($r=0.99$). Además, el %AMPA señala que éste aumenta con el aumento de pH ($r=0.59$) y con la disminución de CE ($r=-0.38$), independientemente del uso del suelo. Bajo uso AP, el aumento de CE aumenta la concentración de glifosato ($r=0.51$) y disminuye la correspondiente a AMPA ($r=-0.58$).

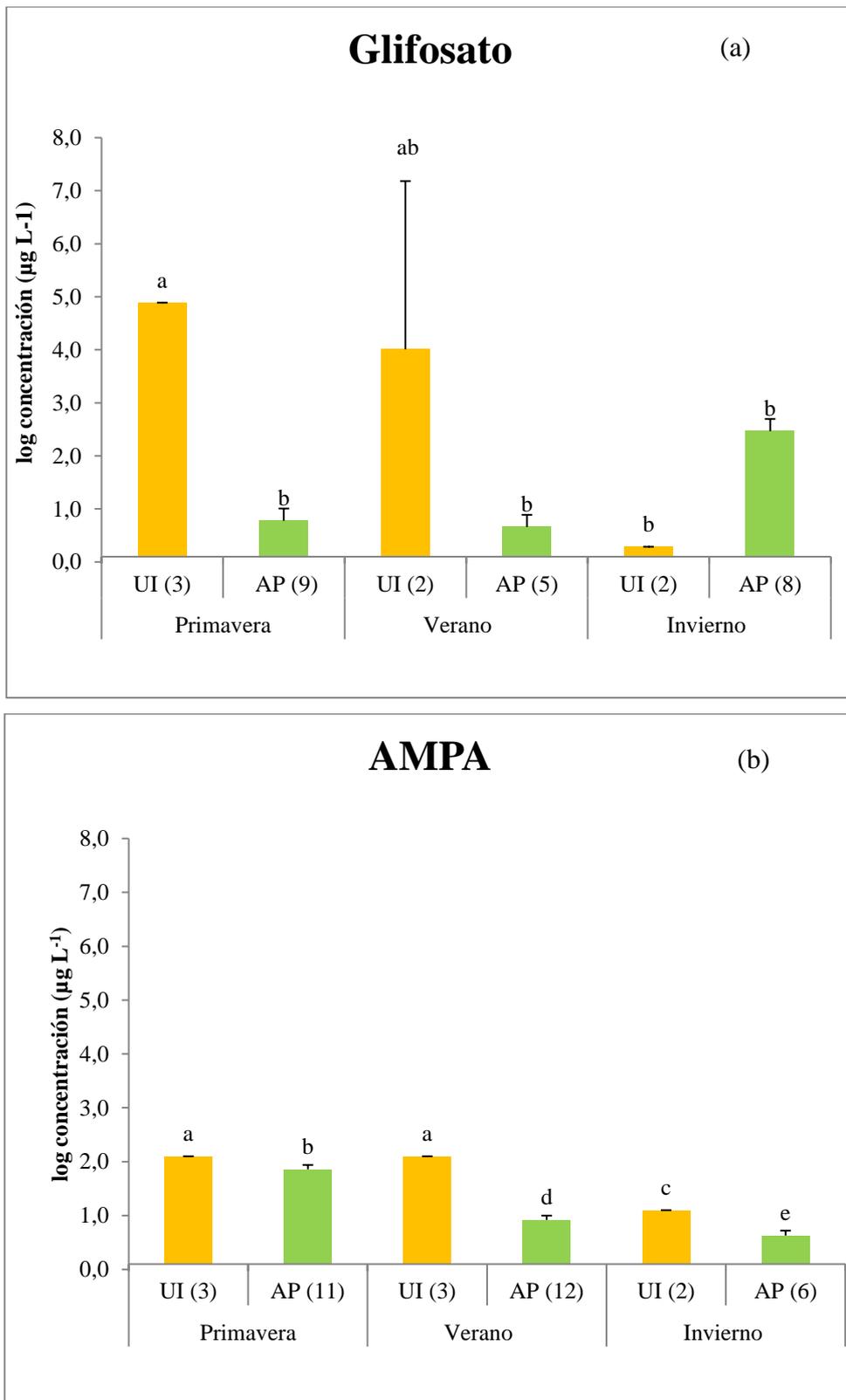


Figura 2.4. Valor medio de glifosato (a) y de AMPA (b), bajo uso urbano-industrial (UI) y agropecuario (AP) según estaciones del año en agua superficial. Entre paréntesis número de detecciones; barras error estándar, letras diferentes indican diferencias entre tratamientos ($p < 0,05$).

Tabla 2.3. Matriz de correlación en el agua superficial para los dos usos del suelo y para uso de suelo agropecuario.

	UI y AP			AP		
	glifosato $\mu\text{g L}^{-1}$	AMPA %		glifosato $\mu\text{g L}^{-1}$	AMPA %	
AMPA $\mu\text{g L}^{-1}$	0,999 ***			-0,304		
%AMPA	-0,301	-0,274		-0,690 ***	0,060	
pH	-0,405 *	-0,325 *	0,597 ***	0,363	-0,179	0,592 ***
C.E. dS/m	-0,070	-0,073	-0,381 *	0,513 **	-0,585 ***	-0,375 *

Nivel de significancia: * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$

Las lluvias acumuladas en los últimos 60, 30, 15 y 7 días no estuvieron correlacionadas con la concentración detectada de glifosato en ninguno de los dos usos del suelo (datos no mostrados). En cambio, la concentración de AMPA bajo uso AP fue explicada por las lluvias acumuladas 7 días anteriores al muestreo ($p < 0,001$), es decir que a mayor mm de agua caída, mayor concentración de AMPA. Sin embargo no hubo relación lineal entre las lluvias acumuladas y la concentración de AMPA en el uso UI (Figura 2.5. a y b).

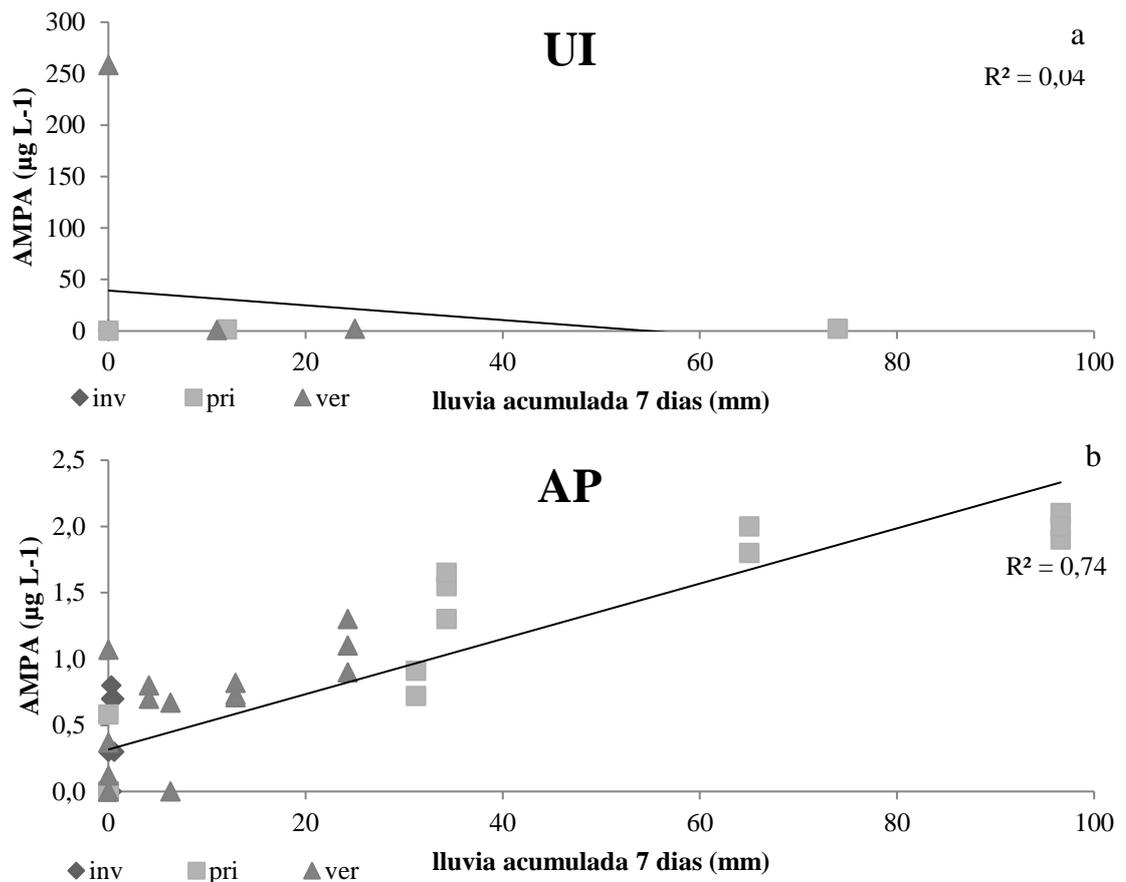


Figura 2.5. Relación entre la lluvia acumulada durante los 7 días previos al muestreo y la concentración de AMPA según el uso de suelo a) UI y b) AP.

2.3.1.3. Agua subterránea bajo uso agropecuario

En la primera fecha de muestreo no se detectó glifosato ni AMPA. En la segunda fecha de muestreo si se los detectó. Debido al reducido número de detecciones cuantificables, no se pudo realizar el análisis estadístico para tratar de encontrar diferencias entre las concentraciones de glifosato y AMPA de la base del acuífero y de la napa freática, ni entre las zonas de recarga y de descarga. Sin embargo, se observaron las siguientes tendencias: a) menores concentraciones de glifosato y AMPA en la napa freática que en la base del acuífero, b) mayores concentraciones de AMPA en la zona de descarga que en la de recarga a nivel de la napa freática y c) mayor %AMPA en las posiciones de descarga de la napa freática que en las de recarga (Tabla 2.4).

Las profundidades de la napa freática y los valores de pH fueron estadísticamente diferentes entre las dos fechas de muestreo para todas las posiciones de muestreo analizadas. La elevada variabilidad de los datos de CE no permitió ver diferencias entre fechas de muestreo en ninguna de las posiciones de muestreo (Tabla 2.4).

Tabla 2.4. Concentraciones medias de glifosato y AMPA, %AMPA, profundidad de la napa freática, pH y conductividad eléctrica (CE) en los sitios de recarga y descarga de 5 microcuencas de la Cuenca alta del arroyo Pergamino en dos momentos de muestreo.

Variable	Recarga Base Acuífero		Recarga freática		Descarga freática	
	1er muestreo	2do muestreo	1er muestreo	2do muestreo	1er muestreo	2do muestreo
glifosato ($\mu\text{g L}^{-1}$)	ND	1,25 \pm 0,76	ND	1,07 \pm 1,00	ND	0,76 \pm 0,74
AMPA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	ND	2,87 \pm 0,65	ND	0,90 \pm 0,42	ND	1,42 \pm 1,70
%AMPA	ND	67 \pm 19	ND	42 \pm 30	ND	85 \pm 15
Prof. de napa (m)	2,4 \pm 1,2	4,7 \pm 1,1*	2,4 \pm 1,2	4,7 \pm 1,1*	1,3 \pm 0,8	2,5 \pm 0,9*
pH	8,8 \pm 0,4	8,1 \pm 0,2*	8,6 \pm 0,2	7,8 \pm 0,1*	8,7 \pm 0,2	7,8 \pm 0,2*
CE (dS/m)	0,97 \pm 0,21	0,78 \pm 0,36	0,76 \pm 0,62	0,67 \pm 0,21	1,33 \pm 0,93	0,80 \pm 0,25

Nivel de significancia: *5%

Tabla 2.5. Matriz de correlación en agua subterránea en los sitios de recarga y descarga de 5 microcuencas de la Cuenca alta del arroyo Pergamino en dos momentos de muestreo.

	glifosato	AMPA	
	$\mu\text{g L}^{-1}$		%
AMPA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,473		
%AMPA	-0,615*	-0,176	
Prof. de napa (m)	0,162	0,374	-0,640**
pH	0,023	0,284	-0,213
C.E. (dS m^{-1})	0,101	-0,227	0,109

Nivel de significancia: *5%; ** 1%

La concentración de glifosato tuvo correlación negativa con el valor de %AMPA. A su vez, el %AMPA registró una correlación negativa con la profundidad de napa. La concentración de glifosato, de AMPA y el %AMPA no tuvieron correlación significativa con las restantes variables analizadas (Tabla 2.5).

En los freatómetros que se encuentran en las posiciones de descarga de las microcuencas estudiadas, la presencia y concentraciones de glifosato y AMPA fue variable, detectándose AMPA en 11 de las 13 perforaciones analizadas. El glifosato se

detectó en 7 perforaciones, de las cuales en 6 también hubo detección de AMPA con una concentración más elevada que la molécula parental (Figura 2.6.a). Sin embargo, en la zona de recarga, hubo detección de glifosato en 3 de los 5 freáticos y, en dos de los mismos, se detectó AMPA (Figura 2.6.b).

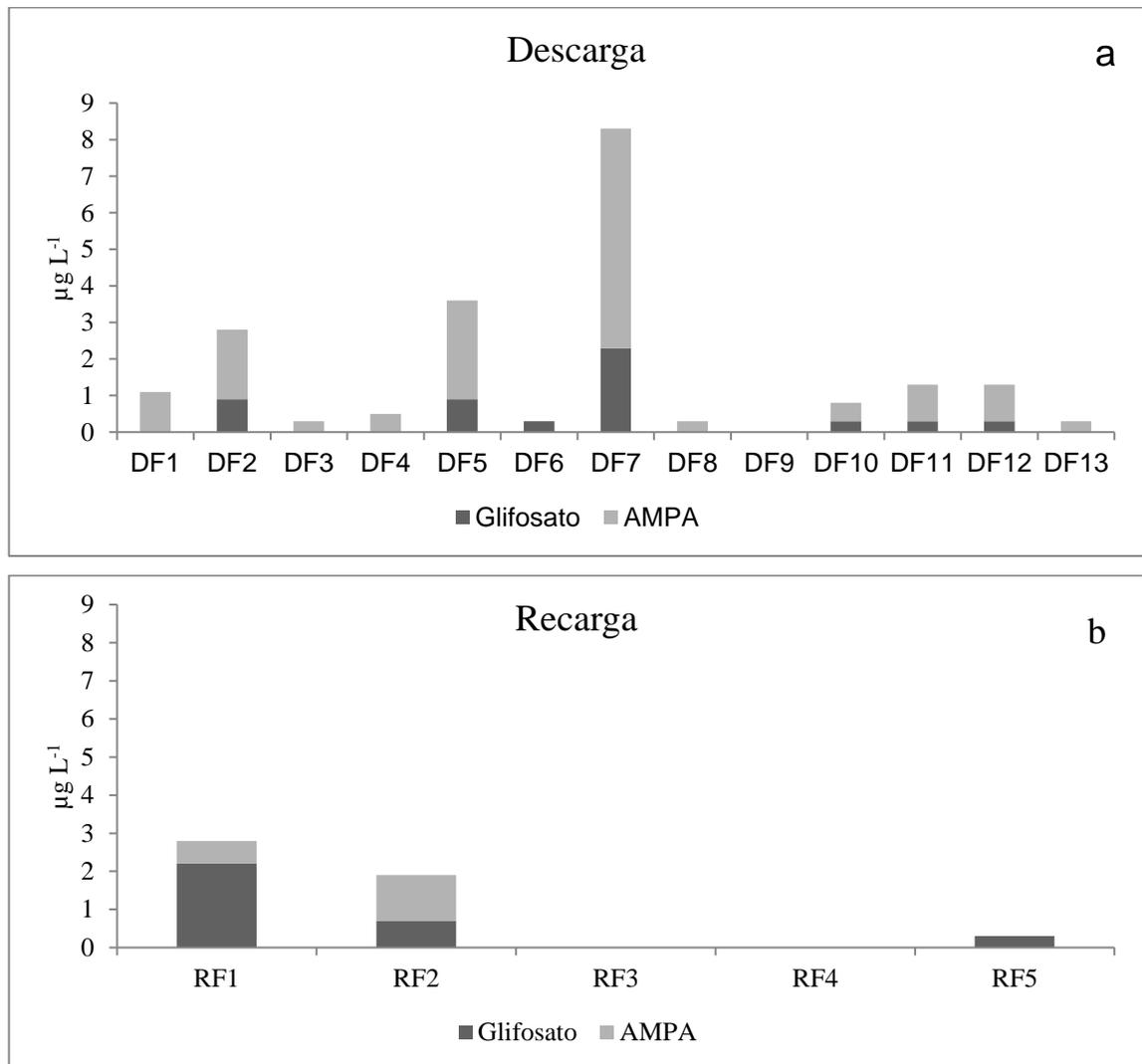


Figura 2.6. Concentración de glifosato y AMPA a nivel de napa freática en freáticos de posición de: a) descarga y b) recarga.

2.3.2. Otros plaguicidas

En este estudio se analizaron 27 plaguicidas en aguas superficiales y subterráneas de la cuenca del arroyo Pergamino (Tabla 2.6). Globalmente:

- en agua superficial, se detectó el 50 % del total de plaguicidas pero solamente el 29 % pudo ser cuantificado. No existieron grandes diferencias de detección entre usos (46 vs 54 para UI y AP, respectivamente)

- en agua subterránea, se detectó el 40 % del total pero solamente el 13 % pudo ser cuantificado. A nivel de napa freática de posiciones de recarga, las detecciones y cuantificaciones fueron mínimas (32 y 7 % de detecciones y cuantificaciones, respectivamente).

En agua superficial el % de detecciones por tipo de plaguicida varió en el orden siguiente herbicidas > fungicidas > insecticidas mientras en el agua subterránea se

redujeron las detecciones de insecticidas en la base del acuífero, las de herbicidas en la napa freática en posiciones de recarga del acuífero y aumentaron mucho las detecciones de fungicidas en la descarga del acuífero.

2.4. Discusión

2.4.1. Glifosato y AMPA

2.4.1.1. General

La mayor frecuencia de detección de AMPA que de glifosato en el total de las muestras de agua analizadas, estuvo en coincidencia con lo reportado por varios autores (Battaglin *et al.*, 2005, 2014; Kolpin *et al.*, 2006; Scribner *et al.*, 2007). Tanto glifosato como AMPA presentan una elevada sorción al suelo (Koc de 1435 y 8027 L kg⁻¹), vidas medias de 12-49 y 76-240 días y elevada solubilidad (10500 y 5800 mg L⁻¹), respectivamente (Grunewald *et al.*, 2001; Bergström *et al.*, 2011; PPDB, 2018). Además, la formación de AMPA es más rápida que su degradación, lo que ocasiona su acumulación en suelo (Simonsen *et al.*, 2008). Kjær *et al.* (2005) señaló que el AMPA presenta mayor movilidad que su producto parental. Asimismo, como se mencionó anteriormente, ambas moléculas pueden ser transportadas hacia el agua en forma disuelta en solución y/o en suspensión unidas a las partículas (Borggaard & Gimsing, 2008).

Las elevadas persistencia y solubilidad de glifosato y AMPA les permite alcanzar los ambientes acuáticos. Y, generalmente, el agua superficial presenta mayores frecuencias de detección de ambas moléculas que el agua subterránea (Scribner *et al.*, 2007; Battaglin *et al.*, 2014; Ruiz-Toledo *et al.*, 2014). Esto podría ser explicado porque ambas moléculas son más susceptibles de ser perdidas por escurrimiento que por drenaje profundo (Borggaard & Gimsing, 2008; Yang *et al.*, 2015). Coupe *et al.* (2012) encontraron que las cuencas con mayor riesgo de pérdida de glifosato son las que tienen altas tasas de aplicación, precipitaciones que conducen a escurrimientos superficiales y rutas de flujo de agua que no incluyen el transporte a través de suelo sino sobre su superficie. Las características del sistema de producción existente en la cuenca bajo estudio (tendencia al monocultivo de soja transgénica bajo SD), en conjunción con las características geohidromórficas estimulan el movimiento de glifosato fuera del sitio de aplicación. La detección de glifosato y AMPA en agua superficial es común en la región pampeana. Ronco *et al.*, (2016) encontraron concentraciones promedio de 0.6 µg L⁻¹ de glifosato pero no detectaron AMPA en muestras de agua recolectadas a lo largo del Río Paraná. En el sudeste de Buenos Aires, en muestreos sobre varios arroyos, se detectó glifosato en un rango entre 0.5-7.6 µg L⁻¹ y AMPA entre 0.5-2.3 µg L⁻¹ (Aparicio *et al.*, 2013; Lupi *et al.*, 2015). Peruzzo *et al.*, (2008), en muestreos de ríos y arroyos en el Norte de Buenos Aires, pero bajo uso exclusivamente agrícola, reportaron concentraciones de glifosato en un intervalo entre 0.10 a 0.70 mg/L, las cuales fueron mucho mayores a las encontradas en nuestro caso. La información referida al agua subterránea es escasa, Porfiri *et al.* (2016) lo detectó en varios pozos a nivel freático en una explotación agrícola intensiva en el noroeste de La Pampa y, en nuestra zona de estudio, se reportó su presencia, pero sin informar las concentraciones halladas (Loiacomo *et al.*, 2016).

Las concentraciones medias y medianas y el % AMPA encontrados en agua superficial en cuencas con una superficie < a 10000 km², resultaron dentro del intervalo ya reportado por otros autores (Battaglin *et al.*, 2005, 2014; Coupe *et al.*, 2012). Sanchís *et al.*, (2012) reportaron, en 11 sitios de muestreo de agua subterránea de Cataluña,

intervalos de valores de glifosato para concentraciones medias y medianas comprendidos entre < límite de cuantificación y $2.6 \mu\text{g L}^{-1}$, similares a los encontrados en el presente trabajo.

Los picos de concentración de glifosato y AMPA medidos en el agua superficial generaron una variabilidad tal que impidieron que se obtuvieran diferencias entre las concentraciones de las dos moléculas. En cambio, en agua subterránea, la baja variabilidad permitió observar mayores concentraciones de AMPA que de glifosato que podrían explicarse por el mayor tiempo de vida media en agua del metabolito (Giesy *et al.*, 2000).

Los valores de %AMPA proporcionan cierta información sobre la fuente, el destino y el transporte del glifosato en el ambiente. Los valores más bajos sugieren una entrada reciente o próxima de glifosato y valores más altos sugieren más tiempo de residencia o distancia entre la entrada y la ocurrencia medida (Battaglin *et al.*, 2014). Coupe *et al.*, (2012) señalaron que los valores de %AMPA en agua superficial dependen de la sincronía entre el momento de aplicación y los eventos de lluvia y/o entre la distancia del sitio de aplicación y el lugar donde fue detectado. Con los datos que forman parte de la Tabla 2.2 se calculó la cantidad de muestras en las que el %AMPA era mayor a 50, Se encontró que más del 57% y el 93% de los valores de %AMPA de las muestras de agua superficial y subterránea, respectivamente, fueron mayores de 50 %AMPA, indicando que AMPA tiende a ocurrir a mayores concentraciones que el glifosato en estos dos compartimentos ambientales. En este estudio, las muestras de agua subterránea tuvieron los valores de %AMPA más altos, indicando que el agua en este compartimiento hidrológico es el más alejado (en tiempo de residencia o espacio) de la aplicación.

2.4.1.2. Agua superficial

El hecho de haber encontrado más glifosato y AMPA (y con concentraciones máximas muy elevadas) bajo uso UI, para nuestra región constituyó un resultado no esperado, ya que la actividad agrícola es muy importante en la cuenca bajo estudio, y la proporción de soja RR sembrada también lo es. Varios trabajos mencionan resultados similares relacionados con el uso del glifosato en las ciudades en el control de malezas de parques, paseos y jardines, en el mantenimiento de calles, rutas y en vías de trenes (Kolpin *et al.*, 2006; Hanke *et al.*, 2010; Van Stempvoort *et al.*, 2014). En nuestro país, si bien existen empresas que se encargan del acopio y lavado de envases de plaguicidas, algunas carecen de una gestión adecuada, dado que los efluentes son vertidos a los cursos de agua y generan riesgos de contaminación ambiental (Martens, 2016). No hay que descartar que el AMPA también es un producto de degradación de los detergentes industriales (Jaworska *et al.*, 2002). En nuestro caso, la presencia de glifosato estuvo altamente correlacionada con la de AMPA, por lo que se podría inferir que la presencia de este último se relaciona más por la degradación del glifosato que por la de detergentes industriales utilizados en el complejo urbano-industrial (Kolpin *et al.*, 2006; Struger *et al.*, 2015). Los herbicidas utilizados en las zonas urbano-industriales representan una pequeña parte de la cantidad total aplicada en el total de la región, pero contribuyen sustancialmente en las cantidades que llegan al agua superficial, debido a que se los aplica sobre superficies más compactadas e impermeables (Luijendijk *et al.*, 2005; Tang *et al.*, 2015) y a que los sistemas de drenaje evacúan las lluvias rápidamente (Botta *et al.*, 2009; Hanke *et al.*, 2010).

La concentración promedio de glifosato bajo uso UI en invierno fue mucho más baja que en primavera debido a que el invierno es la estación seca y, además, en esta

estación, normalmente, no se realizan aplicaciones (Botta *et al.*, 2009). Bajo uso AP, al resultar las concentraciones bastante menores que las registradas bajo uso UI, no se pudieron observar diferencias entre estaciones debido a un efecto de enmascaramiento frente a las elevadas concentraciones bajo uso UI. Como se esperaba, las concentraciones medias de AMPA en invierno fueron las más bajas, independientemente del uso de la tierra. En primavera y verano aumentaron debido a la cercanía de las aplicaciones, en coincidencia con lluvias capaces de producir escurrimiento. Esto fue particularmente visible bajo uso AP (Figuras 2.5a y 2.4b) y coincide con lo informado por Pérez *et al.* (2017). Las lluvias acumuladas en la semana anterior a la fecha de muestreo explicaron el 74 % de la variación de la concentración encontrada. Como dichas lluvias diluyen las sales, también se puede explicar la correlación negativa encontrada entre la concentración de sales y las concentraciones de AMPA. La mayor parte de esta variación se registró, fundamentalmente, en el período de aplicación y, secundariamente, en el de pos-aplicación. Estos resultados coincidieron con los encontrados por Petersen *et al.* (2012), quienes también encontraron en pequeñas cuencas las mismas relaciones entre los eventos de precipitación capaces de producir escurrimiento y aplicaciones recientes de herbicidas que producen pulsos de contaminación durante períodos de aumentos repentinos de caudal. Si bien en este estudio la estrategia de muestreo no estuvo dirigida a la captación de dichos aumentos de caudal sino a capturar las variaciones de concentración siguiendo los momentos de aplicación, la distribución de lluvias coincidió con los momentos de aplicación y pos-aplicación. En trabajos futuros, la estrategia de planificación de los muestreos de plaguicidas en aguas superficiales debería tener en cuenta las variaciones temporales y espaciales y, por supuesto, también las características de los plaguicidas monitoreados durante periodos de aumentos significativos de caudal.

Cuando no se discriminaron los diferentes usos de la tierra, no hubo una correlación entre las lluvias acumuladas a 60, 30, 15 y 7 días y las concentraciones del herbicida en el agua. Probablemente, esto se debió a la existencia de cargas de contaminación puntual y difusa de glifosato y AMPA. Como se dijo anteriormente, los vertidos bajo uso UI son de tipo puntuales y poco dependientes de las precipitaciones entre estaciones del año. Además, bajo uso AP, aparte del aporte producido por el escurrimiento superficial, pudo haber llegado indirectamente al curso de agua por deriva del herbicida durante su aplicación, ya sea en forma accidental o por efecto del viento (Payne & Thompson, 1992; Marrs *et al.*, 1989, 1993) mediante el lavado de los tanques de las máquinas pulverizadoras en los arroyos o cuerpos de agua someros cercanos a los campos de cultivo (Vera, 2011). Cuando los vertidos bajo UI no se tuvieron en cuenta, apareció una relación altamente significativa entre la concentración de AMPA y las lluvias acumuladas en la semana previa a la fecha de muestreo que pudo ser muy bien explicada (Mahler *et al.*, 2016; Sanchís *et al.*, 2012).

Kylin (2013), trabajando con aguas superficiales del sur de Suecia, cuyo pH natural variaba entre 7.0 y 7.4 en condiciones controladas de temperatura de laboratorio de 20 °C, encontró que la vida media de glifosato en aguas naturales estaba comprendida entre 10 y 12 días. En aguas lénticas con condiciones no controladas, valores de pH netamente alcalino (9.4) y temperatura media del agua de 17.6°C, se encontraron vidas medias de glifosato comprendidas entre 5 y 7 días (Vera *et al.*, 2010; Pérez *et al.*, 2007). Degenhardt *et al.* (2011) midieron vidas medias de glifosato de entre 1,3 y 4,8 días en humedales de praderas de Canadá. En el presente trabajo, el pH del agua osciló alrededor de 8.3 y no se midieron las temperaturas del agua en las fechas de muestreo. Incluso, se han citado valores de vida media de glifosato menores a los 4 días en

cuerpos lóticos, como arroyos (Newton *et al.*, 1984, 1994; Feng & Thompson, 1990), siendo la disipación más lenta en aguas alcalinas que en los cuerpos de agua más diluidos como el del presente trabajo. En consecuencia, es posible que debido a la corta vida media de esta molécula en las condiciones de estudio, no se haya encontrado relación con la lluvia acumulada. Giesy *et al.* (2000) señalaron que la disipación de AMPA, era similar a la de glifosato en ambientes acuáticos, considerándola entre 7 y 14 días, intervalo dentro del cual se encontró la elevada relación entre AMPA y lluvia acumulada.

