



**RETENCIÓN Y TRANSPORTE VERTICAL DE GLIFOSATO, AMPA Y
METSULFURÓN-METIL EN EL PERFIL DEL SUELO**

Eliana Soledad Gonzalo Mayoral

Trabajo de tesis para ser presentado como requisito parcial para optar al título de

DOCTORA en CIENCIAS AGRARIAS

Área Agronomía

Programa de Posgrado en Ciencias Agrarias

**FACULTAD DE CIENCIAS AGRARIAS
UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA**

Balcarce, Argentina

Julio 2022

**RETENCIÓN Y TRANSPORTE VERTICAL DE GLIFOSATO, AMPA Y
METSULFURÓN-METIL EN EL PERFIL DEL SUELO**

Eliana Soledad Gonzalo Mayoral



Directora: Ing. Agr. Virginia Aparicio (Dra.)



Co-Director: Ing. Agr. José Luis Costa (Ph D)



Asesor: Bioq. Eduardo De Gerónimo (Dr.)

**RETENCIÓN Y TRANSPORTE VERTICAL DE GLIFOSATO, AMPA Y
METSULFURÓN-METIL EN EL PERFIL DEL SUELO**

Eliana Soledad Gonzalo Mayoral

Aprobada por

Evaluadora: Lic. Cs. Biol. Mirta Menone (Dra.)

Evaluador: Lic. Química Damián Marino (Dr.)

Evaluador: Lic. Cs. Biol. Fernando Momo (Dr.)

DEDICATORIA

A Agustín, Ámbar y Moro,

Mi Pequeña GRAN Familia.

A mis papás y a mi hermano.

A mis abuelos.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a mis directores, Virginia y José Luis, por confiar en mi al otorgarme la beca FONCyT y darme el espacio, tiempo y recursos para desarrollar esta tesis. Junto con ellos, le quiero dar las gracias a Eduardo, por acompañarme en este camino, tanto en las actividades de laboratorio, como en el análisis de datos y uso de programas. Estos años de formación han sido sumamente fructíferos, tanto en lo profesional como en lo personal. De cada uno de ellos he podido aprender mucho, y me han motivado a participar en distintas actividades que hicieron a mi formación, como así también me han guiado y acompañado durante todos estos años. Les agradezco de corazón estos años de aprendizaje.

En segundo lugar quiero agradecer a Natalia, Agustín y Luis, sin quienes los ensayos no hubiesen sido posibles. Con ellos me he sentido más que a gusto en los laboratorios y en el campo, y he podido aprender tareas específicas que permitieron el desarrollo de los estudios involucrados en esta tesis, como también otras actividades que hicieron a mi formación. Gracias por estos años de aprendizaje y compañía, por las charlas y por su calidez humana.

También quiero agradecer a las distintas personas que pasaron por la Oficina 148, con quienes en los comienzos del Doctorado compartí el día a día, y varios se convirtieron en amigos.

A los Profesores y todo el Personal de esta Escuela de Posgrado por sus enseñanzas y transferencia de conocimiento, como también en el acompañamiento a lo largo de este camino.

A los integrantes de la EEA Balcarce, que de una manera u otra me han ayudado y acompañado en este trayecto.

A Danilo y demás integrantes del Equipo por recibirme en la UFSM, Brasil, y abrirme las puertas del Laboratorio, pero principalmente quiero hacer una mención especial a Gracieli, quien con su simpatía y calidez hizo muy amena mi estadía.

A los evaluadores de esta tesis, quienes con sus preguntas, aportes y sugerencias han contribuido a mejorar este trabajo, y por ende han aportado a mi formación profesional.

A FONCyT, CONICET, INTA, UNMdP, FCA-UNMdP y AUGM por contribuir a mi Formación.

Y por último a Agustín, Ámbar y Moro, mi familia y “compañeros de oficina” durante la Pandemia. A mis papás y mi hermano. A mis amigos de acá y de allá. A todos ellos GRACIAS por ser parte de mi vida y permitirme estar en las suyas.

INDICE

INTRODUCCIÓN	1
1. Plaguicidas en el suelo: procesos que regulan su comportamiento	5
2. Glifosato.....	6
2.1 Retención y transporte vertical en el suelo de glifosato y AMPA.....	9
3. Metsulfurón-metil	11
3.1 Retención y transporte vertical del metsulfurón-metil en el suelo	13
Hipótesis de trabajo	15
Objetivos.....	15
Objetivo General.....	15
Objetivos Específicos	15
MATERIALES Y MÉTODOS	16
1. Descripción del sitio de toma de muestras	17
1.1 Muestras de suelo disturbadas.....	17
1.2 Muestras de suelo sin disturbar	19
1.3 Análisis estadísticos.....	20
2. Extracción, detección y cuantificación de glifosato, AMPA y metsulfurón-metil en muestras de la solución del suelo y en el suelo	22
2.1 Extracción y cuantificación de glifosato y AMPA en la solución del suelo	22
2.2 Extracción y cuantificación de metsulfurón-metil en la solución del suelo	22
2.3 Extracción y cuantificación de glifosato y AMPA en suelo.....	22
2.4 Extracción y cuantificación de metsulfurón-metil en el suelo	23
2.5 Condiciones instrumentales.....	23
3. Estudio de transporte vertical de un trazador inerte, en columnas de suelo sin disturbar	25
3.1 Descripción del ensayo.....	25
3.2 Descripción de las curvas de paso	27
3.3 Análisis estadístico.....	30
4. Estudio de transporte vertical de glifosato, AMPA y metsulfurón-metil, en columnas de suelo sin disturbar	32
4.1 Descripción del ensayo.....	32
4.2 Descripción de las curvas de paso	33
4.3 Análisis estadísticos.....	34
5. Estudio de retención de glifosato, AMPA y metsulfuron-metil	36

5.1 Isotermas de adsorción	36
5.2 Isotermas de desorción	37
5.3 Modelos utilizados.....	37
5.4 Análisis estadísticos.....	38
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
CAPÍTULO 1. Caracterización del suelo en estudio.....	41
1.1 Caracterización química.....	42
1.2 Caracterización física.....	44
1.3 Curva de retención hídrica y análisis de la porosidad.....	46
1.4 Resultados relevantes	49
1.5 Conclusiones generales	50
CAPÍTULO 2. Estudio de transporte vertical de un trazador inerte, en columnas de suelo sin disturbar	52
2.1 Curvas de paso.....	52
2.2 Parámetros estimados.....	55
2.3 Relación entre los parámetros de transporte y las propiedades edáficas.....	59
2.4 Resultados relevantes	61
2.5 Conclusiones generales	63
CAPÍTULO 3. Estudio de transporte vertical de metsulfurón-metil, en columnas de suelo sin disturbar	65
3.1 Curvas de Paso	65
3.2 Parámetros estimados.....	68
3.3 Relación entre los parámetros de transporte y las propiedades edáficas	71
3.4 Residuos de metsulfurón-metil en el suelo	75
3.5 Resultados relevantes	75
3.6 Conclusiones generales.....	76
CAPÍTULO 4: Estudio de transporte vertical de glifosato y ampa en columnas sin disturbar	79
4.1 Lixiviación de glifosato y AMPA en las columnas de suelo sin disturbar	80
4.2 Cuantificación de glifosato en el suelo de las columnas.....	82
4.3 Relación con las propiedades edáficas del suelo en estudio.....	84
4.4 Resultados relevantes	86
4.5 Conclusiones generales.....	87

CAPÍTULO 5: Estudio de retención de metsulfurón-metil	89
5.1 Isotermas de adsorción	90
5.2 Isotermas de desorción	95
5.3 Resultados relevantes	98
5.4 Conclusiones generales	98
CAPÍTULO 6: Estudio de retención de glifosato y AMPA.....	101
6.1 Isotermas de adsorción	101
6.2 Isotermas de desorción	107
6.3 Resultados relevantes	111
6.4 Conclusiones generales	112
CAPÍTULO 7: Importancia ambiental de los resultados obtenidos en los estudios realizados	114
CONCLUSIONES.....	125
BIBLIOGRAFÍA.....	127

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades físico-químicas del glifosato	9
Tabla 2. Propiedades físico-químicas de metsulfurón-metil	12
Tabla 3. Parámetros operativos de ionización y análisis MS/MS	24
Tabla 4. Iones (m/z), voltajes de cono y energías de colisión empleados en el método MS/MS para la determinación de los compuestos de interés	25
Tabla 5. Propiedades químicas del suelo en estudio	42
Tabla 6. Propiedades físicas el suelo en estudio	45
Tabla 7. Parámetros del modelo de Van Genuchten para los horizontes en estudio...	47
Tabla 8. Parámetros de transporte estimados de bromuro	55
Tabla 9. Matriz de correlación entre los parámetros de transporte de Br ⁻ y las propiedades edáficas.....	59
Tabla 10. Parámetros de transporte estimados para metsulfurón-metil	68
Tabla 11. Matriz de correlación entre los parámetros de transporte de metsulfurón-metil y las propiedades edáficas	72
Tabla 12. Lixiviación de glifosato total por columnas	80
Tabla 13. Concentración media de glifosato, AMPA y glifosato total en el suelo.....	83
Tabla 14. Parámetros obtenidos para las isotermas de adsorción de metsulfurón-metil	90
Tabla 15. Correlaciones del parámetro de sorción de metsulfurón-metil con las propiedades edáficas.....	93
Tabla 16. Parámetros y tasas de desorción de metsulfurón-metil	96
Tabla 17. Parámetros obtenidos para las isotermas de adsorción de glifosato y de AMPA	103
Tabla 18. Correlaciones del parámetro de sorción de glifosato y de AMPA con las propiedades edáficas.....	105
Tabla 19. Parámetros y tasas de desorción de glifosato y AMPA	108

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Evolución de la superficie sembrada en Argentina.....	3
Figura 2. Distribución de las ventas de plaguicidas en Argentina durante el año 2013 .	4
Figura 3. Procesos que sufre un plaguicida en el suelo	6
Figura 4. Vías de degradación de glifosato en el suelo	8
Figura 5. Estructura molecular de sulfonilureas en forma neutral y forma aniónica.....	13
Figura 6. Sitio experimental	17
Figura 7. Esquema del ensayo de transporte vertical	26
Figura 8. Corte de las columnas de suelo	33
Figura 9. Diagrama del suelo en estudio.....	41
Figura 10. Curva de retención hídrica del suelo en estudio.....	46
Figura 11. Distribución del tamaño de poros.....	49
Figura 12. Curva de paso de Br ⁻ en el Horizonte A.....	53
Figura 13. Curva de paso de Br ⁻ en el Horizonte B	53
Figura 14. Curva de paso de Br ⁻ en el Horizonte C	54
Figura 15. Mecanismos de transporte de agua y solutos en el suelo	59
Figura 16. Curva de paso de metsulfurón-metil en el horizonte A	66
Figura 17. Curva de paso de metsulfurón-metil en el horizonte B	66
Figura 18. Curva de paso de metsulfurón-metil en el horizonte C	67
Figura 19. Concentración de glifosato total media por horizonte y por corte de columna de suelo.....	83
Figura 20. Isotermas de adsorción de metsulfurón-metil.....	91
Figura 21. Isotermas de retención de metsulfurón-metil.....	95
Figura 22. Isotermas de retención de metsulfurón-metil, acotadas a la C ₀ =0.5 mgL ⁻¹ .	96
Figura 23. Isotermas de adsorción de glifosato.....	102
Figura 24. Isotermas de adsorción de AMPA.....	102
Figura 25. Isotermas de retención de glifosato	109
Figura 26. Isotermas de retención de AMPA.....	109

RESUMEN

El creciente uso de agroquímicos en Argentina y en el mundo ha despertado el interés de la comunidad científica por conocer su comportamiento en el ambiente. Glifosato es el herbicida más utilizado a nivel mundial; su principal metabolito de degradación es el AMPA. Ambos se adsorben fuertemente al suelo y presentan baja probabilidad de lixiviación. No obstante, han sido detectados en aguas subterráneas. Por el contrario, metsulfurón-metil es un herbicida que se adsorbe débilmente al suelo y presenta una elevada capacidad de lixiviación. La mayoría de los estudios sobre estas moléculas han sido desarrollados en los primeros centímetros del suelo, por lo que se desconoce su comportamiento a mayor profundidad, donde las características difieren de las del horizonte superficial, y es de esperar que el comportamiento de las moléculas sea diferente.

El objetivo de esta tesis fue estudiar los procesos de retención y transporte vertical de glifosato, AMPA y metsulfurón-metil en los principales horizontes de un Argiudol típico. Para ello se realizó una caracterización de cada horizonte, y seguidamente, se estudió el transporte vertical en columnas de suelo sin disturbar. Se aplicaron dosis equivalentes a 5 kg ha⁻¹ de ingrediente activo (i.a.) y 10 g ha⁻¹ i.a. de glifosato y metsulfurón-metil, respectivamente. Se recogió el lixiviado por unidad de tiempo y se determinó la concentración de cada compuesto en el mismo. Se graficaron curvas de paso y se utilizó la ecuación de convección-dispersión, empleando los modelos de equilibrio, no equilibrio físico y no equilibrio químico para caracterizar la lixivación de cada compuesto. El proceso de retención se estudió a través de isothermas de adsorción y desorción. Las concentraciones iniciales evaluadas fueron de 2 a 50 mg L⁻¹ para glifosato, de 2 a 100 mg L⁻¹ para AMPA y de 0.2 a 5 mg L⁻¹ para metsulfurón-metil. La desorción se estudió en las muestras correspondientes a 50 mg L⁻¹ de glifosato y AMPA y de 0.5 y de 5 mg L⁻¹ de metsulfurón-metil. Los datos obtenidos se analizaron mediante los modelos de Freundlich y de Langmuir.

Los resultados obtenidos indicaron que tanto glifosato como AMPA se adsorbieron fuertemente al suelo en los tres horizontes, siendo esta sorción mayor en el horizonte B; mientras que la desorción fue débil para ambas moléculas, siendo levemente mayor en el horizonte C. El transporte vertical fue escaso, no detectándose el herbicida en el lixiviado del horizonte C. Por el contrario, metsulfurón-metil tuvo una débil sorción, siendo mayor su sorción al horizonte A; mientras que la desorción fue relevante, siendo mayor en el horizonte C. La lixiviación de este herbicida fue elevada, siendo mayor en el horizonte C.

Estos resultados permiten concluir que metsulfurón-metil es el compuesto que mayor movilidad presenta en el suelo debido a su capacidad para lixiviar y baja sorción, mientras glifosato y AMPA son menos móviles, dado su mayor sorción, débil desorción y escasa lixiviación. No obstante, no debería subestimarse la capacidad de ninguna de estas moléculas para transportarse por el perfil del suelo.

Palabras clave: Lixiviación, Sorción, Desorción, Horizontes del suelo, Herbicidas

ABSTRACT

The growing use of agrochemicals in Argentina and the world has awakened the interest of the scientific community in understanding their behaviour in the environment. Glyphosate is the most commonly used herbicide worldwide; its main degradation metabolite is AMPA. Both are strongly adsorbed to soil and have a low potential for leaching. However, they have been detected in groundwater. In contrast, metsulfuron-methyl is a herbicide that is weakly adsorbed to soil and has a high leaching capacity. Most of the studies on these molecules have been carried out in the first centimetres of the soil, so their behaviour at greater depths is unknown, where the characteristics differ from those of the surface horizon, and it is to be expected that the behaviour of the molecules will be different.

The aim of this thesis was to study the retention and vertical transport processes of glyphosate, AMPA and metsulfuron-methyl in the main horizons of a typical Argiudol. For this purpose, a characterisation of each horizon was carried out, followed by a study of the vertical transport in undisturbed soil columns. Doses equivalent to 5 kg ha⁻¹ of active ingredient (a.i.) and 10 g ha⁻¹ a.i. of glyphosate and metsulfuron-methyl, respectively, were applied. The leachate was collected per time unit and the concentration of each compound in the leachate was determined. Step curves were plotted and the convection-dispersion equation was used, employing the equilibrium, physical non-equilibrium and chemical non-equilibrium models to characterise the leaching of each compound. The retention process was studied through adsorption and desorption isotherms. The initial concentrations evaluated were from 2 to 50 mg L⁻¹ for glyphosate, from 2 to 100 mg L⁻¹ for AMPA and from 0.2 to 5 mg L⁻¹ for metsulfuron-methyl. Desorption was studied in the samples corresponding to 50 mg L⁻¹ for glyphosate and AMPA and 0.5 and 5 mg L⁻¹ for metsulfuron-methyl. The data obtained were analysed using the Freundlich and Langmuir models.

The results obtained indicated that both glyphosate and AMPA were strongly adsorbed to the soil in all three horizons, being this adsorption higher in the B horizon; while desorption was weak for both molecules, being slightly higher in the C horizon. Vertical transport was scarce, and the herbicide was not detected in the leachate of the C horizon. On the contrary, metsulfuron-methyl had a weak adsorption, being its adsorption higher in the A horizon; while desorption was relevant, being higher in the C horizon. Leaching of this herbicide was high, being higher in the C horizon.

These results lead to the conclusion that metsulfuron-methyl is the most mobile compound in the soil due to its ability to leach and low adsorption, while glyphosate

and AMPA are less mobile, given their higher adsorption, weak desorption and low leaching. However, the ability of either molecule to be transported through the soil profile should not be underestimated.

Keywords: Leaching, Adsorption, Desorption, Soil horizons, Herbicides

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Las actividades agropecuarias son el principal sustento de la economía argentina y, más precisamente la producción de granos. A partir de la década del '90 tuvo lugar en la Región Pampeana Argentina el proceso que varios autores denominaron **agriculturización**. Dicho proceso se caracterizó por el uso intensivo del recurso suelo y la incorporación de nuevas tecnologías, entre ellas, la adopción de la siembra directa, las semillas genéticamente modificadas, y el uso de insumos como los productos químicos. En este contexto, la matriz productiva del sector agropecuario del país dio un giro importante, siendo el cultivo de soja el que experimentó el principal crecimiento, favorecido incluso por los altos precios internacionales de los granos oleaginosos y la creciente demanda de aceite, alimento para animales, harina y biocombustibles (Reboratti, 2006; Sánchez, 2012). La **Figura 1** muestra la **evolución de la superficie sembrada en el país** a partir de la campaña agrícola 1972/73. En la misma puede observarse cómo el cultivo de soja prevalece sobre el resto, seguido en menor medida por trigo y maíz. Este incremento en la superficie sembrada de dichos cultivos no sólo se debió a un aumento de la superficie total sembrada en el país, sino también a una disminución de la superficie destinada a otros cultivos comerciales (Sánchez, 2012).

El incremento de la superficie sembrada de ciertos cultivos fue posible gracias a la adopción de un sistema productivo como el de la **siembra directa**. Del total de la superficie agrícola de nuestro país, las estimaciones de Aapresid para el año 2012 revelaban que el 78,5% se encontraba bajo este sistema (Agrositio, 2012). De hecho, según datos recopilados por Magnasco y Di Paola (2015), a principios de este siglo, en Argentina, cerca de 10 millones de hectáreas se encontraban bajo el sistema de siembra directa, mientras que para el año 2010 se contabilizaron 26 millones de hectáreas bajo este sistema.

En concordancia con lo anterior, la superficie sembrada con **variedades genéticamente modificadas (GM)** ha tenido un incremento importante en nuestro país. Para la campaña agrícola de 2015/2016, se contabilizaron aproximadamente 24,5 millones de hectáreas cultivadas con transgénicos, de las cuales 20,3 ha correspondieron a soja, en su mayoría tolerante a herbicidas; 3,8 millones de ha a maíz, principalmente variedades de híbridos tolerantes a herbicidas y resistentes a insectos; y 400.000 ha a algodón, en su mayoría tolerantes a glifosato y resistentes a insectos. Estos datos sugieren que prácticamente el 100% de la superficie

correspondiente a soja y algodón, y casi el 95% de la de maíz, fueron cultivadas con híbridos o variedades GM (Trigo, 2016). Esto convierte a Argentina en el tercer país, luego de EEUU y Brasil, con la mayor superficie cultivada con OMGs en el mundo (Bernasconi *et al.*, 2021).

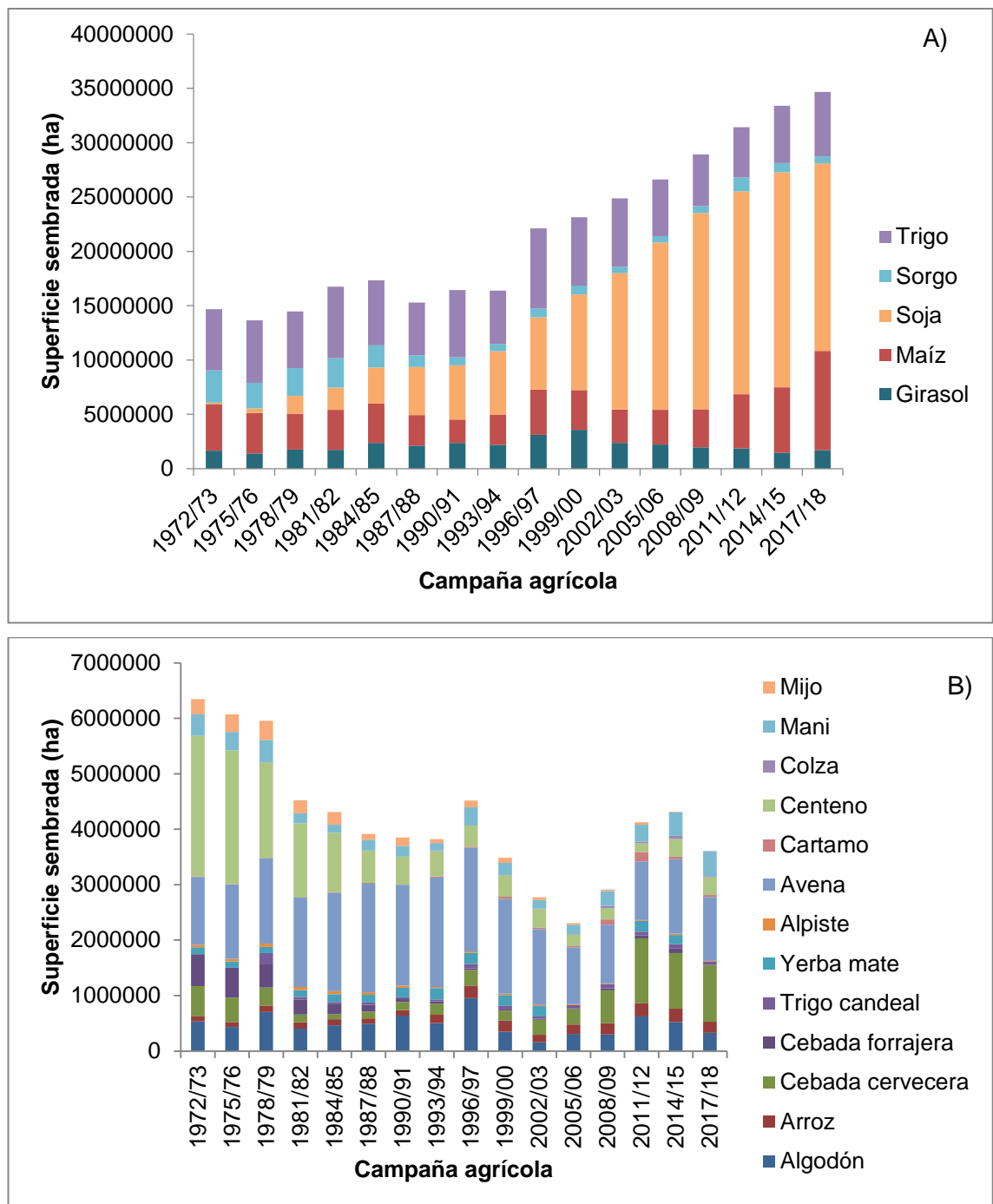


Figura 1. Evolución de la superficie sembrada en Argentina
 A. Cultivos con mayor superficie sembrada. B. Cultivos con menor superficie sembrada

Fuente: Elaboración propia en base a Datos Abiertos de Agroindustria, 2019

En este sentido, la introducción de técnicas de labranza mínima y el uso de semillas genéticamente modificadas, ha aumentado la demanda de distintos agroquímicos, convirtiendo al control químico de malezas como la única alternativa efectiva de control. De esta manera, el **consumo de plaguicidas** en Argentina se ha incrementado notablemente, siendo la capacidad de adaptación de algunas malezas y el desarrollo de resistencias a los productos químicos otro de los factores que han favorecido este incremento en el uso (McGinn, 2000; Annett *et al.*, 2014). Sarandón y Flores (2014) recopilaron datos en relación a la evolución del consumo de agroquímicos en Argentina en el período 1994-2008, afirmando que el uso de herbicidas e insecticidas ha aumentado en los últimos años mostrando una tendencia alarmante: para el año 1995, nuestro país registró un consumo de 73 millones de Kg/L, mientras que en 2005 dicho consumo fue de 236 millones de Kg/L.

Por otra parte, Aparicio *et al.* (2015), analizaron las ventas de fitosanitarios en Argentina durante el año 2013, a partir de la información suministrada por CASAFE (Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes) y CIAFA (Cámara de la Industria Argentina de Fertilizantes y Agroquímicos) (**Figura 2**). Los autores encontraron que durante el período de Enero a Diciembre de 2013, se vendieron 281.652.245 L de plaguicidas, de los cuales el 65% (182.484.206 L) correspondieron a glifosato, seguido por otros herbicidas, y en menor medida, insecticidas, coadyuvantes, fungicidas y curasemillas. Asimismo, del total de plaguicidas utilizados en dicho período, el 41% fue aplicado durante los períodos de barbecho, mientras que el 36% se utilizó en el cultivo de soja, el 10% en el cultivo de maíz, y el 13% en otros cultivos como trigo, cebada, vid, caña, frutas de pepita y carozo, etc.

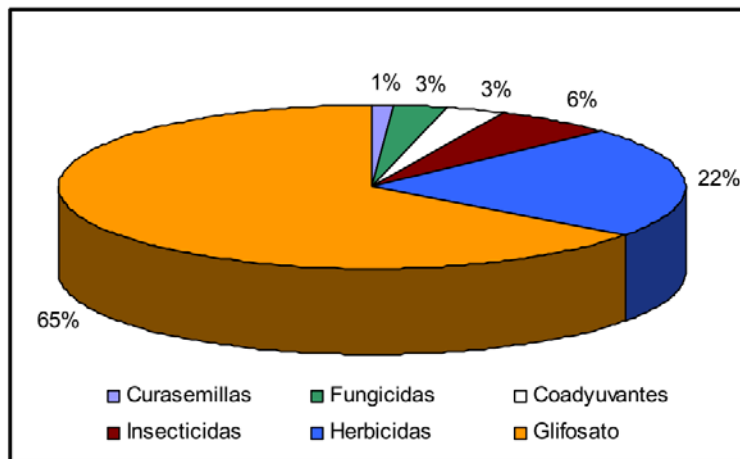


Figura 2. Distribución de las ventas de plaguicidas en Argentina durante el año 2013
Fuente: Aparicio *et al.* (2015)

Pese a que se carece de datos actuales sobre las ventas y el consumo de plaguicidas en nuestro país¹, se estima que para el año 2016 la facturación de agroquímicos en Argentina fue del orden de los 2417 millones de dólares, registrándose menores ventas respecto al año anterior, pero un mayor volumen de lo vendido. Esto se explicaría a partir de la caída del precio del glifosato, lo cual permitió un incremento de ventas de este herbicida en particular (Mira, 2017).