2.4.1.3. Agua subterránea

La no detección de las dos moléculas en la primera fecha de muestreo se debió, posiblemente, a la elevada recarga del periodo precedente que produjo dilución. Aunque en la segunda fecha hubo detecciones, este periodo fue precedido por un largo periodo de descenso de napa y luego de abundantes lluvias, lo que coincidió con la fecha de muestreo (Figura 2.3). Las probabilidades de detección aumentan con lluvias intensas luego de un periodo seco, debido a que las soluciones que causan las primeras recargas de las napas se encuentran concentradas (Ruiz-Toledo *et al.*, 2014). Además, es muy probable que haya existido flujo saturado (efecto pistón) durante el primer muestreo y flujo no saturado (flujo preferencial) en el segundo muestreo. Se sabe que la movilidad de glifosato está gobernada por el flujo en macroporos (De Jonge *et al.*, 2000; Vereecken, 2005). Caprile *et al.* (2017) encontraron que el flujo preferencial es importante en estos suelos que se encuentran bajo SD y coincidieron en que éste ocurría, preferentemente, en condiciones de suelo más bien seco, coexistente con lluvias intensas, capaces de producir pulsos de drenaje concentrados en glifosato y AMPA. En efecto, la recarga efectiva para el periodo previo al primer muestreo (01/09/2009 hasta momento de muestreo) fue estimada en 391 mm mientras que la recarga estimada para el segundo muestreo (01/02/2012 hasta momento de muestreo) fue de 28 mm.

La adsorción de plaguicidas varía en el tiempo, en respuesta a las condiciones climáticas y las aplicaciones de fertilizantes (fosforados principalmente en el caso de glifosato), entre otras, y en el espacio, debido a la rápida infiltración que resulta en una más baja fuerza iónica en su conducción por macroporos en relación a su conducción en la matriz del suelo (Vereecken, 2005). De Jonge & Wollesen de Jonge (1999) señalaron que cuando el pH aumenta y la CE disminuye se favorece la dispersión de las arcillas; las superficies se vuelven más accesibles para la adsorción y se limita la difusión. Como los coloides finos (<0.2 μm) son parte de la solución, se reduce el coeficiente de adsorción y se facilita el transporte de compuestos fuertemente adsorbidos. En el segundo muestreo, la napa freática resultó más ácida y más profunda que en el primer muestreo, aunque sin diferencias en los valores medios de CE (Tabla 2.4). Estas condiciones resultaron en acuerdo con las características del transporte de solutos disueltos o adheridos a coloides por flujo preferencial en la zona vadosa (Kjær *et al.*, 2005). Durante el primer muestreo, la zona vadosa estaba casi saturada, y, en consecuencia, con un efecto de dilución que tendió a elevar el valor de pH y que también coincidió con un periodo de no aplicación de fertilizantes fosforados. Estas dos condiciones pueden haber incrementado la sorción del glifosato en el suelo (Mamy & Barriuso, 2005). Si, además se considera que tampoco hubo aplicaciones del herbicida, se puede pensar que si bien, hubo tiempo para que se produjera la difusión en la solución del suelo, su detección resultaba poco probable, porque estaba presente en ínfimas concentraciones debido a la dilución de la solución de la zona vadosa o porque estaba muy adsorbido.

Habría una diferencia entre la posibilidad de migración entre el glifosato y el AMPA. Aslam *et al.*, (2015) reportaron que el glifosato permaneció en la capa superficial del suelo debido a su fuerte capacidad de adsorción, mientras que el AMPA fue lixiviado en pequeñas cantidades bajo lluvias simuladas y no encontraron ninguna diferencia entre dos regímenes de lluvia impuestos (varias lluvias poco intensas o pocas lluvias intensas). En un Argiudol típico serie Pergamino, perteneciente a la misma cuenca de estudio, se reportaron mayores adsorciones de glifosato en el horizonte superficial en columnas de suelo sin disturbar con dos tipos de labranzas diferentes (Okada *et al.*, 2016). El glifosato y el AMPA transportados alcanzaron la base del acuífero pampeano, y, además, el AMPA tendió a concentrarse hacia las zonas de descarga del acuífero (Tabla 2.4). En general, puede comprobarse en relieves sedimentarios planos, que los flujos de agua verticales predominan sobre el transporte horizontal, siendo los niveles de agua subterráneas regulados localmente (Jobbágy & Noretto, 2009). El mayor %AMPA en la zona de descarga se correspondió con napas freáticas más cercanas a la superficie que en la zona de recarga ($r = -0.61$, $p < 0.01$). En la base del acuífero se estaría dando la misma dinámica, dado que también hubo una tendencia a una mayor concentración de AMPA que de glifosato (Tabla 2.4). Posiblemente, la mayor estabilidad y persistencia del metabolito frente a su molécula parental, expresa la prevalencia del primero (Kolpin *et al.*, 2004). Además, como ya se había mencionado, el glifosato tiene mayor posibilidad de degradarse en el suelo y en el agua subterránea en comparación con otras matrices (Battaglin *et al.*, 2014) y el AMPA es más persistente que este (Kjær *et al.*, 2005; Mamy *et al.*, 2008).

La aparición transitoria de glifosato en aguas subterráneas debe ser considerada al diseñar programas de muestreo para evaluar los impactos potenciales del glifosato sobre la calidad del agua subterránea. Lo ideal sería que el muestreo capturara el período de concentraciones máximas de glifosato / AMPA en las aguas subterráneas, que podría ser relativamente corto en duración, dependiendo de las características geoquímicas específicas del lugar que afectan a las tasas de degradación (Van Stempvoort *et al.*, 2014).

Debido a que la descarga de los acuíferos alimenta los cursos de agua regionales, quedó demostrado que las aguas subterráneas, al contener glifosato y AMPA pueden trasladar estas moléculas a las aguas superficiales.

Para la zona de estudio en el periodo analizado, se calcularon pérdidas de glifosato+AMPA de 0.86 g ha^{-1} (0,015% de lo aplicado) por escurrimiento superficial y de 0.48 g ha^{-1} (0,008% de lo aplicado) por infiltración. Esta aproximación se realizó teniendo en cuenta la dosis anual de glifosato ($12 \text{ L ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$), la lluvia promedio del periodo (1016 mm), los excedentes de agua del balance hídrico de la región (5% para escurrimiento y 20% para infiltración) informados por Auge (2004) y las concentraciones medianas encontradas en aguas superficial y subterránea. En general, la bibliografía muestra pérdidas de glifosato por escurrimiento inferiores al 1% (Coupe *et al.*, 2012; Sasal *et al.*, 2010; Tang *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2015a) y por infiltración inferiores al 0.6% (Bergström *et al.*, 2011; Landry *et al.*, 2005, Sasal *et al.*, 2010) con respecto a la cantidad total de glifosato aplicada. Los valores obtenidos en el presente estudio constituyen una primera aproximación y, sin duda, subestimaron las pérdidas por estas dos vías, dado que estuvieron limitados al conjunto de datos obtenidos para la cuenca y el periodo considerado. Y si bien tendieron a encontrarse en los límites inferiores del intervalo de valores reportados por la bibliografía para una gran variedad de escalas, sitios de estudio y usos y manejos en los que se realizaron los cálculos, señalan el comportamiento básico de la dinámica del glifosato.

2.4.2. Otros plaguicidas

El destino de los plaguicidas está determinado no solamente por las propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas, como su movilidad y su vida media en el suelo y el agua, sino también las condiciones y la cantidad de aplicaciones. Los plaguicidas utilizados pueden llegar a las aguas superficiales a través de diferentes procesos de transporte rápido, principalmente, por flujo terrestre en respuesta a lluvias intensas, por lixiviación rápida a través de vías de flujo preferenciales tales como grietas y fisuras en el suelo, por flujo lateral subsuperficial a través de trayectorias preferenciales por encima de una capa impermeable y por pérdidas directas desde derivas de pulverizaciones, derrames y limpieza de equipos (De Gerónimo *et al.*, 2014).

La atrazina resultó el contaminante detectado en el 100 % de los muestreos con una muy alta frecuencia de cuantificación, tanto en agua superficial como en agua subterránea. Debido a su bajo costo y alta eficacia, este herbicida es ampliamente utilizado para el control previo y posterior al rebrote de malezas anuales de hoja ancha en maíz y sorgo y, últimamente se la utiliza en el barbecho otoño-invernal en el monocultivo de soja. La cantidad total de atrazina importada por Argentina en 2012 fue de 16 740 millones de kg, aproximadamente (SENASA, 2013). La mayor ocurrencia de este herbicida se detectó en agua subterránea, en las posiciones de descarga con el nivel máximo de residuos registrado ($1,7 \mu\text{g L}^{-1}$). Montoya *et al.* (2018) la cuantificaron en agua subterránea en la zona central de la pampa semiárida con concentraciones superiores a $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$. El uso generalizado de atrazina, así como la vida media y Koc moderados (PPDB, 2018), hacen que frecuentemente se superen los límites autorizados en la Unión Europea ($0.1 \mu\text{g L}^{-1}$). Sin embargo, la base del acuífero, de donde se extrae el agua para consumo humano no superó el umbral de $1.5 \mu\text{g L}^{-1}$, establecido por la Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación (2005). Su transporte vertical vía flujo preferencial y lateral por escurrimiento superficial hacia el agua superficial en las condiciones edafoclimáticas de la pampa ondulada están bien documentados (Bonansea *et al.*, 2013; De Geronimo *et al.*, 2014; Caprile *et al.*, 2017) y explican su frecuente detección en las aguas.

El metsulfuron-metil detectado en agua superficial bajo UI superó ampliamente al detectado bajo AP (100% vs 45%, respectivamente), con una concentración máxima = $0.035 \mu\text{g L}^{-1}$ y detectado con baja frecuencia en el agua subterránea $\leq 20\%$ y no fue detectado en la napa freática en posiciones de recarga. Algo similar resultó la detección de clorimuron etil, herbicida de la misma familia de las sulfonilureas. También se lo detectó con mayor frecuencia en agua superficial (concentración máxima = $0.19 \mu\text{g L}^{-1}$) que en agua subterránea pero sin grandes diferencias entre usos de la tierra. Las sulfonilureas son ampliamente utilizadas para el control pre y post emergencia debido a su selectividad contra una amplia gama de malezas en cultivos de cereales (trigo, cebada), pastos y plantaciones. Las sulfonilureas son ácidos débiles que existen principalmente en forma aniónica con pH mayor a 7 y, en consecuencia, generalmente son adsorbidas débilmente por los suelos agronómicos y presentan una gran movilidad. Además, Bedmar *et al.* (2006) señalaron que puede persistir en el suelo durante más de una temporada de crecimiento y, en consecuencia, afectar la rotación de cultivos debido a su fitotoxicidad. Zanini *et al.* (2009) también encontraron que estas moléculas son más bien móviles y transportadas por los flujos de agua. Su principal vía de degradación es la hidrólisis abiótica (Andersen *et al.*, 2001). Ello explica su mayor frecuencia de detección en agua superficial. Como sucedió con glifosato, los herbicidas utilizados en las zonas urbano-industriales si bien representan una pequeña parte de la cantidad total aplicada en el total de la región, contribuyen sustancialmente en las cantidades que

llegan al agua superficial, debido a que se los aplica sobre superficies más compactadas e impermeables y a que los sistemas de drenaje evacúan las lluvias rápidamente (Caprile, 2018).

La dietiltoluamida es un ingrediente activo clave en muchos repelentes de insectos comercialmente disponibles en todo el mundo. Su presencia tanto en las muestras de agua superficial como subterránea fue del 100% con concentraciones superiores a LQ en todos de los casos (nivel máximo en agua superficial = $0.34 \mu\text{g L}^{-1}$). También se la detectó en alta frecuencia en otras cuencas de nuestro país (De Gerónimo *et al.*, 2014) como en estudios realizados en arroyos y aguas subterráneas de Estados Unidos, Australia y los Países Bajos, en concentraciones de hasta $1,1 \mu\text{g L}^{-1}$ (Sandstrom *et al.*, 2005; Costanzo *et al.*, 2007; Stuart *et al.*, 2012). Además, dada su solubilidad en agua y Koc moderado se puede mover fácilmente hacia el agua superficial junto al sitio de aplicación con agua de lluvia.

El tebuconazole se detectó con una muy elevada frecuencia en agua superficial y elevada frecuencia en agua subterránea, y solamente fue cuantificada en pocas muestras del agua superficial (14%) con una concentración máxima de $0.12 \mu\text{g L}^{-1}$. El tebuconazole es un fungicida sistémico comúnmente utilizado en cultivos de soja y trigo y en árboles frutales. Fue encontrado por Pérez *et al.* (2017) en agua superficial de diferentes cuencas argentinas. Estudios de movilidad lo han reportado en el agua subterránea (Herrero-Hernández *et al.*, 2013). Epoxiconazole y metconazole se detectaron con una frecuencia un poco más baja, aunque con la misma tendencia a ser más elevada en agua superficial sin superar el umbral de cuantificación. Son fungicidas sistémicos de amplio espectro de la clase de los triazoles. El epoxiconazole se usa principalmente para proteger los cultivos de trigo y soja, mientras que el metconazole se usa preferentemente en el trigo y cebada. Estos han sido reportados en áreas agrícolas de la provincia de Buenos Aires (Rosenbom *et al.*, 2015; Pérez *et al.*, 2017).

El imidacloprid se encontró con muy baja frecuencia de detección tanto en agua superficial (pocas cuantificaciones y con concentración máxima = $1.71 \mu\text{g L}^{-1}$) como en subterránea (en la base del acuífero). Es un insecticida sistémico popularmente utilizado en el mundo. Se ha informado que la alta temperatura en las estaciones cálidas favorece su desorción con el consiguiente potencial de aumentar su movilidad a través del suelo (Knoepf *et al.*, 2012; Masiá *et al.*, 2013).

Acetoclor y pendimentalina fueron encontrados con muy baja frecuencia de detección en aguas superficiales solamente y también ha sido informado en agua superficial de Argentina (Bonansea *et al.*, 2013; Brodeur *et al.*, 2017) y del exterior (Battaglin *et al.*, 2005).

Dimetoato y diazinon fueron detectados en alta frecuencia en agua superficial sin llegar a poder cuantificarlos y en moderada frecuencia en aguas subterráneas. Son empleados para maíz y trigo en esta región. También ha sido reportado en aguas subterráneas del norte de la Patagonia (Loewy *et al.*, 1999) y en agua superficial (Masiá *et al.*, 2013; De Gerónimo *et al.*, 2014; Rosenbom *et al.*, 2015). El resto de los plaguicidas analizados en aguas superficiales y subterráneas tuvieron muy baja frecuencia de detección, y en la mayoría de los casos, no llegaron a poder cuantificarse.

2.5. Conclusiones

En las condiciones geohidromórficas de la región considerada, los compuestos analizados alcanzan los cuerpos de agua analizados, con una mayor frecuencia de detección y concentración en el agua superficial. En esta matriz, para glifosato y AMPA,

el uso del suelo altera la calidad del agua según la estación del año: el UI produce picos de concentración de la misma magnitud en primavera y verano mientras que el uso AP tiene una dinámica temporal observable solamente en el AMPA, la cual puede explicarse en gran parte por las lluvias que producen escurrimiento. En agua subterránea, los pulsos de drenaje después de periodos secos arrastran glifosato y AMPA hasta la base del acuífero y el AMPA tiende a concentrarse en las zonas de descarga del acuífero. El sistema de producción imperante juega, sin duda, un rol fundamental en la retención de este herbicida, dado que estimula su pérdida hacia los sistemas adyacentes. Y aproximadamente la mitad de los plaguicidas analizados, también se escapó del cultivo, teniendo en cuenta solamente los periodos de muestreo analizados.

Es necesario profundizar los estudios de transporte de estos contaminantes, aumentando el muestreo durante períodos muy cercanos a los eventos de lluvia y picos de drenaje y comprender su movimiento en forma soluble en la zona saturada, dado que pueden recorrer grandes distancias y amenazar el suministro de agua potable y el ambiente acuático.

CAPÍTULO 3 “Drenaje y transporte vertical de herbicidas en dos molisoles de la pampa
ondulada argentina”

3.1. Introducción

El balance hidrológico de un ecosistema terrestre se compone de la partición de la precipitación incidente en: vapor en forma de transpiración vegetal, evaporación del suelo e intercepción del canopeo (evapotranspiración) y líquido en forma de escurrimiento superficial y drenaje profundo (rendimiento hídrico). Este balance controla, junto al clima, el abastecimiento de cursos de agua superficiales y acuíferos. Las características morfológicas, geológicas y edafológicas de la Región Pampeana, con redes de evacuación de agua incipientes, y el clima húmedo favorecen la infiltración y el drenaje profundo, principalmente en otoño y primavera cuando el balance de agua es positivo. El rendimiento hídrico oscila entre 29 y 36% en sistemas agrícolas de la región: el escurrimiento representa $\approx 5\%$, mientras que $\approx 24\%$ del total de lluvia se pierde por drenaje, favoreciendo la recarga del acuífero Pampeano (Auge, 2004; Nosetto *et al.*, 2012).

Los suelos profundos y bien drenados de la subregión pampa ondulada pertenecen al orden de los Molisoles: en el noreste predominan los Argiudoles con horizonte Bt y texturas franco arcillo limosas y arcillo limosas y hacia el sudoeste aparecen los Hapludoles, con un desarrollo de horizontes A-B2/AC-C y texturas franco arenosas, respectivamente (INTA, 1972). En estos suelos, el movimiento de agua se produce por dos mecanismos: flujo masal o pistón, que desplaza al agua preexistente y se presenta en situaciones de elevado contenido de humedad, y flujo preferencial o bypass, que corresponde al movimiento rápido del agua en condiciones de no equilibrio a través de macroporos, grietas y fisuras del suelo (Hendrickx & Flury, 2001). El flujo preferencial es predominante en suelos estructurados (Weinzettel & Usunoff, 2001) y posibilita el transporte rápido de contaminantes poco adsorbidos al suelo o adheridos a los coloides hacia el agua subterránea (Reichenberger *et al.*, 2002; Kjær *et al.*, 2005; FOCUS, 2014).

La agricultura pampeana se caracteriza por esquemas de producción simplificados con predominio de cultivos de primavera-verano, principalmente soja y secundariamente maíz, bajo SD con alta dependencia de herbicidas de amplio espectro (Viglizzo *et al.*, 2010). El glifosato representa el 80% de la cantidad total de herbicidas comercializados en Argentina (CASAFE, 2012). La atrazina es el más utilizado en el cultivo de maíz. El acetoclor fue muy utilizado durante los barbechos en la década de los 90, pero su uso ha disminuido en los últimos años (MAIZAR, 2013; OPDS, 2013).

Borggaard & Gimsing (2008) señalaron que cuando se aplica glifosato en periodos secos y ocurre una lluvia primaveral intensa, el drenaje se produce por flujo preferencial en suelos bien estructurados y hay arrastre de glifosato. La ausencia de cultivos otoño-invernales conlleva una subutilización del agua de lluvia, aumenta el rendimiento hídrico y favorece el ascenso freático, aumentando el riesgo de contaminación del agua subterránea (Caviglia *et al.*, 2004; Reynoso *et al.*, 2005; Nosetto *et al.*, 2012; Bertram & Chiacchiera, 2014). Existen antecedentes de la presencia de glifosato y su metabolito, AMPA, en aguas superficiales, subterráneas, sedimentos de escorrentía y suelos de la pampa ondulada (Peruzzo *et al.*, 2008; Sasal *et al.*, 2010) y sudeste de Buenos Aires (Aparicio *et al.*, 2013; Lupi *et al.*, 2015). También se detectaron atrazina y acetoclor en aguas superficiales y subterráneas de diferentes cuencas de Argentina (Reynoso & Andriulo, 2008; De Gerónimo *et al.*, 2014). En estudios previos realizados en lisímetros también se detectó la presencia de glifosato, AMPA y atrazina en agua de drenaje de diferentes campañas analizadas individualmente (Andriulo *et al.*, 2004a; Andriulo *et al.*, 2004b; Andriulo *et al.*, 2006; Hang *et al.*, 2010). Estos estudios cubrieron un periodo limitado de tiempo, variando desde eventos de lluvia individuales de pocos días hasta

periodos de monitoreo de 2 años. Considerando que estos herbicidas han sido largamente usados, y que probablemente se acumulen en la matriz del suelo, es necesario considerar escalas de tiempo más largas y sus posibles desorciones (U.S. Geological Survey, 1999; Norgaard *et al.*, 2014; Vonberg *et al.*, 2014). Los estudios sobre pérdidas de herbicidas por drenaje según tipo y ocupación del suelo podrían resultar útiles en el reconocimiento de prácticas agrícolas que mitiguen la contaminación de acuíferos. Esto es particularmente importante si tenemos en cuenta que el agua subterránea es la principal fuente de agua para consumo humano en la región (INDEC, 2010).

3.1.1. Objetivos

El objetivo del presente capítulo se correspondió con el enumerado como 4 en el capítulo introductorio de esta tesis.

3.2. Materiales y métodos

3.2.1. Dispositivo experimental

El estudio se realizó en seis cajas lisimétricas de hormigón armado (lisímetros de gravedad). Los lisímetros de relleno son sistemas cerrados que permiten cuantificar la entrada y salida de agua, nutrientes y plaguicidas y comprender su circulación en condiciones más parecidas a la realidad que las de laboratorio (Abdou & Flury, 2004). Cada lisímetro tiene una superficie de 10 m² (3,3 x 3,3 m x 1,2 m de profundidad) y no presenta pendiente (Figura 3.1). Las cajas lisimétricas fueron construidas entre 1969 y 1970 en la Estación Experimental Pergamino del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (33° 51 ' S; 60° 40 ' O) y rellenas con dos suelos de la pampa ondulada de textura diferente, tres con un Hapludol típico de la serie Junín (Ju) y tres con un Argiudol típico de la serie Pergamino (Pe), respetando la secuencia, el espesor y la densidad aparente de los horizontes. Las características químicas y físicas de los suelos se presentan en la Tabla 3.1. Los suelos apoyan sobre un lecho filtrante de arena y grava que deriva el agua hacia un tubo de salida para recoger el drenaje a 1,40 m de profundidad.

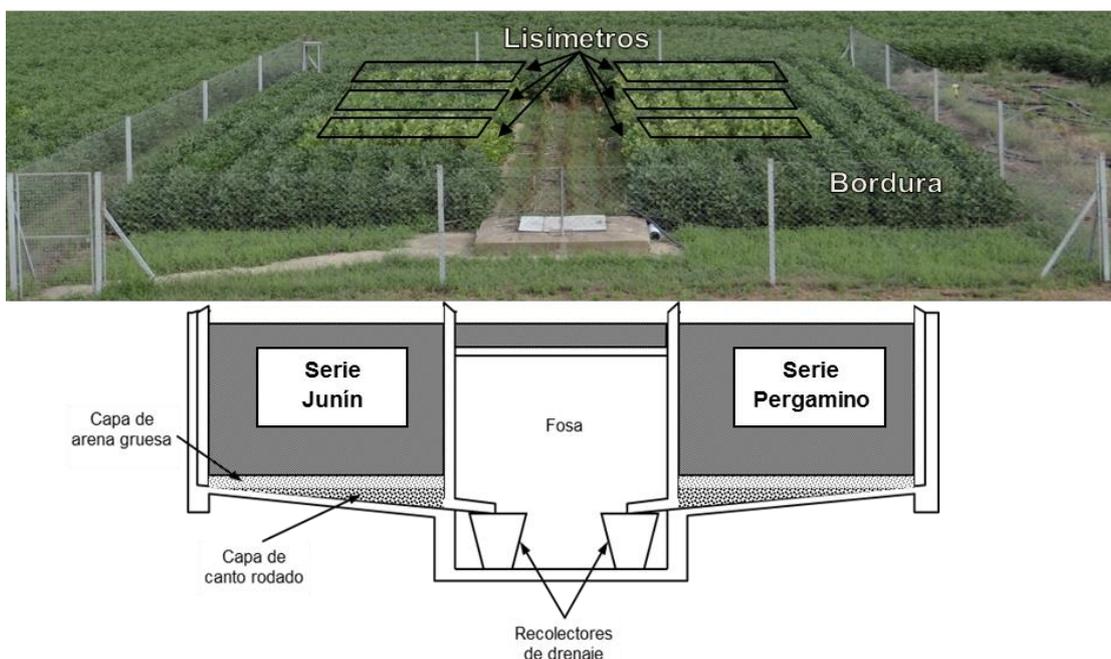


Figura 3.1. Foto y esquema de los lisímetros (sin escalar).

Los lisímetros tuvieron agricultura continua con diferentes cultivos durante los primeros 30 años y desde 2001 mantienen una rotación maíz-soja bajo SD con riego complementario por goteo durante los ciclos de maíz.

El riego se aplicó de manera tal de asegurar un rendimiento objetivo de 10 Mg ha⁻¹ de maíz y no producir drenaje. Los rendimientos promedio del periodo 2001-2012 fueron de 3,8±1,0 Mg ha⁻¹ para soja y 10±3,8 Mg ha⁻¹ para maíz, sin diferencias entre las series de suelo.

Se aplicó glifosato (48% p.a.) todos los años utilizando distintas dosis (Tabla 3.2 y Figura 3.3). La última aplicación de atrazina fue el 21/09/2009 y la dosis utilizada fue de 2 L ha⁻¹ (50% p.a.). Se aplicó acetoclor el 26/05/2003 y el 14/10/2003 y las dosis fueron de 2,5 y 3 L ha⁻¹ (84% p.a.), respectivamente.

Tabla 3.1. Características físicas y químicas de las series de suelo Junín y Pergamino.

		Serie Junín				Serie Pergamino			
Profundidad	cm	0-5	5-30	30-100	100-120	0-5	5-30	30-100	100-120
Horizonte		A		B	C	A+ BA		Bt	BC
Arcilla		10,5	19,2	18,0	10,4	21,6	20,6	38,8	19,0
Limo	% (w w ⁻¹)	39,5	31,8	33,4	30,6	58,4	55,6	43,5	55,9
Arena		50,0	49,0	48,6	59,0	20,0	23,8	17,7	25,1
Textura		Franca			Franco Arenosa	Franco limosa		Franco arcillo limosa	Franco limosa
DAP	g cm ⁻³	1,10	1,21	1,29	1,25	1,10	1,30	1,35	1,25
CC	% (w w ⁻¹)	23,8	23,5	19,8	15,7	28,9	27,0	28,6	25,4
PMP		10,9	8,9	9,5	9,0	14,6	15,4	18,5	13,9
pH _{agua}	(1:2,5)	6,3	6,4	6,7	7,4	6,2	6,6	6,9	7,6
COS	g kg ⁻¹	21,8	15,3	5,6	2,4	24,7	16,1	5,5	4,3
NOS		1,67	1,43	0,89	0,53	2,1	1,69	0,94	0,88
Pext	mg kg ⁻¹	33,7	34,3	24,0	19,7	44,0	38,3	22,3	11,3
Ca		10,5	9,3	12,5	12,1	12,4	11,6	18,6	15,5
Mg		2,8	4,8	4,8	4,6	2,7	3,2	4,3	5,1
CIC	cmol _c kg ⁻¹	14,4	15,0	13,1	12,0	21,0	20,4	30,8	25,6

DAP: densidad aparente; CC: capacidad de campo; PMP: punto de marchitez permanente; COS: carbono orgánico; NOS: nitrógeno orgánico; Pext: fósforo extractable; Ca: calcio intercambiable; Mg magnesio intercambiable; CIC: capacidad de intercambio catiónico.

3.2.2. Mediciones

Las precipitaciones se registraron en la Estación Meteorológica de INTA Pergamino, ubicada a 50 m de los lisímetros. Después de cada lluvia que produjo drenaje entre 2001 y 2012, se midió el volumen drenado y se extrajo una muestra de agua de cada lisímetro. Se comparó el drenaje de las dos series de suelo a diferentes escalas temporales: a) drenaje total acumulado, b) drenaje acumulado durante cada barbecho o ciclo de cultivo y c) drenaje acumulado mensualmente.

Desde 2006, las muestras de drenaje fueron agrupadas en 13 periodos teniendo en cuenta para separarlos las fechas de aplicación de glifosato y el tipo de ocupación (barbecho o cultivo), visibles en la Tabla 3.2. Para la obtención de la muestra de cada periodo se tomó una alícuota proporcional al volumen drenado en cada evento. En la Tabla 3.2 pueden observarse la duración de cada periodo, el número de eventos de lluvia y la lluvia acumulada en el mismo. Se determinó la concentración de glifosato y AMPA en los periodos correspondientes a dos ciclos de soja (2006/2007 y 2010/2011) y sus barbechos antecesores (2006 y 2010) y un ciclo de maíz (2011/2012) y el barbecho posterior (2012). También se determinó atrazina y acetoclor durante el último ciclo de soja (2010/2011) y su barbecho antecesor (2010) y el ciclo de maíz (2011/2012) y el barbecho posterior (2012), en coincidencia con la determinación de glifosato y AMPA.

Las muestras se almacenaron en botellas de vidrio caramelizado a -20°C hasta su posterior análisis dentro del mismo año. Se analizaron con un Cromatógrafo Líquido de Ultra Performance (ACQUITY UPLC® Waters) acoplado a un espectrómetro de masa/masa (Quatro Premier XE) (UPLC-MSMS). Las metodologías analíticas están descritas en Aparicio *et al.* (2013) y De Gerónimo *et al.* (2014).

La cantidad de herbicida o de metabolito perdido por drenaje se calculó por lisímetro como el producto del volumen drenado por la concentración del agua de drenaje para cada periodo. Cuando hubo detección por debajo del límite de cuantificación se utilizó el promedio entre el límite de detección ($0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ para glifosato y AMPA y $0,0003 \mu\text{g L}^{-1}$ para atrazina) y el de cuantificación ($0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para glifosato y AMPA y $0,025 \mu\text{g L}^{-1}$ para atrazina). Para acetoclor, su límite de detección es de $0,0075 \mu\text{g L}^{-1}$, sin poseer límite de cuantificación debido a que esta molécula no mostró una recuperación satisfactoria (De Gerónimo *et al.*, 2014).

En 2008, se obtuvo una muestra compuesta del espesor 0-5 cm de cada lisímetro para la aplicación del fraccionamiento granulométrico del carbono orgánico del suelo (COS) por el método de Cambardella & Elliot (1992), modificando la dispersión química por la mecánica mediante la agitación en agua con bolitas de vidrio siguiendo las indicaciones de Feller (1997). El tamizado se realizó con un tamiz de $53 \mu\text{m}$ de diámetro de malla. Los resultados se expresaron como porcentaje de carbono orgánico de la fracción menor a $50 \mu\text{m}$ en relación al COS total.

3.2.3. Análisis estadístico

El diseño experimental fue completamente aleatorizado con tres repeticiones y dos tratamientos (serie de suelo) que sumaron 6 lisímetros. Las variables concentración y cantidad de herbicida no cumplieron con el supuesto de normalidad y se las transformó logarítmicamente. Se comparó el volumen drenado, la concentración media y la cantidad de herbicida lixiviado entre los dos tipos de suelo de acuerdo a su ocupación y dosis de aplicación mediante la prueba t ($p < 0,10$). La elevada variabilidad observada entre los drenajes de un mismo tipo de suelo, característica de las unidades experimentales utilizadas, observada en estudios previos, justifica el nivel de significancia elegido (Sasal *et al.*, 2010). Se realizaron correlaciones de Pearson (después de comprobar los supuestos) entre las concentraciones y cantidades de glifosato y AMPA y el tiempo de duración de cada periodo y el tiempo transcurrido de la última aplicación, para cada tipo de suelo. Se utilizó Infostat como programa estadístico (Di Rienzo *et al.*, 2013).

3.3. Resultados y Discusión

3.3.1. Precipitaciones y drenaje

El período analizado presentó variaciones extremas en las precipitaciones anuales, de 574 a 1561 mm (Figura 3.2), con dos años consecutivos con precipitaciones superiores a 1400 mm (entre septiembre 2001 y agosto 2003) y la sequía de la campaña 2008-2009 que provocó pérdidas del 40% de la producción agrícola (Magrin *et al.*, 2012). El coeficiente de variación en las precipitaciones de los 12 años fue de 31,4%, de acuerdo con el análisis de Rodríguez *et al.* (2013) para Pergamino, en donde la variabilidad decádica explica el 30% de la variación total.

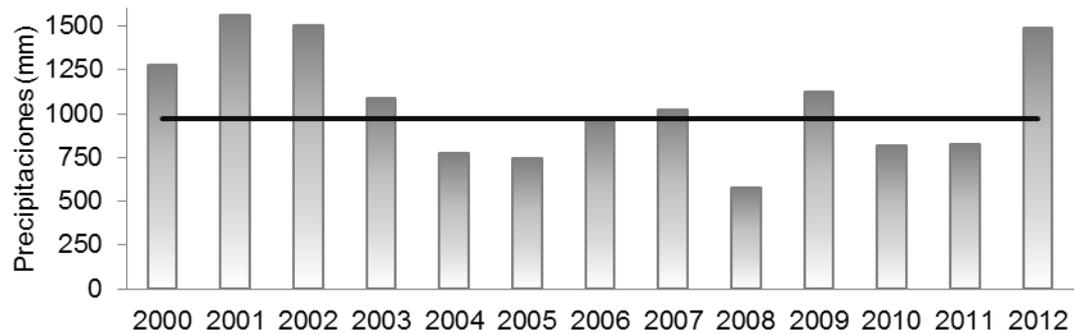


Figura 3.2. Precipitación anual (barras) y media anual del periodo 1910-2012 (línea).

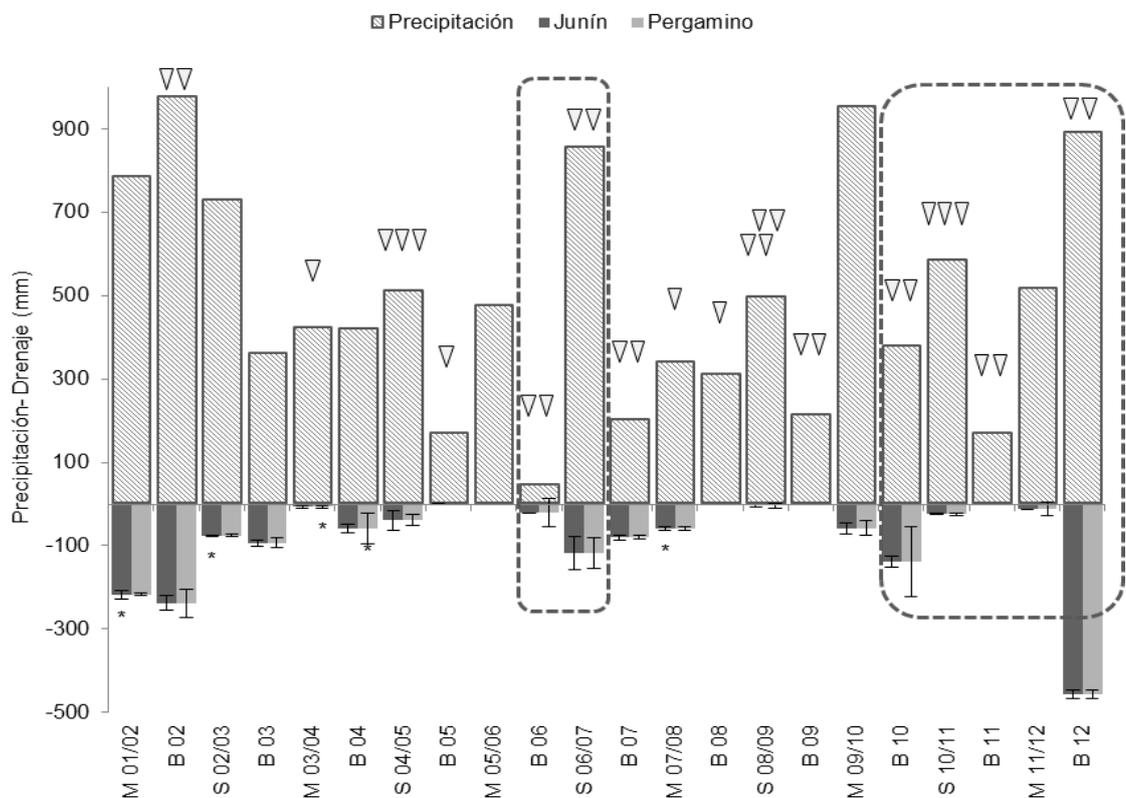


Figura 3.3. Precipitación y drenaje acumulado por tipo de ocupación del suelo (barbecho: B, soja: S, maíz: M) en las series de suelo Junín y Pergamino para cada año analizado. * Diferencia significativa ($p < 0,10$). Barras de error: desvío estándar. Triángulos invertidos: aplicaciones de glifosato. Rectángulo con línea punteada: periodo de análisis de glifosato y AMPA.

El drenaje acumulado entre 2001 y 2012 fue similar para las dos series de suelo (1704 ± 149 mm). El drenaje anual promedio fue de 155 mm, similar al estimado por Portela *et al.* (2009) para el periodo 1998-2007 a partir de un modelo de simulación (169 mm) y al calculado por balance hídrico según el método de Thornthwaite (133 mm; INTA, 1972). Al igual que las precipitaciones, el drenaje anual fue muy variable entre años: desde 1 mm en 2008 y 2009 a aproximadamente 500 mm en 2012.

Cuando se compararon los drenajes acumulados durante cada barbecho o ciclo de cultivo surgieron algunas diferencias entre series de suelo (Figura 3.3). Hubo una tendencia a mayor variabilidad del volumen drenado en Pe que impidió encontrar diferencias entre series de suelo, principalmente durante el barbecho, lo cual podría ser explicado por la mayor expresión de la anisotropía del perfil de esta serie cuando el sistema de raíces no está activo. Cuando se analizaron los drenajes mensuales (Figura 3.4), se constataron los dos mecanismos de movimiento de agua:

- flujo masal, observable en ambos suelos con volúmenes de agua elevados, con valores algo superiores en Ju (los volúmenes de drenaje se encuentran ≈ 13 mm por encima de la línea 1:1 de igual drenaje entre series) y en condiciones de barbecho o cuando los cultivos se hallaban en su etapa inicial o final

- flujo preferencial, observable en Pe (suelo estructurado), con volúmenes de agua de hasta 65 mm mientras en Ju los volúmenes eran muy pequeños o nulos y con pulsos de lluvia abundantes que marcan el inicio del drenaje después de un estado de suelo seco (ya sea por elevada evapotranspiración o por escasas precipitaciones).

Jarvis (2007) señala que el potencial de flujo preferencial depende de la naturaleza de la red de macroporos, que está determinada por los factores de formación y degradación de la estructura, incluyendo la abundancia y la actividad de la biota, la textura del suelo, las características del sitio (posición topográfica, velocidad del secado del perfil de suelo, vegetación) y manejo (cultivo, labranza, tránsito de maquinaria). Las lluvias de alta intensidad y/o de larga duración generan presiones de agua cercanas a la saturación que permiten que los macroporos se llenen con agua y la conduzcan con un flujo rápido y en condiciones de no equilibrio. Los efectos de la situación inicial en la que se produce el flujo preferencial son complejos, especialmente para los suelos que se vuelven repelentes al agua cuando se secan, o cuando la estructura depende del contenido de agua (como ocurre en suelos arcillosos con expansión y contracción) (Jarvis *et al.*, 2002; Lin *et al.*, 1999; Lin *et al.*, 1998). En este caso, el agrietamiento del horizonte Bt, sumado a la presencia de macroporos originados por la SD conecta la superficie con la base del perfil dando origen al flujo preferencial de agua. Tampoco puede descartarse el efecto acelerador del drenaje producido en las paredes de los lisímetros que contienen la serie Pe durante condiciones de baja humedad, debido a la contracción del horizonte Bt.

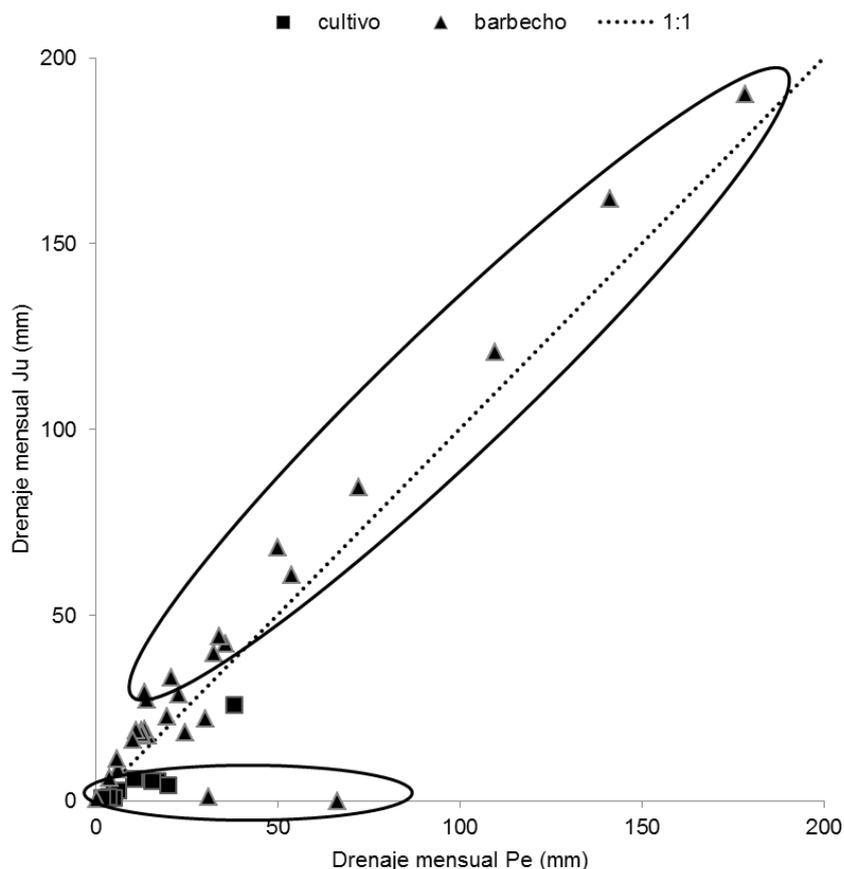


Figura 3.4. Drenaje mensual para las series de suelo Junín y Pergamino para los años 2001-2012. Línea de puntos: relación de drenaje 1:1

3.3.2. Glifosato y AMPA

Los intervalos de drenaje en los que se detectó glifosato y/o AMPA durante los periodos de barbecho en Ju fueron 0,2-5,9 mm y en Pe 7,2-132,3 mm, y durante los periodos de cultivo en Ju fueron 1,4-15,4 mm y en Pe 3,6-10,6 mm. Sobre el total de periodos de detección de glifosato y AMPA, las tres cuartas partes y la mitad se detectaron en periodos de barbecho en Ju y Pe, respectivamente (Tabla 3.2 y Figura 3.3).

La concentración promedio de glifosato de los 13 periodos analizados fue similar entre series de suelo ($3,38 \mu\text{g L}^{-1}$). Sin embargo, la cantidad promedio de perdida fue mayor en Ju que en Pe. La concentración promedio de AMPA fue superior en Ju que en Pe, pero no hubo diferencias entre series de suelo para la cantidad media perdida de $0,60 \text{ mg ha}^{-1}$ (Tabla 3.3). Los volúmenes de drenaje medios acumulados cuando hubo detección de AMPA fueron menores en Ju que en Pe (Tabla 3.3) mientras que para glifosato la diferencia tuvo la misma tendencia, aunque no llegó a ser significativa ($p < 0,11$). Considerando todos los periodos analizados (Figura 3.3), el volumen de drenaje correspondiente a los periodos de barbecho superó en 8,2 y 4,3 veces el volumen de drenaje durante los periodos de cultivo para Ju y Pe, respectivamente. Para las dosis de aplicación más elevadas, Ju registró concentraciones 27 veces mayores que la dosis menos elevada. Esto no ocurrió para la concentración de AMPA en la misma serie de suelo ni para las concentraciones de glifosato y AMPA en Pe (Tabla 3.3).

Tabla 3.2. Fechas de inicio, fin y duración de los periodos, ocupación del suelo, fechas y dosis de aplicación de glifosato (p.a. 48%), lluvia acumulada y n° de eventos de lluvia por periodo, drenaje promedio acumulado, concentración media de glifosato y AMPA para las series de suelo Junín (Ju) y Pergamino (Pe).

periodo	inicio	fin	duración (días)	ocupación del suelo	aplicación glifosato		lluvia acumulada (mm)	N° de eventos de lluvia	drenaje (mm)		glifosato ($\mu\text{g L}^{-1}$)		AMPA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
					fecha	dosis (L ha^{-1})			Ju	Pe	Ju	Pe	Ju	Pe
1	04/05/2006	12/10/2006	161	Barbecho	04/05/2006	7	151,6	21	0,2	7,2	15,32	ND	556,00	11,81
2	13/10/2006	17/11/2006	35	Barbecho	15/10/2006	7	150,1	10	2,9	23,1	16,65	1	9,61	1,1
3	18/11/2006	14/12/2006	26	Soja	21/11/2006	3	12,6	5	22,2	28,2	ND	ND	ND	ND
4	15/12/2006	09/04/2007	115	Soja	15/12/2006	3	741,3	33	34	80,8	ND	ND	ND	ND
5	31/03/2010	20/11/2010	234	Barbecho	31/03/10 y 17/09/10	3	341,5	40	181	132,3	ND	ND	ND	0,3
6	21/11/2010	23/12/2010	32	Soja	25/11/2010	3	57,4	7	15,4	10,3	0,3	ND	ND	ND
7	23/12/2010	15/04/2011	113	Soja	24/12/10 y 07/01/11	3	526,0	26	1,4	10,6	ND	0,3	0,3	2,53
8	01/01/2012	31/01/2012	30	Maíz	04/08/11 y 02/11/11	3	81,9	4	0	3,6	-	ND	-	0,3
9	01/02/2012	01/03/2012	29	Maíz			287,9	14	0	5,2	-	0,3	-	0,85
10	02/03/2012	31/03/2012	29	Barbecho			125,8	7	0	66,4	-	ND	-	ND
11	01/04/2012	30/04/2012	29	Barbecho	04/04/2012	3	16,9	4	5,9	10,5	1,05	0,3	2,5	ND
12	01/05/2012	20/09/2012	142	Barbecho			448,6	29	240,9	218,6	ND	ND	ND	ND
13	21/09/2012	31/10/2012	40	Barbecho	21/09/2012	3	300,3	13	173,8	150,6	ND	ND	ND	ND

ND*: no detectado; (-): sin drenaje.

Tabla 3.3. Comparación del drenaje acumulado entre periodos de ocupación, de la concentración y cantidad de glifosato y AMPA y de la dosis de glifosato aplicado por periodo entre series de suelo entre 2006 y 2012.

	Serie de suelo		Significancia estadística
	Junín	Pergamino	
glifosato ($\mu\text{g L}^{-1}$)	6,45	0,32	
glifosato (mg ha^{-1})	0,20	0,06	*
AMPA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	115,60	1,53	*
AMPA (mg ha^{-1})	0,92	0,29	
drenaje con glifosato (mm)	8	13	
drenaje con AMPA (mm)	3	25	*
drenaje cultivo (mm)	74	140	*
drenaje barbecho (mm)	605	609	
	Dosis de glifosato aplicado(+)		
	Alta	Baja	
glifosato Ju ($\mu\text{g L}^{-1}$)	16,20	0,60	*
glifosato Pe ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,65	0,30	
AMPA Ju ($\mu\text{g L}^{-1}$)	143,88	2,50	
AMPA Pe ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2,81	0,85	

(*) Diferencias significativas al 10% entre columnas. (+) Alta: 7 L ha^{-1} o dos aplicaciones de 3 L ha^{-1} en cada periodo; Baja: una aplicación de 3 L ha^{-1} o ninguna aplicación en el periodo. Ju: Serie Junín. Pe: Serie Pergamino.

La duración del periodo y el tiempo transcurrido desde la última aplicación estuvieron directamente relacionados con la cantidad de glifosato encontrada en Ju pero no lo estuvieron en Pe. Sin embargo, en Pe, la concentración y la cantidad de AMPA estuvieron directamente relacionadas con la duración del periodo (Tabla 3.4).

La diferencia en concentraciones medias de AMPA obedeció a un efecto de dilución en Pe (Tabla 3.3). Además, las características del dispositivo experimental hacen que el escurrimiento superficial sea nulo y, por lo tanto, existe un mayor volumen de agua para drenar y potenciar el efecto de dilución respecto de la situación a campo.

Tabla 3.4. Coeficientes de correlación entre concentraciones y cantidades de glifosato y AMPA, duración del periodo y tiempo transcurrido desde la última aplicación en cada serie de suelo entre 2006 y 2012.

	Serie Junín		Serie Pergamino	
	Duración periodo	Tiempo transcurrido desde última aplicación	Duración periodo	Tiempo transcurrido desde última aplicación
glifosato ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,58	0,60	-0,44	-0,04
glifosato (mg ha^{-1})	0,66*	0,67*	-0,19	-0,37
AMPA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	-0,32	-0,25	0,88*	0,09
AMPA (mg L^{-1})	-0,40	-0,32	0,70*	0,33

* Correlación significativa con $p < 0,1$

Por otro lado, los dos suelos estudiados manifiestan una capacidad de adsorción diferente. Okada *et al.* (2016) reportaron mayor adsorción de glifosato en el horizonte

superficial de un Argiudol típico de Pergamino ($K_f = 173.4$) que en un Haplustol éntico de Manfredi ($K_f = 101.7$), con contenido de arcilla similar a la de Ju.

También Rampoldi *et al.* (2014) reportaron la mayor adsorción en Argiudoles que en Haplustoles con texturas muy similares a la del presente trabajo bajo la misma secuencia de cultivos. Además, el contenido de Ca intercambiable, la capacidad de intercambio catiónico (CIC) y el COS de la fracción menor a 50 μm intervienen en la protección de la molécula de glifosato (Maître *et al.*, 2008; Piccolo *et al.*, 1996; McConnell & Hossner, 1985). El suelo de Pe presentó, en todo el perfil, mayor contenido de calcio intercambiable y mayor CIC que Ju y mayor proporción de COS en la fracción menor a 50 μm en el espesor 0-5 cm (85,6 vs. 81,6%), lo cual explicaría una menor disponibilidad a la degradación en Pe.

En los periodos 1, 2, 8 y 9 (Tabla 3.2 y Figura 3.3), luego de periodos secos, el drenaje se reinició en Pe antes que en Ju; esto se atribuyó al flujo preferencial, y se puede constatar la presencia de glifosato y/o AMPA, de acuerdo a lo señalado por Borggaard & Gimsing (2008). Antes del periodo 8 hubo dos aplicaciones, y en Pe no se detectó glifosato; sin embargo, en el período 9, sin aplicación, si se lo detectó. Maître *et al.* (2008), trabajando con Argiudoles de la región pampeana húmeda mostraron valores de coeficientes de adsorción de grado medio a elevado en tiempos relativamente cortos y de desorción medianamente elevados. Esto estaría demostrando que el hecho de no encontrar glifosato en el drenaje no significa que éste haya sido degradado; sino más bien la expresión de un mecanismo de adsorción/desorción gobernando el movimiento del plaguicida. Gimsing *et al.* (2004) mostraron que los procesos de adsorción y desorción de glifosato alteran su disponibilidad para los microorganismos a lo largo del tiempo.

El mecanismo de adsorción/desorción también puede actuar con elevados volúmenes de drenaje, en el suelo que tiene mayor capacidad de adsorción (Norgaard *et al.*, 2014). Sería el caso del AMPA detectado en Pe, en el periodo 5, en muy baja concentración, con un drenaje importante, además del largo tiempo transcurrido entre la última aplicación y el fin del periodo de toma de muestra que dio lugar a la posible transformación de glifosato.

Finalmente, los lisímetros fueron concebidos para estudiar el efecto del tipo de suelo sobre el drenaje y su composición en el largo plazo. Cualquier disturbio significativo en el suelo para estudiar propiedades edáficas (por ejemplo, físicas y su dinámica, o curvas de adsorción/desorción de glifosato y AMPA de cada horizonte), atenta con la continuidad de los experimentos. A ello se suma la dificultad para la aplicación de modelos de transporte de agua y solutos a nivel edáfico, los cuales podrían echar más luz en la demostración de la existencia de flujos masal y preferencial y su vinculación con el movimiento de plaguicidas. No se dispuso de las concentraciones de iones conservativos como cloruros o bromuros para vincularlos con el flujo de agua. Tampoco es recomendable la utilización de glifosato marcado con ^{14}C , dado que estos lisímetros no son simples columnas de suelos no disturbados adaptados para su seguimiento en laboratorio y su destrucción posterior.

3.3.3. Atrazina y acetoclor

Hang *et al.* (2010), trabajando en el mismo dispositivo experimental en la campaña de maíz 2001/2002, señalaron que la alta proporción de residuos extractables encontrada en el suelo de Ju sugería una baja afinidad de éste por la atrazina y la necesidad de continuar con el monitoreo para evaluar la estabilidad de dichos residuos y si éstos constituían un riesgo potencial para el acuífero. Efectivamente, en el presente trabajo, la

atrazina fue detectada en todas las muestras analizadas y en Ju fue superior a Pe, tanto en concentración media como en cantidad perdida (Tabla 3.5). Además, se la detectó 3 años después de su última aplicación y, en algunos casos, superó los límites permitidos para agua potable, según la Unión Europea, llegando a valores de $0,455 \mu\text{g L}^{-1}$. Andriulo *et al.* (2006) detectaron atrazina en el mismo dispositivo experimental, en el drenaje de la campaña 2003/4, 8 meses y medio después de su última aplicación. Vonberg *et al.* (2014) señalan que la atrazina es muy persistente en el suelo y que en Alemania la siguen detectando en agua subterránea 20 años después de haber prohibido su uso.

Tabla 3.5. Drenaje acumulado, concentración media y cantidad perdida por drenaje de atrazina y acetoclor en las series de suelo Junín y Pergamino entre el 31/03/2010 y el 31/10/2012.

		Serie Junín	Serie Pergamino
atrazina	Drenaje acumulado (mm)	618 \pm 20 a*	608 \pm 56 a
	Concentración media ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,065 \pm 0,020 a	0,039 \pm 0,008 b
	Cantidad (mg ha^{-1})	261 \pm 41 a	124 \pm 50 b
acetoclor	Concentración media ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,062 \pm 0,030 a	0,043 \pm 0,030 a
	Cantidad (mg ha^{-1})	5 \pm 8 b	53 \pm 40 a

*Comparación entre serie de suelos, letras distintas marcan diferencias significativas al 10%.

La concentración de acetoclor no difirió entre series de suelo. Sin embargo, la cantidad perdida por drenaje fue superior en Pe que en Ju (Tabla 3.5). Se detectó acetoclor 7 y 9 años después de la última aplicación. Puede suceder que Ju haya perdido acetoclor por drenaje más fácil y rápidamente durante el periodo anterior al considerado en este trabajo, debido a la menor adsorción de la molécula por parte del suelo de esta serie. En estudios donde se aplicó radio marcación para seguir su ruta de degradación en el suelo, se mostró que la formación de residuos no extractables constituye un sumidero significativo, encontrándose entre 15 y 41% de la cantidad aplicada después de 84-90 días (EFSA, 2011). En condiciones de laboratorio en suelos agrícolas de Eslovaquia, se encontró una correlación positiva entre el grado de adsorción y desorción de acetoclor y el contenido de COS y además una correlación negativa con el pH actual (Tatarková *et al.*, 2014). Se podría esperar entonces que la serie Pe tuviera mayor adsorción que Ju debido a su mayor contenido de COS en el horizonte superficial (Tabla 3.1). A su vez, esto podría traducirse en un mayor tiempo de permanencia en el suelo y una lenta desorción, en coincidencia con lo observado.

Según la base de datos sobre propiedades de los plaguicidas de la Universidad de Hertfordshire (PPBD, 2013), los herbicidas atrazina y acetoclor presentan una alta adsorción, sugiriendo entonces un bajo riesgo de migración hacia el agua subterránea. En éste sentido, Bedmar *et al.* (2011) reportaron mayor adsorción en los horizontes superficiales de suelos ricos en COS y menor adsorción en los horizontes profundos. Sin embargo, la desorción de atrazina y acetoclor no ha sido estudiada para estos suelos y podría ser un proceso importante en el equilibrio químico edáfico para explicar su aparición en aguas subterráneas años después de su aplicación.

El riesgo de contaminación del agua subterránea por plaguicidas surge de la combinación de la vulnerabilidad del suelo, componente de la zona no saturada, y de la carga contaminante. La carga está definida por la frecuencia y dosis aplicada de producto y por el momento de aplicación. El suelo de la serie Junín, tiene menor capacidad de retención de los herbicidas estudiados que el suelo de la serie Pergamino,

y esto lo hace más vulnerable al sistema suelo-agua (Warren & Weber, 1994; Dalpiaz, 2015). Como la dosis anual de glifosato utilizada en la región, fue variando desde 3 L ha⁻¹ en la década de 1990 hasta 12 L ha⁻¹ en la actualidad (Souza Casadinho, 2013), el riesgo de contaminación del acuífero es mayor donde se encuentra la serie Junín.

El riesgo de encontrar glifosato y AMPA en el drenaje es mucho menor durante los ciclos de cultivo y particularmente cuando los cultivos están en pleno desarrollo porque disminuye la probabilidad de drenaje profundo. Sin embargo, cuando se producen lluvias intensas en los momentos iniciales o finales de los cultivos de primavera-verano también existe la probabilidad de encontrarlos. En base a estas consideraciones, debería prestarse más atención a los pronósticos de tiempo y las condiciones de humedad del suelo antes de realizar una aplicación (Lewan *et al.*, 2009).

El trabajo demuestra la importancia de los estudios de largo plazo que involucran a los solutos relativamente inmóviles, foráneos al suelo, como los herbicidas estudiados.