1. Plaguicidas en el suelo: procesos que regulan su comportamiento

Frente al importante crecimiento en el consumo de plaguicidas, existe una preocupación significativa por identificar y comprender los mecanismos que controlan el **destino de los compuestos químicos en el ambiente** (Zabaloy *et al.*, 2008; Zanini *et al.*, 2009; Bedmar *et al.*, 2011; Annett *et al.*, 2014; Grondona *et al.*, 2014).

Cuando se aplica un plaguicida, un gran porcentaje llega al suelo, donde interactúa con los constituyentes minerales, la materia orgánica y la biota edáfica. Aquí, el destino de los plaguicidas está gobernado por los procesos de retención, volatilización, transporte y degradación, y por la interacción entre éstos. Dichos procesos suelen ser los responsables de que la cantidad original de plaguicida aplicada disminuya (Bedmar, 2006; Aparicio *et al.*, 2015). En este sentido, es posible considerar al suelo como un reactor natural, capaz de transformar, filtrar, amortiguar, y depurar las sustancias que lleguen a su superficie y regular los ciclos biogeoquímicos. En otras palabras, el suelo desempeña un papel fundamental en la regulación de los contaminantes, condicionando su comportamiento y evolución, su dispersión en el ambiente, la contaminación de los acuíferos y la conservación de la biodiversidad (Cheng, 1990).

Una vez que el plaguicida ingresa al suelo, se reparte en las fases sólidas, líquida y gaseosa. En la fase sólida, el compuesto es retenido con diferente fuerza en los lugares de enlace de los coloides orgánicos e inorgánicos, pudiendo migrar a otros sitios por acción del agua o el aire; en la fase líquida, el plaguicida está disponible para ser transformado o degradado física, química o biológicamente a otros compuestos, o

¹ Los últimos datos publicados sobre ventas de plaguicidas en Argentina fueron recopilados para el año 2013. A partir de entonces existe un desconocimiento o imposibilidad de acceso público a esta información. Sólo están disponibles algunos breves informes de cámaras como la Bolsa de Cereales que publican tendencias de ventas de las distintas categorías de plaguicidas, sin detallar de cuánto se tratan los incrementos o disminuciones.

bien transportado por el agua a horizontes más profundos; mientras que en la fase gaseosa, la molécula es incorporada a la atmósfera cuando se volatiliza desde el suelo o desde el agua del suelo (Bedmar, 2006; Aparicio *et al.*, 2015). La **Figura 3** ilustra estos procesos en el suelo.

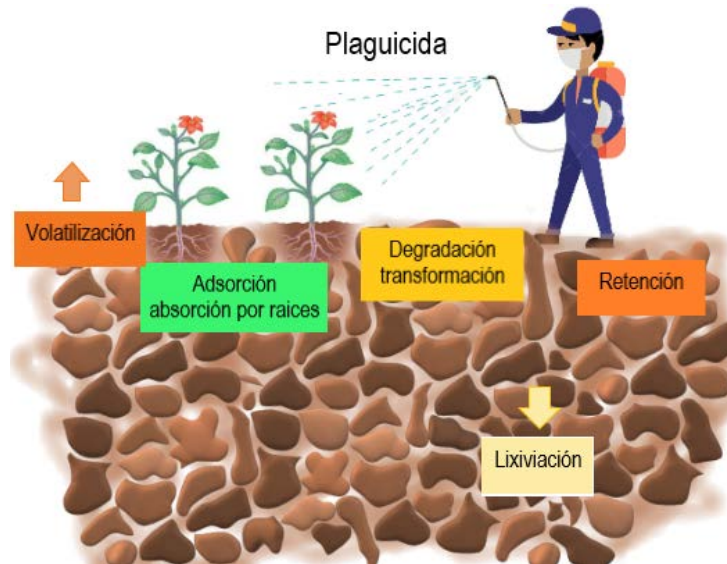


Figura 3. Procesos que sufre un plaguicida en el suelo
Fuente: Elaboración propia

En relación a lo anterior, los procesos de disipación de los plaguicidas en el ambiente edáfico dependen, por un lado, de las propiedades físico-químicas de cada plaguicida, y por el otro de las propiedades del suelo. Dentro de estas últimas, el contenido de materia orgánica (MO), el tipo y proporción de minerales, la capacidad de intercambio catiónico (CIC), el pH y los espacios porosos y distribución del tamaño de los poros, son las principales propiedades que condicionan el destino de los agroquímicos en el suelo. Que predomine uno u otro proceso dependerá de las propiedades físico-químicas de los plaguicidas y del suelo, y también de las características ambientales dominantes (Kah *et al.*, 2007; Chaplain *et al.*, 2011).

2. Glifosato

El **glifosato** (N-(fosfonometil) glicina) es un herbicida organofosforado de acción sistémica que se utiliza típicamente en post-emergencia y puede ser aplicado más de una vez durante una temporada de crecimiento (Battaglin *et al.*, 2014). Se trata de un herbicida no selectivo, con amplio espectro de acción (Calderón *et al.*, 2005), el cual

una vez aplicado sobre un cultivo, es asimilado por las hojas y rápidamente translocado (Sasal *et al.* 2015).

Este herbicida es muy utilizado tanto en áreas agrícolas como urbanas (Borggaard y Gimsing, 2008). Entre los usos agrícolas se destacan el control de malezas durante el período de barbecho y/o en cultivos tolerantes como soja, maíz y algodón; y también como desecante a finales del período vegetativo (Benbrook, 2016).

La acción herbicida de este compuesto es atribuida a su capacidad para inhibir la actividad de la enzima EPSPS (5-enolpiruvil-sisquímato-3-sintetasa). Esta enzima es clave en la vía shinkimática de biosíntesis de compuestos aromáticos y ha sido identificada en plantas y algunos microorganismos. Su inhibición ocasiona dificultades para la síntesis de proteínas y metabolitos secundarios, tales como flavonoides, lignina o cumarinas (Sviridov *et al.*, 2015). Al tratarse de una vía que está presente únicamente en las plantas y ciertos microorganismos, su potencial riesgo para las especies animales no objetivo estaría limitado (Annett *et al.*, 2014). Sin embargo, investigaciones más recientes han permitido que la International Agency for Research on Cancer [IARC] clasifique este herbicida dentro del grupo 2A definido como “probablemente carcinogénico en humanos”. Dicha clasificación implica que la evidencia en humanos es limitada, pero es suficiente en animales (IARC, 2022; PPDB).

En términos químicos, se trata de un ácido orgánico débil compuesto por un grupo carboxílico, dos grupos metileno, un grupo amino y un grupo ácido fosfónico. Es un compuesto polar que se adhiere fuertemente a los suelos, pero también es muy soluble en agua. Se suele usar en forma de sal isopropilamina o amónica, pero también se reportaron usos como sal de di-amonio, sal de di-metil-amonio y sal de potasio (Benbrook, 2016).

En cuanto a la degradación de glifosato, Annett *et al.* (2014) resumen que se han identificado dos vías de degradación en suelo. La vía principal conduce a la degradación microbiana de glifosato a AMPA (ácido aminometilfosfónico) y ácido glioxílico, los cuales acaban degradándose a ion amonio y dióxido de carbono. La segunda vía de degradación es menos común y ocurre únicamente a través de bacterias especializadas que transforman el glifosato a fosfato inorgánico y sarcosina, y esta última a glicina. La **Figura 4** ilustra las dos vías de degradación de glifosato identificadas.

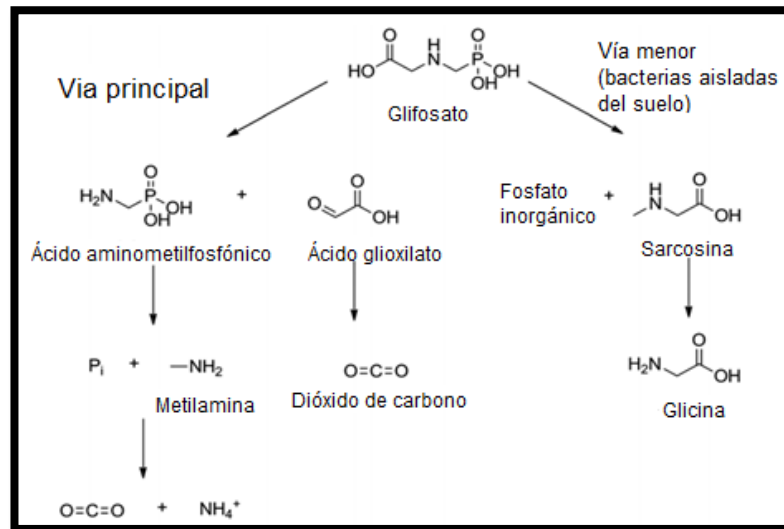
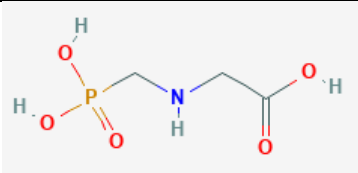
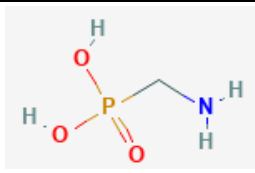


Figura 4. Vías de degradación de glifosato en el suelo
Fuente: adaptado de Annett *et al.* (2014)

La **Tabla 1** resume las principales propiedades físico-químicas del herbicida y su principal metabolito de degradación. Tanto glifosato como AMPA son compuestos con bajo potencial de lixiviación, pero elevada solubilidad en agua. La volatilidad del glifosato es baja, mientras que la de AMPA es moderada. Por otro lado, se ha reportado que la vida media de glifosato en suelo varía entre 2 a 215 días, mientras que la del AMPA ha sido indicada entre 60 y 240 días. En agua, ambas moléculas tienen una vida media similar, que ronda de 2 a 91 días (Battaglin *et al.*, 2014).

Varias son las razones que han llevado a que este herbicida sea utilizado en forma masiva en todo el mundo, como son el aumento de las prácticas agrícolas “sin labranza”, el cultivo de OMG tolerantes a glifosato y la reducción de su costo tras la liberación de la patente. A su vez debe mencionarse la mejora en los rindes y beneficios económicos asociados y la percepción general de que se trata de un compuesto benigno para el ambiente debido a su relativamente corta persistencia y baja toxicidad (Battaglin *et al.*, 2014; Benbrook, 2016).

Tabla 1. Propiedades físico-químicas del glifosato

	Glifosato	AMPA
Estructura Molecular		
Fórmula química	C ₃ H ₈ NO ₅ P	CH ₆ NO ₃ P
Nombre IUPAC	N-(fosfonometil)glicina	Ácido aminometilfosfónico
Peso Molecular (g mol ⁻¹)	169,01	111,014
Punto de fusión (°C)	189,5	120
Solubilidad en agua a 20°C (g L ⁻¹)	10,5	1,4667
Coefficiente de partición (logK _{ow}) (20 °C)	-3.2	-1.6
Presión de vapor a 25°C (mPa)	0,0131	0,844
Constante de Henry a 25°C (Pa m ³ mol ⁻¹)	2,10x10 ⁻⁷	2,6x10 ⁻³
Constante de disociación (pKa)	2; 2,6; 5,6; 10,6	1,8; 5,4; 10,0
Coefficiente distribución sólido/agua (K _d)	5,3 – 900 L Kg ⁻¹	15 – 1554 L Kg ⁻¹
Coefficiente de adsorción normalizado con el carbono orgánico (K _{oc})	884 – 60000 L Kg ⁻¹	1160 – 24800 L Kg ⁻¹
Vida media en suelo (DT ₅₀)	2 – 215 días	60 – 240 días
Potencial de lixiviación según índice GUS	-0,25	0,03

Elaboración propia en base a PubChem Database, PPDB y Annett *et al.* (2014)

2.1 Retención y transporte vertical en el suelo de glifosato y AMPA

El destino de glifosato y AMPA en el suelo depende fuertemente de las características de este último. El equilibrio sorción-desorción a la matriz edáfica es el proceso responsable de la persistencia y movilidad de estas moléculas (Katagi, 2013). Varios autores coinciden en que la sorción de glifosato y/o AMPA aumenta con el contenido de arcillas del suelo (por ejemplo, Bergström *et al.*, 2011; De Gerónimo,

Aparicio *et al.*, 2018), y está relacionada también el pH del suelo (De Gerónimo, Aparico *et al.*, 2018) y el contenido de fósforo (Munira *et al.*, 2018), como así también con la presencia de óxidos de Fe y Al (por ejemplo, Calderón *et al.*, 2005; Aronsson *et al.*, 2011). El rol de la materia orgánica presenta algunas contradicciones entre investigadores. Por ejemplo, Ozbay *et al.* (2018) y Gros *et al.* (2017), asociaron la sorción de este herbicida al contenido de materia orgánica de los suelos estudiados, pero Vereecken (2005) citando a Gerritse *et al.* (1996), indica la materia orgánica compite por los sitios de sorción con el glifosato, inhibiendo la sorción de este último.

En cuanto a la desorción, este proceso ha sido menos estudiado tanto para glifosato como para AMPA. Por ejemplo, Gómez-Ortíz *et al.* (2017) analizaron la sorción y desorción de glifosato y concluyeron que dada la baja desorción que presentó esta molécula, el herbicida se sorbe fuertemente al suelo, tratándose de un proceso prácticamente irreversible. Estas conclusiones también fueron aportadas por Mamy *et al.* (2007).

La fuerte sorción de glifosato a los constituyentes del suelo y la posibilidad de su desorción, junto con su alta solubilidad en agua y la detección de esta molécula en aguas subterráneas (Van Stempvoort *et al.*, 2016) han conducido al estudio del transporte vertical. Los estudios realizados en laboratorio son principalmente efectuados para suelos superficiales. Por ejemplo, Okada *et al.* (2016) estudiaron el transporte de glifosato en columnas de suelo sin disturbar, demostrando que la lixiviación del herbicida fue muy baja (0.24%) respecto a la cantidad aplicada inicialmente. Calderón *et al.* (2005), utilizaron columnas de suelo disturbadas y recuperaron un 4% de la concentración inyectada. Dousset *et al.* (2004) recuperaron entre 0,011 y 0,008% de glifosato y AMPA en columnas de suelo sin disturbar.

Los estudios antes mencionados coinciden en que la cantidad de glifosato que lixivia en columnas de suelo en laboratorio es muy baja. Sin embargo, monitoreos realizados a campo han detectado la presencia del herbicida y su metabolito en aguas subterráneas. Por ejemplo, en el sudeste bonaerense, se hallaron concentraciones promedio de $0.4 \mu\text{g L}^{-1}$ de glifosato y de $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ de AMPA en muestras de agua subterránea de hasta 8 m de profundidad (Okada *et al.*, 2018), a la vez que en otro estudio se reportaron concentraciones medias de glifosato del orden de $22,4 \mu\text{g L}^{-1}$ en muestras de aguas subterráneas del oeste y sudeste de la provincia de Buenos Aires (Vázquez-Amabile *et al.*, 2014). Van Stempvoort *et al.* (2016) detectaron concentraciones medias de glifosato y AMPA de hasta $0,663 \mu\text{g L}^{-1}$ y $0,698 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente, en muestras de agua subterránea en Canadá, detectando estas

moléculas hasta los 38 metros de profundidad. Estos datos sugieren que tanto glifosato como AMPA son capaces de transportarse por el perfil del suelo y alcanzar cuerpos de agua subterráneos, representando así un potencial riesgo de contaminación de este recurso.

No obstante, los estudios en columnas de suelo reportados hasta el momento han sido realizados en horizontes superficiales. Algunos estudios a campo, realizados con lisímetros, alcanzan profundidades cercanas a 1 metro. Sin embargo, se desconocen los mecanismos de transporte que dominan la lixiviación de este herbicida y su metabolito en el perfil del suelo, como también se desconocen los procesos de sorción-desorción de ambas moléculas a mayor profundidad. Esta situación remarca la importancia y necesidad de estudiar los mecanismos que gobiernan el transporte y la retención de glifosato y AMPA a mayores profundidades del suelo, a fin de comprender por qué estas moléculas que se adsorben fuertemente a los constituyentes del suelo son detectadas en aguas subterráneas.

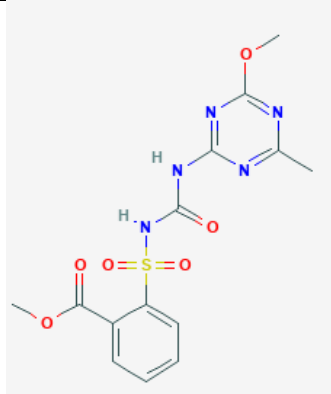
3. Metsulfurón-metil

El Metsulfurón-metil (Metil 2-(4-metoxi-6-metil-1, 3, 5-triazin-2-ilcarbamoilsulfamoil) benzoato) es un herbicida sistémico perteneciente a la familia de las sulfonilureas. Se utiliza para el control de malezas de hoja ancha, principalmente en post-emergencia, ya sea sólo o en mezcla con otros herbicidas. Se emplea en trigo y otros cereales de invierno, pero también en barbechos químicos. Su modo de acción se basa en la inhibición de la enzima acetolactato sintasa (ALS), la cual cataliza la biosíntesis de aminoácidos esenciales (leucina, valina e isoleucina), causando efectos directos en el crecimiento de las plantas (Ray, 1984; Sondhia, 2009; Zanini *et al.*, 2009).

En la **Tabla 2** se resumen las principales propiedades físico-químicas de este herbicida. Al igual que el resto de las sulfonilureas, el metsulfurón-metil está compuesto por un grupo fenil, un puente sulfonilureo y un heterociclo que contiene nitrógeno, con un metilo y un sustituto de metoxi (Sarmah *et al.*, 1998).

De acuerdo a sus características, el metsulfurón-metil es considerado un compuesto no volátil, pero con potencialidad para lixiviar. Es un ácido débil (**Figura 5**) y en suelos neutros o alcalinos suele presentarse en forma aniónica en solución, razón por la cual es débilmente adsorbido en el suelo (Sarmah *et al.*, 1998).

Tabla 2. Propiedades físico-químicas de metsulfurón-metil

Metsulfurón-metil	
Estructura Molecular	
Fórmula química	C ₁₄ H ₁₅ N ₅ O ₆ S
Nombre IUPAC	Metil 2-(4-metoxi-6-metil-1, 3, 5-triazin-2-ilcarbamoilsulfamoil) benzoato
Peso Molecular (g mol ⁻¹)	381,36
Punto de fusión (°C)	162
Solubilidad en agua a 20°C (g L ⁻¹)	2,79
Coefficiente de partición (logK _{ow}) (20 °C)	-1,7
Presión de vapor a 20°C (mPa)	1,4 x 10 ⁻⁰⁸
Constante de Henry a 25°C (Pa m ³ mol ⁻¹)	2,87 X 10 ⁻⁰⁶
Constante de disociación a 25°C (pKa)	3,75
Coefficiente distribución sólido/agua (K _d)	0,05 – 2,9 L Kg ⁻¹
Coefficiente de adsorción normalizado con el carbono orgánico (K _{OC})	39,5 L Kg ⁻¹
Vida media en suelo (DT ₅₀)	105 – 175 días
Potencial de lixiviación según índice GUS	3,99

Elaboración propia en base a PubChem Database y PPDB

El metsulfurón-metil es muy atractivo desde el punto de vista de la producción agrícola debido a la baja toxicidad reportada en mamíferos, su bajo costo y las pequeñas dosis empleadas (gramos en lugar de kilogramos por hectárea) (Sarmah *et al.*, 1998; Black *et al.*, 1999; Ismail y Ooi, 2012). Dichas propiedades han contribuido al aumento de uso de las sulfonilureas en todo el mundo. A su vez, este herbicida se caracteriza por su poder residual, aspecto deseado desde el punto de vista del control de malezas, pero puede comprometer el desarrollo de cultivos posteriores y su rendimiento (Avendaño *et al.*, 2006). Además, constituye un potencial riesgo de contaminación de aguas subterráneas debido a su comportamiento en el suelo (Sondhia, 2009).

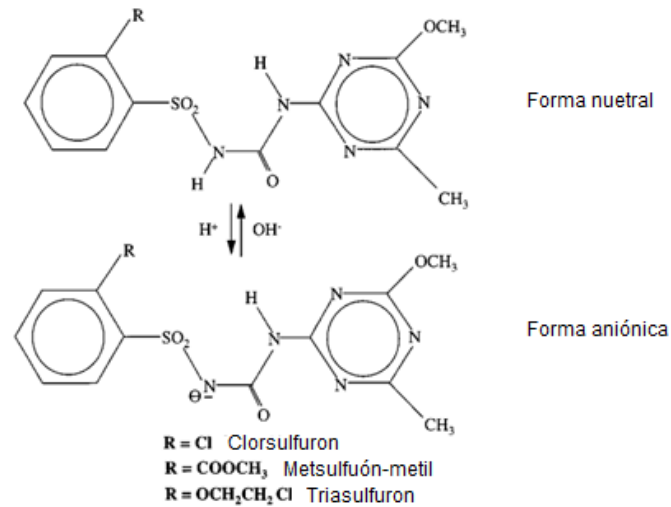


Figura 5. Estructura molecular de sulfonilureas en forma neutra y forma aniónica
Fuente: adaptado de Sarmah *et al.*, 1998

3.1 Retención y transporte vertical del metsulfurón-metil en el suelo

El destino del metsulfurón-metil en el suelo depende fuertemente de factores edáficos, tales como el pH, el contenido de materia orgánica y arcillas, las temperaturas y el contenido de agua del suelo (Sarmah *et al.*, 1998).

Varios autores han demostrado que este herbicida se sorbe débilmente al suelo. Los valores del coeficiente de sorción (K_d) reportados hasta el momento para suelos superficiales de diversos sitios son del orden de 0,09 a 1,27 L Kg⁻¹ (Oliveira *et al.*, 2001), de 0,366 a 2,837 L Kg⁻¹ (Ismail y Ooi, 2012), de 0,00 a 0,05 L Kg⁻¹ (Azcarate *et al.*, 2015) y de 0,01 a 0,08 L Kg⁻¹ (Hall *et al.*, 2015). Existe consenso en la comunidad científica en que la sorción de este compuesto en el suelo aumenta con el incremento del contenido de carbono orgánico y con la disminución del pH del suelo (Walker *et al.*, 1989; Zanini *et al.*, 2009).

En cuanto a la desorción, este fenómeno ha sido menos investigado, pese a su importancia en otros procesos edáficos. Azcarate *et al.*, 2015 estudiaron la sorción y desorción de metsulfurón-metil y otras sulfonilureas en suelos argentinos, y encontraron que la desorción, si bien es baja debido a la baja sorción, aumenta con cada paso consecutivo de equilibrio, siendo que esta tendencia se mantiene con la profundidad del perfil. En concordancia con ello, Ismail y Ooi (2012) estudiaron también la desorción del metsulfurón-metil en cuatro suelos de India y concluyeron que la desorción fue baja, con valores de K_r del orden de 2,563 a 0,564 L Kg⁻¹.

En relación al proceso de transporte de este herbicida, se han reportado varios estudios que estiman su potencial de lixiviación empleando algún índice como la puntuación de ubicuidad del agua subterránea (índice GUS) (Oliveira *et al.*, 2001; Zanini *et al.*, 2009), algunos estudios que evalúan su movilidad a campo (Black *et al.*, 1999; Sarmah *et al.*, 2000) y escasos trabajos que analizan el transporte bajo condiciones de laboratorio (Sondhia, 2009). En líneas generales, estas investigaciones coinciden en que el metsulfurón-metil es un compuesto con potencial para lixiviar, el cual podría transportarse hasta aguas subterráneas. Los valores del índice GUS reportados hasta el momento son del orden de 5,38 y 4,10 para suelos argentinos (Zanini *et al.*, 2009), indicando el potencial de lixiviación del herbicida. Asimismo, en un ensayo a campo en suelos australianos, Black *et al.* (1999) observaron que el metsulfurón-metil lixivió entre un 40 y un 80% de lo aplicado, siendo mayor la tasa de movimiento en un suelo arenoso respecto a uno arcilloso. Por su parte, Sarmah *et al.* (2000) detectaron la movilidad del metsulfurón-metil hasta una profundidad de 1,20 m también en suelos australianos.

Los estudios en columnas de suelo bajo condiciones de laboratorio han sido poco desarrollados para este herbicida. Sondhia (2009) estudió el transporte de metsulfurón-metil en columnas de suelo disturbadas y concluyó que el herbicida se movió casi al mismo ritmo que el agua del suelo. Sin embargo, no aplicó ningún modelo de transporte ni presentó curvas de paso o gráficas que permitan comprender el transporte del compuesto.

Lo anterior permite afirmar que, si bien se han desarrollado varios estudios sobre este compuesto tanto en Argentina como en otros países, existen aún aspectos que no se conocen sobre su comportamiento de retención y transporte en el suelo. Al igual que con glifosato y AMPA, los estudios reportados hasta el momento son principalmente de horizontes superficiales y, en el caso del metsulfurón-metil han sido desarrollados en otros climas y suelos, lo que hace difícil extrapolar estos resultados a los suelos del sudeste bonaerense, donde la aplicación de este herbicida se realiza en una amplia superficie agrícola. Como se mencionó antes, la importancia de estudiar esta molécula reside en su potencialidad para lixiviar más que en las dosis aplicadas.

En base a lo anterior, y con la finalidad de generar un aporte científico al conocimiento sobre el destino de glifosato, AMPA y metsulfurón-metil en el perfil del suelo, esta investigación doctoral plantea las siguientes hipótesis y objetivos de trabajo:

Hipótesis de trabajo

En un suelo representativo de la cuenca del Arroyo Crespo, Balcarce, Pcia. Buenos Aires:

- a. La retención (sorción – desorción) de glifosato, AMPA y metsulfurón-metil disminuye a través del perfil de suelo.
- b. El transporte vertical de glifosato, AMPA y metsulfurón-metil, difiere entre moléculas a través del perfil de suelo.

Objetivos

Objetivo General

Estudiar los procesos de retención y transporte vertical de glifosato, AMPA y metsulfurón-metil en los principales horizontes de un suelo representativo de la cuenca del Arroyo Crespo, Balcarce, Pcia. Buenos Aires.

Objetivos Específicos

1. Determinar los coeficientes de sorción y desorción de glifosato y AMPA para cada horizonte (A, B y C) del suelo en estudio.
2. Estudiar el transporte vertical de glifosato y AMPA en los horizontes principales del suelo en estudio, bajo condiciones de laboratorio.
3. Determinar el coeficiente de retención (sorción y desorción) del metsulfurón-metil para cada horizonte (A, B y C) del suelo en estudio.
4. Estudiar el transporte vertical de metsulfurón-metil en los horizontes principales del suelo en estudio, bajo condiciones de laboratorio.

MATERIALES Y MÉTODOS

MATERIALES Y MÉTODOS

1. Descripción del sitio de toma de muestras

El sitio de toma de muestras se encuentra en la Estación Experimental Agropecuaria de INTA Balcarce ($37^{\circ} 52' 49.64''$ S, $58^{\circ} 17' 41.27''$ W, **Figura 6**). Se realizaron 7 calicatas hasta 1,3 m de profundidad para describir los horizontes principales, medir el espesor de cada uno y realizar un muestreo de suelos. De cada calicata y horizonte se extrajeron las siguientes muestras:



Figura 6. Sitio experimental
Fuente: adaptado de Google Earth

1.1 Muestras de suelo disturbadas

Son muestras cuya estructura es alterada y que, una vez extraídas, son secadas (en estufa de circulación de aire forzado a 30°C) y tamizadas (por una malla de 2 mm) para realizar posteriores determinaciones. Estas muestras se utilizaron en los estudios de retención de las moléculas de interés y para realizar las siguientes determinaciones:

1.1.1 Textura: Se determinaron los contenidos de arena, limo y arcilla por el método de la pipeta de Robinson (Soil Conservation Service, 1972). Mediante digestión con peróxido de hidrogeno, se eliminó el contenido de materia orgánica. Se separó arena de limos y arcillas por medio de agitación con hexametáfosfato de sodio como dispersante, y luego con tamiz de 53 micrones. Los limos y las arcillas se

determinaron a diferentes tiempos de acuerdo a la temperatura del fluido, basado en la velocidad de caída de partículas según Ley de Stokes. Las fracciones inorgánicas se expresan en %.