3.4. Conclusiones

Los suelos estudiados mostraron diferencias en la dinámica del drenaje que se relacionan con sus características texturales y estructurales: a) comienzo de pequeños pulsos de drenaje por flujo preferencial en el Argiudol estructurado, particularmente importantes luego de lluvias intensas combinadas con condiciones de suelo seco; b) mayor volumen de drenaje por flujo masal en el Hapludol durante periodos de barbecho lluviosos y suelo húmedo y c) compensación de las dos dinámicas cuando se analizan periodos de mediano y largo plazo.

El tipo de suelo juega un rol fundamental en la lixiviación de los herbicidas estudiados: los suelos de textura más gruesa y menor contenido de materia orgánica los adsorben en menor proporción y, por ende, los pierden más fácilmente por drenaje. Además, la pérdida por flujo preferencial constituiría una vía importante en los suelos estructurados, de textura más fina.

El riesgo de contaminación por glifosato y AMPA fue superior en Ju y varió en función de la dosis y del tiempo transcurrido desde la última aplicación. Las elevadas persistencia y movilidad de atrazina y acetoclor fueron confirmadas en los suelos analizados. En este sentido, se hace necesario profundizar el estudio de los procesos que los controlan y ampliar su monitoreo a plazos más largos, dada la posibilidad de encontrar cantidades crecientes en las aguas subterráneas utilizadas para el consumo humano.

CAPÍTULO 4 “Efecto del sistema de producción agrícola sobre la disipación de plaguicidas. Pérdidas por escurrimiento superficial y retención en el suelo”

4.1. Introducción

Una de las funciones del suelo es la de actuar como bioreactor, transformando, reteniendo y degradando sustancias que ingresan a su seno, y, además, filtrando y purificando el agua que fluye a través de él (Comerford, 2013). Por lo tanto, analizar el destino ambiental de los plaguicidas puede ayudarnos a comprender en qué grado estas funciones edáficas se cumplen bajo diferentes prácticas de manejo.

Las labranzas conservacionistas, en general, y la SD, en particular, ayudaron a controlar la erosión y reducir los costos de producción. La implementación de estas prácticas de manejo produce cambios importantes en las propiedades del suelo y en la actividad biológica. Los primeros centímetros de suelo en los sistemas bajo SD presentan estratificación y acumulación de residuos orgánicos. Su deposición continua y la falta de labranzas ayudan a la creación y al mantenimiento de la macroporosidad. Esto posibilita la existencia de bioporos estables y continuos que ayudan a incrementar la infiltración y la disponibilidad de agua (Gil & Garay, 2001). En ensayos de larga duración implementados sobre un Argiudol típico serie Pergamino, Irizar *et al.* (2013) encontraron que los residuos sobre la superficie del suelo bajo SD promovieron una menor temperatura. Además, la fertilización nitrogenada continua de las gramíneas disminuyó significativamente el pH del suelo en las mismas secuencias de cultivo bajo laboreo con cincel como labor principal. Por otro lado, bajo SD, cuando se genera una tendencia al incremento de las malezas (por la falta de destrucción mecánica y aumento del banco de semillas en la superficie), existe un aumento en el uso de herbicidas. Y también se altera la dinámica de los insecticidas y fungicidas utilizados para el control de plagas (Alletto *et al.*, 2010).

El grado de intensificación de la secuencia de cultivos es un factor que afecta el destino de los plaguicidas y su dinámica en el suelo. La rotación de cultivos a una tasa de dos cultivos por año, tres cultivos cada dos años o cuatro cada 3 años bajo SD provoca, en el largo plazo, modificaciones en el ambiente del suelo con respecto a las secuencias con tendencia al monocultivo de soja (Lal, 2008). Las secuencias más intensificadas, generalmente, presentan una mayor cobertura de residuos sobre la superficie del suelo, se desarrolla una importante actividad biológica que aumentan la retención de COS y NOS y presentan un espacio poroso más estable cerca de la superficie del suelo, que se traduce en un mayor ingreso de agua al suelo (Irizar, 2010; Irizar *et al.*, 2013; Milesi *et al.*, 2014; Milesi *et al.*, 2018). Además, la secuencia de cultivos implementada condiciona la dinámica de plagas y, por lo tanto, la de los productos aplicados (Fischer & Connor, 2018).

Cuando se aplican plaguicidas, éstos sufren varios procesos que disipan su concentración inicial. Existen pérdidas durante y después de la aplicación. Antes que los plaguicidas alcancen el suelo, éstos pueden disiparse por deriva o volatilización (Villalba & Hetz, 2010). También, la fotodescomposición es un proceso que los disipa antes que éstos lleguen a la superficie (Navarro *et al.*, 2007).

Cuando los plaguicidas alcanzan la superficie del suelo, una fracción es interceptada/retenida por los cultivos o rastrojos en dicha superficie. Debido a la dificultad de separar formalmente la interceptación y la retención, en muchos casos estos procesos se discuten simultáneamente (Alletto *et al.*, 2010). Cuanto mayor es la acumulación de residuos de cultivo, se incrementa la intercepción de los plaguicidas aplicados, y este proceso, es más importante en compuestos apolares o de baja polaridad (Locke, 1992; Novak *et al.*, 1996; Reddy *et al.*, 1997). También, la intercepción de los plaguicidas puede permitir que éstos se fotodegraden, lo cual también reduce su

persistencia. Estos residuos vegetales pueden tener una mayor actividad microbiana y capacidad de degradación que el suelo. Los plaguicidas interceptados por los residuos pueden ser lavados por las lluvias e ingresar al suelo. El lapso de tiempo entre la aplicación y los eventos de lluvia tiene una alta influencia en la cantidad de plaguicida que puede ser lavada desde los residuos vegetales. Las cantidades de plaguicidas que retornan al suelo en los residuos vegetales pueden ser significativas (Doublet *et al.*, 2009; Von Wiren-Lehr *et al.*, 1997), en particular con las prácticas de conservación del suelo (Beare *et al.*, 1993; Guêrif *et al.*, 2001).

Para comprender como se comporta un plaguicida cuando ingresa al suelo, resulta necesario conocer ciertos aspectos sobre sus propiedades fisicoquímicas, las características del suelo y los factores climáticos que condicionan su destino en el ambiente (Bedmar & Gianelli, 2014). El contenido de COS y el pH del suelo son dos parámetros muy importantes en su retención, existiendo correlación positiva entre el contenido de COS y la adsorción de dichos plaguicidas (Alletto *et al.*, 2010). Como bajo SD el COS se acumula en los primeros centímetros de suelo y decrece significativamente en profundidad, es esperable una mayor adsorción en este espesor que en el resto del horizonte A. La sorción de plaguicidas está fuertemente afectada por el pH del suelo y tiende a incrementarse cuando éste es menor. Bajo SD con uso continuo de fertilizantes nitrogenados, la disminución del pH (Divito *et al.*, 2011; Irizar *et al.*, 2013) colabora con el aumento de su sorción (Kah & Brown, 2006).

Para los plaguicidas, la degradación biótica es generalmente más importante que la abiótica. La SD, al cambiar el ambiente edáfico en los primeros cm del suelo modifica la actividad biológica. La mayor retención por una mayor cantidad de carbono, puede producir una menor biodisponibilidad de los plaguicidas para que sean degradados por los microorganismos, lo que se traduce en una mayor persistencia de los mismos en esta matriz (Alletto *et al.*, 2010). En general, la baja degradación de los plaguicidas bajo SD puede explicarse por la competencia entre los procesos de retención y degradación. Por otro lado, la mayor disponibilidad de COS podría aplazar el uso de los residuos de plaguicidas como fuente de carbono por los microorganismos (Locke & Harper, 1991). La naturaleza de los residuos también modificaría la degradación de plaguicidas. Residuos de cultivos de especies leguminosas aumentarían la disponibilidad de N en el suelo y los microorganismos no buscarían degradar plaguicidas para usarlo como fuente de N (Gan *et al.*, 1996). Existe bibliografía que propone una relación de competencia por la adsorción a la fracción mineral del suelo por parte del grupo fosfato del glifosato y los fertilizantes fosforados (Damonte *et al.*, 2007). Se encontró una relación significativa entre la cantidad de P y de glifosato en el escurrimiento (Sasal *et al.*, 2015; Zhao *et al.*, 2009). Este resultado podría estar indicando algún tipo de interacción entre ambos. En este sentido, diversos autores proponen cierto grado de competencia por los mismos sitios de adsorción, produciendo pérdidas por escurrimiento de ambos (Piccolo *et al.*, 1996; Maître *et al.*, 2008; Okada *et al.*, 2015).

Los plaguicidas pueden migrar fuera del suelo y contaminar otros compartimentos a través de diferentes procesos, estos son: la volatilización, la lixiviación y el escurrimiento superficial. La prevalencia de algún proceso sobre otro depende de las características del plaguicida y de la matriz donde está presente. La volatilización está controlada por las propiedades del compuesto, las propiedades del suelo y las condiciones climáticas. Debido a que los restos vegetales bajo SD afectan el contenido de agua en el suelo, este menor calentamiento del suelo reduce su pérdida por volatilización (Alletto *et al.*, 2011).

Las propiedades de los plaguicidas son muy importantes al momento de evaluar el riesgo de que estos lleguen al agua subterránea por lixiviación. Al modificarse el pH del suelo, hay cambios en la retención y solubilidad de plaguicidas, lo que aumenta el riesgo de lixiviación. Además, las condiciones de humedad de suelo cambian con el sistema de labranzas y modifican el movimiento de agua y solutos en la matriz del suelo. En condiciones de flujo saturado, el movimiento de solutos se realiza por convención-difusión. Pero cuando hay macroporosidad y condiciones de suelo seco, ocurre el flujo preferencial, hecho que produce un movimiento rápido de solutos que no entran en contacto con las superficies capaces de retenerlos (Kjær *et al.*, 2005). Además, en suelos serie Pergamino, la presencia de flujo preferencial permitiría la pérdida de plaguicidas en profundidad (Caprile *et al.*, 2017).

El escurrimiento superficial es la principal fuente de la contaminación del agua superficial. Las propiedades de los plaguicidas definen en que matriz éstos se van a perder en el escurrimiento. Los que tienen alta sorción se van a transportar unidos a partículas erodadas del suelo; en cambio, los de alta solubilidad, se van disueltos en el agua. Las lluvias son el principal factor que controla las tasas de escurrimiento, la erosión y la pérdida de plaguicidas. La cantidad de residuos vegetales y la naturaleza de los mismos influyen en la rugosidad, la cual disminuye el escurrimiento. Por otro lado, los residuos vegetales en la superficie del suelo amortiguan la energía de las lluvias, evitando la formación de capas superficiales compactas que impiden el ingreso del agua. Esto hace que el agua ingrese más lentamente y humedezca el suelo en forma más uniforme, lo que limitaría el flujo preferencial y aumentaría la retención de plaguicidas en la matriz del suelo. Los residuos que deja el monocultivo de soja bajo SD no son suficientes para limitar los escurrimientos y bajar los volúmenes perdidos (Olson *et al.*, 1998). En la pampa ondulada, se encontró que la SD combinada con el monocultivo de soja promueven la formación de estructuras laminares que disminuyen la infiltración y aumentan el escurrimiento (Sasal *et al.*, 2017b). Al contrario, durante eventos de lluvia normales, cuando la SD se encuentra asociada con rotaciones de cultivos intensificadas, se reducen las pérdidas de plaguicidas por escurrimiento. Cuando las lluvias son de muy elevada intensidad, la capacidad de estos sistemas quedaría sobrepasada y las pérdidas también podrían ser del mismo nivel que en secuencias con muy alta proporción de soja (Darder, 2018).

El conocimiento específico de los procesos de disipación de los plaguicidas en cada uno de los ambientes al cual se incorpora, es fundamental para proporcionar herramientas de manejo agronómico tendientes a reducir el impacto ambiental del uso de esta herramienta productiva. Por ello, es de fundamental importancia conocer cómo diferentes rotaciones de cultivo bajo SD afectan estos procesos en las condiciones edafoclimáticas de la pampa ondulada.

4.1.1. Objetivos

Los objetivos del presente capítulo se correspondieron con los enumerados como 5, 6, 7, 8 y 9 en el capítulo introductorio de esta tesis.

4.2. Materiales y métodos

4.2.1. Ensayo

Se utilizó un ensayo de comparación de sistemas de producción agrícola iniciado en 2006. El ensayo se encuentra ubicado en la EEA INTA Pergamino sobre un suelo Serie Pergamino sin fases por erosión. Este ensayo cuenta con 4 tratamientos, de los cuales se utilizaron dos para comparar el efecto de la secuencia de cultivos bajo SD: a) secuencia

soja-trigo/soja-maíz (4 cultivos cada tres años) y se la denominó R y b) monocultivo de soja, denominado S. En el primer tratamiento, se recurrió al criterio de reposición para la recomendación de la fertilización N, P y S y el umbral de daño para el control de plagas. En el segundo, no se utilizaron fertilizantes y entre los plaguicidas, el glifosato fue el más utilizado (Tabla 3.1).

El diseño del ensayo es de bloques completos aleatorizados con 3 repeticiones. Cada unidad experimental tiene un tamaño de 18.7 x 80 m y permiten utilizar maquinaria de producción comercial. La separación entre unidades experimentales es de 10 m y para las unidades que tienen tratamiento orgánico se la separó a 20 m. Los muestreos de suelo (4.2.2) y las simulaciones de lluvia (4.2.3) que se describen a continuación se realizaron luego de 9 campañas agrícolas, en abril del 2015. Primero se muestreó el suelo y luego se realizaron las simulaciones. Por otro lado, se recurrió a un tercer tratamiento de tipo orgánico en base a la secuencia avena /soja-vicia/maíz, sin aplicación de plaguicidas ni fertilizantes (producción orgánica) para investigar la presencia de los mismos plaguicidas en el suelo. El muestreo de suelo para la determinación de plaguicidas en el tratamiento orgánico se realizó en el mes de mayo. En este tratamiento no se realizaron simulaciones de lluvia.

4.2.2. Muestras de suelo

Se dividió el perfil suelo hasta un metro de profundidad en 6 espesores (0-5, 5-20, 20-30, 30-57, 57-82 y 82-100 cm), de acuerdo a la información de horizontes del perfil típico de la serie descrita en la carta de suelo y a muestreos previos. Para el muestreo de propiedades edáficas de los espesores hasta los 30 cm de profundidad se utilizó pala y cilindros. El muestreo de los horizontes de suelos por debajo de 30 cm se realizó con barreno helicoidal. Entre extracciones se procedió a la limpieza con agua y posteriormente con alcohol.

Se determinaron las siguientes propiedades edáficas:

-En el espesor 0-5 cm se realizaron determinaciones para la construcción de la curva de capacidad de retención de agua ($m^3 m^{-3}$, ISO/FDIS 11274 1998). La distribución de tamaño de poros fueron calculadas usando la relación entre el contenido de agua del suelo y el potencial mátrico (Hillel, 1980). Se sacaron muestras no disturbadas en cilindros (0,05 m alto y 0,05 m diámetro) en dirección vertical al perfil de suelo. Estas se saturaron al vacío durante 24 horas para minimizar la ruptura estructural, y posteriormente se llevaron al potencial matricial -1, -5 y -20 kPa, utilizando mesas de tensión con una columna de agua colgante (Bezerra de Oliveira, 1968). La retención de agua edáfica fue expresada como el contenido volumétrico de agua usando la densidad aparente para la conversión de los contenidos de agua gravimétrica a volumétrica. Los poros del suelo fueron clasificados como: microporos (<15 μm diámetro), mesoporos (15–60 μm) y macroporos (60-300 y >300 μm).

-En los espesores de 0-5 y 5-20 cm se determinó: carbono orgánico particulado (COP) (Cambardella & Elliot, 1992 modificado), índice de estabilidad de los agregados (IEA) (agitación en agua de agregados 1-2 mm, Douglas & Goss modificado, 1982), nitrógeno total (NOS) (Kjeldahl, Nelson & Sommers, 1996), fósforo total (PT) (digestión ácida y colorimetría del ácido ascórbico- Sommers & Nelson, 1972), azufre total (ST) (Tabatabai, 1982), carbono de la biomasa microbiana (CBM) (Fumigación-Extracción según Vance *et al.*, 1987), carbono respirado (CRESP) (Jenkinson & Powlson, 1976), actividad enzimática global (FDA) por hidrólisis del Diacetato de Fluoresceína (Schnürer y Rosswall, 1982), nitrógeno potencialmente mineralizable (NAN) (Bremner, 1965; Keeney, 1982;); y se calculó el coeficiente metabólico (qCO_2).

-En los espesores 0-5, 5-20 y 20-30 cm se determinó: densidad aparente (DAP) (método del cilindro, Burke *et al.*, 1986), densidad aparente máxima (DAPm), (Prueba Proctor, 1933); compactación relativa (CR) como el cociente entre DAP y DAPm y carbono orgánico total (COS). Los porcentajes de COS y NOS de los espesores 0-5 y 5-20 cm se transformaron en reservas de COS y NOS (mCOS y mNOS), multiplicando las concentraciones por la profundidad y por la densidad aparente. Además, se determinó fósforo extractable (Pext) (Colorimétrico pH < 7,6- Norma IRAM-SAGyP 29570-1 (Bray y Kurtz N°1, citado por Black, 1965) y azufre de sulfatos (S-SO₄) (Turbidimétrico).

-En todos los espesores del perfil se determinó: COS (Walkley y Black, 1934), pH y conductividad eléctrica (CE) ambos en agua, por potenciometría y en la relación suelo:agua, 1:2,5 (SSSI 1930; citado por Black, 1965).

4.2.3. Simulaciones de lluvia

Luego de la cosecha de los cultivos, se realizaron simulaciones de lluvia para tratar de recolectar sedimentos y agua de escurrimiento. Éstas se efectuaron utilizando un simulador de lluvia de 50 cm de lado (Iruetia & Mon, 1994) con intensidades de lluvia elevada (60 mm ha⁻¹) y durante dos horas. Los registros de lluvia caída y escurrimiento se determinaron cada 5 minutos. Se separaron muestras de agua y sedimentos de escurrimiento a la hora de simulación y a las dos horas. Se determinó la humedad del suelo (cálculo gravimétrico en base seca según Hillel, 1980) al momento de la simulación y la biomasa aérea en base seca (kg ha⁻¹). En las muestras de agua utilizadas para las simulaciones se determinó pH (Potenciométrico, Red INTA de Laboratorios de suelo, agua y material vegetal, 2011), CE (Conductimétrico, Red INTA de Laboratorios de suelo, agua y material vegetal, 2001), nitrato (APHA-AWWA-WPCF, 1989) y fósforo disuelto total (PDT) (Digestión ácida- colorimetría del ácido ascórbico, APHA-AWWA-WPCF, 1989). Se calculó la masa de sedimentos (kg ha⁻¹), la infiltración acumulada (Ia), la infiltración básica (Ib), el volumen de agua escurrida (Vol esc) y el coeficiente de escurrimiento (Coef esc).

El agua utilizada para las simulaciones se extrajo de una perforación de la EEA INTA Pergamino. Tenía valores de pH = 8.3, CE = 0.98 dS m⁻¹, nitrato= 10.7 mg L⁻¹ y PDT= 0.2 mg L⁻¹. Los análisis químicos demostraron que atrazina, ciproconazole, 2,4-D y glifosato estaban por debajo de sus respectivos límites de cuantificación en el agua usado para las simulaciones.

4.2.4. Plaguicidas

Se calculó la carga contaminante de plaguicidas total para cada tratamiento acumulada en 9 campañas agrícolas, como los gramos de principio activo por ha (Tabla 4.1). También se informa la fecha de última aplicación de plaguicidas en las dos secuencias de cultivos (Tabla 4.2).

En todas las muestras recolectadas (suelo y agua) se determinaron los siguientes plaguicidas: azoxistrobina, ciproconazole, carbendazim, cipermetrina, clorpirifós, 2,4-D, atrazina, glifosato, AMPA y metsulfuron-metil. Estas fueron analizadas por la técnica de UHPLC-MS/MS, en el laboratorio PRINARC (Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Litoral), según Ibañez *et al.* (2006) y Hanke *et al.* (2008). Los plaguicidas fueron seleccionados para su determinación de acuerdo a la historia de uso en el ensayo y teniendo en cuenta que se hubieran aplicado en los dos tratamientos. Además, se tuvieron en cuenta las aplicaciones frecuentes que se realizan

en los lotes alrededor del ensayo y la historia previa de aplicación de plaguicidas anterior al inicio del ensayo.

Tabla 4.1. Carga acumulada de principio activo (p.a.) de plaguicidas aplicados por tratamiento en 9 campañas.

Plaguicida	Rotación	Soja
	g p.a.ha ⁻¹	
<i>Fungicidas</i>		
azoxistrobina*	235	170
carbendazim	320	324
ciproconazole	88	68
tebuconazole	2	0
tiram	63	0
triadimenol	19	0
<i>Insecticidas</i>		
cipermetrina	75	163
clorpirifós	3048	3120
deltametrina	45	20
endosulfan	0	280
lambdacialotrina	33	40
<i>Herbicidas</i>		
2,4-D	1575	1914
atrazina	4240	1890
clorimuron etil	0	30
dicamba	173	58
diclosulam	25	76
fluroxypyr	0	341
glifosato	34880	48860
haloxifop	0	99
imazetapir	67	0
metsulfuron	17	14
paraquat	552	0
quizalofop	300	420
s-metolacloro	2400	0

*en grita plaguicidas determinados en agua y suelo.

Tabla 4.2. Fecha de última aplicación de plaguicidas en las dos secuencias de cultivos

Plaguicida	Rotación		Monocultivo	
	Fecha	Cultivo	Fecha	Cultivo
azoxistrobina	Enero 2013	Soja	Enero 2015	Soja
ciproconazole	Enero 2013	Soja	Enero 2015	Soja
carbendazim	Octubre 2014	Maíz	Noviembre 2014	Soja
cipermetrina	Febrero 2008	Soja	Enero 2009	Soja
clorpirifós	Enero 2014	Soja	Enero 2014	Soja
2,4-D	Julio 2014	Barbecho	Julio 2014	Barbecho
atrazina	Octubre 2014	Barbecho	Julio 2014	Barbecho
glifosato	Julio 2014	Barbecho	Octubre 2014	Barbecho
metsulfuron-metil	Agosto 2013	Barbecho	Mayo 2012	Barbecho

Se calculó la cantidad acumulada de cada principio activo en todo el perfil al momento del muestreo, utilizando la sumatoria de los productos de la concentración del plaguicida y la masa de cada espesor de suelo. Para el cálculo de las cantidades perdidas por escurrimiento se realizó el producto entre la concentración medida y el volumen escurrido. Los límites de cuantificación de los plaguicidas analizados se presentan en la Tabla 4.3, el límite de detección es $LD = LC/3.3$. En los casos de detección de plaguicidas por debajo del límite de cuantificación, para poder calcular las cantidades perdidas/retenidas, se utilizó un valor medio entre el límite de cuantificación (LC) y el de detección (LD). Por otro lado, en la Tabla 4.4 se agruparon algunas propiedades físico-químicas relevantes de los plaguicidas analizados

Tabla 4.3. Límite de cuantificación de los plaguicidas analizados en suelo y agua

Plaguicidas	Límite de cuantificación	
	agua ng ml ⁻¹	suelo ng g ⁻¹
azoxistrobina	0,01	1,00
ciproconazole	0,01	1,00
carbendazim	0,05	0,50
cipermetrina	0,10	1,00
clorpirifós	0,06	2,00
2,4-D	0,02	0,50
atrazina	0,05	0,01
glifosato	0,60	1,50
AMPA	0,60	1,00
metsulfuron-metil	0,10	1,00

Tabla 4.4. Propiedades físico-químicas de los plaguicidas analizados (Fuente: PPDB, 2018).

Fungicidas

Propiedad	unidad	azoxistrobina		ciproconazole		carbendazim	
Solubilidad en agua	mg L ⁻¹	6,7	Baja	93	Moderada	8,0	Baja
Coefficiente octanol-agua	log p	2,50	Bajo	3,09	Alto	1,48	Bajo
Constante de Henry	Pa m ³ mol ⁻¹	7.4x10 ⁻⁰⁹	No volátil	5.0x10 ⁻⁰⁵	No volátil	3.6x10 ⁻⁰³	No volátil
Constante de disociación	pKa	No aplica		No aplica		4,2	Base débil
GUS		2,65	Estado de transición	3.10	Alta posibilidad de lixiviación	2,53	Estado de transición
DT50 suelo (típico)	días	78	Persistencia moderada	142	Persistente	40	Persistencia moderada
DT50 suelo (campo)	días	180,7	Persistente	129	Persistente	22	No persistente
DT50 agua-sedimento	días	205	Lento	1000	Estable	33,7	Moderadamente rápida
DT50 agua	días	6,1	Moderadamente rápida	-		7,9	Moderadamente rápida
Koc	mL g ⁻¹	589	Poco móvil	-		-	
Kfoc	mL g ⁻¹	423	Movilidad moderada	364	Movilidad moderada	225	Movilidad moderada

Insecticidas

Propiedad	unidad	cipermetrina		clorpirifós	
Solubilidad en agua	mg L ⁻¹	0,009	Baja	1,05	Baja
Coefficiente octanol-agua	log p	5,55	Alto	4,7	Alto
Constante de Henry	Pa m ³ mol ⁻¹	0,31	Moderadamente volátil	0.478	Moderadamente volátil
Constante de disociación	pKa	No aplicable	apolar	No aplicable	apolar

GUS		-2	Baja posibilidad de lixiviación	3,63	Alta posibilidad de lixiviación
DT50 suelo (típico)	días	22,1	No persistente	386	Persistencia alta
DT50 suelo (campo)	días	21,9	No persistente	27,6	No persistente
DT50 agua-sedimento	días	17	Moderadamente rápida	36,5	Moderadamente rápida
DT50 agua	días	3	Moderadamente rápida	5	Moderadamente rápida
Koc	mL g ⁻¹	307558	No móvil	5509	No móvil
Kfoc	mL g ⁻¹	-	-	395	Movilidad moderada

Herbicidas

Propiedad	unidad	2,4-D		atrazina		metsulfuron-metil	
Solubilidad en agua	mg L ⁻¹	24300	Alta	35	Baja	2790	Alta
Coefficiente octanol-agua	log p	-0.82	Bajo	2,7	Moderado	-1,87	Bajo
Constante de Henry	Pa m ³ mol ⁻¹	4.0x10 ⁻⁰⁶	No volátil	1.5x10 ⁻⁰⁴	No volátil	2.9x10 ⁻⁰⁶	No volátil
Constante de disociación	pKa	2,97	Ácido débil	1,7	Base muy débil	3,75	Acido débil
GUS		1,69	Baja posibilidad de lixiviación	3,2	Alta posibilidad de lixiviación	3,99	Alta posibilidad de lixiviación
DT50 suelo (típico)	días	4,4	No persistente	75	Persistencia moderada	10	No persistente
DT50 suelo (campo)	días	28,8	No persistente	29	No persistente	13,3	No persistente
DT50 agua-sedimento	días	18,2	Rápida	80	Moderadamente rápida	224,3	Lento
DT50 agua	días	7,7	Moderadamente rápida	-		115	Estable
Koc	mL g ⁻¹	39,3	Móvil	100	Movilidad moderada		

Kfoc mL g⁻¹ 24 Móvil 174 Movilidad moderada 12 Altamente móvil

Herbicidas

Propiedad	unidad	glifosato		AMPA	
Solubilidad en agua	mg L ⁻¹	10500	Alta	10500	Alta
Coefficiente octanol-agua	log p	-3,20	Bajo	-3,20	Bajo
Constante de Henry	Pa m ³ mol ⁻¹	2.1x10 ⁻⁰⁷	No volátil	2.1x10 ⁻⁰⁷	No volátil
Constante de disociación	pKa	2,34 (5,73)	Acido fuerte	2,34 (5,73)	Acido fuerte
GUS		-0.25	Baja posibilidad de lixiviación	-0.25	Baja posibilidad de lixiviación
DT50 suelo (típico)	días	15	No persistente	15	No persistente
DT50 suelo (campo)	días	23,79	No persistente	23,79	No persistente
DT50 agua-sedimento	días	74,5	Moderadamente rápida	74,5	Moderadamente rápida
DT50 agua	días	9,90	Moderadamente rápida	9,90	Moderadamente rápida
Koc	mL g ⁻¹	1424	Poco móvil	1424	Poco móvil
Kfoc	mL g ⁻¹	16331	No móvil	16331	No móvil

4.2.5. Análisis estadístico

Para analizar las diferencias entre los dos tratamientos (R vs S) sobre la concentraciones y cantidades de plaguicidas se utilizaron modelos lineales mixtos, los cuales permiten tener en cuenta los casos en que los residuos muestran heterogeneidad de varianza. Cuando no se cumplió el supuesto de normalidad se utilizó la transformación logarítmica, lográndose la normalidad. Los test de comparaciones múltiples se realizaron mediante la prueba LSD de Fisher ($p < 0.10$). La elección del nivel de significancia obedeció a la necesidad de sacrificar tamaño de muestra en aras de incluir el análisis de un elevado número de moléculas (análisis de 10 plaguicidas en 120 muestras) y poder cubrir el costo de análisis de laboratorio. Otro punto a remarcar fue el elevado coeficiente de variación normalmente observado en las variables de escurrimiento. Se realizaron correlaciones simples de Pearson previa comprobación de supuestos entre las cantidades de plaguicida en agua y suelo a 0-5 y 0-100 cm y las propiedades y variables medidas en agua y suelo. Cuando no hubo detección en una muestra analizada, no se utilizó el dato para el cálculo de medidas estadísticas. Se utilizó Infostat como programa estadístico (Di Rienzo *et al.*, 2013).