1.1.2 Carbono orgánico (CO): Se determinó mediante el método de Walkley y Black (1934). Por medio de una oxidación húmeda de la muestra de suelo con dicromato de potasio en medio ácido se determina el CO. El calor desprendido, durante la incorporación del ácido sulfúrico, es el que permite la oxidación parcial del C. En este proceso se produce una reducción del dicromato, equivalente al contenido de C que es oxidado. El dicromato residual es luego titulado con sal ferrosa. El contenido de CO, expresado en porcentaje, se calcula utilizando la **Ecuación 1**

$$\%CO = \frac{(B - M) * N * 0.003 * (100 + pW)}{Wm}$$

Ecuación 1

1.1.3 Cationes intercambiables y capacidad de intercambio catiónico: se determinaron por el método de saturación con acetato de amonio a pH 7 (Chapman, 1965). La muestra de suelo fue filtrada con acetato de amonio y de esta manera los cationes Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+} y K^{+} fueron desplazados de la superficie de intercambio hacia el medio acuoso. Luego se lavó la muestra con alcohol y finalmente se filtró la misma muestra de suelo con cloruro de sodio desplazando el amonio de la superficie de intercambio al medio acuoso.

En el primer lavado se determinó por espectrofotometría de absorción atómica los cationes Ca^{+2} y Mg^{+2} , y por fotometría de llama Na^{+} y K^{+} . Finalmente, en el segundo lavado se determinó la capacidad de intercambio catiónico (CIC) por destilación simple. Los resultados se expresan en $meq L^{-1}$.

1.1.4 pH: Se midió pH a partir del método potenciométrico donde se establece una diferencia de potencial en una disolución suelo-agua bajo una relación 1:2,5. Se agitaron las muestras con varilla de vidrio en dos momentos diferentes con una hora de reposo. Luego se utilizó peachímetro Orión Expandable Ion Analyzer EA 940 para determinar el valor del pH.

1.1.5 Puntos de retención hídrica: Se tomaron 3 submuestras de cada horizonte y calicata para obtener la curva de retención hídrica del suelo. Se utilizaron platos extractores de cerámica, Soil Moisture Equipment Co. de 33, 100, 500, 1000 y 1500 kPa de presión (Richards, 1943). Mediante el modelo de Van Genuchten (1980) se ajustaron los valores de contenido de agua gravimétrico y presiones potenciales, y se estimaron los parámetros empíricos α , n y m , de acuerdo a la **Ecuación 2**:

$$Se = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} = \frac{1}{[1 + (\alpha h)^n]^m}$$

Ecuación 2

donde: Se es el grado efectivo de saturación, h es la tensión del agua (kPa), θ_r es la humedad residual del suelo ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$), θ_s es la humedad a saturación del suelo ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$), α , m y n son parámetros empíricos.

1.1.6 Caracterización mineralógica: Se tomaron tres repeticiones por horizonte, y se realizó la caracterización mineralógica por difracción de rayos X en un difractómetro Bruker D8 Advance (Radiación Cu K α - Caner *et al.*, 2014), determinando el contenido de caolinitas, illitas y cuarzo.

1.1.7 Determinación de óxidos de hierro y aluminio: Los óxidos amorfos de Al⁺³ y Fe^{+2/+3} se extrajeron con oxalato de amonio acidificado 0,2 M (pH 3) (Blackemore *et al.*, 1987). El Al⁺³ se determinó con el método del Aluminón (Barnhisel y Bertsch, 1982) y el Fe^{+2/+3} con una lámpara de adsorción atómica específica.

1.2 Muestras de suelo sin disturbar

Son aquellas muestras que conservan la estructura del suelo. Para obtenerlas se utilizó un muestreador (Eijkelkamp, Equipment Soil Res. B. V., Giesbeek) con un cilindro de acero inoxidable. Las muestras se sellaron con tapas plásticas y se almacenaron a 4°C hasta su posterior utilización. Estas muestras fueron empleadas para las siguientes determinaciones:

1.2.1 Ensayo de transporte vertical de bromuro, glifosato y metsulfurón-metil: se emplearon columnas de 8,5 cm de diámetro interno y 15 cm de largo. La descripción de este ensayo se presenta en el ítem 2 de este capítulo.

1.2.2 Conductividad hidráulica saturada (Ks): se determinó en laboratorio utilizando columnas de suelo de 8,5 cm de diámetro y 6 cm de largo. Se tomaron 2 determinaciones por cada horizonte y calicata.

1.2.3 Densidad aparente (δ_a): Se utilizaron columnas de 5 cm de diámetro y 5 cm de largo. Se realizó mediante el método del cilindro (Blake and Hartge, 1986), empleando 2 muestras por horizonte y calicata.

1.2.4 Porosidad total (φ): mediante la **Ecuación 3**, se calculó la porosidad total de cada muestra a partir de la δ_a , y considerando una densidad de partícula (δ_s) de 2,65 Kg cm⁻³:

$$\varphi = 1 - \delta_a / \delta_s$$

Ecuación 3

1.2.5 Macroporosidad: Se utilizó el método de mesa de tensión de arena (Stakman *et al.*, 1969) en muestras correspondientes a cada horizonte. Las tensiones empleadas fueron: 2,5, 10, 31,6, 63,1 y 100 cm, y el diámetro de poros se calculó con aplicando la **Ecuación 4**, para cada tensión (Imhoff *et al.*, 2010):

$$r = \frac{2 * \delta * \cos \alpha}{p * g * h}$$

Ecuación 4

donde r es el radio de poros (μm), δ es la tensión superficial de agua (N m^{-1}), α es el ángulo de contacto entre el agua y la pared de los poros, p es la densidad del agua (Kg m^{-3}), g es la aceleración de gravedad (N Kg^{-1}), y h corresponde a la tensión aplicada (m).

1.3 Análisis estadísticos

Los datos obtenidos para cada horizonte con sus respectivas repeticiones (calicatas) fueron analizados utilizando el paquete estadístico R (R Core Team, 2018). Se utilizaron modelos mixtos, donde cada determinación fue considerada como variable dependiente. Las calicatas se ingresaron como efecto aleatorio, mientras que los horizontes como efectos fijos (Pinheiro y Bates, 2000). Para cada caso se chequearon los supuestos de homogeneidad de varianza y normalidad de los datos, a fin de garantizar la viabilidad del análisis de la varianza (ANOVA). Dichos supuestos se evaluaron mediante gráficos cuantil-cuantil (q-q plot), de residuos vs valores ajustados, y diagramas de cajas; y se aplicaron los test de Levene y Shapiro Wilk. Mediante el test ANOVA se identificaron diferencias significativas entre horizontes, utilizando un nivel de significancia de 0,05. Cuando el test arrojara diferencias significativas, se prosiguió a realizar contrastes entre horizontes, con un p valor ajustado mediante Tukey y manteniendo el mismo nivel de significancia.

Las variables Arena, Mg^{+2} , K^+ , pH, δa , ϕ , tensión 10 cm, tensión 31,6 cm, tensión 63,1 cm, tensión 100 cm, presentaron distribución normal y homogeneidad de varianza; mientras que las variables Ca^{+2} , Na^+ , CIC, CO, Ks, Arcillas, Limo, Fe y tensión 2,5 cm fueron transformadas logarítmicamente a fin de satisfacer los supuestos para el ANOVA. Por último, las variables referidas al contenido de Al, cuarzo, caolinitas e illitas debieron ser analizadas mediante test no paramétricos. Para ello, se aplicó el test Kruskal-Wallis, y cuando éste fuera significativo, se realizó una comparación entre horizontes.

Los paquetes utilizados en el análisis estadístico fueron nlme (Pinheiro *et al.*, 2018), emmeans (Lenth, 2018), multcomp (Hothorn *et al.*, 2009), multcompView (Graves *et al.*, 2012), y pgirmess (Giraudoux *et al.*, 2018).

2. Extracción, detección y cuantificación de glifosato, AMPA y metsulfurón-metil en muestras de la solución del suelo y en el suelo

2.1 Extracción y cuantificación de glifosato y AMPA en la solución del suelo

Para cuantificar glifosato y AMPA en las muestras de agua se siguió la metodología descrita por Aparicio *et al.* (2013) y De Gerónimo, Lorenzón *et al.* (2018). Se tomó una alícuota de 2 ml de cada muestra de agua en un tubo falcon de 15 ml y se adicionaron 10 μ l de una solución 10 mg L⁻¹ de glifosato isotópicamente marcado (1,2-¹³C, ¹⁵N). Se derivatizaron las muestras mediante el agregado de 1 ml de buffer fosfato/borato (KH₂PO₄/Na₂B₄O₇, 0.1 M, pH= 9) y 2 ml de reactivo FMOC-Cl en acetonitrilo (1 mg mL⁻¹), se agitaron para homogeneizar y se dejaron reaccionar durante 12 horas en oscuridad. Luego, se añadieron 5 ml de diclorometano (CH₂Cl₂), se agitaron y se centrifugaron a 3000 rpm durante 10 minutos. El sobrenadante se filtró a vial a través de un filtro de nylon de 0.22 μ m y se analizó mediante UHPLC-MS/MS (Waters®).

2.2 Extracción y cuantificación de metsulfurón-metil en la solución del suelo

La determinación en agua se realizó directamente mediante UHPLC-MS/MS (Waters®) previo filtrado de las muestras a través de una membrana de nylon de 0.22 μ m.

2.3 Extracción y cuantificación de glifosato y AMPA en suelo

La determinación en suelo se realizó siguiendo la metodología descrita por Aparicio *et al.* (2013) y Okada *et al.* (2018). Se tomaron 5 g de suelo seco y se dispusieron en un tubo falcon de 50 ml. Se adicionaron 50 μ l de glifosato isotópicamente marcado (1,2-¹³C, ¹⁵N), proveniente de una solución stock de 1 mg L⁻¹ y se dejó reposar por 30 minutos para estabilizar. Se añadieron 25 ml de buffer fosfato/borato (KH₂PO₄/Na₂B₄O₇, 0.1 M, pH = 9), se agitó vigorosamente y se sonicó por 30 minutos en baño ultrasónico a temperatura ambiente. A continuación, se centrifugó a 3000 rpm durante 10 minutos para separar las fases. Se trasvasó una alícuota de 2 ml del sobrenadante de cada muestra a un tubo falcon de 15 ml y se

derivatizaron con 2 ml de reactivo FMOC-Cl en acetonitrilo (1 mg mL^{-1}), se agitó para homogeneizar y se dejó reaccionar durante 12 horas en oscuridad. Luego de la incubación, se continuó con el desarrollo ya descrito previamente para las muestras de agua (lixiviado).

2.4 Extracción y cuantificación de metsulfurón-metil en el suelo

Para la determinación en suelo, se siguió la metodología descrita por De Gerónimo *et al.* (2015). Se tomaron 5 g de suelo seco en un tubo falcon de 50 ml y se añadieron 5 ml de agua nanopura (purificada en ELGA PURELAB Ultra), agitando y dejando reposar por 5 minutos. A continuación, se agregaron 20 ml de metanol y se dejó estabilizar durante 30 minutos. Las muestras luego fueron sonicadas en baño ultrasónico a temperatura ambiente durante 30 minutos y se centrifugaron a 3000 rpm por 10 minutos. Se extrajo una alícuota de 1 mL del extracto y se mezcló con el mismo volumen de agua nanopura, se filtró por una membrana de nylon de $0.22 \mu\text{m}$ y se inyectó en el sistema UHPLC-MS/MS (Waters®).

En la determinación analítica de metsulfurón metil en suelo se utilizó un método analítico desarrollado y validado para diferentes plaguicidas en distintos suelos representativos de la argentina, con la diferencia de que se empleó metanol en lugar de acetonitrilo como solvente de extracción ya que el metsulfurón presentaba una mayor recuperación en metanol y, a su vez, mejor forma del pico cromatográfico. Se corroboró que el método modificado presentara una precisión ($\text{RSD} < 20\%$) y exactitud satisfactorias (recuperaciones entre 70 y 120%) para al menos dos niveles de fortificación.

En todas las corridas cromatográficas se verificó la linealidad de la curva patrón (en el rango de 1 a 800 ng mL^{-1}). También se analizaron controles de calidad en cada conjunto de muestras con el fin de garantizar que las recuperaciones estuvieran dentro del rango de tolerancia (70–120 %)

2.5 Condiciones instrumentales

Para la separación cromatográfica de glifosato y AMPA se utilizó una columna Acquity UPLC BEH C18 ($1,7 \mu\text{m}$, $2.1 \times 50 \text{ mm}$) equipada con una precolumna Acquity VanGuard BEH C18 a una temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$. La fases móviles consistieron en

soluciones de agua:metanol (95:5) (Fase A) y Metanol (Fase B), ambas modificadas con 5 mM de acetato de amonio (AcNH₄), a una velocidad de flujo de 0.35 mL/min. El gradiente cromatográfico se realizó de la siguiente manera: 5% fase B de 0 a 0.3 min; incremento lineal de 5% a 70% de fase B entre 0.3 y 2.5 min; incremento lineal de 70% a 100% de fase B entre 2.5 y 3.3 min; mantiene 100 % de fase B de 3.3 a 4.3 min; vuelve al 5 % de fase B y mantiene hasta los 5 min.

Para la separación cromatográfica de metsulfurón metil se utilizó una columna Acquity UPLC BEH C18 (1,7 µm, 2.1x100 mm) equipada con una precolumna Acquity VanGuard BEH C18 a una temperatura de 35 °C. La fases móviles consistieron en soluciones de agua:metanol (95:5) (Fase A) y Metanol (Fase B), ambas modificadas con 0.1 mM de acetato de amonio (AcNH₄) y 0.01% de ácido fórmico, a una velocidad de flujo de 0.3 mL/min. El gradiente cromatográfico se realizó de la siguiente manera: 10% fase B de 0 a 0.5 min; incremento lineal de 10% a 100% de fase B entre 0.5 y 2 min; mantiene 100 % de fase B de 2 a 3 min; vuelve al 10 % de fase B y mantiene hasta los 3.5 min.

La determinación de las especies se realizó mediante un espectrómetro de masa de triple cuadrupolo en tándem (Quattro premier XE) acoplado al cromatógrafo mediante una fuente de ionización electrospray (Waters ortogonal-Z-spray). Los parámetros operativos del sistema MS/MS y la información de los iones m/z utilizados en el análisis se resumen en la **Tabla 3 y Tabla 4**.

Tabla 3. Parámetros operativos de ionización y análisis MS/MS

Parámetro		
	Polaridad	Positiva (ESI+)
	Voltaje capilar	1 kV (ESI+) y 3 kV (ESI-)
	Temperatura de fuente	120°C
Ionización	Temperatura de fuente:	120°C
	Temperatura de desolvatación:	450°C
	Gas de desolvatación:	N ₂ , 600 L/h
	Gas de cono:	N ₂ , 60 L/h
	Voltaje de cono:	Independiente para cada compuesto
	Modo de operación:	MRM
Analizador	Gas de colisión:	Argón (99.995%) 0.3 mL/min (6.4e-3 mbar)
	Iones padre, hijos, energías de colisión y dwell times:	Independiente para cada compuesto

Tabla 4. Iones (m/z), voltajes de cono y energías de colisión empleados en el método MS/MS para la determinación de los compuestos de interés

Compuesto	T _R (min)	Transición	Cono (V)	Energía de colisión (eV)	LOD (ng L ⁻¹) ¹⁾	LOQ (ng L ⁻¹)
Metsulfurón-metil	6.4	381.9 >	18	18	2.0	6.0
		166.8 (Q)		22		
		381.9 >				
		198.8 (q)				
Glifosato-FMOC	2.0	392.0 >	20	25	0.05	0.1
		88.0 (Q)		25		
		392.0 >		15		
		179.0 (q)				
		392.0 >				
AMPA-FMOC	2.6	214.0 (q)	20	15	0.1	0.15
		334.0 >		15		
		112.0 (Q)		15		
		334.0 >		15		
		156.0 (q)				
Glifosato-1, 2-13C, 15N-FMOC	2.0	334.0 >	20	25	0.05	0.1
		179.0 (q)		15		
		394.0 >				
		90.0 (Q)				
		394.0 >				
		216.0 (q)				

3. Estudio de transporte vertical de un trazador inerte, en columnas de suelo sin disturbar

3.1 Descripción del ensayo

Este estudio se realizó bajo condiciones controladas de laboratorio, a temperatura constante (23°C), de acuerdo a la metodología descrita por Montoya *et al.* (2006), Bedmar *et al.* (2008) y Okada *et al.* (2014; 2016). Se utilizaron muestras de suelo sin disturbar, obtenidas como se describió en el punto 1.2 (*Muestras de suelo sin disturbar – Descripción del sitio experimental y toma de muestras*). Previo al inicio del ensayo, se retiraron las tapas plásticas de ambos extremos de cada columna, y se reemplazaron por una membrana porosa de nylon, un plato poroso de acero

inoxidable, y una tapa con un orificio de entrada. Las columnas de suelo fueron pre-saturadas progresivamente por capilaridad, con una solución de CaCl_2 (0,01 M)².

Una vez saturadas, el orificio superior de cada columna se conectó a una bomba multicanal de jeringas, y el extremo inferior a una cámara de vacío con presión constante de -4,5Kpa, dentro de la cual se instaló un colector de fracciones (Retriver II, Isco Inc., Lincoln, NE, USA) para recolectar el lixiviado por intervalo de tiempo (**Figura 7**). Por el orificio superior se inyectó CaCl_2 (0,01 M) con un flujo de $4,43 \text{ mmh}^{-1}$ durante 24 horas, para alcanzar el equilibrio.

Luego de las 24 horas, se inyectó un pulso de KBr, utilizado como trazador inerte, disuelto en CaCl_2 (0,01 M), durante 15 minutos (equivalente a una dosis de 1500 kg ha^{-1}). Inmediatamente, se volvió a conectar el flujo de inyección a la solución de CaCl_2 (0,01 M). Las muestras se juntaron con el colector de fracciones cada 30 ml aproximadamente, y se determinó la concentración de Br^- en cada muestra con un electrodo selectivo para iones (EA940 Orion), cuyo límite de detección es de $0,0005 \text{ mmol L}^{-1}$. Para determinar la concentración relativa de Br^- (C/C_0), se dividió la concentración del trazador en el efluente (C) por la concentración aplicada (C_0).

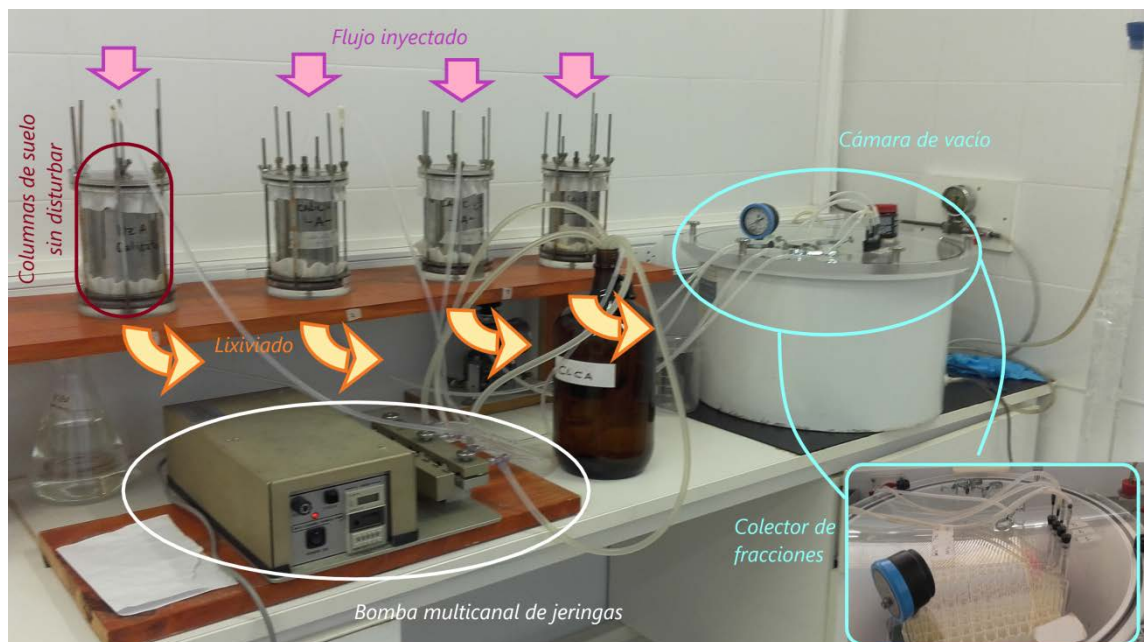


Figura 7. Esquema del ensayo de transporte vertical
Fuente: Elaboración propia

² Durante el ensayo de transporte, se utilizó CaCl_2 (0.01 M) preparado con agua destilada (pH: 5; conductividad: $4 \mu\text{S cm}^{-1}$), para evitar el colapso de la estructura del suelo (Okada *et al.*, 2016). En este estudio, es importante mantener la estructura original de cada horizonte para poder identificar los mecanismos de transporte dominantes.

3.2 Descripción de las curvas de paso

Para analizar los cambios de concentración del soluto en el efluente de cada columna de suelo, se graficaron las correspondientes **curvas de paso (CP)**. Dichas curvas representan la relación C/C_0 frente al número de volúmenes de poro (VP) del efluente, entendiendo que un volumen de poro se define como el volumen del medio poroso que se encuentra ocupado por el fluido (Kirkham, 2005).

El VP de cada columna se estimó a partir de la diferencia entre el volumen total del cilindro (V_t) y el volumen ocupado por la masa de suelo (V_s) (**Ecuación 5**). Éste último se calculó como la masa de suelo (M_s) dividida la densidad de partícula (δ_p), asumida como $2,65 \text{ Mg m}^{-3}$ (**Ecuación 6**); y la M_s se calculó dividiendo la masa de agua (M_w) por la humedad gravimétrica (θ_g) de cada columna (**Ecuación 7**). Las ecuaciones mencionadas se resumen a continuación:

$$VP = V_t - V_s$$

Ecuación 5

$$V_s = M_s / \delta_p$$

Ecuación 6

$$M_s = M_w / \theta_g$$

Ecuación 7

A partir de las curvas de paso obtenidas experimentalmente, se calcularon los parámetros de transporte hidráulico empleando el paquete CXTFIT (Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiment) de Toride *et al.* (1995), del software STANMOD (Studio of Analytical Models for Solving the Convection-Dispersion Equation), versión 2.08.1130 de Simunek *et al.* (1999).

CXTFIT utiliza la Ecuación Convección-Dispersión (ECD) para la estimación de parámetros de transporte, en el marco teórico de transporte de solutos unidimensional (Toride *et al.*, 1995). Dicha ecuación representa el movimiento continuo de la masa de un soluto determinado a través de un medio poroso, combinando los componentes de

convección y dispersión del transporte de solutos. Entre los modelos disponibles se encuentran los modelos determinísticos de transporte de equilibrio (ECD_{eq}) y de no equilibrio (ECD_{noeq}) (Bedmar, 2009; Okada, 2015).

En el modelo de **transporte de equilibrio**, el suelo se considera homogéneo, donde se produce un “transporte ideal” unidimensional de solutos reactivos, sujetos a los procesos de adsorción, degradación de primer orden y producción de primer orden (Toride *et al.*, 1995; Bedmar, 2009). Dichos supuestos implican que todos los poros del suelo están involucrados en el proceso de transporte del soluto en estudio, a la vez que todos los sitios de sorción son igualmente accesibles al soluto si dicho proceso tuviese lugar. Dado que el medio poroso y el contenido de agua son homogéneos, convergen a una dispersión simétrica del soluto mediante una mezcla homogénea (Aparicio, 2012). Para el movimiento de solutos en una dirección x , la **Ecuación 8** ECD_{eq} de Parker y van Genuchten (1984) se describe como:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D \partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x}$$

Ecuación 8

donde, C es la concentración en la fase móvil (adimensional), D es el coeficiente de dispersión hidrodinámico del soluto ($\text{mm}^2 \text{h}^{-1}$), v es la velocidad media del agua entre poros del suelo (mm h^{-1}), x es la distancia (mm), t es el tiempo (h), y R es el factor de retardo (adimensional), que puede expresarse de acuerdo a la **Ecuación 9**:

$$R = 1 + \frac{\rho * K_a}{\theta}$$

Ecuación 9

donde ρ es la densidad aparente del suelo (mg mm^{-3}), K_a es el coeficiente de distribución para la adsorción ($\text{mm}^3 \text{mg}^{-1}$) y θ es el contenido volumétrico de agua (Bedmar, 2009).

A diferencia del transporte en equilibrio, el modelo **ECD_{noeq}** considera que el transporte de solutos en el suelo se encuentra afectado por una variedad de procesos químicos y físicos de no equilibrio (Toride *et al.*, 1995). Este modelo ha sido formulado para explicar tanto la sorción como el transporte relacionados a las condiciones de no equilibrio durante el transporte de un soluto, distinguiéndose por un lado el transporte de no equilibrio de dos sitios o no equilibrio químico, y por el otro, el transporte de no

equilibrio de dos regiones o no equilibrio físico (Toride *et al.*, 1995; Bedmar, 2009). Si se utilizan parámetros adimensionales, ambos modelos de no equilibrio se reducen a la **Ecuación 10**:

$$\beta R \frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial C_1}{\partial Z} - \frac{\partial C_1}{Z} - \omega(C_1 - C_2) - \mu_1 C_1$$

Ecuación 10

donde $T=vt/L$, $Z=x/L$ y $Pe=vL/D$ es el número de Peclet. L es el largo de la columna (mm) y C_1 y C_2 son las concentraciones relativas en las regiones o sitios según el modelo (adimensionales). El parámetro adimensional β es el coeficiente adimensional de partición entre los sitios o regiones de equilibrio y no equilibrio, mientras que ω es el coeficiente adimensional de transferencia de masa (Toride *et al.*, 1995).

En modelo **ECD_{noeq} físico** se asume que la fase líquida puede ser particionada en dos regiones: una móvil, en la que el agua fluye y la región es dominada por macroporos, y una inmóvil, donde el agua se encuentra estanca (agua matricial) y prevalecen los microporos (Toride *et al.*, 1995). En la primera, el transporte de soluto ocurre por advección-dispersión, mientras que en la segunda, los solutos se mueven por difusión (Rodríguez *et al.*, 2006). El intercambio entre las dos regiones está modelado por una ecuación de cinética de primer orden, y el flujo de agua ocurre sólo en la región móvil. Se asume que la sorción es instantánea en todos los sitios disponibles, y que la tasa de sorción está limitada por la difusión de los solutos hacia los sitios de intercambio en la región inmóvil (Bedmar, 2009). A su vez, este modelo asume que sólo los macroporos o áreas de porosidad efectiva participan activamente de los procesos de sorción, y que los procesos de difusión que continúan moviendo el soluto son los responsables de la existencia de una gran cola en las CP de los solutos (Rodríguez *et al.*, 2006).