4.3. Resultados

4.3.1. Efecto de la secuencia de cultivo bajo SD sobre algunas propiedades edáficas y la biomasa aérea de residuos.

La biomasa aérea al momento de los muestreos de suelo y de la simulación de lluvia presentó diferencias significativas entre los dos tratamientos, 9813 y 4280 kg ha⁻¹, para R y S, respectivamente. La mayoría de las diferencias en las propiedades del suelo entre secuencias de cultivos se encontraron principalmente en el espesor 0-5 cm (Tabla 4.5). En R, a 0-5 cm, las propiedades edáficas H, DAP, DAPm, microporosidad, EA y MCOS, CE, Pext y S-SO₄, CRESP, qCO₂ y FDA fueron mayores que en S. Y, al contrario, Porosidad total, macroporosidad, pH y NAN fueron menores. Nuevamente en R, pero a 5-20 cm, NOS, mNOS y FDA fueron mayores en R.

Tabla 4.5 Propiedades físicas, químicas y biológicas de suelo en dos secuencias de cultivos bajo SD luego de 9 años

Tratamiento	Espesor Cm	Físicas				
		H° %	Dap g cm ⁻³	Dapm	CR	IEA %
Rotación	0-5	28,5 a	1,24 a	1,42 a	0,87 a	23,74 a
	5-20		1,26 a	1,49 a	0,84 a	4,04 a
	20-30		1,27 a			
	30-57		1.39			
	57-82		1.35			
	82-100		1.29			
Soja	0-5	22,8 b	1,16 b	1,44 a	0,77 b	18,13 b
	5-20		1,22 a	1,50 a	0,81 b	4,47 a
	20-30		1,26 a			
	30-57		1.39			
	57-82		1.35			
	82-100		1.29			

Tratamiento	Espesor Cm	Porosidad					
		Porosidad total	macro >300	macro 300-60	meso 60- 30	meso 30- 15	micro <15
Rotación	0-5	52,8 b	8,1 b	3,9 b	2,0 a	2,4 a	36,5 a
Soja	0-5	53,2 a	11,2 a	4,3 a	2,4 a	2,8 a	35,0 b
Físico-químicas							
Tratamiento	Espesor Cm	pH	CE dS m ⁻¹	COS %	COP %	mCOS Mg ha ⁻¹	mCOP Mg ha ⁻¹
Rotación	0-5	5,19 b	0,250 a	2,09 a	0,28 a	12,8 a	1,76 a
	5-20	5,63 a	0,104 a	1,45 a	0,05 a	27,6 a	0,99 a
	20-30	6,12 a	0,113 a	1,00 a		13,8 a	
	30-57	6,44 a	0,087 a	0,56			
	57-82	6,71 a	0,096 a	0,34			
	82-100	6,75 a	0,087 a	0,32			
Soja	0-5	5,60 a	0,214 b	1,96 a	0,27 a	10,8 b	1,49 a
	5-20	5,57 a	0,087 b	1,44 a	0,05 a	25,6 b	0,92 a
	20-30	6,12 a	0,077 a	1,10 a		12,2 a	
	30-57	6,51 a	0,094 a	0,61			
	57-82	6,77 a	0,102 a	0,40			
	82-100	6,78 a	0,086 a	0,29			
Químicas							
Tratamiento	Espesor Cm	NOS %	mNOS Mg ha ⁻¹	PT mg kg ⁻¹	Pext mg kg ⁻¹	ST mg kg ⁻¹	S-SO4 mg kg ⁻¹
Rotación	0-5	0,181 a	1,11 a	426 a	29,85 a	304 a	15,38 a
	5-20	0,150 a	2,84 a	373 a	13,68 a	276 a	8,12 a
	20-30				6,33 a		6,02 a
Soja	0-5	0,186 a	1,03 a	415 a	25,58 b	322 a	5,25 b
	5-20	0,126 b	2,38 b	372 a	14,08 a	293 a	4,34 b
	20-30				6,97 a		4,67 a
Biológicas							
Tratamiento	Espesor Cm	CRESP µg g ⁻¹ h ⁻¹	CBM µg g ⁻¹	qCO2 µg g ⁻¹ CBM h ⁻¹	NAN µg g ⁻¹	FDA µg Fluoresceína g ⁻¹ h ⁻¹	
Rotación	0-5	19,37 a	584,5 a	0,03 a	32,43 b	141,38 a	
	5-20	4,78 a	553,7 a	0,01 a	16,68 a	63,88 a	
Soja	0-5	14,08 b	574,8 a	0,02 b	44,94 a	102,08 b	
	5-20	7,88 a	545,5 a	0,01 a	15,28 a	48,57 b	

4.3.2. Comparación de la presencia de plaguicidas en dos secuencias de cultivo bajo siembra directa

4.3.2.1. Presencia de plaguicidas en el agua de escurrimiento

El análisis de las simulaciones de lluvia realizadas se separó en primera hora de simulación y segunda hora de simulación. A pesar que la segunda hora fue elegida para recolectar mayor cantidad de sedimentos, no hubo diferencias en las calidades de agua obtenidas ni tampoco se lograron cantidades de sedimentos suficientes para permitir la

posterior determinación de plaguicidas. Por ello, se decidió presentar todos los resultados para la primera hora de simulación.

Tabla 4.6. Características de la infiltración y el escurrimiento luego de la simulación de lluvia en dos secuencias de cultivo (promedio y desvío estándar).

Propiedad	Unidad	R (n=4)	S (n=6)
Infiltración acumulada	mm	42,7 ± 3,9 a	32,2 ± 4,3 b
Infiltración básica	mm h ⁻¹	30,0 ± 11,8 a	13,3 ± 4,2 a
Volumen escurrido	mm	14,0 ± 4,4 b	26,1 ± 4,9 a
Coefficiente de Escurrimiento	%	23,3 ± 7,3 b	43,5 ± 8,2 a
Cantidad de sedimentos	kg ha ⁻¹	22,7 ± 20,8 a	46,6 ± 16,1 a

Como puede observarse en la Tabla 4.6, en la R hubo 2 simulaciones que todavía no habían iniciado a escurrir una hora después del inicio de las simulaciones. En R se observó una mayor infiltración acumulada, menor volumen escurrido y menor coeficiente de escurrimiento que en S. La elevada variabilidad observada en los datos recolectados de infiltración básica y sedimentos de escurrimiento no permitió que se encontraran diferencias estadísticas entre secuencias de cultivo.

La falta de escurrimiento en dos simulaciones de R elevó la variabilidad en las detecciones de plaguicidas. Aun así, en general, hubo menor detección de plaguicidas en R. Así, se detectaron 7 y 9 moléculas sobre las 10 moléculas analizadas, en R y S, respectivamente (Tabla 4.7). La azoxistrobina no se detectó ni en R ni en S ni tampoco la cipermetrina y el AMPA en R. Para ciproconazole, en R se encontraron menores concentraciones y cantidades perdidas en el escurrimiento y también, para atrazina menor concentración y una tendencia a menor cantidad perdida por escurrimiento ($p < 0.12$) (Tabla 4.7). En los plaguicidas restantes, las cantidades medias escurridas en S tendieron a ser iguales o mayores en S que en R, aunque no se pudo aplicar el análisis estadístico para comparar las dos secuencias de cultivo en los casos de carbendazim, cipermetrina, clorpirifós, AMPA y metsulfuron metil.

Tabla 4.7. Plaguicidas en la simulación de lluvia. Detecciones, concentraciones y cantidades perdidas en el agua de escurrimiento obtenidos en dos secuencias de cultivo bajo SD.

Plaguicida	<i>Detecciones</i>		<i>Concentraciones</i>		<i>Cantidades</i>	
	R n=4	S n=6	R ng ml ⁻¹	S ng ml ⁻¹	R g ha ⁻¹	S g ha ⁻¹
azoxistrobina	0	0	ND	ND	ND	ND
ciproconazole	4	6	0,090 b	0,175 a	0,010 b	0,039 a
carbendazim	1	5	<LC	<LC	0,001	0,006
cipermetrina	0	1	ND	<LC	ND	0,002
clorpirifós	1	1	<LC	<LC	0,001	0,001
2,4-D	4	6	32,667 a	38,667 a	3,756 a	7,231 a
atrazina	4	6	0,600 b	0,867 a	0,064 a	0,219 a
glifosato	4	3	0,695 a	1,098 a	0,076 a	0,121 a
AMPA	0	3	ND	1,348	ND	0,137
metsulfuron-metil	1	3	<LC	<LC	0,002	0,005

4.3.2.2. Presencia de plaguicidas en el perfil de suelo

Los funguicidas analizados sólo fueron detectados en los primeros 5 cm del perfil (Tabla 4.8). La azoxistrobina se encontró en mayor concentración en R que en S,

no pudiéndose realizar el análisis estadístico de los fungicidas restantes por falta de detecciones. La cipermetrina solo fue detectada en una muestra de las dos secuencias de cultivos. El clorpirifós presentó varias detecciones y pocas cuantificaciones en todo el perfil en las dos secuencias de cultivos. El 2,4-D fue cuantificado en todo el perfil, en los dos tratamientos, pero sin diferencia de concentración entre ellos debido a la elevada variabilidad interna. La atrazina también se cuantificó en todo el perfil pero tuvo diferencia entre tratamientos solamente en el espesor 0-5 cm a favor de R. El glifosato fue detectado en todo el perfil pero con pocas cuantificaciones; su metabolito AMPA, en cambio, se cuantificó con mayores concentraciones, sobre todo en el espesor 0-5 cm, no detectándose diferencias de concentración tanto en los espesores 0-5 como 5-20 cm. El metsulfuron metil no fue detectado en ninguna de las muestras obtenidas.

Tabla 4.8 Número de detecciones y concentraciones medias de los plaguicidas analizados en cada espesor del perfil de suelo hasta el metro de profundidad en dos secuencias de cultivo bajo SD.

Tratamiento	Espesor cm	Fungicidas					
		azoxistrobina		ciproconazole		carbendazim	
		n	ng g ⁻¹	n	ng g ⁻¹	n	ng g ⁻¹
R	0-5	6	8,33 a	5	3,2	2	2
	5-20	0	ND	0	ND	0	ND
	20-30	0	ND	0	ND	0	ND
	30-57	0	ND	0	ND	0	ND
	57-82	0	ND	0	ND	0	ND
	82-100	0	ND	0	ND	0	ND
	0-5	5	2,62 b	1	1,1	2	<LC
S	5-20	0	ND	0	ND	0	ND
	20-30	0	ND	0	ND	0	ND
	30-57	0	ND	0	ND	0	ND
	57-82	0	ND	0	ND	0	ND
	82-100	0	ND	0	ND	0	ND
Tratamiento	Espesor cm	Insecticidas					
		cipermetrina		clorpirifós			
		n	ng g ⁻¹	n	ng g ⁻¹		
R	0-5	0	ND	2	<LC		
	5-20	0	ND	4	3,50		
	20-30	0	ND	3	<LC		
	30-57	0	ND	0	ND		
	57-82	0	ND	2	<LC		
	82-100	0	ND	2	2,00		
	0-5	0	ND	4	<LC		
S	5-20	1	1	0	ND		
	20-30	0	ND	0	ND		
	30-57	0	ND	1	<LC		
	57-82	0	ND	1	<LC		
	82-100	0	ND	1	<LC		

Tratamiento	Espesor cm	Herbicidas							
		2,4-D		atrazina		glifosato		AMPA	
		n	ng g ⁻¹	n	ng g ⁻¹	n	ng g ⁻¹	n	ng g ⁻¹
R	0-5	4	3,08 a	6	2,92 a	2	<LC	6	12,67 a
	5-20	2	5,50 a	6	2,88 a	0	ND	5	1,13 a
	20-30	4	4,00 a	6	1,40 a	1	<LC	3	0,90
	30-57	1	4,00 a	5	1,86 a	2	<LC	4	0,90
	57-82	2	4,00	6	1,06 a	2	2	2	3,00
	82-100	2	2,15 a	6	2,01 a	1	<LC	2	<LC
S	0-5	2	3,50 a	6	1,90 b	1	<LC	6	17,83 a
	5-20	2	3,00 a	5	2,28 a	1	<LC	4	1,05 a
	20-30	3	2,47 a	6	2,05 a	1	<LC	2	<LC
	30-57	1	3,00	4	2,00 a	1	<LC	1	<LC
	57-82	0	ND	5	1,54 a	0	ND	2	<LC
	82-100	3	2,55 a	6	2,17 a	1	<LC	0	ND

Tabla 4.9. Cantidad de plaguicidas presentes en el perfil de suelo hasta 1 m de profundidad bajo dos secuencias de cultivo, luego de 9 años bajo SD.

Plaguicida	R	S
	g ha ⁻¹	
azoxistrobina	5,18 a	1,23 b
ciproconazole	1,61	0,10
carbendazim	0,42	0,06
cipermetrina	ND	0,31
clorpirifós	6,81 a	2,53 b
2,4-D	16,80 a	7,98 b
atrazina	22,96 a	21,45 a
glifosato	4,24 a	1,57 b
AMPA	14,02 a	12,20 a
metsulfuron-metil	ND	ND

Las cantidades de plaguicidas acumuladas para los plaguicidas azoxistrobina, clorpirifós, 2,4-D y glifosato en el primer metro de suelo fueron mayores en R que en S (Tabla 4.9). No existieron diferencias significativas entre secuencias de cultivo para atrazina y AMPA. Los restantes plaguicidas analizados no contaron con análisis estadístico por falta de un número suficiente de detecciones o por su no detección (caso de la cipermetrina).

4.3.2.3. Relaciones entre los plaguicidas cuantificados en el escurrimiento y en el perfil de suelo y las cantidades acumuladas aplicadas en dos secuencias de cultivos luego de 9 años bajo SD.

En agua de escurrimiento, en R se perdió 20 y 10 % de lo perdido en S para ciproconazole y atrazina, respectivamente. Para 2,4-D y glifosato+AMPA no hubo diferencias. Los porcentajes retenidos en el suelo en R fueron 2.2, 2.8 y 2.6 veces mayor para azoxistrobina, clorpirifós y 2,4-D que en S, respectivamente (Tabla 4.10). En cambio, para atrazina se observó un comportamiento inverso: R retuvo la mitad que S. Para glifosato+AMPA no hubo diferencias, teniendo en cuenta lo aplicado.

Tabla 4.10. Porcentaje escurrido en agua/aplicado y retenido en suelo/aplicado en dos secuencias de cultivo luego de 9 años bajo SD.

Plaguicidas	Agua de escurrimiento		Perfil de Suelo	
	R	S	R	S
	%			
azoxistrobina	ND	ND	2,20 a	1,03 b
ciproconazole	0,0114 b	0,0573 a	1,83	0,15
carbendazim	0,0003	0,0021	0,13	0,02
cipermetrina	ND	0,0012	ND	0,19
clorpirifós	0,00003	0,00003	0,22 a	0,08 b
2,4-D	0,2385 a	0,3778 a	1,07 a	0,42 b
atrazina	0,0015 b	0,0116 a	0,54 b	1,13 a
glifosato+ampa	0,00002 a	0,00053 a	0,05 a	0,03 a
metsulfuron	0,0115	0,0347	ND	ND

ND: no detectado

4.3.4. Relación entre plaguicidas y propiedades del suelo

Las correlaciones entre cantidades perdidas por escurrimiento y retenidas en el suelo se probaron solamente para los plaguicidas que tuvieron varias cuantificaciones en las dos secuencias de cultivos.

En general, la menor biomasa aérea junto con la menor infiltración y mayor escurrimiento tuvieron correlaciones con las mayores pérdidas de ciproconazole, 2,4-D y atrazina (Tabla 4.11). Entre las propiedades del suelo que tuvieron correlaciones positivas se encontraron pH, mNOS, S-SO₄, CRESP y qCO₂, las cuales tuvieron el mismo comportamiento en ciproconazole y atrazina. El nitrato del agua de escurrimiento y la mNOS del suelo se relacionaron con la pérdida de ciproconazole. El glifosato solo tuvo correlaciones positivas con el ST.

Tabla 4.11. Correlaciones significativas entre cantidades de ciproconazole, 2,4-D, atrazina y glifosato, perdidas en el agua de escurrimiento y propiedades del suelo y biomasa aérea ($p < 0.10$).

	ciproconazole	2,4-D	atrazina	glifosato
	<i>Variables simulación de lluvias</i>			
Biomasa aérea	-0,69		-0,54	
Ia	-0,75	-0,61	-0,75	
Ib	-0,73	-0,56	-0,54	
Vol esc	0,76	0,52	0,73	
Coef esc	0,76	0,52	0,73	
Sedimentos	0,62		0,63	
	<i>Variables agua de escurrimiento</i>			
Nitrato	0,58			
	<i>Variables suelo 0-5 cm</i>			
Humedad	-0,57			
DAP	-0,67	-0,56	-0,63	
CR	-0,63	-0,49	-0,60	

pH	0,70	0,58	
mNOS	-0,59	-0,57	
S-SO4	-0,76	-0,53	
ST			0,74
CRESP	-0,50	-0,74	
NAN	0,52		
qCO2	-0,68	-0,77	

Las cantidades de plaguicidas retenidas en el suelo a 0-5 cm (Tabla 4.12) aumentaron, en general, con el aumento de la biomasa aérea, la EA, COS, COP, relación COS/COP, Pe, S-SO₄, CRESP, FDA y qCO₂. El 2,4-D solo tuvo correlación negativa con los mesoporos 15-30µm. La atrazina tuvo correlaciones inversas al resto de los plaguicidas analizados en las variables del suelo.

Tabla 4.12. Correlaciones significativas entre cantidad de plaguicidas en 0-5 cm, variables de simulación de lluvias y propiedades del suelo en espesor 0-5 cm (p<0.10)

	azoxistrobina	ciproconazole	2,4-D	atrazina	AMPA
<i>Variables simulación de lluvias</i>					
Biomasa aérea	0,57	0,77		0,51	-0,49
Ia	0,67				
Ib	0,61				
Vol esc	-0,72				
Coef esc	-0,72				
<i>Variables suelo</i>					
Humedad	0,55			0,75	
DAP	0,85				
DAPm		-0,58			
CR	0,83				
macro >300				-0,51	
meso 30-15			-0,65		
micro <15		0,56			
IEA					-0,61
pH	-0,73	-0,52			0,52
CE		0,54		0,49	
COS		0,59			
mCOS	0,68	0,55			
mNOS	0,49				
S-SO4	0,79	0,78		0,66	
CRESP					-0,74
qCO2	0,51				-0,61
NAN			-0,65	-0,59	
FDA		0,55			-0,49

Se realizaron las correlaciones de todos los espesores para atrazina, 2,4-D y AMPA, ya que estos fueron cuantificados en profundidad (Tabla 4.13). Para 2,4-D no se encontró ninguna correlación significativa. La cantidad retenida de atrazina aumentó

con la disminución de la CE y el COS y con el aumento del pH. En cambio, para AMPA, se encontraron correlaciones de signo inverso.

Tabla 4.13. Correlaciones significativas entre cantidad de plaguicidas y propiedades del suelo en espesor 0-100 cm ($p < 0.10$)

	atrazina	2,4-D	glifosato	AMPA
pH	0,32			-0,53
CE	-0,36			0,70
COS	-0,36		-0,21	0,63

Las correlaciones entre las cantidades de plaguicidas acumuladas en el perfil y las propiedades del suelo en 0-5 cm (Tabla 4.14) mostraron las mismas relaciones para azoxistrobina y ciproconazole. Para atrazina no se encontró ninguna correlación significativa y 2,4-D tuvo correlaciones con la misma tendencia que en el agua de escurrimiento. La cantidad de AMPA acumulada en el perfil aumentó con la disminución de NOS, mCOP, mNOS y NAN y con el aumento de humedad y Pext.

Tabla 4.14. Correlaciones significativas entre cantidad de plaguicidas acumuladas en perfil del suelo, variables de simulación de lluvias y propiedades del suelo en espesor 0-5 cm ($p < 0.10$)

	azoxistrobina	ciproconazole	clorpirifós	2,4-D	atrazina	AMPA
	<i>Variables simulación de lluvias</i>					
Biomasa aérea	0,57	0,77				
Ia	0,67			0,52		
Ib	0,61			0,52		
Vol esc	-0,72			-0,53		
Coef esc	-0,72			-0,53		
	<i>Variables suelo</i>					
Humedad	0,55					0,53
DAP	0,85					
DAPm		-0,59				
CR	0,83					
micro <15		0,56				
pH	-0,73	-0,52				
CE		0,54				
COS		0,59				
NOS						-0,57
mCOS	0,68	0,55				
mCOP						-0,54
mNOS	0,49					-0,50
Pext						0,52
S-SO4	0,79	0,78	0,53			
qCO2	0,51					
NAN			-0,52			-0,54
FDA		0,55				

4.3.5. Presencia de plaguicidas en el perfil de suelo con tratamiento orgánico de 10 años de antigüedad

En el tratamiento sin aplicación de plaguicidas de los 10 compuestos analizados se detectaron 5 (Tabla 4.15). Los fungicidas no se detectaron, al igual que la cipermetrina y el metsulfuron-metil. El clorpirifós se detectó en pocas muestras y sólo en una fue cuantificado. El 2,4-D se detectó y cuantificó en pocas muestras, pero en todo el perfil del suelo. La atrazina se detectó y cuantificó en todas las muestras de todos los espesores. El glifosato y su metabolito AMPA se detectaron y cuantificaron en los primeros centímetros principalmente.

Tabla 4.15 Número de detecciones y concentraciones medias de los plaguicidas analizadas en cada espesor del perfil de suelo hasta el metro de profundidad en tratamiento orgánico

Espesor cm	Tratamiento orgánico									
	clorpirifós		2,4-D		atrazina		glifosato		AMPA	
	n	ng g ⁻¹	n	ng g ⁻¹	n	ng g ⁻¹	n	ng g ⁻¹	n	ng g ⁻¹
0-5	1	<LC	0	ND	6	1,32	2	<LC	5	0,95
5-20	0	ND	1	6,00	6	1,58	1	<LC	2	<LC
20-30	1	4,00	1	3,00	6	1,65	0	ND	1	<LC
30-57	1	<LC	1	1,40	6	1,25	0	ND	0	ND
57-82	3	<LC	1	5,00	6	1,48	1	7	0	ND
82-100	0	ND	2	2,00	6	0,95	0	ND	0	ND

4.4. Discusión

4.4.1. Efecto de la secuencia de cultivos

En general, las secuencias de cultivos impactaron significativamente sobre los atributos físicos, químicos y biológicos del suelo, particularmente cerca de la superficie del suelo, en la forma esperada. En R, los elevados aportes anuales de biomasa como retorno de cultivos se tradujeron en relativamente elevados valores medios de biomasa aérea de residuos sobre la superficie del suelo y de la humedad a 0-5 cm en el momento del muestreo (Milesi *et al.*, 2013). Aunque en R el suelo tuvo mayor DAP (menor porosidad total), menor proporción de macroporos y mayor de microporos, la CR indicó la no existencia de suelo compactado, dado que se encontró por debajo de 0,9, umbral para indicar compactación (Carter *et al.*, 1990). En general, no se observan diferencias de porosidad total entre R y S (Sasal *et al.*, 2010). En este caso pudo estar asociado a la presión neumática bajo condiciones húmedas y/o a suelo húmedo en el momento de la cosecha de maíz en marzo de 2015. Además, el valor medio de IEA mostró la formación de un sistema poroso moderadamente estable que conduce a una mayor infiltración acumulada y menor volumen escurrido (coeficiente de escurrimiento). También hubo algunos cambios esperados en el espesor 5-20 cm.

El mayor aporte de biomasa en R, alimentado por la presencia del sistema radical de las gramíneas, condujo a un incremento de la mCOS y de NOS y mNOS (en 5-20 cm). Esto está de acuerdo con la observación de varios autores sobre los efectos de la intensificación de cultivos, en el sentido del aumento del número de cultivos por año (Farahani *et al.*, 1998; Irizar, 2010; Novelli *et al.*, 2011; Restovich *et al.*, 2012; Irizar *et al.*, 2015). El manejo de la fertilidad en R (fertilización con N, P y S con fertilizantes de reacción ácida) provocó un descenso del pH y un aumento de la CE, la cual, si bien llegó a aumentar hasta los 20 cm de profundidad, de ninguna manera dicho aumento puede limitar el normal desarrollo de los cultivos. A su vez, la fertilización continuada

permitió que se observaran mayores concentraciones de formas minerales de P y S, como Pext y S-SO₄. Las propiedades biológicas fueron mayores en la rotación como se esperaría de un sistema con mayor aporte de C y nutrientes (Tiemann *et al.*, 2015; D'Acunto *et al.*, 2018). La mayor actividad enzimática microbiana conjuntamente con un mayor coeficiente metabólico encontrados en R, están indicando una más elevada biodiversidad bajo una oferta más variada de calidades de sustrato; el mismo tamaño de biomasa microbiana acelera el reciclado de fracciones lábiles de materia orgánica; el aporte de N mineral realiza un elevado aporte a los cultivos y una parte se acopla con el carbono aportado, probablemente al proveniente de raíces para quedar retenido en el suelo. Si bien el menor contenido de NAN en R es un resultado no esperado (Martínez *et al.*, 2014), la acidificación del suelo provocada por la fertilización podría ayudar a la generación de condiciones para desacelerar la degradación (menor concentración de NAN) a través de la disminución del pH (Divito *et al.*, 2011).

Las variables analizadas de las simulaciones de lluvia en cada tratamiento tuvieron valores que concuerdan con lo presentado por Darder (2018) para la posición de loma y con la misma intensidad de lluvia simulada en la misma cuenca y al comparar rotaciones con tendencias al monocultivo. Las mayores pérdidas de agua de escurrimiento en S, son explicadas por el sistema poroso menos estable y la posible presencia de capas de estructura laminar cerca de la superficie del suelo (Sasal *et al.*, 2017b). El mayor coeficiente de escurrimiento conlleva a mayor pérdida de agua que arrastra plaguicidas disueltos y unidos a partículas del suelo. Sasal *et al.* (2010), analizando resultados de escurrimiento provenientes de parcelas, reportaron que las menores pérdidas de agua por escorrentía no estaban relacionadas directamente con la cantidad de rastrojo dejado en superficie por los distintos cultivos, sino que este proceso estaba más condicionado por el tiempo de ocupación de la vegetación viva sobre el terreno. De esta manera, los largos barbechos invernales favorecerían la generación de escurrimiento respecto a aquellas situaciones con cultivos en desarrollo durante todo el año. En este sentido, Novelli *et al.* (2011) mencionan el efecto del tiempo de ocupación de los cultivos y de sus raíces en crecimiento sobre distintas propiedades físicas edáficas. Distintos estudios demuestran la importancia de la vegetación como agente biológico protector del suelo, disminuyendo la erosión debido a que disipa la energía de gota de lluvia, retarda la velocidad del escurrimiento y aumenta la permeabilidad del suelo (Blackburn *et al.*, 1986; Meyer *et al.*, 1995; Ruan *et al.*, 2001).

Los plaguicidas analizados en el agua de escurrimiento y en el suelo se comportaron de manera compleja entre los dos tratamientos, develando diferentes mecanismos, atribuibles tanto a sus propiedades intrínsecas como a su interacción con las propiedades edáficas. Por ello, se decidió avanzar en la discusión en forma individual.

4.4.2. Plaguicidas

4.4.2.1. Azoxistrobina:

La no detección de azoxistrobina en agua de escurrimiento, se puede deber a su baja solubilidad, su corta vida media en agua y su alto K_{oc} que le otorga reducida movilidad (PPDB, 2018). Sin embargo, esta molécula se detectó en agua y en peces (Herrero-Hernández *et al.*, 2013; Rodrigues *et al.*, 2013; Schreiner *et al.*, 2016; Brodeur *et al.*, 2017). En suelo, la mayor concentración hallada en los primeros 5 cm, en R, puede deberse a la mayor carga acumulada en este tratamiento (Tabla 3.1), aunque la última aplicación fuera más reciente en S (Tabla 3.2) y su persistencia en suelo sea moderada. Cuando se realizaron correlaciones entre las variables edáficas y este plaguicida, hubo correlaciones con el 60 % de las variables a 0-5 cm. Esto está explicando que el manejo

de suelo actúa significativamente sobre su retención: el aumento de la intensificación de cultivos bajo SD se traduce en un retardo del movimiento descendente de este plaguicida.