En el modelo **ECD_{noeq} físico**, el parámetro β describe la fracción de agua móvil, mientras que el parámetro ω es el coeficiente de transferencia de masa entre las regiones (Toride *et al.*, 1995;). Ambos parámetros se calculan mediante la **Ecuación 11** y la **Ecuación 12**:

$$\beta = \frac{\theta_m + f p K}{\theta + p K}$$

Ecuación 11

$$\omega = \frac{\alpha L}{q}$$

Ecuación 12

Donde θ_m es el contenido de agua volumétrica de la fracción móvil, f es la fracción de los sitios de sorción en la región móvil y α (h^{-1}) es un coeficiente de masa de primer orden que gobierna la tasa de intercambio de solutos entre las regiones (Bedmar, 2009).

A partir de los parámetros obtenidos mediante el ajuste de las curvas de paso, se calculó la dispersividad (λ) (mm) según la **Ecuación 13**:

$$\lambda = \frac{D}{v}$$

Ecuación 13

Las CP experimentales se ajustaron en STANMOD utilizando la solución inversa. Primero se ajustó el modelo ECD_{eq} , a fin de obtener los parámetros v y D . Para ello se calculó la v para cada columna a partir de los datos experimentales, y se utilizó dicho valor como input para el ajuste. Luego, se realizó un ajuste con el modelo ECD_{noeq} físico, dado que el bromuro es considerado un soluto inerte que no reacciona con la matriz edáfica y permite simular el movimiento del agua en el medio poroso (Wang *et al.*, 2010). Los parámetros ajustados con este último fueron D , β y ω (Porfiri *et al.*, 2015). En ambos casos, el factor de retardo R se consideró como 1 por ser el bromuro un soluto no reactivo (Bedmar, 2009).

3.3 Análisis estadístico

Los parámetros de transporte de Br^- obtenidos en cada horizonte fueron analizados mediante modelos mixtos, empleando el paquete estadístico R (R Core Team, 2018). Cada parámetro se consideró como variable dependiente; las repeticiones (calicatas) se ingresaron como efecto aleatorio, y los horizontes como efectos fijos (Pinheiro y Bates, 2000). Se chequearon los supuestos de homogeneidad de varianza y normalidad de los datos para cada parámetro, a fin de garantizar la viabilidad del análisis de la varianza (ANOVA). Dichos supuestos se evaluaron mediante gráficos cuantil-cuantil (q-q plot), de residuos vs valores ajustados, y diagramas de cajas; y se aplicaron los test de Levene y Shapiro Wilk. Se realizó el test ANOVA para identificar

diferencias significativas entre horizontes, con un nivel de significancia de 0,05. En los casos en que el test arrojó diferencias significativas, se prosiguió a realizar contrastes entre horizontes, con un p valor ajustado mediante Tukey, manteniendo el mismo nivel de significancia.

Las variables v_{Br} y β_{Br} se consideraron con distribución normal y homogeneidad de varianza; mientras que las variables D_{Br} , ω_{Br} , y λ_{Br} debieron ser transformadas logarítmicamente a fin de satisfacer los supuestos para el ANOVA. Luego, se buscaron correlaciones significativas entre los parámetros obtenidos y las propiedades edáficas, mediante el coeficiente de correlación de Pearson o de Spearman, según corresponda.

Durante el análisis se utilizaron los paquetes estadísticos nlme (Pinheiro *et al.*, 2018), emmeans (Lenth, 2018), multcomp (Hothorn *et al.*, 2009), multcompView (Graves *et al.*, 2012), y pgirmess (Giraudoux *et al.*, 2018).

4. Estudio de transporte vertical de glifosato, AMPA y metsulfurón-metil, en columnas de suelo sin disturbar

4.1 Descripción del ensayo

Este estudio se realizó en las mismas columnas utilizadas para el trazador inerte, descrito en el punto 3. Una vez lixiviado el Br⁻ (4,5 VP promedio), se inyectó un pulso de glifosato (CONTROL MAX, 72% ingrediente activo, i.a.) y metsulfurón-metil (Nufarm, 60% i.a.), disueltos en CaCl₂ (0,01 M), durante 15 minutos, equivalentes a una dosis de 5 kg ha⁻¹ de i.a. y 10 g ha⁻¹ i.a., respectivamente. Finalizado el pulso, se conectó nuevamente el flujo de inyección a la solución de CaCl₂ (0,01 M), y se dejó lixiviar a un ritmo constante (4,43 mmh⁻¹) por cerca de 10 días (10,4 VP, dependiendo el suelo), recogiendo el lixiviado en el colector de fracciones cada 30 ml aproximadamente. Se determinó la concentración de glifosato, AMPA y metsulfurón-metil de las muestras de lixiviado según la metodología descrita en el punto 2 de este capítulo.

Finalizado el ensayo de lixiviación, las columnas fueron pesadas y cortadas en cuatro fragmentos: 0-2 cm; 2-5 cm; 5-10 cm; 10-15 cm (**Figura 8**). Cada porción de suelo se secó a 30°C hasta peso constante, se molió y tamizó por 2 mm para determinar la concentración de glifosato, AMPA y metsulfurón-metil, de acuerdo a la metodología descrita en el punto 2 de este capítulo. A su vez, una submuestra de cada porción de las columnas fue extraída y secada a 105°C para determinar humedad gravimétrica.

Tanto en las muestras de lixiviado como de suelo, los valores de concentración de AMPA obtenidos se multiplicaron por el factor estequiométrico de conversión, definido por Coupe *et al.* (2011) (peso molecular glifosato / peso molecular AMPA = 169 mol L⁻¹/111 mol L⁻¹), y se sumaron a los valores de glifosato para conocer la concentración de glifosato total (**Ecuación 14**):

$$Glifosato\ total = [glifosato] + [AMPA] * (PM_{glifosato}/PM_{AMPA})$$

Ecuación 14

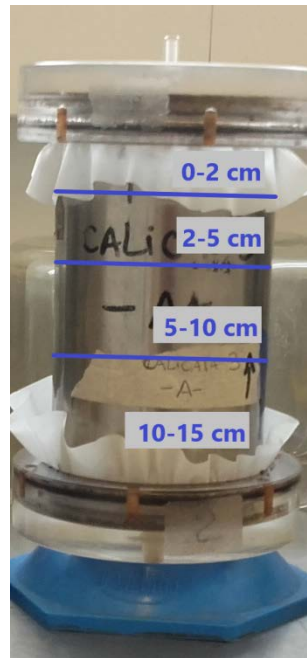


Figura 8. Corte de las columnas de suelo
Fuente: elaboración propia

4.2 Descripción de las curvas de paso

Debido a que los porcentajes de recuperación de glifosato y AMPA en los efluentes fueron bajos, no se logró ajustar ninguna curva de paso para estas moléculas, por lo cual no se obtuvieron los parámetros de transporte. Sí fue posible ajustarlas para metsulfurón-metil. Por lo tanto, a partir de las CP obtenidas experimentalmente para dicho herbicida, se estimaron los parámetros de transporte mediante el software STANMOD (versión 2.08.1130), utilizando el paquete CXTFIT (Toride *et al.*, 1995; Simunek *et al.*, 1999).

En este caso, el modelo utilizado fue la **Ecuación Convección-Dispersión de no equilibrio químico (ECD_{noeq} químico)**. Este modelo asume que los procesos de sorción ocurren con diferentes intensidades entre el soluto y la matriz del medio poroso (Rodríguez *et al.*, 2006). La ECD_{noeq} químico supone que la sorción en algunos sitios es instantánea y está en equilibrio (sitios tipo 1), mientras que en otros es tiempo-dependiente, se rige por una cinética de primer orden y no está en equilibrio (sitios tipo 2) (Toride *et al.*, 1995). La ecuación de este modelo es la mencionada en el punto 4.2 de este capítulo para ECD_{noeq}, siendo que el parámetro adimensional β representa la fracción de retardo instantánea del soluto, y ω describe la relación entre

el tiempo de residencia hidrodinámico y el tiempo característico de sorción. Dichos parámetros se calculan según la **Ecuación 15** y la **Ecuación 16**, respectivamente:

$$\beta = \frac{\theta + fp_bK_d}{\theta + p_bK_d}$$

Ecuación 15

$$\omega = \frac{\alpha(1 - \beta)RL}{v}$$

Ecuación 16

Donde f es la fracción de los sitios Tipo 1, p_b es la densidad aparente (mg mm^{-3}), K_d es el coeficiente de distribución para la sorción lineal ($\text{mm}^3 \text{mg}^{-1}$), α es la tasa cinética de primer orden (h^{-1}), y L es la longitud de la columna (150 mm).

Las CP experimentales de metsulfuron-metil se ajustaron mediante el modelo ECD_{noeq} químico en STANMOD, utilizando los valores de v y D obtenidos del ajuste de las CP de Br^- del modelo ECD_{noeq} físico.

4.3 Análisis estadísticos

Los parámetros de transporte obtenidos para cada horizonte con sus respectivas repeticiones (calicatas) fueron analizados en R (R Core Team, 2018), mediante modelos mixtos, donde cada parámetro fue considerado como variable dependiente. Las calicatas se ingresaron como efecto aleatorio, mientras que los horizontes como efectos fijos (Pinheiro y Bates, 2000). Se evaluaron los supuestos de homogeneidad de varianza y distribución normal de las variables, mediante gráficos cuantil-cuantil (q-q plot), de residuos vs valores ajustados, y diagramas de cajas; y se aplicaron los test de Levene y Shapiro Wilk. Para las variables $K_{d \text{ mets}}$, concentración de glifosato, AMPA y glifosato total en suelo que presentaron distribución normal y homogeneidad de varianzas, y para las variables R_{mets} y β_{mets} , que fueron transformadas logarítmicamente, se realizaron test ANOVA, con un nivel de significancia de 0,05, y contrastes entre horizontes, con un p valor ajustado mediante Tukey. Mientras que las variables ω_{mets} , $\mu_{1 \text{ mets}}$, α_{mets} , y f_{mets} fueron analizadas mediante el test no paramétrico Kruskal-Wallis,

Por último, se buscaron correlaciones entre los parámetros obtenidos y las propiedades edáficas, mediante el coeficiente de correlación de Pearson o de Spearman, según corresponda.

Los paquetes estadísticos utilizados para tal fin fueron nlme (Pinheiro *et al.*, 2018), emmeans (Lenth, 2018), multcomp (Hothorn *et al.*, 2009), multcompView (Graves *et al.*, 2012), y pgirmess (Giraudoux *et al.*, 2018).

5. Estudio de retención de glifosato, AMPA y metsulfuron-metil

5.1 Isotermas de adsorción

Las isotermas se realizaron siguiendo la metodología de equilibrio en batch propuesta por Organisation for Economic Co-operation and Development [OECD] (2000), con una temperatura constante de 25 °C durante todo el ensayo. Para glifosato y AMPA, la relación suelo : solución y el tiempo de equilibrio necesarios para la sorción se establecieron de acuerdo a la metodología descrita por De Gerónimo, Aparicio *et al.* (2018), la cual establece 24 horas de equilibrio y emplear 1 g de suelo en 10 ml de solución. Para metsulfurón-metil el tiempo de equilibrio se estableció en 24 horas y se utilizaron 2 g de suelo en 10 ml de solución, de acuerdo a unas pruebas preliminares realizadas.

Las muestras se prepararon en tubos falcon de 50 ml y se utilizó CaCl₂ (0.01 M) como solución. Cada muestra se dejó equilibrar por 24 horas en agitación permanente. Pasado ese tiempo, se retiraron del agitador y se les añadió una concentración inicial (C₀) determinada. Para las isotermas de glifosato (PESTANAL, Sigma-Aldrich), las C₀ utilizadas fueron 0, 2, 5, 10, 20 y 50 mg L⁻¹. En el caso de las isotermas de AMPA (PESTANAL, Sigma-Aldrich), en el horizonte A se consideraron las C₀ equivalentes a 0, 5, 10, 20, 50 y 100 mg L⁻¹, y para los horizontes B y C a las C₀ anteriores se añadió el punto correspondiente a 2 mg L⁻¹. Para las isotermas de metsulfurón-metil, las C₀ consideradas fueron de 0, 0.2, 0.5, 1, 2 y 5 mg L⁻¹ (PESTANAL, Sigma-Aldrich). Seguidamente, las muestras se colocaron en el agitador por otras 24 horas para alcanzar el equilibrio. A continuación, fueron centrifugadas a 3000 rpm durante 10 minutos y se tomó una alícuota de cada una para determinar la concentración de cada compuesto en solución, de acuerdo a la metodología descrita en el punto 2 de este capítulo. El ensayo se realizó por duplicado para cada concentración, horizonte y calicata.

La cantidad de cada compuesto sorbida en el suelo se calculó como la diferencia entre la cantidad inicialmente presente en la solución y la cantidad restante al final del experimento. Las muestras utilizadas como blanco en cada caso no revelaron la presencia de glifosato, AMPA o metsulfurón-metil en los horizontes previo al desarrollo del experimento.

5.2 Isotermas de desorción

Finalizado el ensayo de sorción, se prosiguió con la desorción de los compuestos en las muestras de $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ de glifosato y AMPA, y en las muestras de 0.5 y de 5 mg L^{-1} de metsulfurón-metil.

Se reemplazó el sobrenadante de cada muestra por una solución de CaCl_2 (0.01 M) nuevo. Cada muestra se agitó por 24 horas a 25°C , y luego fueron centrifugadas por 10 minutos a 3000 rpm. Se extrajo una alícuota del sobrenadante para determinar la concentración de cada compuesto en solución. El resto fue reemplazado por CaCl_2 (0.01 M) fresco, para repetir la desorción tres veces en total para cada muestra.

La cantidad de glifosato, AMPA y metsulfurón-metil que permaneció adsorbido en cada paso de desorción se calculó como la diferencia entre la concentración inicialmente adsorbida y la cantidad desorbida medida en el sobrenadante.

5.3 Modelos utilizados

Los datos experimentales obtenidos en las isotermas de adsorción para cada compuesto considerado se modelaron de acuerdo a los modelos de Langmuir y de Freundlich.

Las **isotermas de Langmuir** describen cuantitativamente el crecimiento de una monocapa de moléculas en una superficie sorbente en función de la concentración del material sorbido presente en la fase líquida. Esta isoterma generalmente revela una disminución en el número de sitios de interacción disponibles a medida que aumenta la concentración del sorbente (Marco-Brown *et al.* 2004). La isoterma de Langmuir está representada por la **Ecuación 17**:

$$C_s = \frac{K_L * C_{max} * C_{eq}}{1 + K_L * C_{eq}}$$

Ecuación 17

donde C_s es la concentración de glifosato, AMPA o metsulfurón-metil en el suelo (mg Kg^{-1}), C_{max} es la máxima concentración de compuesto sorbido para cubrir la superficie con una monocapa de moléculas (mg Kg^{-1}), C_{eq} es la concentración de tal compuesto en la fase acuosa (mg L^{-1}), y K_L (L mg^{-1}) es la constante de equilibrio de

Langmuir, que está relacionada con la energía libre de la reacción; representa la afinidad entre el sorbente y el sorbato.

Las **isotermas de Freundlich** consisten en una ecuación empírica que describe la sorción en una superficie heterogénea, donde las moléculas sorbidas interactúan energéticamente de distinta forma. Este modelo no predice ninguna saturación del sorbente por el sorbato, pero se predice una cobertura superficial infinita, lo que indica la presencia de sorción multicapa en la superficie (Marco-Brown *et al.* 2004). Esta isoterma se representa por la **Ecuación 18**:

$$C_s = K_f C_{eq}^n$$

Ecuación 18

donde K_f ($L \text{ mg}^{-1}$) es el coeficiente de sorción de Freundlich y n (adimensional) es el parámetro de no linealidad. La constante K_f está correlacionada con la afinidad de la interacción del compuesto por los sitios de sorción.

El mejor modelo para cada compuesto se seleccionó de acuerdo al menor valor obtenido en la suma de errores cuadrados y el coeficiente de determinación R^2 .

5.4 Análisis estadísticos

Los parámetros obtenidos de cada isoterma se analizaron mediante modelos mixtos (Pinheiro y Bates 2000) en el software estadístico R (R Core Team 2018). Para cada variable se chequearon los supuestos de homogeneidad de varianza y normalidad mediante gráficos cuantil-cuantil (q-q plot), de residuos vs valores ajustados, y diagramas de cajas; y se aplicaron los test de Levene y Shapiro Wilk. Se realizó un test ANOVA entre horizontes y una comparación de Tukey ($\alpha=0,05$) para los parámetros de sorción de glifosato y AMPA, los cuales lograron satisfacer ambos supuestos. Para los parámetros de desorción tanto de glifosato como de AMPA, como para los parámetros de sorción y de desorción de metsulfurón-metil, fue necesario utilizar el test de Kruskal Wallis dado que estas variables no cumplieron los supuestos de homogeneidad de varianza o normalidad.

Finalmente, se buscaron correlaciones significativas entre los parámetros de sorción y desorción de cada compuesto y las propiedades del suelo medidas,

utilizando el coeficiente de correlación de Pearson o el coeficiente de correlación de Spearman, según el caso.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 1. Caracterización del suelo en estudio

Conocer las propiedades físico-químicas e hidráulicas del suelo en estudio es esencial para realizar una adecuada caracterización del mismo y poder comprender los diferentes procesos que en él tienen lugar (Hillel, 2003; Regelink *et al.*, 2015). Entre las principales propiedades de un suelo que intervienen en los procesos de disipación de moléculas, como los plaguicidas, se destacan: el tipo y proporción de minerales, el contenido de materia orgánica, la capacidad de intercambio catiónico (CIC), el pH, el espacio de poros y la distribución del tamaño de los mismos (Kookana *et al.*, 2014; Aparicio *et al.*, 2015). Dichas propiedades, junto con las características físico-químicas de cada compuesto en particular, influyen en procesos como transporte y retención de las moléculas (Bedmar, 2006). En este capítulo se presentan las principales propiedades del suelo en estudio y los análisis efectuados a fin de realizar una caracterización del mismo.

El sitio experimental se caracteriza por presentar suelos que forman un complejo integrado por la serie Mar del Plata (Argidul típico, limosa fina, mixta, muy profunda, térmica) y la serie Balcarce (Argidul petrocálcico, limosa Fina, mixta, moderadamente profunda, térmica) (Soil Survey Staff, 2014), representados en la **Figura 9**.

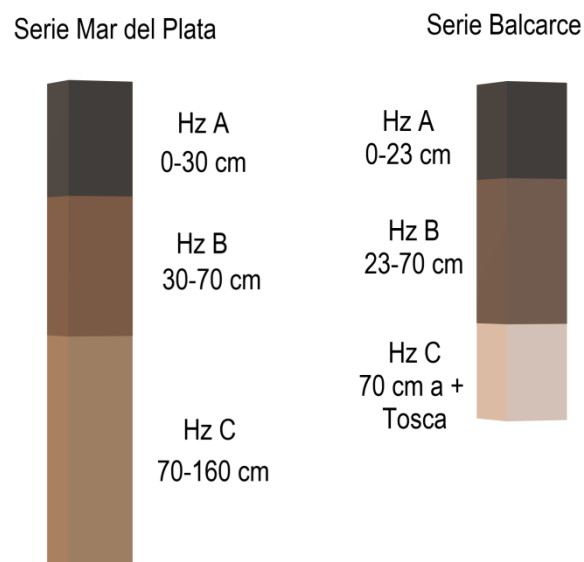


Figura 9. Diagrama del suelo en estudio
Elaboración propia en base a relevamiento de campo e Instituto de Suelos, s.f.

Los suelos que integran el complejo son suelos oscuros, de profundos a moderadamente profundos, con fuerte desarrollo y buen drenaje. Ambas series presentan horizontes Ap, horizontes de transición AB o BA, y más de un horizonte B, pero para esta tesis se tomaron muestras representativas de cada horizonte principal (A-B-C). En algunos casos puede encontrarse tosca en plancha a los 70 cm aproximadamente, aspecto distintivo del Argiudol petrocálcico. Dadas sus características, estos suelos son aptos para uso agrícola (Instituto de Suelos, s.f.).

1.1 Caracterización química

En la **Tabla 5** se resume la caracterización química de los tres horizontes analizados, con su correspondiente análisis estadístico.

Tabla 5. Propiedades químicas del suelo en estudio

Horizonte	A	B	C
Espesor (cm)	0-30	30-75	75-160
pH*	5,62 c	6,50 b	7,01 a
CO (%)*	3,23 a	0,97 b	0,20 c
CIC (cmol⁺ Kg⁻¹)*	24,26 a	28,19 a	19,07 b
Ca⁺² (cmol⁺ Kg⁻¹)*	12,20 b	16,93 a	13,20 b
Mg⁺² (cmol⁺ Kg⁻¹)*	2,29 b	5,43 a	4,36 a
Na⁺ (cmol⁺ Kg⁻¹)*	0,30 a	0,37 a	0,41 a
K⁺ (cmol⁺ Kg⁻¹)*	1,93 a	1,70 a	1,16 b
Fe⁺² (mg Kg⁻¹)*	3014,8 b	5380,2 a	4326,7 a
Al⁺³ (mg Kg⁻¹)**	6,28 a	6,36 a	3,02 a

Letras diferentes indican diferencias significativas entre horizontes ($p < 0,05$) (valores con formato "negrita"), según test *Tukey o **Kruskal Wallis. CO: Carbono orgánico total. CIC: Capacidad de intercambio catiónico.

El **pH** del suelo es una propiedad muy importante desde el punto de vista químico, dado que determina numerosas reacciones y procesos en el medio edáfico. El pH afecta significativamente la biodisponibilidad de nutrientes y microorganismos, a la vez que juega un rol esencial en el comportamiento de diversos compuestos, principalmente condicionando la especiación química (Sparks *et al.*, 2003; Chaplain *et al.*, 2011; Kookana *et al.*, 2014). De acuerdo a los datos obtenidos, el suelo en estudio es débilmente ácido, presentando diferencias significativas en el pH entre horizontes. El horizonte superior es el que registra un pH más bajo, coincidente con los reportados por otros autores en suelos superficiales del área de estudio. Por ejemplo, Domínguez *et al.*, (2009), indicaron valores de pH entre 5,6 y 5,3 en un complejo integrado por suelos correspondientes a las Series Mar del Plata y Balcarce; mientras que Aparicio

et al., (2002) obtuvieron valores entre 5,6 y 5,9 en los mismos suelos. En cuanto a los horizontes subsuperficiales, los valores obtenidos se encuentran entre los reportados en la Carta de Suelos de la Provincia de Buenos Aires. De acuerdo con Fassbender y Bornemisza (1987) suelos con pH entre 5,5 y 6,5 son buenos para el crecimiento óptimo y nutrición de numerosas especies de plantas, a la vez que favorecen el desarrollo de hongos y bacterias, responsables de la mineralización de la materia orgánica.

El contenido de **carbono orgánico (CO)**, difiere significativamente entre horizontes, siendo mayor, en el horizonte A (3,20%). Los valores medios medidos en los tres horizontes son relativamente similares a los reportados en la Carta de Suelos, y se asemejan a los indicados por Aparicio *et al.* (2002), Domínguez *et al.* (2016) y Pérez *et al.* (2017), quienes mencionaron valores de 4,09 y 2,73%, 3,39 y 3,31% y 2,81 y 2,41%, respectivamente para el horizonte superficial, utilizando el mismo método para la determinación. Cabe agregar que se trata de una de las características edáficas más sensible a la actividad antrópica y que su disponibilidad está muy relacionada al sistema de labranza implementado y al manejo efectuado en relación a la cantidad y calidad de residuos devueltos al suelo (Domínguez *et al.*, 2009; Studdert *et al.*, 2017). El contenido de materia orgánica del suelo es una propiedad que desempeña un rol fundamental en la agregación y estructuración del suelo, en la retención hídrica, en la porosidad y aireación. A su vez, influye sobre los procesos de óxido-reducción, y constituye una fuente de nutrientes liberando N, P y S en la mineralización (Conti, 2000a). El CO es una de las propiedades que más influyen en el destino de compuestos orgánicos en general en el suelo, principalmente en cuanto a la retención de éstos (Kookana *et al.*, 2014).

Los valores medios de **Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)** de los horizontes también presentan diferencias significativas entre éstos, siendo mayor en el horizonte B. Dichos valores se encuentran dentro de los mencionados en la Carta de Suelos para las series de interés: 23,7 y 29,4 $\text{cmol}^+ \text{Kg}^{-1}$ para el horizonte A, 30 y 24,4 $\text{cmol}^+ \text{Kg}^{-1}$ para el horizonte B, y 15,1 $\text{cmol}^+ \text{Kg}^{-1}$ para el horizonte C. Asimismo, el valor promedio del horizonte superficial coincide con los reportados por varios trabajos realizados en suelos correspondientes a las series Mar del Plata y Balcarce, de la zona de estudio. Por ejemplo, Costa *et al.* (2015) indicaron valores entre 22,1 y 26,5 $\text{cmol}^+ \text{Kg}^{-1}$, a la vez que Domínguez *et al.* (2016) obtuvieron valores del orden de los 26,6 $\text{cmol}^+ \text{Kg}^{-1}$. Al igual que el contenido de carbono orgánico, la capacidad de intercambio catiónico de un suelo cumple un rol importante en la nutrición vegetal y en

la retención de moléculas en el suelo, debido al intercambio de iones que se produce sobre las superficies coloidales minerales y orgánicas del suelo (Conti, 2000b).

En cuanto a los **cationes de intercambio**, Ca^{+2} y Mg^{+2} presentan diferencias significativas entre horizontes, mientras que Na^+ y K^+ no difieren. Los valores promedio medidos de los mencionados cationes se asemejan a los indicados en la Carta de Suelo de la Serie Mar del Plata, a la vez que los valores obtenidos en el horizonte superficial coinciden con los reportados por Domínguez *et al.* (2009; 2016).

Por último, en cuanto al **contenido de óxidos de Fe^{+2} y Al^{+3}** , el primero fue significativamente mayor en los horizontes B y C, respecto al horizonte A, mientras que el segundo no mostró diferencias significativas entre los horizontes estudiados. Ambas propiedades revisten un papel importante en los suelos dado que, junto con las arcillas, constituyen una fracción importante de la fase mineral. A diferencia de los cationes Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ y Na^+ , los cationes $\text{Fe}^{+2/+3}$ y Al^{+3} evolucionan en el perfil del suelo hacia formas amorfas y cristalinas insolubles, asociándose a los demás componentes edáficos, y limitando así las pérdidas por drenaje. El conocimiento de las formas y proporciones en las que se encuentran tanto el Fe como el Al en los suelos facilita, por un lado, la interpretación de los procesos físico-químicos relacionados con la evolución de los mismos, como también los fenómenos de retención de distintos compuestos químicos al suelo.

1.2 Caracterización física

En relación con las propiedades físicas del suelo en estudio, la **Tabla 6** presenta los promedios de cada determinación y el análisis estadístico efectuado.

El horizonte A se caracteriza por una textura franca, el horizonte B es arcilloso, mientras que el horizonte C presenta una textura franco arcillo arenoso. Es el horizonte B el que muestra mayores porcentajes de arcilla, diferenciándose significativamente de los restantes. En cuanto al contenido de arena, los tres horizontes difieren significativamente entre sí, siendo el C el que mayor contenido evidencia. En relación al contenido de limo, el horizonte A es que el registra los mayores porcentajes, con diferencias significativas con los otros horizontes.

La distribución granulométrica de un suelo determina en gran parte su comportamiento físico y químico (Koorevaar *et al.*, 1983), siendo la fracción de arcillas la más influyente. Esto se debe a que dichas partículas absorben agua y se hidratan, haciendo que el suelo se hinche al mojarse y se encoja al secarse. Asimismo, suelen

estar cargadas negativamente y, al hidratarse, forman una doble capa electrostática con iones intercambiables con la solución del suelo (Hillel, 2003). De hecho, las arcillas pueden absorber compuestos orgánicos de naturaleza catiónica o aquellos que contengan grupos funcionales polares, como muchos plaguicidas (Kookana *et al.*, 2014).