4.4.2.2. Ciproconazole:

El ciproconazole se cuantificó en el 100% de las muestras en el agua de escurrimiento. Esto puede deberse a que su solubilidad es moderada y su persistencia en suelo es alta y es moderadamente móvil en suelo y tiene alta posibilidad de lixiviación (PPDB, 2018). Varios autores analizaron su presencia en medios acuosos y no lo detectaron (Battaglin *et al.*, 2011; Herrero-Hernández *et al.*, 2013). Las cantidades perdidas por escurrimiento se correlacionaron con el 65 % de las variables utilizadas y pusieron en evidencia el significativo efecto del manejo sobre dicha pérdida. Cuando hubo menor biomasa aérea sobre el suelo, menor ingreso de agua, la superficie del suelo estaba relativamente más seca y más porosa, menor mNOS, menor concentración de S-SO₄, menor carbono respirado por unidad de CBM y mayor pH y NAN aumentó la cantidad perdida del fungicida. Todas estas propiedades, algunas de ellas muy correlacionadas entre sí, demuestran que en S las pérdidas fueron mayores. En relación a la cantidad aplicada (en el escurrimiento se perdió 5 veces más en S). En cambio, la cantidad retenida en el suelo, sólo pudo cuantificarse en los primeros 5 cm, una vez en S y 5 veces en R. Por un lado, esto estuvo bien relacionado con los resultados de las correlaciones (mayor retención del fungicida en el espesor 0-5 cm con mayor biomasa aérea, mayor contenido y masa de COS, suelo con menor compactación máxima, menor pH, mayor S-SO₄ y actividad enzimática en el mismo espesor). Y por otro, que su falta de presencia en suelo se podía deber a las características de la molécula (moderada movilidad y alta posibilidad de lixiviación). Además, la carga acumulada de este principio activo fue mayor en R (Tabla 4.1) y la última aplicación fue más reciente en S (Tabla 4.2), su retención con respecto a la cantidad aplicada, en R, fue 16 veces mayor que en S en el espesor 0-5 cm. Además, se encontraron correlaciones positivas entre la cantidad retenida en suelo de ciproconazole y la biomasa aérea, COS y MCOS, todas variables que fueron mayores en R. La correlación negativa entre la cantidad retenida en suelo y el pH, explicó el mayor número de detecciones en R, la cual tuvo un pH más bajo. La disipación de ciproconazole tiende a ser más rápida en suelos alcalinos que ácidos (Buerge *et al.*, 2006).

4.4.2.3. Carbendazim:

La baja detección de carbendazim puede deberse a su baja solubilidad, moderada persistencia en suelo y a que se degrada más rápidamente en agua (PPDB, 2018); por ello, hubo baja cuantificación en ésta. Las bajas detecciones en agua de este compuesto fueron reportados por Reemtsma *et al.* (2013) y analizados pero no detectados por Herrero-Hernandez *et al.* (2013). La carga contaminante de este compuesto y la fecha de última aplicación fueron similares en los dos tratamientos (Tabla 4.1 y Tabla 4.2). La cantidad retenida en el suelo con respecto a la cantidad aplicada arrojó un valor mayor en R, pero no pudo realizarse un análisis estadístico por falta de cantidad suficiente de cuantificaciones.

4.4.2.4. Cipermetrina:

La cipermetrina sólo fue detectada en una muestra en agua y en otra muestra de suelo en S en diferentes bloques del ensayo. Muestra baja solubilidad en agua; por lo tanto, es hidrofóbica. La cipermetrina es un plaguicida no polar y se adsorbe fácilmente en la superficie del suelo y allí se fija (PPDB, 2018). De acuerdo con Kaufman *et al.* (1981), muy poco insecticida se movería a través del perfil del suelo. Sin embargo, este

compuesto es frecuentemente detectado. Varios autores la cuantificaron en agua, sedimentos y material particulado (Jergentz *et al.*, 2005; Marino & Ronco, 2005; Bonansea *et al.*, 2013). En el presente trabajo, la carga acumulada fue mayor en S (Tabla 4.1), pero su última aplicación fue bastante antigua en los dos tratamientos (Tabla 4.2). Esto podría deberse a que su medición se realizó luego de 6/7 años posteriores a su última aplicación.

4.4.2.5. Clorpirifós:

El clorpirifós fue detectado siempre bajo el límite de cuantificación en agua de escurrimiento en 1 muestra de cada tratamiento. Esto puede deberse a su baja solubilidad y corta vida media en agua (PPDB, 2018). Sin embargo, se lo detectó en agua, sedimento y material particulado (Moore *et al.*, 2002; Mazanti *et al.*, 2003; Jergentz *et al.*, 2005; Marino & Ronco, 2005). En el suelo, se lo detectó principalmente en el espesor 0-5 cm y en varias muestras en profundidad y con cuantificaciones solo en R. Este compuesto es altamente persistente en suelo (Chai *et al.*, 2013) y moderadamente móvil, lo que le otorga un alto potencial para lixiviar; por esta razón, se lo puede encontrar en profundidad. Cuando se calculó la cantidad retenida en todo el perfil, en R fue 2.7 veces mayor que en S, aunque la carga acumulada en las 9 campañas y la última aplicación fueran similares en ambos tratamientos (Tabla 4.1 y Tabla 4.2). Esta diferencia en la retención puede explicarse por la mayor sorción que tiene este insecticida en los sustratos orgánicos, lo que retrasa su mineralización (Gebremariam *et al.*, 2012; Mugni *et al.*, 2012).

4.4.2.6. 2,4-D:

Se cuantificó en el 100% de las muestras de agua; ello se debió a su alta solubilidad en este medio. Hubo una tendencia a perder más cantidad por escurrimiento en S. Ello ocurrió porque las Ia e Ib fueron menores en este tratamiento y, por ende, el volumen de escurrimiento resultó mayor (resultado de las relaciones obtenidas con estas propiedades) y, además, porque las concentraciones tendieron a ser mayores también. La carga acumulada fue ligeramente mayor en S y la última aplicación coincidió en la fecha para ambos tratamientos y se aplicó como sal sódica (Tablas 4.1 y 4.2). A pesar de su baja persistencia y su baja posibilidad de lixiviación, en el suelo se encontró distribuido en todo el perfil de ambos tratamientos y siempre fue cuantificado. La cantidad retenida en el perfil del suelo en R fue 2.5 veces mayor que en S. Esto también estuvo de acuerdo con las mayores Ia e Ib que tuvo R, que condujeron a un mayor ingreso de agua en el perfil con arrastre de 2,4-D en profundidad. Ya que la adsorción de 2,4-D aumenta fuertemente con la disminución del pH del suelo y no es dependiente de COS (Barriuso *et al.*, 1992), el menor pH en la R podría explicar la diferencia hallada. Cuanto menos NAN hubo en el espesor 0-5 cm mayor resultó su retención, sin encontrar una explicación para este comportamiento. También debido a su alta solubilidad y a la poca adsorción que tiene en el suelo resulta móvil. Y a pesar de su baja persistencia, se lo siguió encontrando luego de que pasaran varios meses de su última aplicación (Tabla 4.2). Sin embargo, el 2,4-D y su metabolito primario 2,4-DCP pueden permanecer en suelos agrícolas por largos períodos de tiempo debido a su uso intensivo (Aparicio *et al.*, 2015). Respecto a la degradación de 2,4-D, Merini *et al.*, (2007) observaron, bajo condiciones experimentales, que los suelos de la pampa húmeda, sometidos a prácticas agrícolas intensivas y con historial previo de uso de fenoxi herbicidas, muestran una mayor capacidad de degradación del 2,4-D. Además, en un microcosmos, se observó que la aplicación de 2,4-D produjo un incremento de microorganismos degradadores, lo que podría ser interpretado como una capacidad

beneficiosa de la comunidad microbiana para atenuar el impacto del uso de este herbicida en el suelo estudiado (Zabaloy *et al.*, 2010). La alta solubilidad también ocasionó que se lo haya encontrado en mayor concentración y cantidad en agua que en suelo. La dinámica de escurrimiento/infiltración, incluyendo la apertura del sistema de poros del espesor 0-5 cm, al parecer, dirige el transporte de este plaguicida en el ambiente analizado.

4.4.2.7. Atrazina:

La atrazina en agua se cuantificó en todas las muestras, a pesar de tener baja solubilidad. Por su moderada vida media y su valor de Koc (PPDB, 2018), la frecuencia de detección en agua resultó alta. La concentración en S fue mayor que en R. Pero la cantidad perdida no difirió, a pesar de haber diferencia de volumen escurrido entre tratamientos. Harman *et al.*, (2004) mostraron que la SD tiene un efectividad marginal para el control de la pérdida de atrazina en el escurrimiento. La existencia de menor biomasa aérea, menores Ia e Ib, menor DAP y CR, menor mCOS, y menores CRES y qCO₂ (poco sustrato para degradar fracciones activas) en S explicaron gran parte de estos resultados. Este herbicida es frecuentemente encontrado en cuerpos de agua (Vonberg *et al.*, 2014; De Gerónimo *et al.*, 2014).

Tiene alta probabilidad de lixiviación y moderada persistencia, y, por esto, se lo cuantificó en casi todas las muestras de suelo y en todos los espesores. Varios autores comprobaron su transporte en profundidad (Bedmar *et al.*, 2004; Montoya *et al.*, 2006; Costa *et al.*, 2010). Hubo una tendencia a disminuir la concentración hallada hacia la profundidad en los dos tratamientos. Esto está de acuerdo parcialmente con lo hallado por varios autores (Hang *et al.*, 2000; Daniel *et al.*, 2002) quienes señalaron que la sorción se correlaciona positivamente con la materia orgánica del suelo y disminuye en profundidad. En el presente trabajo hubo correlación negativa con la materia orgánica y su concentración disminuyó con el aumento de profundidad. Hubo mayor concentración en R solamente en los primeros 5 cm del perfil; ello puede deberse a que la fecha de la última aplicación fuera más reciente (Tabla 4.2). Las cantidades retenidas en los dos manejos fueron similares a pesar que la carga contaminante fue 2 veces mayor en R (Tabla 4.1). Esto hizo que en relación a la cantidad total aplicada, la cantidad retenida en R resultara la mitad de la correspondiente a S. En el presente trabajo, si bien no se encontró correlación positiva con el COS, se halló que el aumento de la cantidad de biomasa aérea de residuos, la humedad, la CE y la concentración de S-SO₄ del espesor 0-5 cm actuaron positivamente en su retención; lo opuesto sucedió con el NAN y la macroporosidad. Todas estas propiedades conducen a proponer que en R hubo una mayor retención que en S en el espesor 0-5 cm, pero ocurrió lo contrario. En R, podría existir un proceso adicional de degradación, denominado bioestimulación, causante de una mayor mineralización del producto por parte de los microorganismos. En suelos con antecedentes de uso frecuente de atrazina, existen microorganismos que están adaptados para producir una mayor degradación del producto (Hang *et al.*, 2003). Éstos utilizan el N del anillo triazínico de la molécula para su crecimiento. Al contrario de lo esperado, la cantidad de atrazina existente en el primer metro de profundidad se correlacionó más con algunas propiedades edáficas más próximas a S (mayor pH, y menores CE y COS). Por otro lado, en S, por ser leguminosa, como se mencionó en la introducción, al existir más NAN que en R, habría una menor degradación de atrazina, dado que los microorganismos dispondrían de una fuente importante de N mineral.

4.4.2.8. Glifosato y AMPA:

Si bien tanto el glifosato como el AMPA tienen alta solubilidad en agua, hubo pocas detecciones y cuantificaciones en agua de escurrimiento en los dos tratamientos. En el suelo, el glifosato se detectó en varias muestras de casi todos los espesores, pero solo hubo una cuantificación. En cambio, el AMPA se cuantificó en concentraciones altas en el espesor 0-5 cm y la concentración fue bajando a medida que se descendía en el perfil, hasta sólo ser detectado. La carga contaminante de glifosato fue 1.4 veces mayor en S y la fecha de aplicación también fue más reciente en dicho tratamiento (Tabla 4.1 y Tabla 4.2). A pesar de esto, no se encontraron diferencias entre manejos en agua de escurrimiento. La cantidad de AMPA del agua de escurrimiento aumentó a medida que disminuyó la biomasa aérea y que el espesor 0-5 cm tenía menor EA, CRESF, qCO₂ y FDA y mayor pH. Rampoldi *et al.* (2014) encontraron que la adsorción de glifosato era mayor en mezclas de rastrojo de maíz con suelo que en mezclas de rastrojo de soja con suelo, indicando que había un acoplamiento entre tipo de rastrojo y suelo, asociado a la secuencia de cultivos. Este resultado estaría apoyando parcialmente el resultado del presente trabajo. La menor actividad biológica bajo rastrojo de soja, la baja estabilidad de agregados y el aumento de pH ayudarían a perder más AMPA.

Tanto glifosato como AMPA se detectaron en todo el perfil, a pesar de que estos dos compuestos tienen baja probabilidad de lixiviación debido a su alta adsorción en suelo (Vereecken, 2005; Caprile *et al.*, 2017). A diferencia de lo que ocurrió con glifosato, el AMPA se cuantificó con elevadas concentraciones en 0-5 cm. Este último tiene alta persistencia en suelo, por ello se puede acumular (Simonsen *et al.*, 2008). Por otro lado, AMPA presenta mayor movilidad que su producto parental (Kjær *et al.*, 2005) y esto sumado al flujo preferencial existente en el suelo ocasionan más cantidad de este metabolito retenido en el perfil.

A 0-5 cm, la cantidad de AMPA retenido aumentó con el aumento de humedad y Pext y disminuyó con la disminución de NOS, mCOP, mNOS y NAN. La mayor humedad en R, en el momento de muestreo, puede favorecer su retención. El aumento de Pext en R puede indicar menor competencia por los sitios de adsorción (Mamy & Barriuso, 2007; Sasal *et al.*, 2015); la mayor actividad biológica existente en R puede haber favorecido la transformación de AMPA con la consecuente disminución de su retención con respecto a S.

Al metro de profundidad, el glifosato fue retenido en R 4.7 veces más que en S, en tanto que no hubo diferencias en las cantidades de AMPA, éstas fueron mucho más elevadas que las de glifosato. Es interesante destacar que el aumento de la cantidad de glifosato se produjo con una disminución de la cantidad de COS en el perfil mientras que el aumento del metabolito AMPA se relacionó con el aumento de la cantidad de COS. Este resultado opuesto estaría indicando la gran capacidad del glifosato para transformarse en su metabolito dentro del perfil y luego de transformado en AMPA, una parte de éste aumenta su retención donde existe más carbono y, a su vez, otra parte, se traslada en el perfil. Las relaciones también indicaron que la retención del metabolito estaría favorecida por la disminución del pH y el aumento de sales, los cuales tienden a expresarse en R (Gimsing *et al.*, 2004).

4.4.2.9. Metsulfuron-metil:

El metsulfuron-metil fue detectado solamente en agua de escurrimiento y con pocas detecciones. Esto es esperable debido a la baja concentración del principio activo aplicado, a la alejada fecha de muestreo luego de su última aplicación y a su baja persistencia en suelo. Además, su dinámica de sorción-desorción también lo pone

disponible para su transporte (Azcarate *et al.*, 2015). Debido a su alta solubilidad y débil adsorción en suelo, es móvil y puede ser transportado por los flujos de agua (Zanini *et al.*, 2009). Es así que se lo detecta frecuentemente en agua superficial en cuencas de nuestro país (De Gerónimo *et al.*, 2014).

4.4.3. Tratamiento orgánico

La detección de varios compuestos en este tratamiento confirma la idea que los plaguicidas pueden alcanzar lugares no deseados. Esto se evidencia al encontrarlos, tanto en los primeros centímetros del suelo (glifosato y AMPA) - lo cual se puede atribuir a deposiciones recientes-, como en profundidad (clorpirifós, 2,4-D y atrazina), lo cual puede atribuirse a una historia previa de agricultura convencional y a su persistencia. La atrazina y el 2,4-D fueron herbicidas muy utilizados en el lote donde se implantó el ensayo, en el cual había alta frecuencia de implantación del cultivo de maíz. Radosevich *et al.* (1997) investigaron el tiempo de residencia de atrazina en biodisponibilidad y biodegradación bajo SD, y hallaron que el aumento del tiempo de residencia del suelo (envejecimiento) disminuyó la atrazina mineralizada. Además, la desorción en el largo plazo del clorpirifós puede explicar su presencia (Gebremariam *et al.*, 2012). El AMPA se encontró en mayor cantidad que glifosato, lo que indica su acumulación en el suelo (Simonsen *et al.*, 2008). Estos resultados muestran la necesidad de continuar con la implementación de este tratamiento para poder seguir su flujo de desorción temporal.

En general, en R, el agua de escurrimiento tuvo un número menor de detecciones de plaguicidas mientras que el suelo retuvo a algunos de ellos más que en S. Algunos no llegaron a detectarse en el escurrimiento y otros se detectaron y, en algunos casos, se cuantificaron. Las cantidades perdidas por escurrimiento fueron muy pequeñas en relación a la cantidad de plaguicida aplicado (Tabla 4.10). Esto puede deberse a la posición en el paisaje ocupada por la serie de suelo, con una pendiente $< 0.5\%$ y también a que a varios compuestos analizados son no polares e hidrofóbicos (azoxistrobina, carbendazim, clorpirifós, cipermetrina) lo que significa que no son muy solubles en agua y tiendan a ser expulsados del agua hacia los suelos (Alletto *et al.*, 2010). La detección de trazas de algunos plaguicidas en el agua utilizada para las simulaciones no parece haber influido en los resultados de escurrimiento. Además, las pequeñas cantidades de plaguicidas perdidas en el escurrimiento están mostrando que en este estudio no se habría sobrepasado la capacidad de perder plaguicidas frente a lluvias de elevada intensidad. Fawcett *et al.* (1994) han señalado que bajo lluvia natural, la SD es más eficiente para controlar el escurrimiento, la erosión y la pérdida de plaguicidas con respecto al uso de lluvia simulada. También, los autores destacaron que la intensidad de la lluvia simulada es más bien un indicador de los límites de eficiencia de la SD más que una representación precisa de sus efectos bajo condiciones de campo reales. A juzgar por las cantidades perdidas en el presente trabajo, la SD y particularmente R, sería muy eficiente en las condiciones de paisaje donde se desarrolló el ensayo.

La retención en el suelo, cuando pudo ser cuantificada, mostró claramente en 5 plaguicidas la capacidad superadora de R sobre S. Además, las cantidades retenidas en el suelo fueron importantes y estuvieron en relación con la carga de plaguicidas aplicada. Esto está demostrando que la intensificación de la secuencia de cultivos, tal como está planteada, fue una de las claves para reducir la pérdida de algunos plaguicidas de los lotes de cultivo. En 2 de los plaguicidas restantes analizados no pudo demostrarse su mayor retención en el suelo (atrazina y glifosato). Además, con

carbendazim y cipermetrina esto se debió al haberse registrado muy pocas detecciones y con metsulfurón-metil, directamente al hecho de no haberse detectado.

La adsorción de plaguicidas en suelos constituye un factor importante que determina el destino de los plaguicidas en el medio ambiente y sus eventuales procesos de degradación. Con las particularidades de cada uno de ellos, quedó evidenciado el efecto conjunto de la cobertura de residuos superficial y de las propiedades físicas, químicas y biológicas del espesor 0-5 cm, propio de los suelos bajo SD, como retardadoras del escurrimiento y la disminución de su pérdida concomitante y también como causantes del aumento del ingreso de agua al perfil, probablemente con menor velocidad en R, que dieron más tiempo para la retención de plaguicidas y su arrastre en profundidad.

La solubilidad en agua de los plaguicidas influye sobre su lixiviación. Normalmente esta solubilidad la modifica el pH del suelo. Reddy y Locke (1998) mostraron que cuando el pH varió desde cerca de 6 a 7,5 la solubilidad en agua se multiplicó por 16, incrementando el riesgo de lixiviación. El aumento del espesor de la cobertura de residuos frente a lluvias intensas, y el aumento de la estabilidad de agregados de la interfase suelo/residuo, favorecerían un mayor ingreso de agua al perfil en forma más lenta favoreciendo la retención de plaguicidas.

Los resultados alcanzados estuvieron condicionados por el momento de muestreo, realizado luego de la cosecha del cultivo de maíz en R y de soja en S. Éstos reflejan los efectos de largo plazo del uso de plaguicidas frente a diferentes relaciones suelo/cultivos/clima acumuladas, en lapsos de tiempo que involucran desde el manejo anterior de plaguicidas al inicio del ensayo hasta lo sucedido en las últimas aplicaciones. Por ejemplo, el tratamiento orgánico es un claro ejemplo de la persistencia de la retención de plaguicidas en el largo plazo en la profundidad del perfil y de su retención reciente más cercana a la superficie del suelo, como consecuencia de la deriva desde la agricultura convencional circundante. Para poder comprender su dinámica con mayor profundidad y conocer la importancia de su interacción con las complejas relaciones suelo/cultivo/clima en la disipación (Hang *et al.*, 2011), es necesario realizar muestreos al inicio y al fin del ciclo de los diferentes cultivos y en situaciones climáticas contrastantes. En este trabajo, las comparaciones entre R y S resultaron de la acumulación de diferentes cargas en diferentes momentos de aplicación para gran parte de los plaguicidas analizados, lo cual incide en los tiempos de degradación, en la absorción, extractabilidad, persistencia, y, por lo tanto, en el efecto en las pérdidas por transporte. Por ello, aunque bastante difícil de implementar en el largo plazo, debería tenderse a la aplicación de dosis y momentos similares para evaluar más claramente las diferencias entre R y S.

También es necesario profundizar el estudio de la cantidad y calidad de residuos bajo SD sobre la disipación de plaguicidas en condiciones controladas. De allí podría saberse con mayor precisión en qué grado una mayor intensificación de la secuencia de cultivos (número de cultivos por año) induce a una mayor reducción de la pérdida por escurrimiento y a una mayor retención en el suelo que permita mayor permanencia en el suelo y mayor posibilidad de degradación. La misma pregunta podría responderse haciendo variar la diversidad de cultivos (número de cultivos por secuencia) con residuos muchos más variados. No menos importante es implementar ensayos en el que se incluya el efecto del grado de la pendiente sobre la pérdida de plaguicidas en agua de escurrimiento y en los sedimentos de erosión bajo lluvias de elevada intensidad. Combinar la sostenibilidad con la intensificación no es una contradicción y, de hecho, es esencial; la sostenibilidad requiere del uso eficiente de todos los insumos en el

cultivo, del buen manejo del suelo y de la biodiversidad agrícola, necesarios para seguir aumentando la productividad. Los impactos ambientales fuera del lote son inevitables, pero podrían no ser obstáculos insuperables (Fischer & Connor, 2018).

4.5. Conclusiones

Globalmente, la intensificación de la secuencia de cultivos bajo SD disminuye la pérdida de algunos plaguicidas por encima de la superficie del suelo y aumenta su retención dentro del perfil. Los plaguicidas que son persistentes y móviles pueden cuantificarse dentro del perfil y permanecen en él, al menos, durante una década. Esto fue evidente en el tratamiento con manejo orgánico. Para que las moléculas y/o sus metabolitos se disipen dentro de los agroecosistemas es necesario estimular las funciones de suelo que favorecen el filtrado y purificación del agua. En este contexto, es muy importante lograr aumentar su permanencia en el horizonte superficial bajo condiciones favorables para el desarrollo de una actividad biológica importante y diversa necesaria para asegurar un aumento en su completa degradación.

CAPÍTULO 5 “Conclusiones generales”

5.1. Conclusiones Generales

La producción mundial de alimentos basada en el control químico de plagas es un tópico de preocupación creciente por parte de una sociedad cada vez más consciente sobre problemas de contaminación y sus posibles efectos negativos en la salud de los agroecosistemas, en general, y de la población humana, en particular. Al respecto, se asiste a un número creciente de publicaciones de carácter internacional, nacional e inclusive regional, como la región pampeana, en la cual, la presencia de residuos de plaguicidas ha sido demostrada en diferentes matrices: aguas superficiales, subterráneas, suelos, sedimentos, lluvia y organismos no objetivo. Antes del comienzo de este estudio, en la cuenca del arroyo Pergamino no se había superado la etapa de diagnóstico: no se disponía de un perfil de los plaguicidas normalmente aplicados en las aguas superficiales ni tampoco se contaba con la información referida al agua subterránea (normalmente en esta matriz es bastante más escasa). Tampoco estaban analizadas las condiciones edafoclimáticas y de uso y manejo que regulan su dinámica. Por ello, se recurrió al análisis de plaguicidas utilizando diferentes dispositivos experimentales para tratar de cumplir con los objetivos planteados y corroborar o rechazar las hipótesis enunciadas.

En primer lugar, se encontró que en las condiciones geohidromórficas de la región, una gran proporción de los compuestos analizados alcanzan los cuerpos de agua, con una mayor frecuencia de detección y concentración en el agua superficial. Estos hallazgos confirmaron los datos obtenidos en otras cuencas similares de otras partes del mundo. En esta misma matriz, para glifosato y AMPA, el uso del suelo altera la calidad del agua según la estación del año: el UI produce picos de concentración de la misma magnitud en primavera y verano mientras que el uso AP tiene una dinámica temporal observable solamente en el AMPA, la cual puede explicarse en gran parte por las lluvias que producen escurrimiento. Las elevadas concentraciones registradas bajo uso UI constituyeron un resultado inédito para nuestra región. Dejó en claro que no solamente las aplicaciones provenientes de la agricultura sino también las de otros sectores (parques públicos o privados, jardines, rutas, vías férreas, parques industriales, uso doméstico) proporcionan rutas de arribo adicionales. En tanto, en agua subterránea, los pulsos de drenaje después de periodos secos arrastran glifosato y AMPA hasta la base del acuífero y el AMPA tiende a concentrarse en las zonas de descarga. Su elevada vida media en agua le permite viajar largas distancias y pueden alcanzar las fuentes de agua disponibles para la población rural dispersa o de los cinturones de la ciudad. También se dedujo que el sistema de producción imperante juega un rol fundamental en la pérdida de este herbicida, dado que estimula su ingreso en los sistemas adyacentes. De esta manera, no solamente se corroboró la hipótesis que enuncia: *“Las características geohidromórficas de la cuenca bajo estudio, conjuntamente con un sistema de producción con tendencia al monocultivo de soja transgénica, contribuyen a la detección de plaguicidas en aguas superficiales y subterráneas”*, también el uso UI alimenta, al menos, el agua superficial. Este último encuentro, referido al transporte sobre superficies selladas, está cada vez más frecuentemente documentado.

En segundo lugar, y a pesar de la elevada variabilidad generalmente encontrada en los lisímetros y la extrema complejidad de los procesos desarrollados en el sistema suelo/agua/planta/herbicida, el estudio de drenaje profundo y concentración de herbicidas permitió visualizar la importancia del flujo preferencial en los Argiudoles bien estructurados bajo SD. Éste se expresa con pequeños pulsos de drenaje, particularmente importantes luego de lluvias intensas asociadas a condiciones de suelo

seco, y tiene consecuencias como vía de transporte de herbicidas en la zona vadosa. El riesgo de contaminación de agua subterránea por glifosato y AMPA varió en función de la dosis y del tiempo transcurrido desde la última aplicación. Las elevadas persistencia y movilidad de atrazina y acetoclor fueron confirmadas en los suelos analizados. Esto constituyó un resultado esperado para atrazina pero no para acetoclor. Una persistencia de casi una década no se encuentra documentada en la bibliografía. Por lo tanto, la práctica agrícola implementada (secuencia de cultivos maíz-soja bajo SD), si es utilizada con dosis crecientes de glifosato, o con frecuentes aplicaciones de atrazina o acetoclor, aumenta el riesgo de contaminación de acuíferos. Por otro lado, las características intrínsecas de cada plaguicida condicionaron su destino en el ambiente. En general, las propiedades edáficas analizadas entre las secuencias de cultivo respondieron de la manera esperada y estuvieron de acuerdo con lo normalmente reportado. La importancia relativa de las diferentes rutas de disipación para determinar las pérdidas de cada plaguicida por escurrimiento y drenaje profundo, a partir de propiedades de los plaguicidas y del suelo, si bien no resultan fáciles de explicar (y así lo demuestra la bibliografía), permitió corroborar la hipótesis que enuncia: *“Algunas interacciones entre las propiedades del suelo, propiedades de los plaguicidas y la secuencia de cultivos determinan la facilidad de los plaguicidas para moverse y ser detectados fuera del área donde fueron aplicados”*. Adicionalmente, el tratamiento de producción orgánica reforzó los resultados sobre persistencia de atrazina en el suelo, 10 años después de su última aplicación. A ello se agregó la detección de 2,4-D, glifosato, AMPA y clorpirifós en el perfil de suelo ratificando la hipótesis *“El manejo del agroecosistema lote en forma orgánica durante una década no garantiza la no presencia de plaguicidas”*.

En tercer lugar, la intensificación de la secuencia de cultivos bajo SD (R) con respecto al monocultivo de soja (S), a nivel de ensayo de largo plazo, puso de manifiesto el efecto positivo del aumento de la cobertura de residuos sobre el retardo del escurrimiento y su baja detección de plaguicidas así como también el efecto positivo de algunas propiedades físicas, químicas y biológicas del espesor cercano a la superficie de suelo sobre la retención de plaguicidas – con características particulares para cada uno de ellos. El caso particular de la menor retención de atrazina en R, y de la no diferencia en glifosato+AMPA entre tratamientos, no permitieron corroborar la hipótesis *“La rotación de cultivos aumenta la permanencia de los plaguicidas en el suelo, permitiendo su reciclado dentro de los límites del agroecosistema”*. A pesar de esto, resultó uno de los hallazgos más importantes de presente trabajo en cuanto a su originalidad: si bien la bibliografía internacional y nacional es relativamente abundante en el efecto de los sistemas de labranza sobre la detección de plaguicidas en suelos, no lo es en cuanto a la intensificación de las rotaciones. La detección y cuantificación generalizada de atrazina en todos los niveles espacio temporales analizados deja claro la necesidad de retirar este compuesto del mercado, como ocurrió en otros países de la UE y en algunos estados de USA. La pérdida de glifosato y AMPA desde cualquier sistema de cultivo indica que es imperativo disminuir sus dosis y el número de aplicaciones anuales.