Tabla 6. Propiedades físicas el suelo en estudio

Horizonte	A	B	C
Espesor (cm)	0-30 cm	30-75 cm	75-160 cm
Limo (%)*	27,59 a	18,62 b	20,08 a
Arena (%)*	47,66 b	41,27 c	55,98 a
Arcilla (%)*	24,75 b	40,11 a	23,94 b
Cuarzo (%)**	39,10 a	28,50 a	26,90 a
Illitas (%)**	46,23 a	53,30 a	54,60 a
Caolinitas (%)**	14,70 a	18,20 a	18,43 a
δa (g cm⁻³)*	1,35 a	1,29 a	1,35 a
Φ (%)*	0,49 a	0,51 a	0,49 a
Ks (mm h⁻¹)*	97,36 a	2,97 b	9,82 b

Letras diferentes indican diferencias significativas entre horizontes ($p < 0,05$) (valores con formato "negrita"), según test *Tukey o **Kruskal-Wallis. δa : Densidad aparente. Φ : porosidad total. Ks: conductividad hidráulica saturada.

La caracterización mineralógica no reveló diferencias estadísticas entre los horizontes. Tanto el contenido de cuarzo, como el de illitas y caolinitas no difirió estadísticamente entre los horizontes.

En cuanto a δa y ϕ , los valores obtenidos no mostraron diferencias significativas entre horizontes. La densidad aparente toma valores de entre 1,29 y 1,35 g cm⁻³, mientras que la porosidad total calculada varía entre 51 y 49%. Ambos parámetros se encuentran entre los valores indicados por Aparicio *et al.* (2008), quienes obtuvieron valores de densidad aparente de 1,15 1,27 y 1,35 g cm⁻³ para los horizontes A, B y C de un Argiudol típico serie Mar del Plata, y valores de porosidad total de 57, 52 y 49%, respectivamente. Estas propiedades son importantes desde el punto de vista de la calidad del suelo y la producción de granos, y a su vez para el transporte de agua a través del suelo, y por ende de solutos disueltos en ella (Lamas y Moreno, 2000; Pagliai y Vignozzi, 2002).

Por último, el análisis estadístico de la **Ks** indica que el horizonte A se diferencia significativamente de los restantes. De todas las variables analizadas, la conductividad hidráulica saturada es la que presenta mayor variabilidad entre las muestras. Varios autores coinciden en que se trata de un parámetro muy variable, tanto a gran escala

como a pequeña escala (Papanicolaou *et al.*, 2015; Fenta *et al.*, 2019), siendo el uso de la tierra uno de los principales factores que influyen en tal variabilidad de los datos (Picciafuoco *et al.*, 2019).

1.3 Curva de retención hídrica y análisis de la porosidad

La curva de retención de humedad expresa la capacidad de un suelo para retener agua en función de la tensión ejercida (Koorevaar *et al.*, 1983). La **Figura 10**, muestra la curva de retención hídrica ajustada mediante el modelo de Van Genuchten (1980) para los horizontes principales del suelo en estudio.

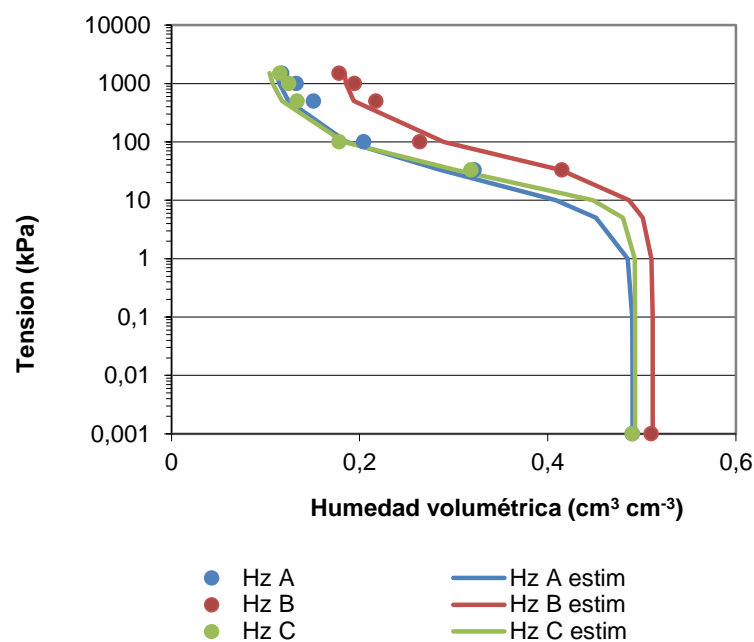


Figura 10. Curva de retención hídrica del suelo en estudio

De la curva de retención hídrica se desprende que el horizonte B es el que produce mayor retención de agua. Esto podría explicarse a partir de algunas propiedades ya descritas del suelo. Por ejemplo, el contenido de arcillas ha sido indicado por Weinzettel y Usunoff (1999) como una de las características que permiten explicar la mayor retención de agua en un suelo respecto a otro. De hecho, una de las propiedades de las arcillas es la capacidad de retener agua e hincharse cuando el suelo se hidrata (Hillel, 2003). En este sentido, cabe recordar que es el horizonte B el que mayor contenido de arcillas presenta. Otro de los factores que afectan la forma de

la curva es la porosidad total (Koorevaar *et al.*, 1983). Si se observan los valores de porosidad total medios, nuevamente el horizonte B es el que muestra mayor porcentaje de espacios porosos con respecto a los otros horizontes en estudio. Sin embargo, es necesario indicar que la curva de retención se realizó a partir de muestras de suelo disturbadas, por lo cual la estructura de los horizontes fue alterada.

A saturación (0 kPa de tensión), los horizontes A y C muestran valores de humedad similares: $0,49 \text{ m}^3\text{m}^{-3}$. Este valor difiere estadísticamente del correspondiente al horizonte B: $0,51 \text{ m}^3\text{m}^{-3}$ (**Tabla 7**). Se trata del punto de saturación del suelo, donde se considera que todos los poros están llenos de agua y donde la tensión es 0. Con cada aumento de tensión, los poros se vacían progresivamente, comenzando por los de mayor tamaño. A medida que el contenido de agua disminuye, las uniones capilares que permanecen se vuelven más fuertes, debido a que cada vez se vacían capilares más pequeños, y el agua restante está unida muy fuertemente (Koorevaar *et al.*, 1983). Observando el gráfico, puede afirmarse que a partir de una tensión de 10 kPa, los poros comienzan a perder agua, mientras que a una tensión de 1500 kPa, el contenido volumétrico de agua para los horizontes A y C es cercano a $0,10 \text{ m}^3\text{m}^{-3}$, mientras que para el horizonte B es de $0,18 \text{ m}^3\text{m}^{-3}$.

La curva de retención hídrica puede ser mejor interpretada a partir de los parámetros que involucra Van Genuchten (1980), los cuales se resumen en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Parámetros del modelo de Van Genuchten para los horizontes en estudio

Horizonte	θ_s	θ_r	α	n	m					
A	0,49	b	0,11	b	0,051	a	1,314	b	0,68	b
B	0,51	a	0,18	a	0,012	b	1,328	b	1,35	a
C	0,49	b	0,09	b	0,057	a	2,014	a	0,43	b

Letras diferentes indican diferencias significativas entre horizontes ($p < 0,05$) (valores con formato "negrita"), según test Tukey. θ_s : contenido de humedad a saturación ($\text{cm}^3\text{cm}^{-3}$); θ_r : contenido de humedad residual ($\text{cm}^3\text{cm}^{-3}$); α , n y m: parámetros empíricos del modelo.

Como se adelantó antes, el contenido de agua a saturación (θ_s) en el horizonte B difiere significativamente de los restantes, tendencia que se mantiene con el contenido de agua residual (θ_r). El parámetro α también difiere en el horizonte B respecto a A y C. Este parámetro se relaciona con el valor de entrada de aire. Dado que los valores obtenidos son bajos, indican que a medida que la tensión aumenta, los cambios en el contenido de agua del suelo son pequeños y graduales (Hodnett y Tomasella, 2002).

Los parámetros adimensionales n y m determinan la inclinación de la curva de retención hídrica, y se relacionan con la distribución del tamaño de poros (Hodnett y Tomasella, 2002). En el caso del parámetro n, el horizonte C difiere significativamente

del A y B, mientras que el parámetro m difiere significativamente en el horizonte B respecto al A y C. Tales valores ajustados implican que el cambio en el contenido de agua en el suelo se produce de forma gradual (Hodnett y Tomasella, 2002), como se observa en el gráfico de la curva de retención para los tres horizontes.

A su vez, a partir de los contenidos de humedad del suelo a tensiones de 30 kPa y 1500 kPa, es posible conocer el agua disponible para las plantas y estimar a partir de ella, el agua útil. Considerando los valores de humedad obtenidos en cada horizonte a las tensiones mencionadas, y afectando dichos valores por el espesor de cada uno, el agua disponible por horizonte es de 80,84 mm en el A, 139,59 mm en el B, y 233,44 mm en el horizonte C.

Por otro lado, fue posible estimar el **porcentaje de poros** de cada horizonte de acuerdo con una tensión dada, lo cual permite conocer un poco más acerca de la estructura del suelo en estudio. Si pensamos la estructura del suelo como la combinación de diferentes tipos de poros, las superficies de las partículas sólidas del suelo son las que forman las paredes del espacio poroso (Pagliai y Vignozzi, 2002; Rabot *et al.*, 2018). En este sentido, la distribución del tamaño de poros en cada horizonte adquiere gran importancia, dado que la estructura del suelo controla diversos procesos, entre ellos la retención e infiltración de agua, el movimiento de los solutos, los intercambios gaseosos, la dinámica de nutrientes, la susceptibilidad a la erosión, etc. (Rabot *et al.*, 2018).

La **Figura 11** presenta el porcentaje de los distintos tamaños de poro, calculados a partir de las tensiones de agua aplicadas (cm). La descripción de los tamaños de poro presentes en cada horizonte sigue la clasificación propuesta por Koorevaar *et al.* (1983), según la cual los macroporos tienen un diámetro mayor a 100 μm , los mesoporos presentan diámetros entre 30 y 100 μm , mientras que los microporos son aquellos cuyo diámetro es inferior a 30 μm .

De acuerdo con los resultados obtenidos, los macroporos no presentan diferencias significativas entre horizontes. Es el horizonte C el que tiene mayor porcentaje promedio, tanto a una tensión de 2,5 como de 10 cm de la columna de agua. Esto implica que de los tres horizontes en estudio, el horizonte C es el que tiene mayor porcentaje de poros con diámetro mayor a 100 μm , seguido por el horizonte A, y en último lugar el B. Sin embargo, al no detectarse diferencias significativas entre los porcentajes de macroporos medidos, es posible afirmar que los tres horizontes presentan una buena aireación y el movimiento de agua por gravedad no se ve limitado (Koorevaar *et al.*, 1983).

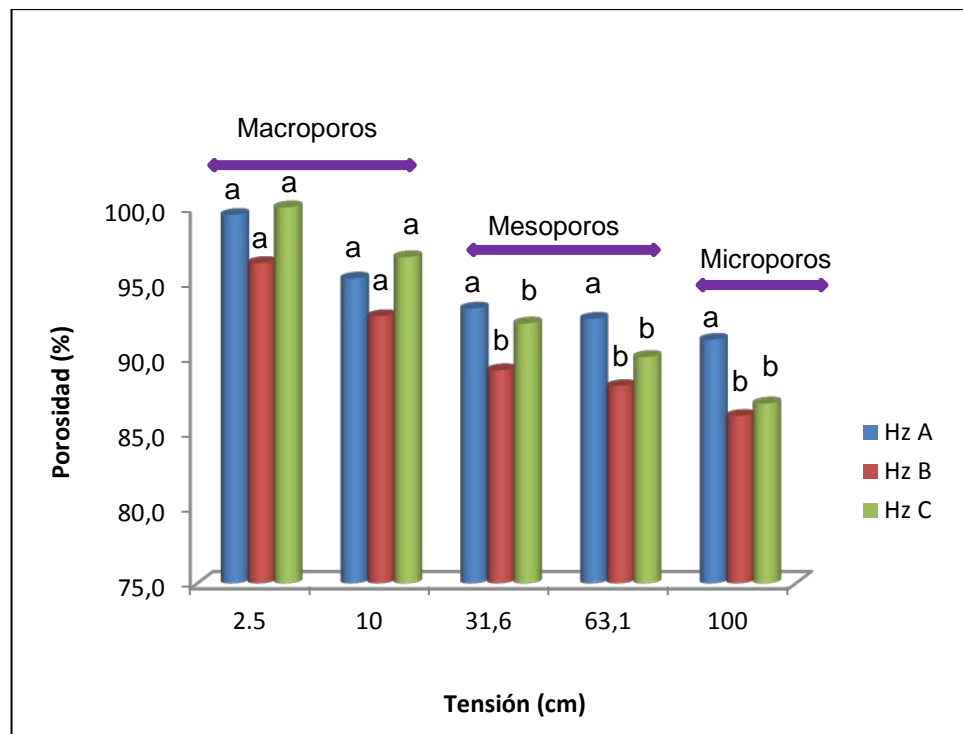


Figura 11. Distribución del tamaño de poros
 Letras diferentes indican diferencias significativas entre horizontes, según test Tukey ($\alpha=0,05$).

En cuanto al porcentaje de mesoporos, el horizonte A se diferencia significativamente del resto. Estos poros son eficaces en la conducción del agua una vez que el aporte ha cesado y los macroporos se han vaciado (Koorevaar *et al.*, 1983).

Por último, con respecto a los microporos ocurre lo mismo: el horizonte A se diferencia significativamente del B y del C. Los microporos permiten la retención del agua en el suelo, y el movimiento de ésta es mucho más lento que en los anteriores (Koorevaar *et al.*, 1983).

1.4 Resultados relevantes

El suelo en estudio es un suelo profundo, de color oscuro y buen desarrollo. Los horizontes principales tienen un espesor de 30 cm en el caso del horizonte A, de 45 cm en el B, y de hasta 85 cm en el C. A partir de la caracterización química del suelo, es posible afirmar que se trata de un suelo débilmente ácido, con buen contenido de carbono orgánico en el horizonte superficial. Según los análisis realizados, el valor de pH aumenta con la profundidad, mientras que el contenido de carbono orgánico disminuye. Ambos parámetros se diferenciaron significativamente entre los horizontes.

Otra característica a mencionar es la capacidad de intercambio catiónico: el mayor valor se encuentra en el horizonte B, diferenciándose significativamente de los restantes.

En relación a la caracterización física del suelo, el horizonte B es el que mayor porcentaje de arcillas muestra respecto a los otros, y por ende es el que menor porcentaje de las otras fracciones granulométricas evidencia. En cuanto a la densidad aparente y porosidad total, no se encontraron diferencias significativas entre horizontes, pero sí se hallaron con respecto a la conductividad hidráulica saturada, siendo mayor en el horizonte A respecto al B y C.

En cuanto a la capacidad de retención hídrica, la curva y los parámetros de retención obtenidos indican que es el horizonte B el que mayor contenido de agua retiene a distintas tensiones, incluso a saturación. Esto podría deberse al contenido de arcillas que tiene dicho horizonte.

Por último, la distribución del tamaño de poros no presenta diferencias significativas en cuanto a la macroporosidad, pero sí en relación a la meso y microporosidad: es el horizonte A el que presenta mayor porcentaje de meso y microporos respecto a los otros.

1.5 Conclusiones generales

El suelo en estudio es un suelo con buen desarrollo y aptitud para el uso agrícola, en el cual se pueden diferenciar claramente los tres horizontes principales. Conocer las características edáficas de los horizontes principales de este suelo permitirá una mejor comprensión del destino de glifosato, AMPA y metsulfuron-metil en el perfil. De acuerdo a la molécula en particular y a sus características, y al proceso que se esté estudiando, ciertas propiedades edáficas serán más importantes que otras.

CAPÍTULO 2. Estudio de transporte vertical de un trazador inerte, en columnas de suelo sin disturbar

El destino y movimiento de sustancias disueltas a través de la zona insaturada del suelo constituye un proceso particularmente importante en una serie de problemáticas ambientales y agronómicas, a la vez que ha despertado una considerable preocupación en relación a la calidad del ambiente (Torride *et al.*, 1995; Costa *et al.*, 2006).

Un punto de partida para evaluar la lixiviación de un plaguicida son los ensayos en laboratorio, y entre ellos, los ensayos en columnas. Dichos estudios brindan información valiosa sobre la movilidad potencial de los plaguicidas en el suelo, permitiendo estimar parámetros de transporte a través del uso de modelos (Álvarez Benedí *et al.*, 1999; Katagi, 2013).

Para poder evaluar el movimiento potencial de un plaguicida o una sustancia en particular, es necesario primero poder simular el transporte de agua en el suelo en estudio. Para ello, se utilizan trazadores inertes o conservativos, como por ejemplo el ión bromuro (Banzhaf y Hebig, 2016). Este compuesto presenta concentraciones muy bajas en el suelo y no es tóxico para las plantas. Asimismo, no se ve afectado por transformaciones bioquímicas en el suelo, permitiendo simular entonces el movimiento del agua, y obtener parámetros hidráulicos (Wang *et al.*, 2010).

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del ensayo de transporte de Br^- en columnas de suelo sin disturbar de los horizontes en estudio.

2.1 Curvas de paso

Las curvas de paso (CP) obtenidas mediante la solución inversa para cada horizonte se presentan en la **Figura 12**, la **Figura 13** y la **Figura 14**. Para cada caso, se eligió una de las repeticiones realizadas. Cabe agregar que para los horizontes A y C se consideraron 6 repeticiones, mientras que para el B se utilizaron sólo 4 repeticiones debido a que dos de ellas se taparon durante el ensayo y no lograron lixiviar.

Las gráficas obtenidas en los tres horizontes se caracterizan por su forma asimétrica, gran cola y aparición temprana del trazador, previa a completar 1 VP del lixiviado. El porcentaje de Br^- lixiviado en cada horizonte fue de 72,4%, 83,75% y

90,49% en los horizontes A, B y C, respectivamente. El ajuste de las curvas varió entre $r=0,895$ y $r=0,994$.

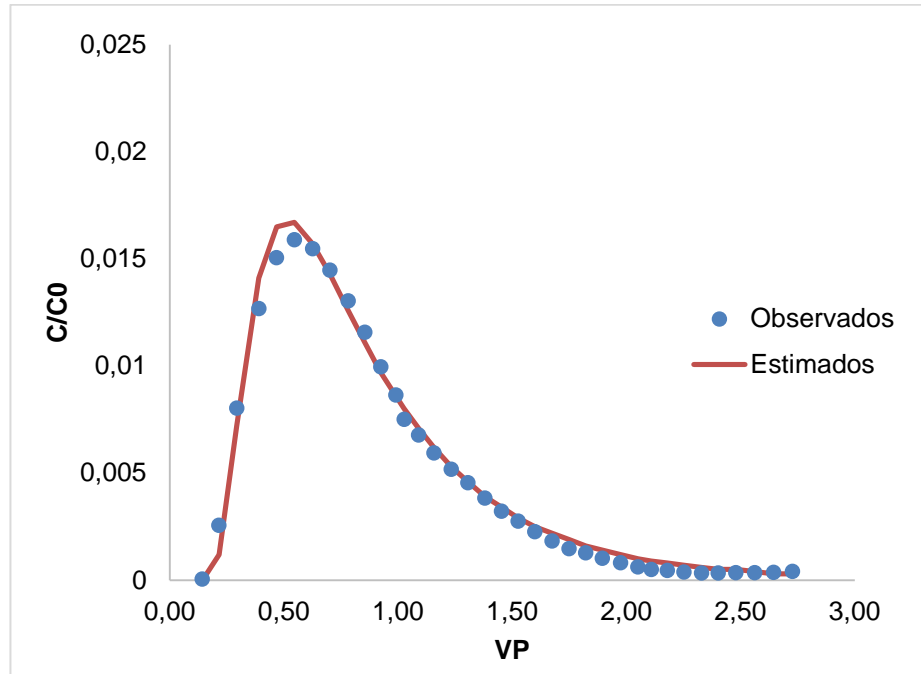


Figura 12. Curva de paso de Br^- en el Horizonte A

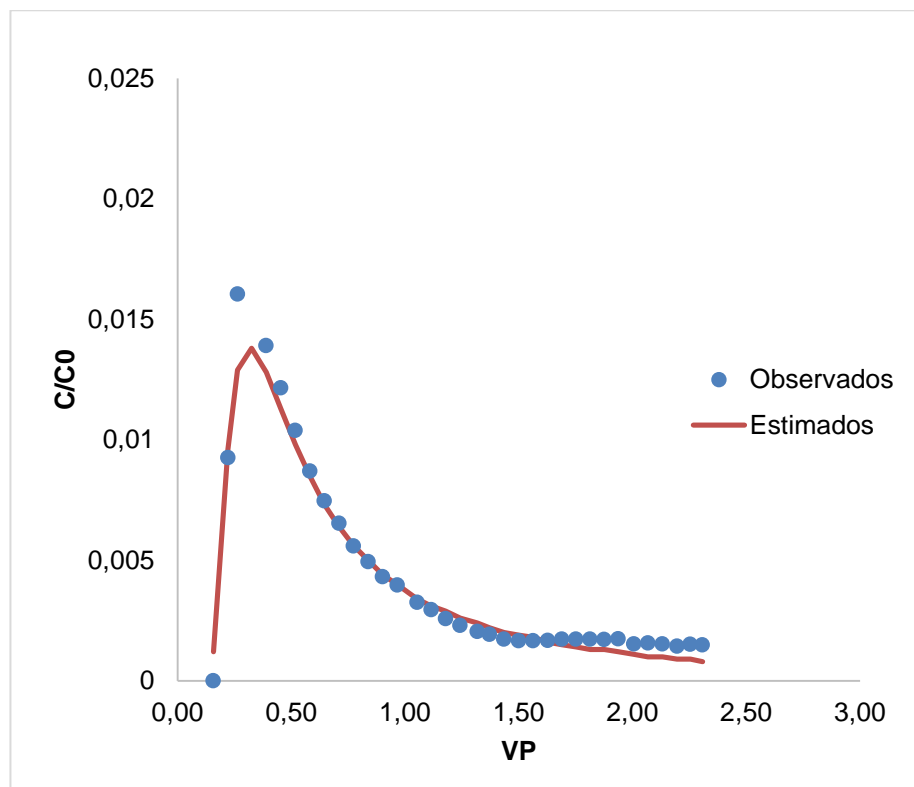


Figura 13. Curva de paso de Br^- en el Horizonte B

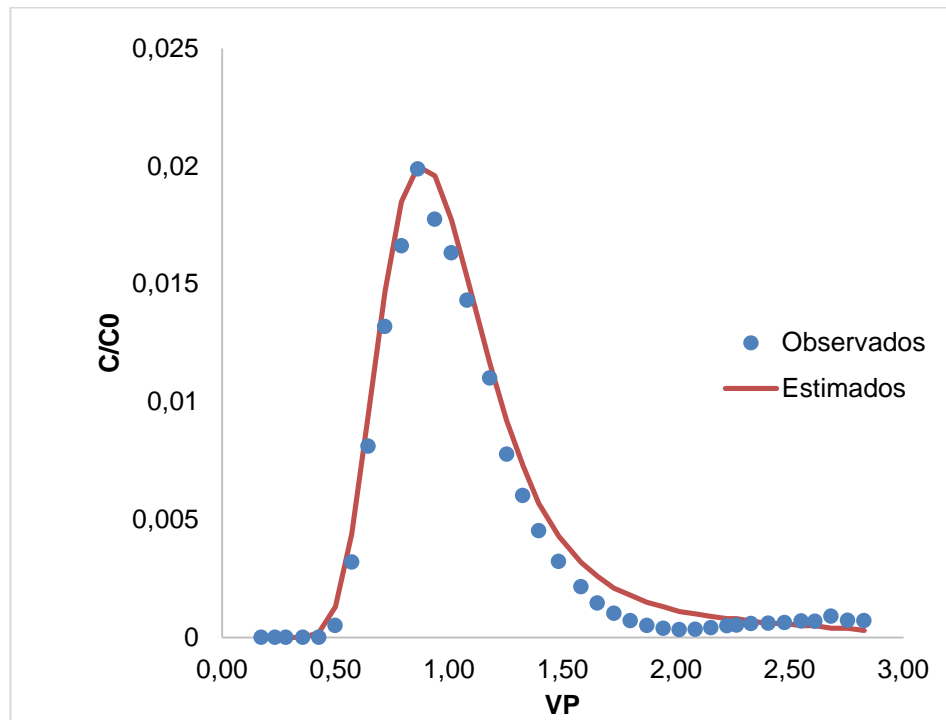


Figura 14. Curva de paso de Br⁻ en el Horizonte C

De las tres CP graficadas, la correspondiente al horizonte C es la que muestra una forma más simétrica de la campana, pero presenta gran cola. Las CP restantes son asimétricas y con gran cola. La concentración máxima del trazador (C/C_0) se manifiesta a 0,46, 0,5 y 0,7 VP en los horizontes A, B y C, respectivamente.

Tanto la asimetría de las CP, como la gran cola que caracteriza a cada una y la aparición temprana del trazador (previa a 1 VP), han sido citadas por varios autores como aspectos indicadores de transporte en condiciones de no equilibrio físico (Ersahin *et al.* 2002; Vanderborght y Vereecken, 2007). Esto implica que el flujo se produce de forma rápida a través de las regiones más permeables del suelo, y por ende el tiempo de residencia del soluto en la región móvil es escaso, limitando su transferencia a la región inmóvil (Comegna *et al.*, 2001). Sin embargo, en el caso del horizonte C, la CP con menor cola y sin avance tan temprano del trazador, indicaría un frente de soluto más uniforme, con mayor tiempo de permanencia del Br⁻ en la columna y una tendencia hacia el equilibrio de la difusión del soluto entre las regiones móvil e inmóvil (Comegna *et al.*, 2001; Ersahín *et al.*, 2002).

2.2 Parámetros estimados

Como resultado del ajuste de los datos experimentales en el software STANMOD, se obtuvieron los parámetros de transporte para el soluto inerte (**Tabla 8**).

Tabla 8. Parámetros de transporte estimados de bromuro

	v (mm h ⁻¹)		D (mm ² h ⁻¹)		β (adimensional)		ω (adimensional)		λ (mm ²)	
Horizonte A	8,615	a	324,49	a	0,784	a	0,42	a	38,77	a
Horizonte B	7,786	a	351,43	a	0,614	a	0,51	a	46,33	a
Horizonte C	8,283	a	75,29	b	0,650	a	2,89	a	9,15	b

Letras diferentes indican diferencias significativas entre horizontes ($p < 0,05$) (valores con formato "negrita"), según test Tukey. v: velocidad media del agua entre poros. D: coeficiente de dispersión hidrodinámica. β: fracción de agua móvil. ω: coeficiente de transferencia de masa entre las regiones. λ: dispersividad.

La **velocidad media del agua en los poros del suelo (v)** no difiere estadísticamente entre los horizontes en estudio, pero es mayor su valor en el horizonte A, seguido por el C y por último por el B. Tales valores son algo menores a los reportados por Okada *et al.*, (2014) y Montoya *et al.* (2006) para horizontes superficiales de otros Argiudoles típicos, reportando valores entre 10,7 y 11,2 mm h⁻¹ y 12 y 18 mm h⁻¹, respectivamente. Por el contrario, Bedmar *et al.*, (2008) obtuvieron velocidades medias de 2,6, 2,8 y 2,5 mm h⁻¹ para los tres horizontes principales de otros Argiudoles típicos. De acuerdo con Ersahin *et al.* (2002), valores altos de v son característicos de CP con gran cola, como las presentadas en la **Figura 12**, la **Figura 13** y la **Figura 14**.