Luego de la realización de este trabajo se cuenta con nuevos elementos de discusión para favorecer algunos de los servicios ecosistémicos prestados por los suelos (filtrado, purificación del agua), retardar y disminuir su llegada a los sistemas adyacentes. La mayor retención en el suelo permitiría un mayor tiempo de permanencia dentro de la matriz edáfica, otorgando un tiempo adicional para su oclusión y/o para su degradación dentro del perfil. En la región pampeana húmeda central se conocen nuevas relaciones

suelo/manejo que permiten un mejor ordenamiento del territorio agrícola. En este sentido, queda abierto el camino de la investigación hacia un rediseño sostenible de los agroecosistemas. Para ello, será necesario profundizar los estudios de transporte de estos contaminantes, aumentando el muestreo durante períodos muy cercanos a los eventos de lluvia y picos de drenaje y comprender su movimiento en forma soluble en la zona saturada, dado que pueden recorrer grandes distancias y amenazar el suministro de agua y el ambiente acuático. También, los monitoreos deberían extenderse a plazos más largos, dada la posibilidad de encontrar cantidades crecientes en las aguas subterráneas utilizadas para el consumo humano. La inclusión de nuevas formulaciones y sus posibles metabolitos es una tarea pendiente.

BIBLIOGRAFIA

- Abdou, HM & M Flury. 2004. Simulation of water flow and solute transport in free-drainage lysimeters and field soils with heterogeneous structures. *Eur. J. Soil Sci.*, 55:229–241.
- Aizawa, H. 1982. *Metabolic Maps of Pesticides, Ecotoxicology and Environmental Quality Series*. Academic Press. San Diego, USA
- Aktar, W; D Sengupta & A Chowdhury. 2009. Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards. *Interdisciplinary Toxicology*, 2: 1–12.
- Ali, U; JH Syed; RN Malik; A Katsoyiannis; J Li; G Zhang & KC Jones. 2014. Organochlorine pesticides (OCPs) in South Asian region: a review. *Science of the Total Environment*. 476:705-717
- Alletto, L; Y Coquet; P Benoit; D Heddadj & E Barriuso. 2010. Tillage management effects on pesticide fate in soils. A review. *Agron. Sustain. Dev.* 30, 367–400.
- Alonso, LL; PM Demetrio; AM Etchegoyen & DJ Marino. 2018. Glyphosate and atrazine in rainfall and soils in agroproductive areas of the pampas region in Argentina. *Sci. Total Environ.*, 645:89–96.
- Andersen, SM; PB Hertz; T Holst; R Bossi & C Jacobsen. 2001. Mineralisation studies of ¹⁴CO₂-labeled metsulfuron-methyl, tiburon-methyl, chlorsulfuron and thifensulfuron-methyl in one Danish soil and groundwater sediment profile, *Chemosphere* 45: 775–782.
- Andriulo, AE; MC Sasal; S Portela & MI Maître. 2004a. Efecto del tipo de suelo sobre el transporte de solutos en Lisímetros. III Glifosato. XIX Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo, 22-25 junio de 2004, Paraná, Entre Ríos (Argentina).
- Andriulo, AE; MC Sasal; S Portela & MI Maître. 2004b. Efecto del tipo de suelo sobre el transporte de solutos en Lisímetros. II Atrazina. XIX Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo, 22-25 junio de 2004, Paraná, Entre Ríos (Argentina).
- Andriulo, AE; S Hang; MI Maître; S Enrique; S Portela & MC Sasal. 2006. Efecto del tipo de suelo sobre el transporte de atrazina y glifosato en secuencia maíz-soja bajo siembra directa. XX Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo, 19-22 septiembre 2006, Salta-Jujuy (Argentina).
- Annett, R; HR Habibi & A Hontela. 2014. Impact of glyphosate and glyphosate-based herbicides on the freshwater environment. *J. Appl. Toxicol.* 34, 458–479.
- Aparicio, VC, E De Gerónimo; K Hernández Guijarro; D Pérez; R Portocarrero & C Vidal. 2015. Los plaguicidas agregados al suelo y su destino en el ambiente, INTA.
- Aparicio, VC; E De Gerónimo; D Marino; J Primost; P Carrquiriborde & JL Costa. 2013. Environmental fate of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters and soil of agricultural basins. *Chemosphere*, 93: 1866–1873.
- Aparicio, VC; S Aimar; E De Gerónimo; MJ Mendez & JL Costa. 2018. Glyphosate and AMPA concentrations in wind-blown material under field conditions. *L. Degrad. Dev.* 29, 1317–1326.
- APHA-AWWA-WPCF American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) y Water Pollution Control Federation (WPCF). 1989.

Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. Trad. Ed. S.A. Díaz de Santos. Eds. APHA-AWWA-WPCF. Edición 17^a. 10V.

- Arias-Estévez, M; E López-Periago; E Martínez-Carballo; J Simal-Gándara; JC Mejuto & L García-Río. 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 123(4):247–260.
- Armstrong D & K Narayan. 1998. Using groundwater responses to infer recharge. CSIRO Publishing, Victoria, Australia. 13 pp.
- Aslam, S; A Iqbal; M Deschamps; S Recous; P Garnier & P Benoit. 2015. Effect of rainfall regimes and mulch decomposition on the dissipation and leaching of S-metolachlor and glyphosate: a soil column experiment. *Pest Management Science*, 71:278–291.
- Auge, M. 2004. Regiones Hidrogeológicas República Argentina y provincias de Buenos Aires, Mendoza y Santa Fe. <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/15909>
- Azcarate, MP; JC Montoya & WC Koskinen. 2015. Sorption, desorption and leaching potential of sulfonylurea herbicides in Argentinean soils. *J. Environ. Sci. Health. B.*, 50:229–37.
- Barriuso, E; C Feller; R Calvet & C Cerri. 1992. Sorption of atrazine terbutryn and 2,4-D herbicides in two Brazilian oxisols. *Geoderma* 53:155–167.
- Battaglin, WA; DW Kolpin; EA Scribner; KM Kuivila & MW Sandstrom. 2005. Glyphosate, other herbicides, and transformation products in midwestern streams, 2002. *J. Am. Water Resour. Assoc.*, 41:323–332.
- Battaglin, WA; MT Meyer; KM Kuivila & JEE Dietze. 2014. Glyphosate and its degradation product AMPA occur frequently and widely in U.S. soils, surface water, groundwater, and precipitation. *J. Am. Water Resour. Assoc.*, 50:275–290.
- Battaglin, WA; MW Sandstrom; KM Kuivila; DW Kolpin & MT Meyer. 2011. Occurrence of Azoxystrobin, Propiconazole, and Selected Other Fungicides in US Streams, 2005–2006. *Water, Air, Soil Pollut.*, 218:307–322.
- Beare, MH; BR Pohlád; DH Wright & DC Coleman. 1993. Residue placement and fungicide effects on fungal communities in conventional and no-tillage soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57:392-399.
- Bedmar F; JA Perdigon & MG Monterubbianesi. 2006. Residual phytotoxicity and persistence of chlorimuron and metsulfuron in soils of Argentina. *Journal of Environmental Biology*, 27:175-179.
- Bedmar, F & V Gianelli. 2014. Comportamiento de herbicidas en el suelo. Capítulo XIV, 361-389. En: Fernández, O.A., Leguizamón, E.S., Acciaresi, H. Malezas e Invasoras de la Argentina. Tomo I: Ecología y manejo. 1^a ed. Bahía Blanca, Editorial de la Universidad Nacional del Sur, 964 p.
- Bedmar, F; JL Costa; E Suero & D Gimenez. 2004. Transport of atrazine and metribuzin in three soils of the Humid Pampas of Argentina. *Weed Technology* 18:1–8.
- Bedmar, F; P Daniel; JL Costa & D Gimenez. 2011. Sorption of acetochlor, S-metolachlor and atrazine in surface and subsurface soil horizons of Argentina. *Environ. Toxicol. Chem.* 30:1990-1996.

- Benbrook CM. 2016. Trends in glyphosate herbicides use in the United States and globally. *Environmental Sciences Europe*. 28:1-15.
- Bergström, L; E Börjesson & J Stenström. 2011. Laboratory and lysimeter studies of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in a sand and a clay soil. *Journal of Environmental Quality*, 40: 98–108.
- Bertram, N & S Chiacchiera. 2014. Ascenso de napas en la región pampeana: ¿Consecuencia de los cambios en el uso de la tierra? Compendio de resúmenes de trabajos publicados 2013-2014. Ediciones INTA. División Comunicaciones y Biblioteca INTA Marcos Juárez.
- Bezerra de Oliveira, L. 1968. Determinação da macro e microporosidade pela “mesa de tensão” em mostras de solo com estrutura indeformada. *Pesquisa Agrop. Bras.* 3: 197–200.
- Black, CA. (Ed.).1965. *Methods of Soil Analysis. Part 2: Chemical and Microbiological Properties*. Amer. Soc. of Agron. Inc. Publisher. Madison, Wisconsin. USA.
- Blackburn, WH, TL Thurow & CA Taylor. 1986. Soil erosion on rangeland. En: *Proc. Use of Cover, Soil and Weather Data in Range. Monitor. Symp. Soc. for Range Manage*, Denver, CO. USA. pp 31-39.
- Bonanseña RI; MV Amé & DA Wunderlin. 2013. Determination of priority pesticides in water samples combining SPE and SPME coupled to GC–MS. A case study: Suquia River basin (Argentina). *Chemosphere*, 90: 1860-1869.
- Borggaard, OK & AL Gimsing. 2008. Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review. *Pest Manag. Sci.*, 456:441–456.
- Botta, F; G Lavison; G Couturier; F Alliot; E Moreau-Guigon; N Fauchon; B Guery; M Chevreuil & H Blanchoud. 2009. Transfer of glyphosate and its degradate AMPA to surface waters through urban sewerage systems. *Chemosphere*, 77:133–139.
- Bremner, JM. 1965. Nitrogen Availability Indexes. In: CA Black; DD Evans; JL White; LL Ensminger & FE Clark. (Eds.), *Methods of Soil Analysis*. ASA-CSSA-SSSA, Madison, pp. 1179–1237
- Brodeur, JC; M Sanchez; L Castro; DE Rojas; D Cristos; MJ Damonte; MB Poliserpi; MF D’Andrea & AE Andriulo. 2017. Accumulation of current-use pesticides, cholinesterase inhibition and reduced body condition in juvenile one-sided livebearer fish (*Jenynsia multidentata*) from the agricultural Pampa region of Argentina. *Chemosphere*, 185:36–46.
- Buerge, IJ; T Poiger; MD Müller & HR Buser. 2006. Influence of pH on the stereoselective degradation of the fungicides epoxiconazole and cyproconazole in soils. *Environ. Sci. Technol.*, 40:5443–5450.
- Burke W; D Gabriela & J Bruma.1986. *Soil Structure Assessment*, A.A. Balkema, Rotterdam, The Netherlands.
- Cai, DW. 2008. Understand the role of chemical pesticides and prevent misuses of pesticides. *Bulletin of Agricultural Science and Technology*, 1:36–38.
- Cambardella, CA & ET Elliot.1992. Particulate soil organic-matter changes across a grassland cultivation sequence. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56: 777-783.

- Campos, M; S Campos Carlés; P Garré; V González Basteiro; F Mayer; J Micheloud; L Pederiva & N Udaquiola. 2012. Mercado de Fertilizantes. La Argentina y el mundo. AACREA. Buenos Aires.
- Caprile, AC; VC Aparicio; SI Portela; MC Sasal & AE Andriulo. 2017. Drenaje y transporte vertical de herbicidas en dos molisoles de la Pampa Ondulada Argentina. *Ciencia del Suelo*, 35:147–159.
- Caride C; G Piñeiro & JM Paruelo. 2012. How does agricultural management modify ecosystem services in the argentine Pampas? The effects on soil C dynamics. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 154:23–33.
- Carter, MR. 1990. Relative measures of soil bulk density to characterize compaction in tillage studies on fine Sandy loams. *Canadian Journal of Soil Science*, Ottawa, 70:425-433.
- Carvalho, FP. 2017. Pesticides, environment, and food safety. *Food and Energy Security*, 6: 48–60.
- CASAFE, Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes. 2012. <http://www.casafe.org/publicaciones/estadisticas>.
- Caviglia, OP; VO Sadras & FH Andrade. 2004. Intensification of agriculture in the south-eastern Pampas: I. Capture and efficiency in the use of water and radiation in double-cropped wheat-soybean. *Field Crops Res.* 87:117-129.
- Chai, LK; MH Wong & HC Bruun Hansen. 2013. Degradation of chlorpyrifos in humid tropical soils. *J. Environ. Manage.* 125:28–32.
- Chang, F; MF Simcik & PD Capel. 2011. Occurrence and fate of the herbicide glyphosate and its degradate aminomethylphosphonic acid in the atmosphere. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30:548–555.
- Cheng, HH (ed). 1990. Pesticides in the soil environment: Processes, impacts and modeling. Soil Science Society of America, Book Series, N° 2.
- CIAFA. 2016. Cámara de la Industria Argentina de Fertilizantes y Agroquímicos. Manual fitosanitario. www.manualfitosanitario.com/producto_comercial.php.
- Comerford N. 2013. Soil: Largest reactor on the planet? <https://soilsmatter.wordpress.com/2013/12/02/soil-largest-reactor-on-the-planet/>
- Connell, DW; 2005. Basic concepts of environmental chemistry. CRC Press.
- Costa, JL; VC Aparicio; M Zelaya; V Gianelli & F Bedmar. 2010. Transporte de imazapir, atrazina, s-metolacloro y acetoclor en el perfil un suelo argiudol del sudeste de la provincia de Buenos Aires, Argentina. *Estudio en la Zona no Saturada del Suelo* 10:157–162.
- Costanzo, SD, AJ Watkinson, EJ Murby; DW Kolpin & MW Sandstrom. 2007. Is there a risk associated with the insect repellent DEET (N,N-diethyl-m-toluamide) commonly found in aquatic environments? *Sci Total Environ*, 384:214–220.
- Coupe, RH; SJ Kalkhoff; PD Capel & C Gregoire. 2012. Fate and transport of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters of agricultural basins. *Pest Management Science*, 68:16–30.

- D'Acunto, L; JF Andrade; SL Poggio & M Semmartin. 2018. Diversifying crop rotation increased metabolic soil diversity and activity of the microbial community. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 257:159–164.
- Dalpiaz, MJ. 2015. Estimación del peligro de contaminación del agua subterránea por plaguicidas en el norte de la provincia de Buenos Aires. Tesis presentada para optar al título de Magister de la Universidad de Buenos Aires. Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua, Facultad de Ciencias Veterinarias, Universidad de Buenos Aires. pp. 73.
- Damonte, M; RM Torres Sánchez & M dos Santos Afonso. 2007. Some aspects of the glyphosate adsorption on montmorillonite and its calcined form. *Appl. Clay Sci.* 36:86-94.
- Daniel, PE; F Bedmar; JL Costa & VC Aparicio. 2002. Atrazine and metribuzin sorption in soils of the Argentinean Humid Pampa. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21: 2567-2572.
- Darder, ML. 2018. Escurrimiento superficial de la cuenca alta del Arroyo Pergamino. Impacto del uso de la tierra y la posición en el paisaje sobre la calidad del agua y los sedimentos. Tesis de Maestría. Facultad de Agronomía. Universidad de Buenos Aires.
- Darder, ML; S Re & AE Andriulo. 2016. El clima en Pergamino ¿Algo nuevo para decir? *RTA* 10:36-39.
- De Gerónimo, E; V Aparicio; S Bárbaro; R Portocarrero; S Jaime & JL Costa. 2014. Presence of pesticides in surface water from four sub-basins in Argentina. *Chemosphere*, 107: 423-431.
- De Gerónimo, E; VC Aparicio & JL Costa. 2018. Glyphosate sorption to soils of Argentina. Estimation of affinity coefficient by pedotransfer function. *Geoderma* 322, 140–148.
- de Jonge H & L Wollesen de Jonge. 1999. Influence of pH and solution composition on the sorption of glyphosate and prochloraz to a sandy loam soil. *Chemosphere*, 39:753–763.
- de Jonge, H; LW de Jonge & OH Jacobsen. 2000. [¹⁴C] Glyphosate transport in undisturbed topsoil columns. *Pest Management Science*, 56:909–915.
- Degenhardt, D; D Humphries; AJ Cessna; P Messing; PH Badiou; R Raina; A Farenhorst & D Pennock. 2012. Dissipation of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water and sediment of two Canadian prairie wetlands. *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 47:631-639.
- Dente, MV & S Martínez. 2006. Cuenca del río Arrecifes. Disponible en: http://www.hidricosargentina.gov.ar/documentos/referencias_i8/35.pdf
- Di Rienzo, JA; F Casanoves; MG Balzarini; L Gonzalez; M Tablada & CW Robledo. 2013. Grupo InfoStat, Facultad Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina. <http://www.infostat.com.ar>
- Díaz, EL; NG Quintero; OC Boschetti; O Duarte; C Romero; A Paz Gonzáles; L Lenzi & A Perusset. 2008. Evaluación de residuos de plaguicidas en suelos y aguas cultivados con arroz en Entre Ríos. En: Actas del XXI Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo, 13-16 de mayo, San Luis, Argentina.

- Dingman, LS 1993. *Physical Hydrology*. Prentice Hall, New Jersey. 575 pp.
- Divito, GA, HRS Rozas, HE Echeverría; GA Studdert & N Wyngaard. 2011. Long term nitrogen fertilization: Soil property changes in an Argentinean Pampas soil under no tillage. *Soil Tillage Res.*, 114:117–126.
- Doublet, J; L Mamy & E Barriuso. 2009. Delayed degradation in soil of foliar herbicides glyphosate and sulcotrione previously absorbed by plants: consequences on herbicide fate and risk assessment. *Chemosphere*, 77:582-589.
- Douglas, JT & MJ Goss. 1982. Stability and organic matter of surface soil aggregates under different methods of cultivation and in grassland. *Soil Till Res.*, 2:155-175.
- EASNE. 1967. Estado del conocimiento actual de la geohidrología del Noreste de la Provincia de Buenos Aires. La Plata.
- EFSA. 2011. European Food Safety Authority. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance acetochlor. *EFSA Journal* 9:1-109. www.efsa.europa.eu/efsajournal.htm
- FAO. 2009. *La agricultura mundial en la perspectiva del año 2050*. Roma
- Farahani, HJ; GA Peterson & DG Westfall. 1998. Dryland cropping intensification: a fundamental solution to efficient use of precipitation. *Adv. Agron.* 64: 197-223
- Farenhorst, A; LA Andronak & RDA McQueen. 2015. Bulk deposition of pesticides in a canadian city: Part 1. Glyphosate and other agricultural pesticides. *Water. Air. Soil Pollut.* 226(47)
- Fawcett, RS; BR Christensen & DP Tierney. 1994. The impact of conservation tillage on pesticide runoff into Surface water: a review and analysis. *J. Soil Water Conserv.*, 49:126-135
- Feller, C. 1979. Une méthode de fractionnement granulométrique de la matière organique du sol. Application aux sols tropicaux à textures grossières, très pauvres en humus. *Cahiers ORSTOM série Pédologie*, Paris 17, 339-346.
- Feng, JC; DG Thompson & PE Reynolds. 1990. Fate of glyphosate in a Canadian forest watershed. 1. Aquatic residues and off-target deposit assessment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 38:1110-1118.
- Figueiredo, RO; D Markewitz; EA Davidson; AE Schuler; O dos S Watrin & P de Souza Silva. 2010. Land-use effects on the chemical attributes of low-order streams in the eastern Amazon. *Journal of Geophysical Research*, 115:G04004
- Fischer, RA & DJ Connor. 2018. Issues for cropping and agricultural science in the next 20 years. *F. Crop. Res.* 222, 121–142.
- FOCUS. 2014. Assessing Potential for Movement of Active Substances and their Metabolites to Ground Water in the EU. The Final Report of the Ground Water Work Group of FOCUS. EC Document Reference Sanco/13144/2010, versión 3. <http://focus.jrc.ec.europa.eu/gw/docs/NewDocs/focusGWReportOct2014.pdf>.
- Galindo G; C Sainato; C Dapeña; JL Fernandez-Turiel; D Gimeno; M Pomposiello & H Panarello. 2007. Surface and groundwater quality in the northeastern region of Buenos Aires Province, Argentina. *Journal of South American Sciences*, 23: 336-345.

- Gan, J; RL Becker; WC Koskinen & DD Buhler. 1996. Degradation of atrazine in two soils as a function of concentration, *J. Environ. Qual.* 25, 1064–1072.
- Gebremariam, SY; MW Beutel; M Flury; JB Harsh & Yonge DR. 2012. Nonsingular Adsorption/Desorption of Chlorpyrifos in Soils and Sediments: Experimental Results and Modeling. *Environ. Sci. Technol.*, 46:869–875.
- Gianello, C & JM Bremner. 1986. A simple chemical method of assessing potentially available organic nitrogen in soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 17:195–214.
- Giesy, JP; S Dobson & K Solomom. 2000. Ecotoxicological risk assessment for Roundup® herbicide. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 167:35-120
- Gil RC & A Garay. 2001. La siembra directa y el funcionamiento sustentable del suelo. En: Panigatti, JL; Buschiazzo, D & H Marelli (Eds). *Siembra Directa II*. Ediciones INTA.
- Gilliom, RJ; JE Barbash; CG Crawford; PA Hamilton; JD Martin; N Nakagaki; LH Nowell; JC Scott; PE Stackelberg; GP Thelin & DM Wolock. 2006. Pesticides in the nation's streams and ground water, 1992-2001. US Geological Survey.
- Gimsing, AL; OK Borggaard; OS Jacobsen; J Aamand & J Sørensen. 2004. Chemical and microbiological soil characteristics controlling glyphosate mineralisation in Danish surface soils. *Appl. Soil Ecol.* 27:233–242.
- Grunewald, K; W Schmidt; C Unger & G Hanschmann. 2001. Behavior of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in soils and water of reservoir Radeburg II catchment (Saxony/Germany). *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 164: 65–70.
- Guêrif, J; G Richard; C Dürr; JM Machet; S Recous & J Roger-Estrade. 2001. A review of tillage effects on crop residue management, seedbed conditions and seedling establishment. *Soil Till. Res.* 61, 13-32.
- Hang, S; A Andriulo; MC Sasal; M Nassetta; S Portela & AI Cañas. 2010. Integral study of Atrazine behaviour in field lysimeters in Argentinean Humid Pampas soils. *Chilean J. Agric. Res.*, 70:104-112.
- Hang, S; Bocco M & R Sereno. 2000. Adsorption of atrazine in two profiles of Argentinian soils during direct sowing. *Agrochimica* 44:115-122.
- Hang, S; E Barriuso & S Houot. 2003. Behavior of ¹⁴C-Atrazine in Argentinean topsoils under different cropping managements. *Journal of Environmental Quality* 32:2216-2222.
- Hang, S; EA Rampoldi & GJ Negro. 2011. Herbicides Behaviour in Non Tillage Systems, En: KD Piotrowski (Ed.). *Herbicides: Properties, Crop Protection and Environmental Hazards*. Nova Science Publishers, Inc., pp. 121–159.
- Hanke, I; H Singer & J Hollender. 2008. Ultratrace-level determination of glyphosate, aminomethylphosphonic acid and glufosinate in natural waters by solid-phase extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: performance tuning of derivatization, enrichment and detection. *Anal. Bioanal. Chem.*, 391:2265–2276.
- Hanke, I; I Wittmer; S Bischofberger; C Stamm & H Singer. 2010. Relevance of urban glyphosate use for surface water quality. *Chemosphere*, 81:422–429.

- Harman WL, E Wang & JR Williams. 2004. Reducing atrazine losses: Water quality implications of alternative runoff control practices. *J. Environ. Qual.*, 33:7-12.
- Hendrickx, JMH & M Flury. 2001. Uniform and preferential flow, mechanisms in the vadose zone. En: National Research Council (ed.) *Conceptual models of flow and transport in the fractured vadose zone*. National Academy Press, Washington DC. pp. 149-188.
- Herrero-Hernández, E; MS Andrades; A Álvarez-Martín; E Pose-Juan; MS Rodríguez-Cruz & MJ Sánchez-Martín. 2013. Occurrence of pesticides and some of their degradation products in waters in a Spanish wine region. *J. Hydrol.* 486, 234–245.
- Hillel D, 1980. *Fundamentals of Soil Physics*. Academic Press, New York. Hudson, N. 1982. Edición, ilustrada. Reverte, pp. 352
- IARC. 2015. Evaluation of five organophosphate insecticides and herbicides. *IARC Monographs*, 112:1-2
- Ibañez, M; OJ Pozo; JV Sancho; F J Lopez & F Hernandez. 2006. Re-evaluation of glyphosate determination in water by liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr.*, 1134:51–55
- IDE Pergamino. 2016. Infraestructura de Datos Espaciales del Municipio de Pergamino. <http://ide.pergamino.gob.ar/sig/>.
- INA. 2007. Estudio integral de la cuenca del río Arrecifes. Volumen 1.
- INDEC. 2010. Censo Nacional de Población, Hogares y Viviendas. www.censo2010.indec.gov.ar.
- InfoLEG. 2016. Información Legislativa y Documental. Ministerio de Justicia y Derechos Humanos. <http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/175000-179999/176355/norma.htm>.
- INTA. 1972. Carta de Suelos de la República Argentina. Hoja 3360-32 Pergamino, provincia de Buenos Aires. INTA. Argentina.
- Irizar, AB, AE Andriulo & B Mary. 2013. Long-term impact of no tillage in two intensified crop rotations on different soil organic matter fractions in Argentine rolling pampa. *Open Agric. J.*, 7: 22–31.
- Irizar, AB. 2010. Cambios en las reservas de materia orgánica del suelo y sus fracciones granulométricas: efecto de la secuencia de cultivo, del sistema de labranza y de la fertilización nitrogenada. Tesis de Maestría. Facultad de Agronomía. Universidad de Buenos Aires
- Irizar, AB; LA Milesi Delaye & AE Andriulo. 2015. Projection of soil organic carbon reserves in the Argentine rolling pampa under different agronomic scenarios. relationship of these reserves with some soil properties. *Open Agric. J.*, 9:30–41.
- Irurtia, C & R Mon. 1994. Microsimulador de lluvia para determinar infiltración a campo. Publicación N° 176. SAGPyA, INTA. CIRN, Instituto de Suelos, Castelar. Argentina. 18 p.
- ISO/FDIS 11274. 1998. Soil quality-Determination of Water-retention characteristic, Laboratory methods.
- Jarvie, HP; PJA Withers; MJ Bowes; EJ Palmer-Felgate; DM Harper; K Wasiak; P Wasiak; RA Hodgkinson; A Bates; C Stoate; M Neal; HD Wickham; SA Harman &

- LK Armstrong. 2010. Streamwater phosphorus and nitrogen across a gradient in rural- agricultural land use intensity. *Agriculture, Ecosystems and Environment.*, 135: 238-252.
- Jarvis, NJ. 2007. A review of non-equilibrium water flow and solute transport in soil macropores: Principles, controlling factors and consequences for water quality. *Eur. J. Soil Sci.*, 58: 523–546.
- Jarvis, NJ; L Zavattaro; K Rajkai; WD Reynolds; PA Olsen; M McGechan; M Mecke; B Mohanty; PB Leeds-Harrison & D Jacques. 2002. Indirect estimation of near-saturated hydraulic conductivity from readily available soil information. *Geoderma* 108:1–17.
- Jaworska, J; H Van Genderen-Takken; A Hanstveit; E Van de Plassche & T Feijtel. 2002. Environmental risk assessment of phosphonates, used in domestic laundry and cleaning agents in the Netherlands. *Chemosphere*, 47: 655–665
- Jenkinson, DS & DS Powlson. 1976. The effect of biocidal treatments on metabolism in soil. I. Fumigation with chloroform. *Soil Biol. Biochem.* 8: 167-177.
- Jergentz, S; H Mugni; C Bonetto & R Schulz. 2005. Assessment of insecticide contamination in runoff and stream water of small agricultural streams in the main soybean area of Argentina. *Chemosphere*, 61: 817–826
- Jobbágy, E & M Noretto. 2009. Napas freáticas: pautas para comprender y manejar su impacto en la producción. En: *Actas del XVII Congreso Aapresid*
- Kah, M & CD Brown. 2006. Adsorption of ionisable pesticides in soils. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 188: 149–217.
- Kaufman, DD; BA Russell; CS Helling & AJ Kayser. 1981. Movement of cypermethrin, decamethrin, permethrin, and their degradation products in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 29:239-245.
- Kegley, SE; BR Hill; S Orme & AH Choi. 2017. PAN Pesticide Database, Pesticide Action Network, North America (Oakland, CA), <http://www.pesticideinfo.org>.
- Keeney, D. 1982. Nitrogen-Availability Indices. In: Page AL et al (Eds.). *Methods of Soil Analysis. Part 2, Chemical and Microbiological Properties.* N° 9. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, EEUU. pp 711-733.
- Khan, MA & CD Brown. 2016. Influence of commercial formulation on leaching of four pesticides through soil. *Sci. Total Environ.*, 573:1573–1579.
- Kjær, J; P Olsen; M Ullum & R Grant. 2005. Leaching of glyphosate and aminomethylphosphonic acid from Danish agricultural field sites. *J. Environ. Qual.*, 34:608–620
- Kjær, J; V Ersten; OS Jacobsen; N Hansen; LW de Jonge & P Olsen. 2011. Transport modes and pathways of the strongly sorbing pesticides glyphosate and pendimethalin through structured drained soils. *Chemosphere*, 84:471–479.
- Knoepp, JD; JM Vose; JL Michael & BC Reynolds. 2012. Imidacloprid movement in soils and impacts on soil microarthropods in southern Appalachian eastern hemlock stands. *J. Environ. Qual.* 41:469–478.
- Kolpin, DW; D Schnoebelen & EM Thurman. 2004. Degradates provide insight to spacial and temporal trends of herbicides in ground water. *Ground Water*, 42:601–608.

- Kolpin, DW; EM Thurman; EA Lee; MT Meyer; ET Furlong & ST Glassmeyer. 2006. Urban contributions of glyphosate and its degradate AMPA to streams in the United States. *Sci. Total Environ.* 354, 191–197.
- Krieger, R. 2010. *Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology*. Academic press. London, UK
- Kylin, H. 2013. Time-integrated sampling of glyphosate in natural waters. *Chemosphere*, 90:1821–1828.
- Lal, R. 2008. Soil carbon stocks under present and future climate with specific reference to European ecoregions. *Nutr. Cycling Agroecosyst.* 81, 113–127.
- Landry, D; S Dousset; JC Fournier & F Andreux. 2005. Leaching of glyphosate and AMPA under two soil management practices in Burgundy vineyards (Vosne-Romané, 21-France). *Environmental Pollution*, 138:191–200.
- Lewan, E; J Kreuger & N Jarvis. 2009. Implications of precipitation patterns and antecedent soil water content for leaching of pesticides from arable land. *Agric. Water Manage.* 96:1633–1640.
- Lin, HS; KJ McInnes; LP Wilding & CT Hallmark. 1998. Macroporosity and initial moisture effects on infiltration rates in vertisols and vertic intergrades. *Soil Sci.* 163:2–8.
- Lin, HS; KJ McInnes; LP Wilding & CT Hallmark. 1999. Effects of soil morphology on hydraulic properties: I. Quantification of soil morphology. *Soil Sci. Soc. Am. Journal* 63:948–954.
- Locke, MA & SS Harper. 1991. Metribuzin degradation in soil: I- Effects of residue amendment, metribuzin level, and soil depth, *Pestic. Sci.* 31:221–237.
- Locke, MA. 1992. Sorption-desorption kinetics of alachlor in surface soil from two soybean tillage systems, *J. Environ. Qual.* 2:558– 566.
- Loewy, M; V Kirs; G Carvajal; A Venturino & A Pechenedangelo. 1999. Groundwater contamination by azinphos methyl in the Northern Patagonic Region (Argentina). *Sci. Total Environ.* 225, 211–218.
- Loiacomo, D; AL Graziano & MS Zubillaga. 2016. Evaluación de glifosato y AMPA en aguas de una subcuenca del arroyo Pergamino, Buenos Aires. En: XXV Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo, 27 de Junio - 1 de Julio, Río Cuarto, Córdoba, Argentina.
- Luijendijk, CD; WHJ Beltman; RA Smidt; LJT van der Pas & C Kempenaar. 2005. Measures to reduce glyphosate runoff from hard surfaces. *Plant Research International B.V.*, Wageningen, 353:1–40.
- Lupi, L. 2017. Dinámica del glifosato y plaguicidas organoclorados en el agroecosistema de la cuenca del Río Quequén Grande. PhD Thesis, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Mar del Plata, Argentina
- Lupi, L; KSB. Miglioranza; VC Aparicio; D Marino; F Bedmar & DA Wunderlin. 2015. Occurrence of glyphosate and AMPA in an agricultural watershed from the southeastern region of Argentina. *Sci. Total Environ.*, 536: 687–694.
- MacBean, C (Ed). 2015. *The Pesticide Manual*. British Crop Production Council. Brighton, UK.

- Magrin, GO; MI Travasso & R Mehzer. 2012. Impacts of Climate Variability and Extremes on Crop Production in Argentina. Proc. Planet Under Pressure 2012, London, UK. <http://www.planetunderpressure2012.net>
- Mahler, BJ; PC Van Metre; TE Burley; KA Loftin; MT Meyer & LH Nowell. 2017 Similarities and differences in occurrence and temporal fluctuations in glyphosate and atrazine in small Midwestern streams (USA) during the 2013 growing season. *Science of The Total Environment*, 579:149–158
- Maître MI; E Lorenzatti; A Lenardón & S Enrique. 2008. Adsorción-desorción de glifosato en dos suelos argentinos. *Natura Neotropicalis* 39:19-31.
- MAIZAR. 2013. La cadena del maíz y las oportunidades para desarrollo en la argentina. Consultoría elaborada por encargo del Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. Buenos Aires, Argentina.
www.maizar.org.ar/documentos/1.argentina-final-ago.docx. Fecha de último acceso: 21/10/2015.
- Mallat E & D Barceló. 1998. Analysis and degradation study of glyphosate and of aminomethylphosphonic acid in natural waters by means of polymeric and ion-exchange solid-phase extraction columns followed by ion chromatography-post-column derivatization with fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*, 823:129–136.
- Mamy L & E Barriuso. 2005. Glyphosate adsorption in soils compared to herbicides replaced with the introduction of glyphosate resistant crops. *Chemosphere*, 61:844–855
- Mamy L & E Barriuso. 2007. Desorption and time-dependent sorption of herbicides in soils. *European Journal of Soil Science*, 58:174–187.
- Mamy, L; B Gabrielle & E Barriuso. 2008. Measurement and modelling of glyphosate fate compared with that of herbicides replaced as a result of the introduction of glyphosate-resistant oilseed rape. *Pest Management Science*, 64:262–275.
- Marino D & A Ronco. 2005. Cypermethrin and Chlorpyrifos Concentration Levels in Surface Water Bodies of the Pampa Ondulada, Argentina. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 75:820–826.
- Marrs, RH; AJ Frost; RA Plant & P Lunnis. 1993. Determination of buffer zones to protect seedlings of non-target plants from the effects of glyphosate spray drift. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 45:283–293.
- Marrs, RH; CT Williams; AJ Frost & RA Plant. 1989. Assessment of the effects of herbicide spray drift on a range of plant species of conservation interest. *Environmental Pollution*, 59:71–86.
- Martens, S F. 2016. ¿Son los envases vacíos de fitosanitarios un problema ambiental? Colección Divulgación, Ediciones INTA. Argentina,
<http://inta.gob.ar/documentos/¿son-los-envases-vacios-de-fitosanitarios-un-problema-ambiental-0>
- Martínez, JP; PA Barbieri; G Cordone; HR Sainz Rozas; HE Echeverría & GA Studdert. 2014. Secuencias con predominio de soja y su efecto sobre el carbono organico. En: XXIV Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo, 5-9 de Mayo, Bahía Blanca, Argentina

- Masiá, A; J Campo; P Vázquez-Roig; C Blasco & Y Picó. 2013. Screening of currently used pesticides in water, sediments and biota of the Guadalquivir River Basin (Spain). *J. Hazard. Mater.*, 263: 95–104.
- Matson, PA; WJ Parton; AG Power & MJ Swift. 1997. Agricultural intensification and ecosystem properties. *Science*, 227:504-509.
- Mazanti, L; C Rice; K Bialek; D Sparling; C Stevenson; WE Johnson; P Kangas & J Rheinstein. 2003. Aqueous-phase disappearance of atrazine, metolachlor, and chlorpyrifos in laboratory aquaria and outdoor macrocosms. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 44:67-76.
- McConnell JS & LR Hossner. 1985. pH dependent adsorption isotherms of glyphosate. *J. Agric. Food Chem.* 33:1075–1078.
- Merini LJ, V Cuadrado; CG Flocco & AM Giulietti. 2007. Dissipation of 2,4-D in soils of the Humid Pampa region, Argentina: A microcosm study. *Chemosphere*, 68:259–265
- Meyer, LD, SM Dabney & WC Harmon. 1995. Sediment trapping effectiveness of stiffgrass hedges. *Trans. ASAE* 38:809-815.
- Michelena, R; CB Irania; F Vavruska & A Pittaluga. 1989. Degradación de suelos en el norte de la Región Pampeana. Publ. Técnica N° 6 - Proyecto de Agricultura Conservacionista. INTA Centros Regionales Buenos Aires Norte, Córdoba, Entre Ríos y Santa Fé.
- Milesi Delaye, LA; AB Irizar; GO Magrín & AE Andriulo. 2014. Perspectivas para el stock orgánico del suelo de la Pampa Ondulada bajo diferentes escenarios agronómicos y climáticos. C. Pascale Medina. Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca de la Nación, E-Book.
- Milesi Delaye, LA; AB Irizar; AE Andriulo & B Mary. 2013. Effect of continuous agriculture of grassland soils of the argentine rolling pampa on soil organic carbon and nitrogen. *Appl. Environ. Soil Sci.*, 2013, 1–17.
- Montoya, JC; Costa, JL; R Liedl; F Bedmar & PE Daniel. 2006. Effects of soil type and tillage practice on atrazine transport through intact soil cores. *Geoderma*, 137:161–173.
- Montoya, JC; C Porfiri; ZE Roberto & EF Viglizzo. 2018. Assessing the vulnerability of groundwater resources in semiarid lands of central Argentina. *Sustain. Water Resour. Manag.*, *en prensa*.
- Moore, MT; R Schulz; CM Cooper; S Smith & JH Rodgers. 2002. Mitigation of chlorpyrifos runoff using constructed wetlands. *Chemosphere*, 46:827-35
- Mugni, H; P Demetrio; A Paracampo; M Pardi; G Bulus & C Bonetto. 2012. Toxicity persistence in runoff water and soil in experimental soybean plots following chlorpyrifos application. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 89: 208-212.
- Navarro, S; N Vela & G Navarro. 2007. Review. An overview on the environmental behaviour of pesticide residues in soils. *Spanish J. Agric., Res.* 5: 357–375.
- Nelson, DW & LE Sommers. 1996. Total Carbon, Organic carbon and organic matter. In: *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods-SSA Book series n°5*. Bartels managing ed.

- Nelson, DW and LE Sommers. 1996. Total Carbon, Organic carbon and organic matter. In: Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods-SSA Book series n°5. Bartels managing ed
- Newton, M; KM Howard; BR Kelpsas; R Danhaus; CM Lottman & S Dubelman. 1984. Fate of glyphosate in an Oregon forest ecosystem. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 32:1144–1151
- Newton, M; LM Horner; JE Cowell; DE White & EC Cole. 1994. Dissipation of Glyphosate and Aminomethylphosphonic Acid in North American Forests. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42:1795–1802.
- Norgaard T; P Moldrup; TPA Ferré; P Olsen; AE Rosenbom & LW de Jonge. 2014. Leaching of glyphosate and aminomethylphosphonic acid from an agricultural field over a twelve-year period. *Vadose Zone J.* 13:1-18.
- Nosetto, MD; EG Jobbágy; AB Brizuela & B Jackson. 2012. The hydrologic consequences of land cover change in central Argentina. *Agric. Ecosyst. Environ.* 154:2–11.
- Novak, JM; DW Watts & PG Hunt. 1996. Long-term tillage effects on atrazine and fluometuron sorption in coastal plain soils. *Agr. Ecosyst. Environ.*, 60:165–173.
- Novelli, LE; OP Caviglia & RJM Melchiori. 2011. Impact of soybean cropping frequency on soil carbon storage in Mollisols and Vertisols. *Geoderma*, 167-168: 254-260.
- Okada, E; JL Costa & F Bedmar. 2016. Adsorption and mobility of glyphosate in different soils under no-till and conventional tillage. *Geoderma* 263:78–85.
- Olson, BLS; DL Regehr; KA Janssen & PL Barnes. 1998. Tillage system effects on atrazine loss in surface water runoff, *Weed Technol.*, 12:646–651.
- OPDS. 2013. Organismo provincial para el desarrollo sostenible
<http://www.opds.gba.gov.ar/RNSite/Agroecosistemas/Plaguicidascorreccion2013final.pdf>.
- Payne NJ & DG Thompson. 1992. Off-target glyphosate deposits from aerial silvicultural applications under various meteorological conditions. *Pesticide Science*, 34:53–59.
- Pérez, DJ; E Okada; E De Gerónimo; ML Menone; VC Aparicio & JL Costa. 2017. Spatial and Temporal Trends and Flow Dynamics of Glyphosate and Other Pesticides Within an Agricultural Watershed in Argentina. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 36:3206-3216.
- Pérez, GL; A Torremorrell; H Mugni; M Rodríguez; MS Vera; M do Nascimento; L Allende; J Bustingorry; R Escaray; M Ferraro; I Izaguirre; H Pizzarro; C Bonetto; DP Morris & H Zagarese. 2007. Effects of the herbicide Roundup on freshwater microbial communities: a mesocosm study. *Ecological Applications*, 17: 2310–2322.
- Peruzzo, PJ; AA Porta & AE Ronco. 2008. Levels of glyphosate in surface waters, sediments and soils associated with direct sowing soybean cultivation in north pampasic region of Argentina. *Environ. Poll.*, 156: 61–66.
- Petersen, J; R Grant; SE Larsen & G Blicher-Mathiesen. 2012. Sampling of herbicides in streams during flood events. *Journal of Environmental Monitoring*, 14:3284-3294.

- Piccolo A; G Celano & P Conte. 1996. Adsorption of glyphosate by humic substances. *J. Agric. Food Chem.* 44:2442–2446.
- Porfiri, C; JC Montoya; PM Azcarate & P Vázquez. 2016. Monitoreo de residuos de herbicidas en un acuífero somero del noreste de La Pampa. En: 1ª Reunión Científica del Programa Nacional Recursos Naturales, Gestión Ambiental y Ecorregiones. 30 de Agosto al 1er de Septiembre, Capital Federal.
- Portela, SI; AE Andriulo; EG Jobbágy & MC Sasal. 2009. Water and nitrate exchange between cultivated ecosystems and groundwater in the Rolling Pampas. *Agric. Ecosyst. Environ.* 134:277-286.
- Power AG. 2010. Ecosystem services and agriculture: tradeoffs and synergies. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci.*, 365: 2959–2971.
- PPDB. 2018. The Pesticide Properties Data Base. Agriculture and Environment Research Unit, University of Hertfordshire, Hatfield, Herts
- Primost, JE; DJG Marino; VC Aparicio; JL Costa & P Carrquiriborde. 2017. Glyphosate and AMPA, “pseudo-persistent” pollutants under real-world agricultural management practices in the Mesopotamic Pampas agroecosystem, Argentina. *Environmental Pollution*, 229:771–779.
- Proctor RR. 1933. Fundamental principles of soil compaction. *Eng. New Record* 11, 246 pp.
- Radosevich, M; SJ Traina & OH Tuovinen. (1997). Atrazine mineralization in laboratory-aged soil microcosms inoculated with s-triazine-degrading bacteria. *J. Environ. Qual.*, 26:206-214.
- Rampoldi, EA; S Hang & E Barriuso. 2014. Carbon-14-Glyphosate Behavior in Relationship to Pedoclimatic Conditions and Crop Sequence. *J. Environ. Qual.* 43(2):558-567.
- Ramwell, CT; M Kah & PD Johnson. 2014. Contribution of household herbicide usage to glyphosate and its degradate aminomethylphosphonic acid in surface water drains. *Pest Management Science*, 70:1823–1830
- Reddy, KN; MA Locke & LA Gaston. 1997. Tillage and cover crop effects on cyanazine adsorption and desorption kinetics, *Soil Sci.* 162:501–509.
- Reemtsma, T; L Alder & U Banasiak. 2013. Emerging pesticide metabolites in groundwater and surface water as determined by the application of a multimethod for 150 pesticide metabolites. *Water Res.*, 47:5535–5545.
- Reemtsma, T; L Alder & U Banasiak. 2013. Emerging pesticide metabolites in groundwater and surface water as determined by the application of a multimethod for 150 pesticide metabolites. *Water Res.* 47:5535–5545.
- Reichenberger, S; M Bach; A Skitschak & HG Frede. 2007. Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness; A review. *Science of the Total Environment*, 384:1–35.
- Reichenberger, S; W Amelung; V Laabs; A Pinto; KU Totsche & W Zech. 2002. Pesticide displacement along preferential flow pathways in a Brazilian Oxisol. *Geoderma* 110:63–86.

- Restovich, SB; AE Andriulo & SI Portela. 2012. Introduction of cover crops in a maize–soybean rotation of the Humid Pampas: Effect on nitrogen and water dynamics. *F. Crop. Res.*, 128:62–70.
- RETAA. 2013. Relevamiento de Tecnología Agropecuaria Aplicada, Bolsa de Cereales de Buenos Aires. www.bolcereales.com.ar/retaa.
- Reynoso, LR & AE Andriulo. 2008. Estado actual de la calidad del agua en la cuenca del arroyo Pergamino. *Inf. tecnológica*, 5: 1–23.
- Reynoso, LR; MC Sasal; SI Portela & AE Andriulo. 2005. Vulnerabilidad del acuífero pampeano a la contaminación en el norte de la provincia de Buenos Aires. Aplicación de la metodología DRASTIC. *RIA* 34:85-99.
- Robinson, GW. 1922. A new method for the mechanical analysis of soils and other dispersions. *J. Agr. Sci.*, 12:306-321.
- Rodrigues, ET; I Lopes & MA Pardal. 2013. Occurrence, fate and effects of azoxystrobin in aquatic ecosystems: A review. *Environ Int*, 53:18–28.
- Rodríguez, GR; GO Magrin; AS Bernandez & JF Galarce. 2013. Variabilidad y Cambio Climático en la Expansión de la Frontera Agrícola en el Cono Sur: Estrategias Tecnológicas para Reducir Vulnerabilidades. Proyecto Fontagro RG-T1654. Informe Del Componente 2: Caracterización de la Variabilidad Climática
- Ronco, AE; DJG Marino; M Abelando; P Almada & CD Apartin. 2016. Water quality of the main tributaries of the Paraná Basin: glyphosate and AMPA in surface water and bottom sediments. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188: Article 458
- Rosenbom, AE; P Olsen; F Plauborg; R Grant; RK Juhler; W Brüsch & J Kjær. 2015. Pesticide leaching through sandy and loamy fields – Long-term lessons learnt from the Danish Pesticide Leaching Assessment Programme. *Environ. Pollut.*, 201:75–90.
- Ruan, H, LR Ahuja; TR Green & JG Benjamin. 2001. Residue cover and surface-sealing effects on infiltration: numerical simulations for field applications. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65: 853-861
- Ruiz-Toledo, J; R Castro; N Rivero-Pérez; R Bello-Mendoza & D Sánchez. 2014. Occurrence of glyphosate in water bodies derived from intensive agriculture in a tropical region of southern Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 93: 289–293.
- Sanchís, J; L Kantiani; M Llorca; F Rubio; A Ginebreda; J Fraile; T Garrido & M Farré. 2012. Determination of glyphosate in groundwater samples using an ultrasensitive immunoassay and confirmation by on-line solid-phase extraction followed by liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 402:2335–2345.
- Sandstrom, MW; DW Kolpin, EM Thurman & SD Zaugg. 2005. Widespread detection of N, N-diethyl-m-toluamide in US Streams: Comparison with concentrations of pesticides, personal care products, and other organic wastewater compounds. *Environmental toxicology and chemistry*, 24:1029-1034.
- Sasal, MC; AE Andriulo; MG Wilson & SI Portela. 2010. Pérdidas de glifosato por drenaje y escurrimiento en molisoles bajo siembra directa. *Información tecnológica*, 21: 135-142.

- Sasal, MC; J Léonard; A Andriulo & H Boizard. 2017b. A contribution to understanding the origin of platy structure in silty soils under no tillage. *Soil and Tillage Research*, 173:42-48.
- Sasal, MC; L Demonte; A Cislighi; EA Gabioud; JD Oszust; MG Wilson; N Michlig; HR Beldoménico & MR Repetti. 2015. Glyphosate Loss by Runoff and Its Relationship with Phosphorus Fertilization. *J. Agric. Food Chem.*, 63: 4444-4448.
- Sasal, MC; MG Wilson; SM Sione; SM Beghetto; EA Gabioud; JD Oszust; EV Paravani; L Demonte; MR Repetti; DJ Bedendo; SL Medero; JJ Goette; N Pautasso; GA Schulz. 2017a. Monitoreo de glifosato en agua superficial en Entre Ríos. La investigación acción participativa como metodología de abordaje. *Revista de Investigaciones Agropecuarias*, 43:195-205.
- Schnürer, J & T Rosswall. 1982. Fluorescein diacetate hydrolysis as a measure of total microbial in soil and litter. *Appl. Environ. Microbiol.*, 43:1256-61.
- Schollenberger, CJ & RH Simon. 1945. Determination of Exchange capacity and exchangeable bases in soil. Ammonium acetate Method. *Soil Science*, 59:13-24.
- Schreiner, VC; E Szöcs; AK Bhowmik; MG Vijver, & RB Schäfer. 2016. Pesticide mixtures in streams of several European countries and the USA. *Sci. Total Environ.* 573:680–689.
- Scribner, EA; WA Battaglin; RJ Gilliom & MT Meyer. 2007. Concentrations of Glyphosate, Its Degradation Product, Aminomethylphosphonic Acid, and Glufosinate in Ground- and Surface-Water, Rainfall, and Soil Samples Collected in the United States, 2001–06. *U.S. Geol. Surv. Investig. Rep.* 2007-5122 111.
- SENASA. 2013. Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria www.senasa.gob.ar
- SIGA. 2017. Sistema de Información y Gestión Agrometeorológico. www.siga2.inta.gov.ar/en/datosdiarios
- SIIA. 2017. Sistema Integrado de Información Agropecuaria. http://www.siiia.gob.ar/sst_pcias/estima/estima.php.
- Simonsen, L; IS Fomsgaard, B Svensmark & NH Spliid. 2008. Fate and availability of glyphosate and AMPA in agricultural soil. *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 43: 365–375.
- Sommers, LE & DDW Nelson. 1972. Determination of total phosphorous in soil. *Soil Sci. Am. Proc.* 36:902-904.
- Souza Casadinho, J. 2013. Expansión de los monocultivos; demanda de agrotóxicos e impacto socioambiental. Disponible en: http://www.rap-al.org/index.php?seccion=3&f=edición.php&id_publicacion=7&id_edicion=238
- Struger, J; DR Van Stempvoort & SJ Brown. 2015. Sources of aminomethylphosphonic acid (AMPA) in urban and rural catchments in Ontario, Canada: Glyphosate or phosphonates in wastewater? *Environmental Pollution*, 204:289–297.
- Stuart, M; D Lapworth; E Crane & A Hart. 2012. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Sci. Total Environ.* 416: 1–21.
- Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación. 2005. Niveles guía nacionales

- Sviridov, AV; TV Shushkova; IT Ermakova; EV Ivanova; Epiktetov DO & AA Leontievsky. 2014. Microbial Degradation of Glyphosate Herbicides (Review). *Appl. Biochem. Microbiol.* 51:188–195.
- Székács, A; M Mörtl & B Darvas. 2015. Monitoring Pesticide Residues in Surface and Ground Water in Hungary: Surveys in 1990–2015. *Journal of Chemistry*, 2015:15.
- Tabatabai, MA. 1982. Sulfur. In: PAGE, R.L.; MILLER, R.H. & KEENEY, D.R. *Methods of Soil Analysis: Chemical and Microbiological Properties*. 2.ed. Madison., pp.501- 538.
- Tang, T; W Boëne; N Desmet; P Seuntjens; J Bronders & A van Griensven. 2015. Quantification and characterization of glyphosate use and loss in a residential area. *Science of the Total Environment*, 517:207–214.
- Tatarková, V; E Hiller & R Halko. 2014. Retention characteristics of acetochlor in soils collected from different depths in relation to soil properties (Žitný ostrov Area, SW Slovakia). *Soil & Water Res.* 9:58–65.
- Tiemann, LK; AS Grandy; EE Atkinson; E Marin-Spiotta & MD McDaniel. 2015. Crop rotational diversity enhances belowground communities and functions in an agroecosystem. *Ecology letters*, 18:761-771.
- Tilman, D; K Cassman; P Matson; R Naylor & S Polasky. 2002. Agricultural sustainability and intensive production practices. *Nature*, 418: 671–677.
- Torti, MJ. 2014. Composición química del arroyo Pergamino y su relación con el uso del suelo de la cuenca. Tesis de Maestría. Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua Facultad de Ciencias Veterinarias – Universidad de Buenos Aires.
- U.S. Geological Survey. 1999. The Quality of Our Nation’s Waters. Nutrientes and pesticides. U.S. Geological Survey Circular 1225.
- Van Stempvoort, DR; J W Roy; SJ Brown & G. Bickerton. 2014. Residues of the herbicide glyphosate in riparian groundwater in urban catchments. *Chemosphere*, 95: 455–463.
- Vance, ED; PC Brookes & DS Jenkinson. 1987. An extraction method for measuring soil microbial biomass C. *Soil Biology & Biochemistry*, 19:703-707
- Vega E; G Baldi; EG Jobbágy & J Paruelo. 2009. Land use change patterns in the Río de la Plata grasslands: The influence of phytogeographic and political boundaries. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 134:287–292
- Vera, MS. 2011. Impacto del glifosato y algunos de sus formulados comerciales sobre el perifiton de agua dulce. PhD thesis, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, pp. 248.
- Vera, MS; L Lagomarsino; M Sylvester; GL Pérez; P Rodríguez; H Mugni; R Sinistro; M Ferraro; C Bonetto; H Zagarese & H Pizarro. 2010. New evidences of Roundup® (glyphosate formulation) impact on the periphyton community and the water quality of freshwater ecosystems. *Ecotoxicology*, 19:710–721.
- Vereecken, H. 2005. Mobility and leaching of glyphosate: a review. *Pest Management Science*, 61:1139–1151.
- Viglizzo, EF; LV Carreño; H Pereyra; F Ricard; J Clatt & D Pincén. 2010. Dinámica de la frontera agropecuaria y cambio tecnológico. En: EF Viglizzo & EG Jobbágy

(Eds.). Expansión de la frontera agropecuaria en Argentina y su impacto ecológico-ambiental. pp 9-16. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA).

- Villalba, J & E Hetz. 2010. Deriva de productos agroquímicos - Efecto de las condiciones ambientales. En: Tecnología de aplicación de agroquímicos.
- Von Wiren-Lehr, S; D Komoßa; WE Glaßgen; H Sandermann Jr & I Scheunert. 1997. Mineralization of [14C]-glyphosate and its plant-associated residues in arable soils originating from different farming systems. *Pestic. Sci.* 51:436-442.
- Vonberg, D; J Vanderborcht; N Cremer; T Pütz; M Herbst & H Vereecken. 2014. Twenty years of long-term atrazine monitoring in a shallow aquifer in western Germany. *Water Res.* 50:294–306.
- Walkley, A & I Black. 1934. An examination of the Degtjareffmethod and a proposed modification of the chromic matter and a proposed modification of the chromic acidtitration method. *Soil Sci.*, 34: 29-38.
- Warren, RL & JB Weber. 1994. Evaluating pesticide movement in North Carolina. *Soils. Soil Sci. Soc. North Carolina Proc.* 37, 23-35.
- Weinzettel, PA & EJ Usunoff. 2001. Determinación por macroporos en suelos argiudoles en la cuenca del arroyo Azul, Argentina. Congreso Las caras del agua subterránea. Barcelona, España, Septiembre de 2001. www.censo2010.indec.gov.ar Fecha de último acceso: 26/08/2015.
- Yang, X; F Wang; CPM Bento; Meng, L., Dam, R. Van, Mol, H., Liu, G., Ritsema, C.J., Geissen, V. 2015. Decay characteristics and erosion-related transport of glyphosate in Chinese loess soil under field conditions. *Science of the Total Environment*, 530–531:87–95.
- Zabaloy, MC; JL Garland & MA Gómez. 2010. Assessment of the impact of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) on indigenous herbicide-degrading bacteria and microbial community function in an agricultural soil. *Applied Soil Ecology*, 46: 240-246.
- Zanini, GP, C Maneiro; C Waiman; JA Galantini & RA Rosell. 2009. Adsorption of metsulfuron-methyl on soils under no-till system in semiarid Pampean Region, Argentina, *Geoderma* 149, 110–115.
- Zhao, B; J Zhang; J Gong; H Zhang & C Zhang. 2009. Glyphosate mobility in soils by phosphate application: laboratory column experiments. *Geoderma*, 149:290–297.