El **coeficiente de dispersión hidrodinámica (D)** caracteriza el movimiento de un soluto disperso en un fluido desplazado. Dicho parámetro difiere significativamente en el horizonte C respecto de A y B. Sin embargo, los valores obtenidos en los tres horizontes son altos, lo cual permite asociar el transporte de Br⁻ a las características físicas del medio poroso, más que a las propiedades difusivas del soluto (Ersahin *et al.*, 2002). En los tres casos se cumple que el valor de D es alto con respecto a v, validando las CP asimétricas y el avance temprano del trazador, propio de condiciones de no equilibrio (Sugita y Gillham, 1995). Si se observan los valores de D y la máxima concentración de salida de Br⁻ en cada horizonte, el horizonte B es el que presenta un avance más temprano del trazador y un mayor valor estimado de D, lo cual se refleja en su CP asimétrica y con cola; por el contrario, la CP del horizonte C tiende a ser simétrica, con menos cola y un avance algo más tardío del trazador respecto a los otros horizontes, coincidente también con un valor más bajo de D. Asimismo, se ha

reportado en la bibliografía una asociación entre el valor de D y la textura del suelo, lo cual permite explicar por qué el horizonte B es el que mayor valor del coeficiente de dispersión presenta. Bromly *et al.*, (2007) realizaron una revisión de los estudios publicados hasta el momento, y encontraron que suelos con porcentajes de arcilla superiores a 29,8% tienen mayores valores de D que suelos con menor contenido. Los autores explican que, a mayor contenido de arcilla, se espera que los efectos estructurales del suelo adquieran mayor importancia, dado que el mayor contenido de arcillas favorece la formación de poros texturales, los cuales benefician la dispersión del soluto.

El **parámetro β** , en el marco del modelo de no equilibrio físico, representa la fracción de agua móvil. Según el análisis efectuado, no se detectaron diferencias significativas entre horizontes, siendo mayor el porcentaje de agua móvil en el horizonte A, seguido por el horizonte C y en último lugar, por el B. Dado que β puede tomar valores entre 0 y 1, los valores obtenidos indican que el horizonte B es el que mayor porcentaje de agua inmóvil presenta, seguido por el C y, luego, por el A. Esto podría explicarse a partir de la textura de cada horizonte: el horizonte B es el que mayor porcentaje de arcillas presenta respecto a los otros, lo cual favorece la presencia de poros texturales. Dichos poros son pequeños y el agua que suelen contener es agua estanca o matricial (Toride *et al.*, 1995; Bedmar *et al.*, 2008). Por el contrario, los horizontes A y C, con porcentajes muy similares de arcilla, muestran diferentes contenidos de agua móvil e inmóvil, siendo el horizonte A el que mayor contenido de agua móvil presenta. Esto puede deberse a que el horizonte superficial tenga mayores canales, producto de la actividad biológica en el horizonte, o bien poros mejor conectados, que garanticen una mayor movilidad del agua, y por ende mayor porcentaje de agua móvil respecto a C. Pese a que el horizonte A es el que menor contenido de agua inmóvil tiene, una estimación del intervalo de confianza (IC) al 95% indica que el valor 1 (asociado al transporte de equilibrio) se encuentra comprendido en dicha estimación, lo cual sugiere que gran parte del agua que se transporte en el horizonte superficial es móvil y que el transporte, según este parámetro, podría ser de equilibrio (Toride *et al.*, 1995). Esto último indica que en dicho horizonte, el modelo de no equilibrio físico tiene un menor impacto en el transporte de solutos, ya que sólo una baja proporción de agua permanece en la fase inmóvil (Montoya *et al.*, 2006).

El **coeficiente de transferencia de masa (ω) entre las regiones móviles e inmóviles** puede tomar valores entre 0 e infinito. Cuanto mayor es su valor, el fenómeno de no equilibrio se minimiza, estableciéndose un equilibrio local en el medio

poroso en estudio. Esto significa que la transferencia de masa entre las dos regiones es muy elevada (Rodríguez *et al.*, 2006). El análisis estadístico no arrojó diferencias significativas entre horizontes. El horizonte C es el que presenta mayor valor para este parámetro, seguido por el B y luego el A. Estos valores indican que prevalecen las condiciones de no equilibrio, principalmente en los horizontes superiores. Al producirse condiciones de no equilibrio, algunas moléculas se transportan más rápido de lo esperado, generando curvas de paso asimétricas (Rodríguez *et al.*, 2006). Por el contrario, el horizonte C tiene un valor más elevado de ω , lo que implica que la transferencia de masa es mayor en este horizonte respecto a los otros, y que el fenómeno de no equilibrio se minimiza, posiblemente debido a un mayor tiempo de residencia del soluto en dicho horizonte (Ersahin *et al.*, 2002). Cabe recordar que en el horizonte C, el pico máximo de concentración (C/C_0) tuvo lugar luego del pico de los horizontes restantes, siendo entonces mayor el tiempo de contacto del soluto con la matriz edáfica.

La **dispersividad** (λ) describe la variación en las velocidades locales de flujo de agua dominante alrededor del valor medio, es decir, describe la dispersión de un pulso de soluto aplicado en la superficie del suelo. Cuando este valor supera la unidad indica un mayor peso del transporte dispersivo en comparación con el convectivo, a la vez que indica una mayor heterogeneidad del sistema poroso y mayores longitudes o recorridos del flujo (Shaw *et al.*, 2000; Comegna *et al.*, 2001). El análisis estadístico efectuado encuentra diferencias significativas entre C y los horizontes restantes. Sin embargo, en los tres casos, el valor de λ supera la unidad, con lo cual se puede asumir que predomina el transporte dispersivo, siendo mayor en el horizonte B, luego en el A, y en última instancia en el C. A la vez dichos valores indican que el horizonte B es el que presenta mayor heterogeneidad del medio poroso. Resultados similares fueron reportados por Ersahin *et al.* (2002) para el perfil de un suelo en estudio.

Hasta este punto, el análisis del transporte de Br^- en los tres horizontes en estudio indica que prevalecen las condiciones de no equilibrio físico para el transporte de agua. Esto se debe a que las CP son asimétricas y se registra una aparición temprana del trazador, seguida por un avance más lento, visualizado en la cola de las CP. Asimismo, los valores de los parámetros obtenidos siguen esta tendencia: valores relativamente elevados de v y D , valores de β menores a la unidad, valores pequeños de ω , y una dispersividad mayor a 1, lo cual en conjunto indican que el transporte en este suelo es principalmente por vías preferenciales y, por ende, se debe a las características físicas del suelo y no al fenómeno de difusión molecular (Comegna *et*

al., 2001; Ersahin *et al.*, 2002; Rodriguez *et al.*, 2006). No obstante, el horizonte C presenta una CP algo simétrica, con menor cola en comparación al resto de los horizontes, una aparición un poco más tardía del soluto y menores valores de los parámetros D , y λ , y mayor valor de ω , lo cual podría indicar que las condiciones de no equilibrio no son tan fuertes como en los otros horizontes y se podría pensar en un transporte convectivo más que un transporte preferencial (Ersahin *et al.*, 2002). Sin embargo, debido justamente a los valores de los parámetros estimados, no se puede asumir que las condiciones en este último horizonte son de equilibrio.

Por otro lado, el horizonte A presenta un valor elevado de β , cercano a la unidad, lo cual indica que gran parte del agua es móvil, permitiendo pensar que el transporte en dicho horizonte está gobernado por condiciones de equilibrio. Sin embargo, tanto la CP como los valores obtenidos de los restantes parámetros estimados indican que el transporte en este horizonte es por dispersión, siendo el modelo de no equilibrio físico el que mejor lo explica (Comegna *et al.*, 2001; Ersahin *et al.*, 2002; Montoya *et al.*, 2006).

Por último, para el horizonte B se obtuvieron CP asimétricas y parámetros de transporte cuyos valores permitieron afirmar que el modelo de no equilibrio físico es el que mejor explica el transporte en dicho horizonte. El transporte del soluto estuvo gobernado por las características físicas del horizonte, como son el porcentaje de arcillas, la distribución del tamaño de poros, una velocidad media de agua menor que en los otros horizontes, y mayor contenido de agua inmóvil en comparación con éstos. A su vez, los valores de dispersividad obtenidos fueron mayores que el resto, lo cual indica que el transporte en este horizonte está dominado por la dispersividad, permitiendo justificar el flujo preferencial por macroporos (Ersahin *et al.*, 2002; Vanderborght y Vereecken, 2007).

A fin de ilustrar el mecanismo de transporte dominante en los horizontes estudiados, se presenta a continuación la **Figura 15**. La misma pretende mostrar los procesos de difusión y de dispersión de solutos, y hacer foco en el flujo preferencial por macroporos, que es el mecanismo de transporte dominante identificado en este estudio.

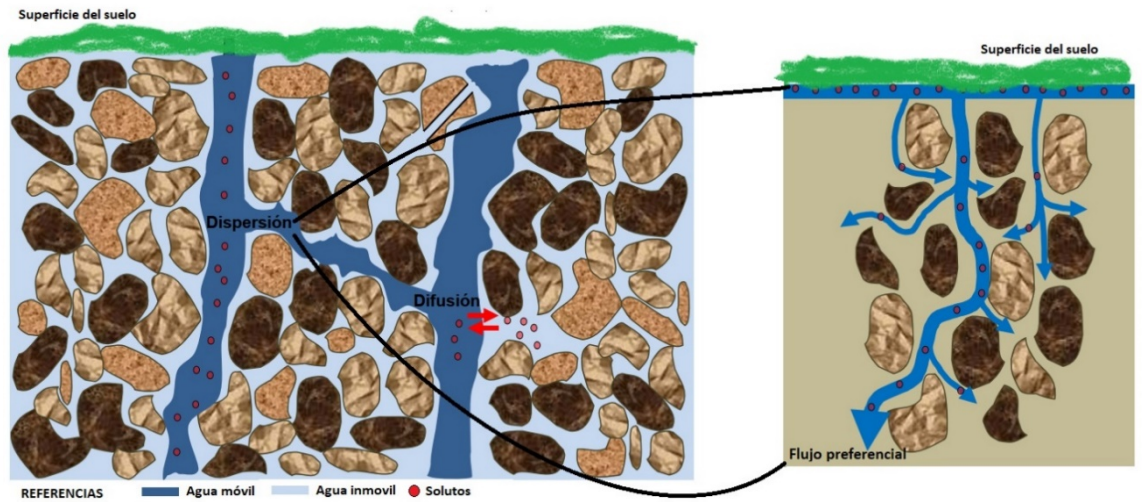


Figura 15. Mecanismos de transporte de agua y solutos en el suelo
Adaptado de Aparicio et al. (2015)

2.3 Relación entre los parámetros de transporte y las propiedades edáficas

Una vez obtenidos los parámetros de transporte, se analizaron las posibles correlaciones con las propiedades edáficas. El objetivo de ello es identificar aquellas características del suelo que intervienen en el transporte de Br^- . La matriz de correlación se presenta en la **Tabla 9**.

Tabla 9. Matriz de correlación entre los parámetros de transporte de Br^- y las propiedades edáficas

	v	D	β	ω	λ
*Arcilla	0,0415	0,4858	-0,2137	0,3537	0,4686
**Cuarzo	-0,0714	0,35714	0,6905	-0,7381	0,1429
**Caolinitas	0,3571	-0,3333	0,4524	0,0238	-0,3571
**Illitas	-0,1429	-0,095	-0,7857	0,5714	0,1429
*Arena	-0,1596	-0,5798	0,0846	-0,2433	-0,5452
*Limo	0,2101	-0,0464	0,3533	0,3491	-0,0774
* δa	0,210	-0,083	0,353	0,275	-0,131
* Φ	-0,2225	-0,0016	-0,3647	-0,3565	0,0321
* K_s	0,4758	-0,1276	0,2100	-0,1452	-0,1974
*pH	-0,2472	-0,5046	-0,1288	-0,0648	-0,4623
*CO	0,0961	0,6444	0,1971	0,0774	0,6229
*CIC	0,2298	0,5479	-0,0051	0,4487	0,5033
* Ca^{+2}	-0,1683	0,5016	-0,0821	0,1677	0,5069
* Mg^{+2}	-0,0639	-0,0314	-0,4624	0,2100	-0,0251
* Na^+	-0,0218	-0,4255	-0,0502	0,0216	-0,4207

*K⁺	0,1186	0,5726	0,1446	0,3273	0,5470
*Fe⁺²	-0,1335	0,2281	-0,4141	0,1993	0,2414
**Al⁺³	0,1618	0,1324	0,0912	0,2301	0,1529

Correlaciones significativas en formato "negrita"; *Correlación por Pearson **Correlación por Spearman. $\bar{\rho}$: densidad aparente, Φ : porosidad total, K_s : conductividad hidráulica saturada, CO: contenido de carbono orgánico total, CIC: capacidad de intercambio catiónico

El contenido de **arcillas** se correlacionó positivamente con D y λ . En un estudio realizado a partir de la recopilación de datos experimentales, Bromly *et al.* (2007) encontraron que uno de los factores que podrían explicar λ es el contenido de arcillas del suelo, dado que altos contenidos de arcilla conducen a un aumento de la estructura del suelo, donde la presencia de poros intra e inter-agregados son efectivos para dispersar el soluto.

En línea con lo anterior, se encontró una fuerte correlación negativa entre el contenido de **arena** del suelo y los parámetros D y λ . Si bien no se han reportado muchos estudios hasta la fecha que informen y discutan una correlación negativa, Shaw *et al.* (2000) mencionan que la dispersividad presenta valores bajos en suelos arenosos. Dichos autores hipotetizan que tal relación puede deberse al efecto del tamaño de partículas y al pobre desarrollo de estructura que los suelos arenosos presentan.

Otra relación a mencionar estuvo dada entre v y K_s . En un estudio, Shaw *et al.* (2000) encontraron una relación entre la velocidad media de agua entre poros y la textura del suelo, siendo esta mayor en suelos arenosos, luego francos y en menor medida, arcillosos. Asimismo, dichos autores encontraron que la conductividad hidráulica saturada disminuye a mayor contenido de arcillas, y se correlaciona con la distribución del tamaño de poros. En base a ello, la correlación entre v y K_s puede explicarse a partir de la distribución del tamaño de poros de los horizontes, lo cual influye directamente en la velocidad media del agua en el suelo. A mayor contenido de arena, la proporción de macroporos en el suelo se ve favorecida, permitiendo un flujo más rápido de agua.

Por otro lado, se encontraron correlaciones significativas entre algunos parámetros de transporte y la **capacidad de intercambio catiónico** del suelo y los cationes de intercambio medidos. Si bien no se reportó bibliografía que describa estas relaciones, es posible explicar esto a partir de la relación entre CIC, las bases de intercambio y el contenido de arcillas y carbono orgánico. La capacidad de retener e intercambiar iones de un suelo se produce en las superficies de coloides minerales (arcillas) y orgánicos (como el carbono orgánico). Se podría pensar entonces que si parámetros como v , D y

λ dependen del contenido de arcillas y arena, como así también de la distribución del tamaño de poros, indirectamente se pueden asociar a propiedades como CIC, bases de intercambio y contenido de carbono orgánico, dado que las primeras tienen lugar en la superficie de las arcillas presentes en un suelo, mientras que el contenido de carbono orgánico ayuda a la estructuración del suelo, y por ende a la formación de poros pequeños, los cuales influyen en la dispersión del soluto y en la velocidad media del agua en el suelo (Conti, 2000b; Ersahin *et al.*, 2002; Vanderborght y Vereecken, 2007).

Por último, el **pH** también ha sido correlacionado con D y λ . Si bien tampoco se ha reportado bibliografía que permita explicar esta relación, cabe recordar que, en los suelos, la CIC se produce por una combinación de cargas fijas y variables y por el pH del medio, siendo este entonces un factor que influye sobre la capacidad de intercambio de cationes de un suelo (Conti, 2000b). Si la CIC depende del pH y de las cargas del suelo, y tiene lugar en las superficies coloidales presentes, no es extraño encontrar una correlación entre estas propiedades edáficas y los parámetros de transporte mencionados.

En base a lo anterior, intentando relacionar la fuerte correlación positiva de D y λ con el contenido de arcillas, y la fuerte correlación negativa de dichos parámetros de transporte con el contenido de arenas, las explicaciones ofrecidas por los autores citados se complementan. El contenido de arcillas de cada horizonte es crucial para determinar la estructura del suelo y la formación y estabilidad de los agregados (Koorevaar *et al.*, 1983). De acuerdo a la bibliografía consultada, suelos con alto porcentaje de arcilla obtienen valores altos de los parámetros λ y D , mientras que suelos con alto contenido de arenas obtienen valores bajos de dichos parámetros (Bromly *et al.*, 2007). La distribución del tamaño de partículas de un suelo es esencial para la distribución del tamaño de poros, el cual es crucial para el transporte de agua (Ersahin *et al.*, 2002; Hillel, 2003).

2.4 Resultados relevantes

El transporte del agua en los horizontes en estudio se explica mejor bajo el modelo de no equilibrio físico. Dicho modelo asume que el transporte es dispersivo, y dominado por vías preferenciales, definidas como zonas de menor densidad que la matriz de suelo circundante (Tindal *et al.*, 1995). Estas zonas de menor densidad se definen como macroporos, los cuales pueden incluir bioporos, grietas y fisuras, y

espacios entre agregados, con la particularidad de presentar longitudes relativamente grandes, alta conectividad y baja tortuosidad (Beven y Germann, 1992; Jarvis 2007; Borggaard y Gimsing, 2008). Si bien en ningún caso se encontró una relación positiva con la porosidad total del suelo o con la distribución del tamaño de poros, las CP obtenidas y los parámetros de transporte estimados permiten afirmar que en los tres horizontes el transporte es dispersivo. Tal como afirman Stone y Wilson (2006), los macroporos pueden contribuir de forma muy pequeña de la porosidad total de un suelo, pero pueden tener un efecto significativo en la tasa de movimiento de agua y de solutos.

De acuerdo a los datos obtenidos, el horizonte B es el que mejor se ajusta al modelo de no equilibrio. Dicho horizonte presenta curvas de paso totalmente asimétricas y con gran cola, con aparición temprana del trazador, un porcentaje considerable de agua móvil y de agua inmóvil (explicado por el parámetro β), con un tiempo adecuado para que exista transferencia de masa entre las regiones (explicado por el parámetro ω). Asimismo, los valores de los parámetros D y λ obtenidos indican que en dicho horizonte la dispersión es el mecanismo que explica el transporte del soluto. La correlación de los parámetros con las propiedades edáficas permitió identificar a los contenidos de arena y arcillas como las principales propiedades que explican los valores de D y λ . Es este horizonte el que mayor contenido de arcilla presenta, y por ende, menor contenido de arena, lo cual favorece la dispersividad del soluto, siendo que los valores de D y λ fueron mayores en el horizonte B respecto a los demás, por lo que el flujo se moviliza preferencialmente por macroporos o zonas de menor densidad de suelo respecto a la matriz edáfica circundante.

El transporte en el horizonte A también se explica bajo el modelo de no equilibrio físico. Se obtuvieron CPs asimétricas y con cola, con aparición temprana del trazador. Si bien gran parte del agua de este horizonte se mueve por la región móvil, el resto de los parámetros obtenidos y la forma de las CPs permiten afirmar que el transporte en este horizonte es dispersivo, con flujo preferencial.

Por último, las CPs del horizonte C fueron algo más simétricas, con menor cola y aparición algo más lenta del trazador, lo cual puso en duda en un primer momento el tipo de transporte y el modelo que mejor lo explicaría. Pevio a la estimación de los parámetros de transporte, fue posible pensar que el transporte del soluto en este horizonte estaba gobernado por condiciones de equilibrio. Sin embargo, una vez estimados los parámetros, se pudo concluir que en dicho horizonte también prevalecen las condiciones de no equilibrio físico, siendo la dispersión el tipo de

transporte que predomina. El contenido de agua que se mueve por la región inmóvil es considerable, y los valores de D y λ dan sustento a que la dispersión es el mecanismo que domina el flujo. Posiblemente la tendencia a la uniformidad de este horizonte haya sido la responsable de favorecer la suposición de condiciones de equilibrio en el transporte del soluto.

2.5 Conclusiones generales

El transporte de agua en este suelo está gobernado por las condiciones de no equilibrio físico, siendo la dispersión el mecanismo dominante. El agua, con solutos disueltos, fluye a través de macroporos o vías preferenciales del suelo. Este mecanismo se identificó claramente en el horizonte B y en el A, gracias a la forma de las curvas de paso obtenidas: curvas asimétricas, aparición temprana del trazador y largas colas de elución, lo cual también se comprobó con la interpretación de los parámetros de transporte estimados. En el horizonte C, si bien las curvas de paso fueron más simétricas, con cierto retraso de la aparición del trazador y menos cola de elución, la estimación de los parámetros de transporte permitió afirmar que el tipo de transporte vertical dominante es también el dispersivo. En este sentido, los macroporos y vías de flujo preferenciales adquieren especial importancia en estos horizontes con respecto al transporte vertical de agua y solutos disueltos.

CAPÍTULO 3. Estudio de transporte vertical de metsulfurón-metil, en columnas de suelo sin disturbar

Debido al uso intensivo de los plaguicidas en la producción agropecuaria, el destino ambiental de tales compuestos constituye un aspecto de preocupación (Fluri, 1996). Las actividades agropecuarias son consideradas como una de las principales fuentes de contaminación no puntual de aguas superficiales y subterráneas (Arias *et al.*, 2011; Grondona *et al.*, 2014; Ismail *et al.*, 2015). En este sentido, comprender los mecanismos de transporte que pueden ocurrir en el suelo es sustancial para poder determinar el potencial de contaminación de un plaguicida (Mao y Ren, 2004; Zhou *et al.*, 2010). Estos compuestos interactúan con la matriz edáfica, siendo los procesos de sorción y degradación los que controlan la lixiviación, junto con las particularidades edáficas de cada suelo y las características físico-químicas de cada molécula (Bedmar *et al.*, 2004; Kah *et al.*, 2007; Aparicio *et al.*, 2015).

En relación al transporte vertical de metsulfuron-metil, varios autores coinciden en que se trata de una molécula con alto potencial de lixiviación (Zanini *et al.*, 2009; Sondhia, 2009). Se han reportado estudios que estiman la potencialidad para lixiviar, como así también trabajos a campo que revelan que este herbicida se moviliza a través del perfil del suelo, alcanzando profundidades de hasta 120 cm (Black *et al.*, 1999; Sarmah *et al.*, 2000). Pese a la movilidad de este compuesto, sólo unos pocos estudios investigaron el transporte vertical en condiciones de laboratorio (Sondhia, 2009; Ismail y Ooi, 2012). Sin embargo, no se hallaron trabajos que estimen los parámetros de transporte de dicho herbicida o que expliquen los mecanismos de transporte asociados.

3.1 Curvas de Paso

Las curvas de paso de metsulfurón-metil de cada horizonte se representan en la **Figura 16**, la **Figura 17** y la **Figura 18**. Las mismas fueron obtenidas mediante la solución inversa del modelo ECD_{noeq} químico.

Las CP obtenidas presentan algunas diferencias entre horizontes. En el caso de los horizontes A y B, las CP se caracterizan por una forma asimétrica, desplazadas hacia la derecha y con cola, pero con el pico del herbicida a distinto VP; mientras que en el caso del horizonte C, la CP tiende a ser simétrica. La forma de las curvas y la gran

cola son aspectos indicadores de transporte bajo condiciones de no equilibrio (Mao y Ren, 2004; Montoya *et al.*, 2006; Bedmar, 2009; Cordon *et al.*, 2015).

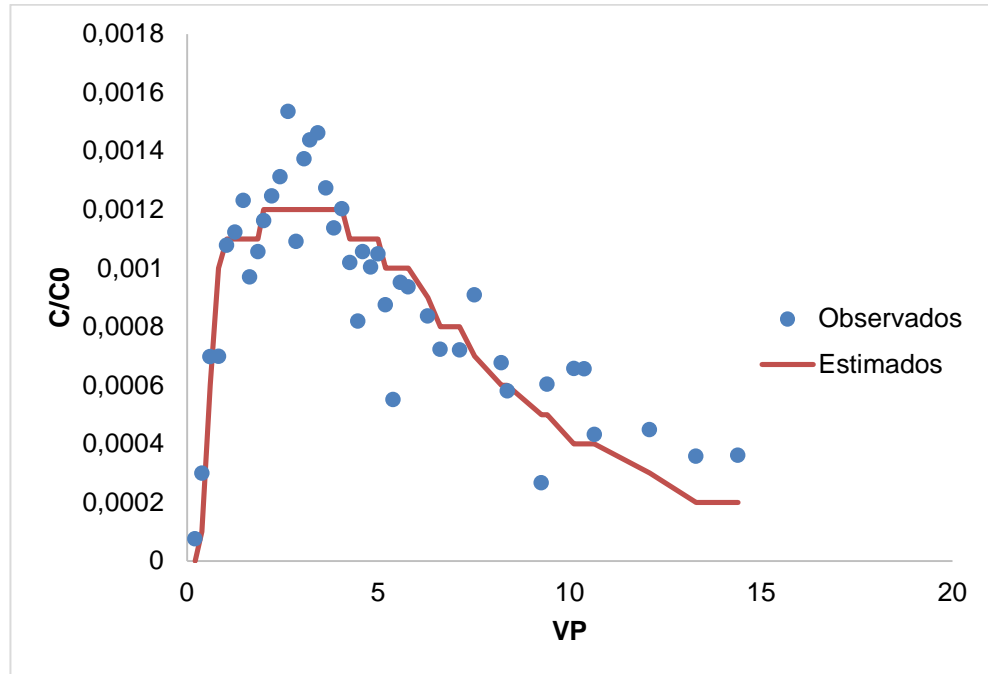


Figura 16. Curva de paso de metsulfurón-metil en el horizonte A

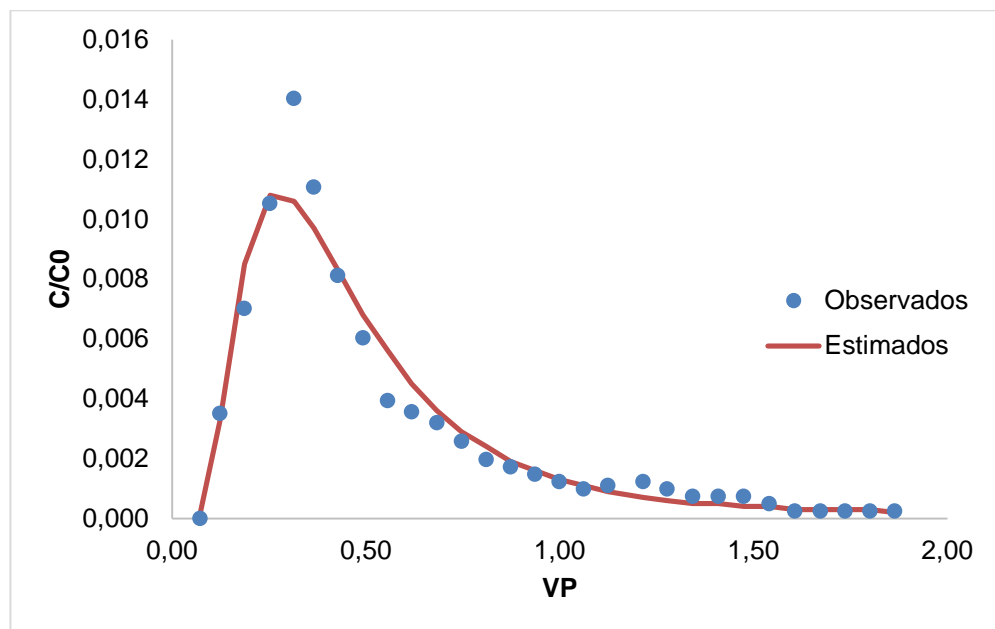


Figura 17. Curva de paso de metsulfurón-metil en el horizonte B

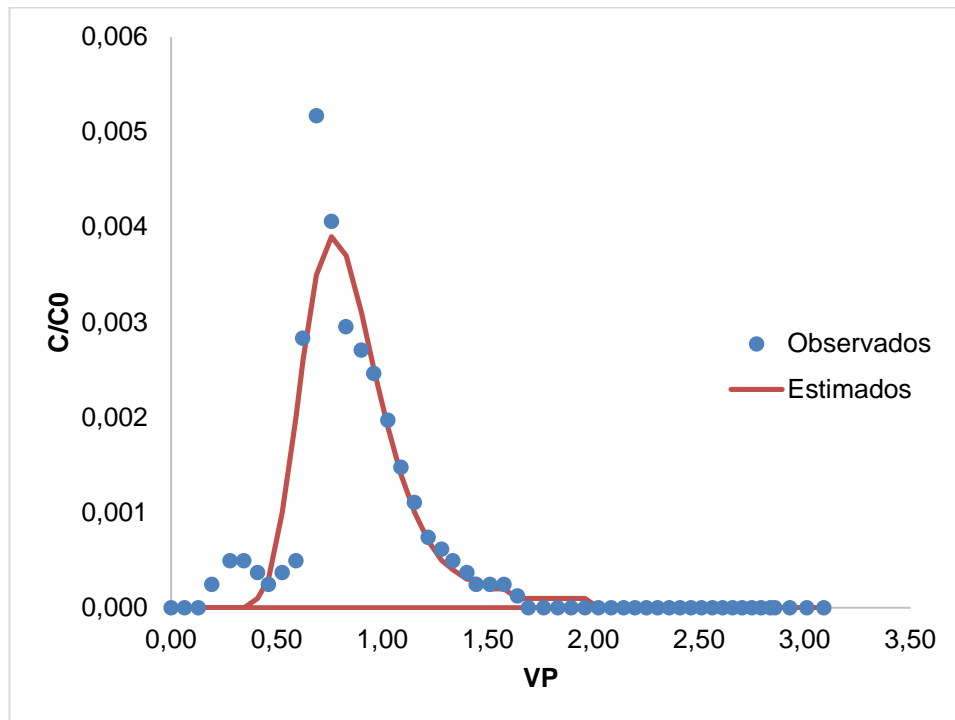


Figura 18. Curva de paso de metsulfurón-metil en el horizonte C

El modelo ECD_{noeq} químico incorpora el proceso de sorción, y asume que en los sitios tipo 1 la sorción es instantánea, reversible y se describe por isothermas de equilibrio, mientras que en los sitios tipo 2 la sorción es tiempo-dependiente y sigue una cinética de primer orden (Torride *et al.*, 1995). En relación a ello, Pignatello y Xing (1995) y Montoya *et al.* (2006) explican que la sorción de compuestos orgánicos por partículas naturales es bimodal y ocurre en etapas rápidas y lentas. Sin embargo, en sistemas dinámicos como las columnas de suelo no perturbadas, donde la agregación de las partículas se mantiene, el acceso a los sitios de sorción dentro de los agregados durante el transporte del compuesto se ve limitado dado el poco tiempo entre la aplicación y la lixiviación del herbicida. Es por ello que la sorción cinética lenta se torna significativa en este proceso y en muchos casos no llega a manifestarse.

Al igual que en el trabajo de Porfiri *et al.*, (2015) para el estudio de imazapir, el modelo ECD_{noeq} químico describió satisfactoriamente la parte frontal y la cola de las CP de metsulfurón-metil, pero no logró describir adecuadamente gran parte de los picos. Pese a ello, el ajuste de las curvas obtenidas fue aceptable ya que varió entre 0,97 y 0,66.

En cuanto al fenómeno de cola en las CP, existe consenso en la bibliografía consultada en que es consecuencia de la cinética de sorción durante el transporte, siendo que el proceso responsable del no equilibrio podría ser la difusión del

plaguicida dentro y fuera de las regiones inmóviles de los poros del suelo (transporte), la lenta reacción química o lento transporte difusivo (retención), o ambos procesos (Montoya *et al.*, 2006; Bedmar, 2009; Porfiri *et al.*, 2015).

Las tasas medias de recuperación de metsulfurón-metil fueron de 66,99% en el horizonte C, 56,58% en el horizonte B y 51,7% en el horizonte A. Dichas recuperaciones dan cuenta de una pobre retención del herbicida a la matriz edáfica y su potencial de lixiviación. Tal como expresan O'Dell *et al.* (1992) y Montoya *et al.* (2006), la baja retención de este compuesto en el suelo puede estar limitada por el transporte preferencial de agua y solutos a través del perfil.

3.2 Parámetros estimados

Los parámetros de transporte estimados y calculados para metsulfurón metil a partir del ajuste de los datos experimentales en el software STANMOD se resumen en la **Tabla 10**.

Tabla 10. Parámetros de transporte estimados para metsulfurón-metil

	*R¹ (adim)		*β¹ (adim.)		**ω¹ (adim.)		**μ₁¹ (h)		**α² (h)		**f² (adim.)		*K_d² (mm ³ mg ⁻¹)	
Hz A	8,48	a	0,183	b	5,41	a	3,62	a	0,053	a	0,065	a	2,56	a
Hz B	5,13	ab	0,420	ab	1,49	ab	0,33	a	0,078	a	0,026	a	1,40	ab
Hz C	1,48	b	0,636	a	0,05	b	0,90	a	1,818	a	0,53	a	0,14	b

Letras diferentes indican diferencias significativas entre horizontes ($p < 0,05$) (con formato "negrita"), según test *Tukey o **Kruskal-Wallis. R: factor de retardo. β : fracción de retardo instantáneo del soluto. ω : número de Damkolher. μ_1 : constante de degradación de primer orden. α : coeficiente de cinética de primer orden para sitios tipo 2. f : fracción de sitios tipo 1. K_d : Coeficiente de sorción lineal. Subíndices 1 y 2: parámetros estimados en STANMOD y parámetros calculados a partir de los parámetros estimados, respectivamente. Adim: Adimensional

El **factor de retardo (R)** medio obtenido en los tres horizontes fue mayor al asumido para el trazador inerte, indicando que la movilidad del herbicida fue más lenta respecto al Br⁻. Tal como lo expresa O'Dell *et al.* (1992) para el transporte de imazethapir, esto se corrobora con el pico retrasado del metsulfurón-metil en relación al del Br⁻ en las CP de los tres horizontes. Pese a ello, los valores de R estimados son bajos, siguiendo la tendencia A>B>C, con diferencias significativas entre los horizontes A y C, pero no con B. De acuerdo a Bedmar *et al.* (2004), quienes estudiaron el transporte de atrazina y metribuzin, valores bajos de R como los obtenidos en esta tesis dan cuenta de la movilidad del compuesto.

El parámetro β es la **fracción de retardo instantáneo del soluto**, e indica la influencia de la distribución de la sorción entre las regiones instantánea y la de tiempo limitante (Bedmar, 2009). En los horizontes A y B el transporte está influenciado por los sitios tipo 2, es decir, la sorción tiempo-dependiente; mientras que en el horizonte C está influenciado por los sitios tipo 1 o de sorción instantánea. El análisis estadístico efectuado revela que hay diferencias significativas entre A y C pero no con respecto a B.

Asimismo, los valores del parámetro β se relacionan con los calculados para el parámetro α , que representa el coeficiente de cinética de primer orden para sitios tipo 2. En los tres casos el valor de α es bajo y no difiere estadísticamente entre los horizontes. Los valores obtenidos para los horizontes A y B refuerzan la idea de que el transporte está influenciado por los sitios tipo 2, mientras que para el horizonte C, un bajo valor de α sugiere que la sorción no es completamente instantánea, dado que algunos sitios no están en equilibrio (Mao y Ren, 2004; Cordon *et al.*, 2015; Porfiri *et al.*, 2015).

f indica la **fracción de sitios tipo 1**, por lo tanto, a menor valor de este parámetro, menor acceso a los sitios de sorción instantánea y mayor acceso a los sitios de sorción lenta o de difícil acceso (Selim y Ma, 1995; Mao y Ren, 2004; Porfiri *et al.*, 2015). Los horizontes A y B presentan sólo un 7 y un 3% de sitios de sorción instantánea o de fácil acceso, respectivamente, siendo por lo tanto mayoritarios los sitios de difícil acceso. Al tratarse de una sorción más lenta, las curvas de paso se caracterizan por una extensa cola luego del pico, tal como se muestra en la **Figura 16** y **Figura 17** (Cordon *et al.*, 2015). Por el contrario, y en relación a los valores de los parámetros ya presentados, más del 50% de los sitios de sorción en el horizonte C corresponden a sitios de sorción instantánea. Pese a ello, el análisis estadístico efectuado no arroja diferencias significativas entre los horizontes, probablemente debido a la variabilidad de los datos obtenidos.

En cuanto a la **relación entre el tiempo de residencia hidrodinámico y el tiempo característico de sorción, representada por ω** , el análisis estadístico indica diferencias significativas entre A y C, pero que estos horizontes no difieren respecto a B. La tendencia en cuanto al valor de ω es $A > B > C$, lo cual indica que el horizonte superior es el que mayor tiempo de residencia del herbicida presenta (Bedmar, 2009).

En cuanto al parámetro μ_1 , **indica la constante de degradación de primer orden**. Dado que en muchos casos no es posible determinar parámetros de degradación individuales significativos, se opta por reducir el número de vías de degradación y los

coeficientes asociados (Torride *et al.*, 1995). Los valores de μ_1 obtenidos fueron pequeños en los tres casos, siguiendo la tendencia $A > C > B$, sin detectar diferencias significativas entre horizontes. Dicho parámetro simplifica a α y f , asumiendo que la degradación es insignificante y sólo ocurre en la fase líquida, lo cual se corrobora con los pequeños valores obtenidos para esta constante (Cordon *et al.*, 2015; Porfiri *et al.*, 2015).

Por último, el parámetro K_d **representa el coeficiente de sorción lineal**, y fue calculado para la estimación de f . El horizonte superficial es el que mayor sorción al suelo presenta, seguido por el horizonte B y en menor medida el C, diferenciándose significativamente los horizontes A y C entre sí.

El análisis efectuado hasta el momento da cuenta que el metsulfurón-metil es un herbicida que se transporta en el perfil del suelo en estudio, presentando diferencias en cuanto al mecanismo de transporte y los factores que condicionan o propician este proceso. El modelo ECD_{noeq} químico fue útil para describir el transporte en este suelo, dado que se obtuvieron buenos ajustes y descripciones de las curvas de paso satisfactorias. Sin embargo, como se mencionó antes, dicho modelo no logró describir adecuadamente muchos de los picos del herbicida. Porfiri *et al.* (2015) indica que Barizon *et al.* (2006) encontraron que la sorción de imazaquin durante el transporte fue subestimada por el modelo, lo cual puede sugerir una sorción algo mayor a la considerada en este estudio por el modelo.

De los tres horizontes en estudio, los horizontes A y B fueron los que mayor influencia del transporte bajo condiciones de no equilibrio mostraron, tanto por las formas de las curvas de paso obtenidas, como por los valores de los parámetros estimados. En los dos casos, las CP se caracterizaron por una forma asimétrica, desplazada hacia la derecha y con cola de elución, con aparición retrasada del herbicida respecto al trazador inerte, mostrando una movilidad algo más lenta en relación al movimiento del Br^- . No obstante, dado que el factor de retardo en ambos horizontes presentó un valor relativamente bajo, que se obtuvieron buenos porcentajes de recuperación (mayores al 50% de la concentración inicial aplicada) y que el valor del coeficiente de sorción fue bajo, es posible afirmar que el herbicida presenta buena movilidad en ambos horizontes, debido a una pobre sorción, influenciada principalmente por los sitios de difícil acceso. Si bien es de esperar que en estos horizontes la sorción sea mayor (manifestado por ejemplo por valores de K_d superiores al del horizonte C), debido a los mayores contenidos de carbono orgánico y arcillas, la pobre retención puede estar limitada por el transporte por vías preferenciales y un

escaso tiempo entre la aplicación y la lixiviación (O'Dell *et al.*, 1992; Tindal *et al.*, 1995).

Por su parte, el horizonte C mostró una lixiviación de metsulfurón-metil algo diferente al manifestado en los horizontes precedentes. Al igual que en el caso del transporte de Br⁻, la CP de metsulfurón-metil presenta una tendencia a la simetría del pico, debida a la influencia de los sitios de sorción instantánea que prevalecen en este horizonte y condicionan el transporte del herbicida. No obstante, dado que los sitios de sorción no son completamente de equilibrio, la sorción tiempo-dependiente también interviene en el transporte de metsulfurón-metil a través de este horizonte, denotando la existencia de condiciones de no equilibrio químico para la lixiviación.

En conjunto, en los tres horizontes se obtuvieron buenas tasas de recuperación del herbicida, con valores relativamente bajos del factor de retardo instantáneo, curvas de paso caracterizadas por mayor o menor asimetría y colas de elución, y la influencia en algunos casos mayor que en otros, de los sitios de sorción tipo 2. Estos parámetros son indicadores de que prevalecen condiciones de no equilibrio, manifestadas por un transporte de flujo preferencial, y condicionado o que condiciona una pobre sorción a la matriz edáfica. Es por ello que las características de cada horizonte juegan un rol importante en el transporte del herbicida a través de ellos.

3.3 Relación entre los parámetros de transporte y las propiedades edáficas

En la **Tabla 11** se muestra la matriz de correlación entre los parámetros de transporte y las propiedades edáficas descritas en el capítulo 1 de los horizontes en estudio. Dicha matriz permite una mejor interpretación de los valores de los parámetros de transporte del herbicida en estudio y las formas de las CP obtenidas. Esto se debe a la influencia que ejerce la matriz edáfica en el movimiento del agua, y por ende en el destino de los plaguicidas (Katagi, 2013).

De todas las propiedades analizadas, la distribución del tamaño de partículas, el pH y el contenido de carbono orgánico fueron las que mayor cantidad de correlaciones obtuvieron con los parámetros de transporte. Varios autores reportaron que la lixiviación y la sorción de un compuesto orgánico está muy influenciado por el efecto del pH, el contenido de arcillas y de materia orgánica del suelo (Pignatello y Xing, 1995; Árias Estévez *et al.*, 2007; Ismail y Ooi, 2012).

Tabla 11. Matriz de correlación entre los parámetros de transporte de metsulfurón-metil y las propiedades edáficas

	*R	*β	**α	**f	**ω	**μ ₁	*K _d
*Arcilla	0,464	-0,490	-0,741	-0,499	-0,180	-0,642	0,291
**Cuarzo	0,690	-0,738	-0,071	-0,786	0,623	0,132	0,691
**Caolinitas	-0,214	0,333	-0,071	-0,095	-0,467	-0,671	-0,214
**Illitas	-0,523	0,547	0,191	0,714	-0,311	0,108	-0,524
*Arena	-0,717	0,796	0,376	0,78	-0,442	0,258	-0,573
*Limo	0,647	-0,680	0,323	-0,420	0,838	0,302	0,627
*δ _a	0,173	-0,027	0,073	0,346	0,190	0,097	0,150
*K _s	0,166	-0,022	0,073	0,346	0,190	0,097	0,144
*Φ	-0,194	0,053	-0,084	-0,280	-0,244	-0,085	-0,175
*pH	-0,694	0,699	-0,189	0,416	-0,780	-0,318	-0,686
*CO	0,711	-0,722	0,134	-0,380	0,780	0,280	0,715
*CIC	0,304	-0,425	-0,143	-0,727	0,189	-0,139	0,224
*Ca ⁺²	-0,035	-0,014	0,090	-0,046	-0,200	-0,091	-0,066
*Mg ⁺²	-0,356	0,288	-0,332	-0,064	-0,589	-0,333	-0,350
*Na ⁺	-0,129	0,230	-0,093	0,261	-0,251	-0,320	-0,205
*K ⁺	0,687	-0,806	-0,037	-0,596	0,649	0,249	0,681
*Fe ⁺²	-0,159	0,181	-0,391	0,158	-0,211	0,193	-0,151
**Al ⁺³	0,511	-0,421	0,341	-0,219	-0,411	-0,136	0,543

Correlaciones significativas en formato "negrita"; *Correlación por Pearson **Correlación por Spearman. δ_a: densidad aparente, φ: porosidad total, K_s: conductividad hidráulica saturada, CO: contenido de carbono orgánico total, CIC: capacidad de intercambio catiónico

El **contenido de CO** del suelo ha sido reportado como una de las principales propiedades edáficas que influyen sobre la sorción del metsulfurón-metil en el suelo (Sarmah *et al.*, 1998). De hecho, se han publicado estudios que indican que, a mayor contenido de CO del suelo, el metsulfurón-metil tiende a una mayor sorción (Ismail *et al.* 2009; Ismail y Ooi, 2012). Junto con las arcillas, el CO propicia la sorción de plaguicidas en el complejo de intercambio del suelo (Aparicio *et al.*, 2013). De hecho, la materia orgánica ha sido identificada como un agente de agregación del suelo, ligada normalmente a partículas minerales. En este sentido, suelos u horizontes con grandes contenidos de CO tienden a desarrollar agregados que limitan el acceso de las moléculas a los sitios de sorción. Debido a ello, y a la dinámica generada en los sistemas de columnas de suelo intacto, el desplazamiento del herbicida no logra alcanzar el equilibrio de forma instantánea entre las fases líquidas y sólidas del suelo, permaneciendo en solución, susceptible a la lixiviación. De esta forma se establece una relación inversa entre la sorción y la lixiviación del metsulfurón-metil en el suelo (Montoya *et al.*, 2006; Bedmar, 2009).

El contenido de CO de los horizontes fue correlacionado positivamente con R, K_d y ω, indicando la influencia de este componente en la sorción del metsulfurón-metil, y

por ende en el retardo e incremento del tiempo de residencia hidrodinámico. Asimismo, esta propiedad edáfica fue correlacionada negativamente con la fracción de retardo instantáneo del soluto, demostrando la influencia de la MO en la formación de agregados en el suelo y limitando la disponibilidad de sitios de sorción instantánea.

En cuanto al **contenido de arcillas**, las correlaciones más fuertes se dieron con α y μ_1 , siendo negativas. Esto puede ser interpretado de la siguiente manera: a mayor contenido de arcillas, la sorción del metsulfurón-metil no es completamente instantánea y la degradación del compuesto es cada vez más insignificante (Porfiri *et al.*, 2015).

Por otra parte, el **contenido de arena** del suelo se correlacionó negativamente con R y K_d , y positivamente con β y f . Black *et al.* (1999) informaron en un estudio a campo sobre la movilidad del metsulfurón-metil que la tasa de movimiento más rápido de este herbicida se dio en suelos ligeros, con mayor contenido de arena y menor contenido de CO y arcillas. Asimismo, Sondhia (2009) en un estudio de columnas perturbadas indica que la tasa de lixiviación del herbicida fue más alta y más rápida en un suelo arenoso respecto a uno arcilloso. Esto permite explicar la correlación negativa entre R y el contenido de arenas: a mayor contenido de arenas, menor retardo del compuesto y por ende menor sorción (y menor K_d). En cuanto a la correlación positiva del contenido de arena con los parámetros β y f , se puede hipotetizar que un mayor contenido de arena (y por ende menor contenido de arcillas y limos) favorece la disponibilidad o accesos de sitios de sorción instantánea.

En la bibliografía no se han reportado relaciones entre el **contenido de limo** del suelo y el transporte del metsulfurón-metil. Sin embargo, en este trabajo se encontraron correlaciones positivas entre esta propiedad edáfica y los parámetros R , ω y K_d , y negativas con β . Esto podría explicarse a partir del efecto del limo en el suelo: si bien el efecto de agregación y de retención del limo no es tan fuerte como el de las arcillas, ejerce influencia en la formación de agregados y en la retención de moléculas. Es por ello que no resulta extraño que el limo intervenga en el retardo del transporte de metsulfurón-metil, en la retención del herbicida al suelo (y por ende, limitando el acceso a sitios de sorción instantánea), como así también en el aumento del tiempo de residencia hidrodinámico.

El **pH del suelo** se correlacionó positivamente con β y negativamente con R , ω y K_d . Sarmah *et al.* (1998) demostraron que el aumento del pH del suelo provoca una disminución de la unión del herbicida a los constituyentes del suelo. De hecho, Ismail y Ooi (2012) en un estudio de columnas de suelo no detectaron un efecto significativo

del pH sobre el transporte de metsulfurón-metil y lo atribuyen al rango bajo de pH utilizado en su estudio. Estos autores hipotetizan que si el pH efectivo en la superficie de las arcillas se aproxima al pKa del herbicida, el número de moléculas con carga neutra podría ser mayor, lo que conduciría a una mayor sorción. El rango de pH empleado en el estudio de Ismail y Ooi (2012) se encuentra entre 4,02 y 4,71, mientras que en este trabajo los horizontes presentan pH entre 7,01 y 5,62, lo cual indica que como los suelos de este estudio son más alcalinos que los de los autores mencionados, el mayor pH probablemente disminuyó la sorción del herbicida, favoreciendo su transporte. Al pH que presenta el horizonte A (5.62), la proporción de moléculas cargadas negativamente es del 99.5%, mientras que en el horizonte C (pH 7,01) prácticamente la totalidad del metsulfurón-metil se encuentra ionizado. Por este motivo, dado que la forma aniónica es más soluble en agua y, a su vez, presenta una menor sorción al suelo, especialmente cuando se aplica en suelos con carga negativa permanente, el potencial de lixiviación se ve favorecido con un incremento en el pH.

Otra característica edáfica que mostró correlaciones con algún parámetro fue la **CIC y algunos cationes de intercambio**. Como se mencionó en el capítulo de transporte de bromuro, la capacidad de un suelo para retener e intercambiar iones ocurre en las superficies coloidales. Dado que se comprobó el efecto del contenido de arcillas y CO sobre el transporte de metsulfurón-metil, y que el proceso de sorción tiene lugar en el complejo de intercambio, es de esperar que la capacidad de los horizontes para intercambiar cationes sea un factor que influye en el destino del compuesto en el suelo (Conti, 2000b; Aparicio *et al.*, 2013).

Por último, el **contenido de Al^{+3}** mostró correlaciones positivas significativas con el factor de retardo R y con el parámetro de sorción lineal K_d . En la bibliografía científica no se han reportado relaciones entre el contenido de Al^{+3} con la sorción de metsulfurón-metil en el suelo, pero está bien documentada la influencia de los óxidos de Al^{+3} en la sorción de glifosato, los cuales formarían complejos superficiales (Borggaard y Gimsing, 2008; Padilla y Selim, 2020). Probablemente, las correlaciones positivas significativas entre el contenido de Al^{+3} y los parámetros de transporte R y K_d se deban a que el herbicida se adsorba a suelos con mayor contenido de Al^{+3} , provocando por ende un retardo en su transporte vertical a través del suelo.

Tal como se desprende de lo anterior, las propiedades edáficas de cada horizonte juegan un rol importante en el destino del metsulfurón-metil en el suelo. Algunas propiedades como el contenido de carbono orgánico, de limos y arcillas, y un menor

pH del suelo favorecieron la sorción de este herbicida en el suelo, generando un retraso en la lixiviación respecto al movimiento del Br^- . Asimismo, estos factores condicionaron la influencia de los sitios de sorción (accesibles o de difícil acceso) sobre la retención del herbicida, dando como resultado una importante lixiviación a través de las columnas.

3.4 Residuos de metsulfurón-metil en el suelo

Una vez finalizado el ensayo de transporte, se analizó el contenido de metsulfurón-metil en el suelo de las columnas a fin de determinar el porcentaje de la cantidad aplicada que quedó retenida. Sin embargo, en ninguna de las muestras se detectó el herbicida. El análisis efectuado en las muestras control reveló que las columnas empleadas carecían de metsulfurón-metil antes de iniciar el ensayo.

Dado que los porcentajes del herbicida recuperados en el lixiviado fueron del 51,7, 56,58 y 66,99% en los horizontes A, B y C respectivamente, y que en el suelo de las columnas no se detectó la presencia del compuesto en estudio, es posible hipotetizar algunas alternativas que puedan explicar la ausencia del total del compuesto inicialmente aplicado en las matrices analizadas. Por un lado, el límite de detección del equipo es de $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ en agua y de $0,1 \mu\text{g Kg}^{-1}$ en suelo; existe la posibilidad de que la concentración faltante de metsulfurón-metil haya quedado distribuida en los 15 cm de cada columna, siendo que cuando se cortaron en las profundidades indicadas la concentración en suelo haya sido menor al límite de detección del UHPLC-MS/MS. Otra alternativa puede ser que la molécula sufra degradación durante el transporte. Si bien el modelo ECD_{noeq} químico contempla este proceso, se simplifican las vías de degradación y, por ende, la estimación de los parámetros de degradación (Torride *et al.*, 1995). En este ensayo no se contempló la posibilidad de determinar las moléculas de degradación de metsulfurón-metil en la solución lixiviada.

3.5 Resultados relevantes

El modelo ECD_{noeq} químico permitió explicar el transporte de metsulfurón-metil en los horizontes principales del suelo en estudio. Pese a que se presentaron algunas dificultades para representar los picos de las curvas de paso, este modelo permitió un buen ajuste y estimación de los parámetros de transporte. Al igual que para el trazador

inerte, el transporte del herbicida en el suelo en estudio es a través de vías preferenciales, existiendo algunas diferencias entre los horizontes.

El transporte en el horizonte A se caracterizó por un mayor retraso del herbicida. Dicho horizonte es el que mayor contenido de carbono orgánico presenta. Junto con el contenido de arcillas y limo, la MO y un menor pH del horizonte tiende a incrementar la sorción del herbicida, limitando así su transporte vertical. Sin embargo, en este horizonte la sorción de metsulfurón-metil estuvo influenciada principalmente por sitios tipo 2 (valor de parámetros f , β y α), por lo que parte del compuesto aplicado no alcanzó el equilibrio y permaneció en solución para ser lixiviado. De hecho, en este horizonte la tasa de recuperación media fue de 51,7%.

En el horizonte B, el transporte fue similar al del horizonte A, pero con menor retraso del herbicida. Esto se debe a que en este horizonte el agua se moviliza más rápido, probablemente a través de las vías preferenciales que se generan entre las arcillas, ya que es el horizonte que mayor contenido tiene. Dado que el transporte estuvo influenciado por los sitios tipo 2, y que el tiempo de residencia hidrodinámico del compuesto en el suelo fue bajo, el metsulfurón-metil se pudo lixiviar a través de la columna con menor impedimento que en el horizonte superior.

Por último, en el horizonte C si bien el transporte fue por vías preferenciales, hubo una mayor influencia de las condiciones de equilibrio, lo cual se observa en la forma de la CP y en los parámetros obtenidos. El factor de retardo obtenido para este horizonte fue menor respecto al obtenido para los otros, lo cual, junto con la tasa de recuperación obtenida indican que el metsulfurón-metil se movilizó más rápidamente y en mayor cantidad en este horizonte que en los anteriores.

Si bien este herbicida presenta dificultades para transportarse verticalmente en los horizontes superiores, tal como se demostró en este estudio, logra vencer tales impedimentos y lixiviar. Una vez superado el horizonte B, en el horizonte C la facilidad para transportarse es aún mayor, generando un incremento del riesgo de alcanzar el agua subterránea. Además, aunque la presencia de altos contenidos de materia orgánica, limo y arcilla limita el transporte, bajo condiciones de alta humedad del suelo a campo y existencia de vías de flujo preferenciales, la posibilidad de que el metsulfurón-metil se transporte por la zona no saturada es alta.

3.6 Conclusiones generales

El transporte vertical de metsulfurón-metil se pudo explicar mediante el modelo de no equilibrio químico, siendo los macroporos las principales vías para la lixiviación. En el horizonte A, el transporte fue algo más lento, respecto a los demás horizontes, lo cual indica que existen algunas restricciones o limitaciones para su lixiviación en este horizonte. No obstante, en este horizonte se obtuvieron tasas de lixiviación superiores al 50% de la concentración inicial aplicada, lo cual indica que este compuesto puede lixiviar en el horizonte superior. En los demás horizontes, las limitaciones al transporte vertical de metsulfurón-metil son menores, ya que se obtuvieron las mayores tasas de lixiviación y el herbicida mostró una aparición temprana en el lixiviado. Por lo tanto, una vez superado el horizonte superficial, las limitantes al transporte vertical de este herbicida son mucho menores, lo cual implica una cierta posibilidad de que el herbicida se transporte por todo el perfil del suelo y alcance zonas más profundas o aguas subterráneas.

CAPÍTULO 4: Estudio de transporte vertical de glifosato y ampa en columnas sin disturbar

Durante las últimas décadas ha existido una preocupación mundial por el comportamiento y destino de los plaguicidas en el medio edáfico y por su posibilidad de contaminación de cuerpos de agua subterráneos y superficiales (Zhou *et al.*, 2010; Bergström *et al.*, 2011).

De acuerdo con las características del transporte vertical reportadas en el capítulo 2, el mecanismo predominante de flujo en estos horizontes es el transporte preferencial. Como se mencionó en los capítulos 2 y 3, este mecanismo consiste en un movimiento vertical del agua a través de vías referenciales o macroporos, entendidos como zonas de menor densidad del suelo que la matriz circundante (Tindal *et al.*, 1995). Mediante este transporte, el agua y los compuestos en solución atraviesan la zona insaturada del suelo a través de una pequeña fracción del espacio poroso, a velocidades mayores que el agua que se desplaza por la matriz edáfica (Kjaergaard, Poulsen *et al.*, 2004; Jarvis *et al.*, 2016). De esta manera, los compuestos disueltos en el agua pueden migrar fuera de la zona radicular hasta áreas donde las tasas de degradación y transformación son más lentas, e incluso alcanzar napas freáticas, constituyendo así un riesgo potencial de contaminación (Malone *et al.*, 2004; Jarvis *et al.*, 2007; Tabarzad *et al.*, 2011).

El glifosato es un compuesto que se adsorbe fuertemente al suelo, por lo cual su riesgo de lixiviación fuera de la zona radicular se supone bajo (Kjaer *et al.*, 2011). Sin embargo, diversos estudios han reportado la movilidad de este herbicida y de su principal metabolito de degradación, siendo detectados incluso en aguas subterráneas (Vereecken, 2005; Borggaard y Gimsing, 2008). Por ejemplo, Bergström *et al.* (2011) en un estudio realizado a campo, encontraron que el promedio de glifosato lixiviado en un suelo arenoso fue de $0,13 \text{ g ha}^{-1}$, mientras que en un suelo arcilloso fue de $0,28 \text{ g ha}^{-1}$. Por su parte, Kjaer *et al.* (2005) reportaron concentraciones de $0,54 \mu\text{g L}^{-1}$ de glifosato y $0,17 \mu\text{g L}^{-1}$ de AMPA en el agua de drenaje de un suelo franco.

Asimismo, se han realizado algunos estudios en columnas de suelo sin disturbar (por ejemplo, de Jonge *et al.* 2000; Dousset *et al.*, 2004; Gjettermann *et al.*, 2009; Zhou *et al.*, 2010; Okada *et al.*, 2016) y disturbadas (por ejemplo, Calderón *et al.*, 2005; Candela *et al.*, 2007), siendo la mayoría correspondientes a horizontes

superficiales de distintos suelos. Sin embargo, no se han reportado estudios de columnas sin disturbar que consideren el perfil del suelo.

4.1 Lixiviación de glifosato y AMPA en las columnas de suelo sin disturbar

En este estudio, la lixiviación de glifosato fue muy limitada, motivo por el cual no fue posible graficar curvas de paso ni estimar parámetros de transporte. En la **Tabla 12** se resume la concentración de glifosato y de AMPA cuantificada en algunas columnas de suelo sin disturbar.

Tabla 12. Lixiviación de glifosato total por columnas

Horizonte	Repetición	$\mu\text{g L}^{-1}$ en el lixiviado	% recuperado
A	1	0	0
A	2	0	0
A	3	1,35	0,07
A	4	53,95	4,33
A	5	1,20	0,05
A	6	0,71	0,03
<i>Horizonte A</i>	<i>Promedio</i>	<i>9,53</i>	<i>0,75</i>
B	1	120,16	6,80
B	2	0	0
B	3	1,78	0,11
B	4	1,94	0,12
<i>Horizonte B</i>	<i>Promedio</i>	<i>30,97</i>	<i>1,76</i>
C	1	0	0
C	2	0	0
C	3	0	0
C	4	0	0
C	5	0	0
C	6	0	0
<i>Horizonte C</i>	<i>Promedio</i>	<i>0</i>	<i>0</i>

Sólo en la repetición 1 del horizonte B se detectó AMPA en el lixiviado, el cual fue sumado a las concentraciones de glifosato para ser expresados en términos de glifosato total. En el resto de las columnas se cuantificó únicamente glifosato. Como puede verse, dentro de un mismo horizonte (a excepción del horizonte C), la masa de glifosato lixiviada, expresada en términos de $\mu\text{g L}^{-1}$, fue variable. Esto puede deberse a la anisotropía horizontal dentro de cada horizonte. Gjettermann *et al.* (2009) y Okada (2015) también reportaron variaciones considerables en el lixiviado de columnas correspondientes a un mismo tratamiento.

De la **Tabla 12** se desprende que, en promedio, la concentración de glifosato total lixiviada no llegó al 2% de la concentración aplicada, siendo el mayor porcentaje de lixiviación registrado en el horizonte B. Este bajo porcentaje de lixiviación de glifosato fue reportado por otros autores en estudios en columnas sin disturbar de horizontes superficiales. Tal es el caso de Okada *et al.* (2016), quienes informan que, al finalizar el ensayo en laboratorio, la masa total de glifosato lixiviada no superó el 0,24% de la cantidad aplicada. En este estudio, los autores evaluaron la lixiviación de glifosato en columnas de suelo sin disturbar, considerando el horizonte superficial de un Haplustol entico, tomado de la EEA INTA Manfredi (Provincia de Córdoba), un Argiudol ácuico, perteneciente a la EEA INTA Paraná (Provincia Entre Ríos), y un Argiudol típico, correspondiente a la Serie Pergamino, tomado de la EEA INTA Pergamino (Provincia Buenos Aires). Este último suelo presenta algunas características similares al horizonte superficial analizado en esta tesis, tales como pH, CIC y contenido de arcilla. Para este suelo, los autores reportaron tasas de lixiviación del 0.01 y 0.13% de la concentración inicial de glifosato aplicada.

Gjettermann *et al.* (2009) indicaron que la masa recuperada en el lixiviado fue entre 0,007 y 0,32% de la concentración inyectada. Por su parte, Dousset *et al.* (2004) obtuvieron tasas de lixiviación de entre 0,011 y 0,008% de glifosato+AMPA, mientras que de Jonge *et al.* (2000) reportaron que las tasas de lixiviación en un suelo arenoso no superaron en 0,3% respecto a la concentración inicial. Zhou *et al.* (2010) y de Jonge *et al.* (2000) obtuvieron los mayores porcentajes lixiviados: en el primer estudio, la lixiviación de glifosato alcanzó el 16% de lo inyectado, mientras que en el segundo llegó a 19,6% en un suelo franco arenoso.

Otros estudios realizados en columnas de suelo disturbadas reportaron una lixiviación mayor. Por ejemplo, Candela *et al.* (2007) obtuvieron recuperaciones del 90%, 30% y 15% de la masa aplicada de glifosato variando las velocidades de flujo inyectado. Calderón *et al.* (2005) recuperaron el 4% de la concentración aplicada de glifosato bajo condiciones de flujo no continuo.

Asimismo, diversos estudios a campo dan cuenta de que el glifosato puede lixivarse, y que su movilidad está asociada al flujo por macroporos. Kjaer *et al.* (2005) encontraron que el glifosato lixivió de la zona radicular en un ensayo de lisímetros a campo, y lo atribuyen al flujo preferencial por macroporos. Siimes *et al.* (2006) cuantificaron que la pérdida de glifosato a campo fue del 0,1% de lo aplicado, y que estuvo relacionada al periodo de mayores precipitaciones. Borggaard y Gimsing (2008) realizaron una revisión bibliográfica sobre el comportamiento de glifosato en los suelos

y afirman que la lixiviación de este herbicida parece estar limitada en suelos uniformes y sin macroporos, como los arenosos que carecen de vías preferenciales de flujo. Bergström *et al.* (2011) estudiaron el transporte vertical de glifosato mediante el monitoreo de lisímetros durante dos años, e indicaron porcentajes de lixiviación de glifosato del orden del 0,13% en un suelo arenoso y del 0,28% en un suelo arcilloso. Aronsson *et al.* (2011) indicaron que la textura del suelo fue el factor dominante que condicionó las pérdidas de glifosato a campo; el comportamiento en un suelo arcilloso les permitió concluir que su detección inmediata revela la existencia de vías preferenciales o rápidas para el transporte del agua y los solutos.

Considerando los estudios citados y en base a los resultados obtenidos en este estudio, es posible afirmar que la movilidad de este herbicida en el suelo es muy limitada. La dosis inicial aplicada en este estudio fue el equivalente a 5 Kg ha⁻¹ del ingrediente activo, de lo cual sólo un 0,75% promedio fue capaz de lixiviar en el horizonte A, mientras que un 1,76% promedio lixivió en el horizonte B, no detectándose glifosato ni AMPA en el lixiviado del horizonte C. Estos valores sugieren que el transporte de glifosato en el suelo en estudio es muy pobre, siendo que estas concentraciones pueden haber sido lixiviadas a través de vías de flujo preferenciales. Este mecanismo de transporte dominó el flujo de Br⁻ en estos horizontes (resultados informados en el capítulo 2), y también de metsulfurón-metil (resultados correspondientes al capítulo 3), lo cual sumado a la alta solubilidad de glifosato (10.500 mg L⁻¹ a 20°C), permite afirmar que tales cantidades fueron transportadas por vías preferenciales disueltas en el agua del suelo. En su revisión bibliográfica Jarvis (2007) citando a Focus (2001), menciona que las pérdidas de plaguicidas debidas al flujo macroporoso suelen ser inferiores al 1% de la cantidad aplicada, pudiendo incluso alcanzar un 5%. Sin embargo, concluye que tales cantidades representan una preocupación tanto para el ambiente como para la salud humana.

4.2 Cuantificación de glifosato en el suelo de las columnas

Una vez finalizado el ensayo de lixiviación, se cuantificó la concentración de glifosato y AMPA en los suelos de las columnas utilizadas. La concentración total en cada columna de glifosato, AMPA y glifosato total no arrojó diferencias significativas entre horizontes. Las concentraciones promedio para cada horizonte se resumen en la **Tabla 13**.

Estos datos ponen de manifiesto la baja movilidad del herbicida y su fuerte sorción al suelo, además de su posible degradación, lo cual es consistente con la cuantificación de AMPA. Si se comparan los tres horizontes, la concentración de glifosato total sigue la tendencia $C > A > B$, lo cual tiene relación con las concentraciones de glifosato total lixiviadas ($B > A > C$).

Tabla 13. Concentración media de glifosato, AMPA y glifosato total en el suelo

	Glifosato ($\mu\text{g Kg}^{-1}$)	AMPA ($\mu\text{g Kg}^{-1}$)	Glifosato total ($\mu\text{g Kg}^{-1}$)
Horizonte A	2510,91	1799,36	5250,47
Horizonte B	3919,33	794,54	5129,04
Horizonte C	3871,38	1900,92	6765,56

La **Figura 19** ilustra las concentraciones medidas de glifosato total promedio en cada porción de suelo considerada (cada columna se cortó de 0-2 cm; 2-5 cm; 5-10 cm; 10-15 cm) para cada horizonte.

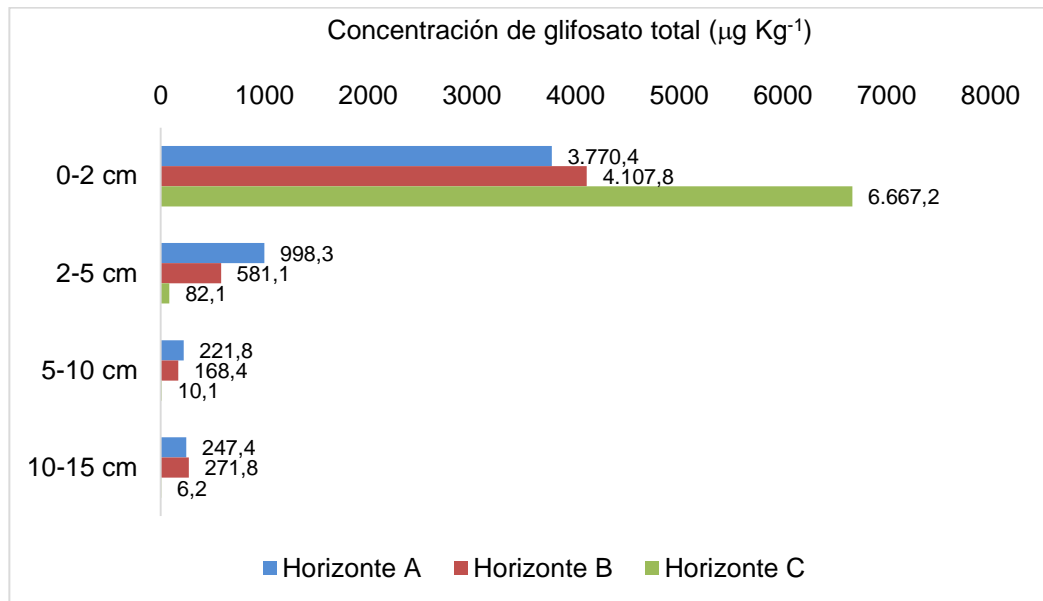


Figura 19. Concentración de glifosato total media por horizonte y por corte de columna de suelo

De la **Figura 19** se desprende que, en los tres horizontes, el comportamiento fue similar: la mayor sorción se produjo en los primeros dos cm de cada columna, decreciendo con la profundidad de las mismas. En esta porción, la mayor retención se produce en el horizonte C, mientras que en la porción de 2-5 cm la mayor

concentración de glifosato total se produjo en el horizonte superficial. Los cortes 5-10 y 10-15 cm arrojaron concentraciones similares entre sí para cada horizonte. Estos datos sugieren que el herbicida se adsorbe fuertemente al suelo, movilizándose muy poco en las columnas. De hecho, en su revisión bibliográfica Vereecken (2005) afirma que la sorción de glifosato se produce principalmente en la fracción mineral del suelo, a la vez que resume valores de K_f reportados por diversos investigadores para este herbicida, dando cuenta de su afinidad por la matriz edáfica. Para suelos similares al estudiado, De Gerónimo, Aparicio *et al.* (2018) reportaron un coeficiente de sorción de 174,1, lo cual apoya los datos de suelo presentados en este estudio. Sin embargo, esta interpretación podrá ser enriquecida con el ensayo de retención contemplado en esta tesis.

La fuerte sorción de glifosato a los componentes edáficos sugiere que un mecanismo de movilización es el transporte facilitado por partículas de diámetro muy pequeño. Tal movilización de coloides depende del tamaño, geometría y conectividad de los poros del suelo (Kjaergaard, Poulsen *et al.*, 2004). Si bien en esta tesis dicho mecanismo no pudo ser evaluado debido a que se utilizó CaCl_2^3 como solución de lixiviado, varios autores concuerdan en que se trata de un mecanismo que puede actuar en conjunto con el flujo preferencial y contribuir a la lixiviación de compuestos fuertemente adsorbidos (de Jonge *et al.*, 2000; Borggaard y Gimsing, 2008; Gjettermann *et al.*, 2011; Bergström *et al.*, 2011). En su estudio, Kjaergaard, Moldrup *et al.* (2004) indican que la mayor movilización de coloides durante el flujo preferencial en el suelo se produjo en aquellos con un contenido de arcillas mayor o igual al 24%, mientras que Gjettermann *et al.* (2009) encontraron que la estructura del suelo tuvo un efecto significativo en la cantidad de partículas lixiviadas y en su dinámica de transporte. Estos autores reportaron concentraciones de glifosato en partículas lixiviadas del orden de 0,1 a 143 mg Kg^{-1} , e identificaron a la labranza del suelo como uno de los factores que pueden afectar los mecanismos de transporte de sustancias como el glifosato. Dichos valores demuestran la importancia del flujo facilitado por coloides para compuestos cuya movilidad en agua se ve limitada por su fuerte sorción.

4.3 Relación con las propiedades edáficas del suelo en estudio

³ La utilización de CaCl_2 como solución de lixiviado previno el colapso del suelo en la columna, pero impidió el transporte de coloides en suspensión (Okada, 2015), motivo por el cual este tipo de transporte no pudo ser evaluado en esta tesis.

El porcentaje total de glifosato cuantificado en suelo fue correlacionado con las distintas propiedades edáficas medidas para los horizontes en estudio, empleando el coeficiente de correlación de Pearson. El análisis efectuado indica que la retención de glifosato en el suelo se correlaciona positivamente con el pH ($r=0,59$) y con la conductividad eléctrica ($r=0,51$), y negativamente con el contenido de carbono orgánico ($r=-0,54$).

Varios autores confirman que la sorción de este herbicida es pH-dependiente, debido a que el **pH de la solución del suelo** influye en la carga eléctrica tanto del glifosato como de los compuestos edáficos (Vereecken, 2005), lo cual explica también la correlación significativa con la conductividad eléctrica.

Por otro lado, si bien se ha indicado que la **materia orgánica** tiene un rol poco relevante en la sorción de esta molécula (Calderón *et al.*, 2005), Vereecken (2005) sintetiza en su revisión bibliográfica que la materia orgánica tiene un efecto indirecto de bloqueo de los sitios de sorción. No obstante, como se mencionó antes, una vez que se efectúe el ensayo de retención previsto para esta tesis, se podrá comprender mejor las características de la sorción y la desorción de esta molécula en los horizontes en estudio y la influencia de las propiedades edáficas.

Cabe destacar que no se encontró una correlación estadísticamente significativa de las concentraciones de glifosato en suelo con las fracciones texturales, con la conductividad hidráulica saturada ni con la porosidad total o la distribución del tamaño de poros, características que han sido citadas por distintos autores como condicionantes del transporte de glifosato en suelos (Beven y Germann, 1982; Kjaergaard, Poulsen *et al.*, 2004; Borggaard y Gimsing, 2008; Zhou *et al.*, 2010; Larsbo *et al.*, 2014). Sin embargo, de acuerdo al análisis de las propiedades edáficas de cada horizonte reportado en el capítulo 1, y los resultados obtenidos en este capítulo, es posible pensar en la influencia del contenido de arcillas sobre la lixiviación de este compuesto, principalmente en el horizonte intermedio. El horizonte B es el más arcilloso de los tres, a la vez que mostró un mayor porcentaje de glifosato lixiviado. Considerando que el ensayo de transporte vertical de Br^- indicó la existencia de condiciones de no equilibrio y la influencia del flujo por macroporos, es posible pensar en que este tipo de transporte fue el que favoreció la lixiviación de glifosato en este horizonte. Esto se debe a que el alto contenido de arcillas favorece la formación de poros estructurales (macroporos) y de la red de poros en general, ya que determina la estructura del suelo y la formación y estabilidad de los agregados (Koorevaar *et al.*, 1983; Ersahin *et al.*, 2002; Hillel, 2003).

4.4 Resultados relevantes

Las tasas de lixiviación de glifosato y AMPA en este ensayo de laboratorio en columnas de suelo sin disturbar fueron relativamente bajas en comparación con las obtenidas para metsulfuron-metil en las mismas columnas. Del total de glifosato aplicado, se lixivió tan sólo el 1,76% promedio en el horizonte B, el 0,75% en el horizonte A, y no fue detectado en el lixiviado del horizonte C. Estos bajos porcentajes se explican tanto por la degradación de glifosato a AMPA, como por la fuerte retención de la molécula al suelo, corroborados ambos procesos por las concentraciones del herbicida y su metabolito en el suelo de las columnas.

Considerando la tendencia de las concentraciones de glifosato total en cada columna, ésta siguió el orden inverso a la cantidad lixiviada: las mayores concentraciones se dieron en el horizonte C ($6765,56 \mu\text{g Kg}^{-1}$), seguidas por el horizonte A ($5250,47 \mu\text{g Kg}^{-1}$), y en última instancia por el horizonte B ($5129,04 \mu\text{g Kg}^{-1}$). Asimismo, cuando se midió la concentración de glifosato total a distintas profundidades de cada columna, la tendencia general mostró que las mayores concentraciones se dieron en los primeros 2 centímetros de suelo, indicando una movilidad de este herbicida muy limitada en los horizontes analizados.

Si bien los porcentajes de glifosato y AMPA lixiviados fueron muy bajos, no deben ser desestimados. El mecanismo de transporte que permitió la movilización fue el transporte por vías preferenciales en el suelo, el cual fue comprobado para el movimiento de Br^- en el capítulo 2. Este tipo de transporte ocurre en una pequeña fracción del suelo, caracterizada por la presencia y conectividad de macroporos (poros con diámetro mayor a $100 \mu\text{m}$, incluidos bioporos, grietas y fisuras (Koorevaar *et al.* 1983; Beven y Germann, 1992)). A través de estas vías, el agua y los solutos disueltos se transportan más rápidamente que el agua que se moviliza por la matriz del suelo. Esto permite que compuestos que presentan características de sorción muy fuertes, como es el caso del glifosato, puedan ser lixiviados a través de los distintos horizontes del suelo. En este trabajo de tesis, los resultados obtenidos permiten concluir que el horizonte B es que el más facilitó el transporte de este herbicida, siendo que el horizonte A también mostró un porcentaje pequeño de glifosato en el lixiviado. No obstante, el glifosato no pudo lixiviar en el horizonte más profundo, lo cual podría estar asociado a las características intrínsecas de este horizonte. Dado lo expuesto en los capítulos precedentes, este horizonte tuvo la particularidad de que si bien los

parámetros estimados para el transporte de Br^- indicaron que el transporte del soluto se caracterizó por condiciones de no equilibrio físico, las CP obtenidas mostraron una tendencia al equilibrio. Esto implica que en este horizonte la heterogeneidad del medio no es tan marcada como en los superiores, y hay mayor uniformidad de la concentración del soluto durante el transporte (Jarvis, 2007).

De acuerdo a la revisión de la bibliografía científica publicada hasta el momento, los mayores porcentajes de glifosato lixiviado han estado asociados a la interacción entre el transporte preferencial y el transporte facilitado por coloides, lo cual es consistente con la capacidad de sorción de este herbicida a los componentes del suelo (por ejemplo Gjettermann *et al.*, 2011; Kjaer *et al.*, 2011). Sin embargo, dado que en esta tesis el segundo mecanismo no pudo ser evaluado, la cantidad de glifosato lixiviada en las columnas de suelo adquiere gran importancia, ya que representa un potencial riesgo de contaminación del agua subterránea. Tal como lo exponen Bergström *et al.* (2011), la combinación de estos mecanismos de transporte puede ser una explicación de por qué compuestos fuertemente adsorbentes como el glifosato pueden encontrarse en aguas subterráneas.

4.5 Conclusiones generales

La lixiviación de glifosato y AMPA fue muy limitada en los tres horizontes. La mayor tasa de lixiviación se obtuvo en el horizonte B, la cual alcanzó a 1,76%. Dada la baja lixiviación, no fue posible ajustar curvas de paso ni estimar parámetros de transporte vertical para ningún horizonte. Las mayores concentraciones de glifosato total en suelo se dieron en el horizonte C, que fue el que menores tasas de lixiviación tuvo. La movilidad del herbicida dentro de cada columna fue muy limitada, lo cual se comprueba con las mayores concentraciones de glifosato total obtenidas en los primeros dos centímetros de cada columna.

CAPÍTULO 5: Estudio de retención de metsulfurón-metil

La retención es uno de los procesos físicoquímicos más importantes en los suelos. Esto se debe a que determina la disponibilidad de nutrientes, metales, plaguicidas y otros compuestos retenidos en el suelo. Es por ello que la retención se considera uno de los procesos primarios que afectan el transporte de nutrientes y contaminantes en el medio edáfico (Sparks, 2003). En otras palabras, la retención tiene un rol fundamental en la dinámica de transporte, persistencia, transformación y bioacumulación de los compuestos químicos en el ambiente (Árias Estévez *et al.*, 2008; Alister *et al.*, 2020).

El término retención incluye los procesos de sorción y desorción, los cuales hacen referencia al fenómeno de transferencia de masa en los que las moléculas de un compuesto pasan de una fase líquida y se asocian a una fase inmóvil, y viceversa (Pignatello, 1999). El concepto de sorción comprende varios procesos, debido a que, en términos experimentales, tales procesos son difícil de distinguir (Kookana *et al.*, 2014). En este sentido, la sorción incluye: *i.* adsorción, entendida como la asociación de moléculas en la interfase sólido-líquido; *ii.* absorción, que ocurre cuando las moléculas de un compuesto penetran en la superficie de un sólido y se entremezclan con la matriz; *iii.* condensación, que corresponde al cambio de fase del vapor o de la solución a un estado líquido o sólido no acuoso; y *iv.* asociación con películas de agua, entendida como la disolución de vapores orgánicos y adsorción en películas de agua (Pignatello, 1999).

En cuanto a la desorción, Kumari *et al.* (2020) explican que es un proceso igualmente importante, dado que determina la tasa de liberación de los plaguicidas para su movilidad potencial en el suelo.

El proceso de retención en los suelos se ve afectado por distintas propiedades edáficas, como ser el pH, la mineralogía, el contenido de carbono orgánico, entre otros (Kookana *et al.*, 2014; Sarkar *et al.*, 2020). Es por ello que comprender cómo las propiedades físico-químicas del suelo varían con la profundidad e influyen en la retención de los agroquímicos, permite una mejor predicción de su destino y potencial de contaminación en el ambiente.

Cáseres *et al.* (2010) indicaron que el pH, el contenido de materia orgánica y de arcilla son algunos de los parámetros edáficos que más influyen en el destino de este herbicida en el suelo, aunque su sorción suele ser débil (Zanini *et al.*, 2009). Si bien se

han reportado varios estudios de sorción de metsulfurón-metil en el suelo, la mayoría han sido desarrollados en horizontes superficiales, desconociéndose prácticamente su comportamiento a mayor profundidad del perfil del suelo. Con respecto a la desorción, son pocos los estudios publicados hasta el momento. Entre ellos, se destaca el trabajo de Azcarate *et al.* (2015), quienes estudiaron la sorción y desorción de metsulfurón-metil y otras sulfonilureas en suelos argentinos, encontraron que la desorción, aunque fue baja debido a la baja sorción, aumentó con cada paso de equilibrio consecutivo; tendencia se mantuvo con la profundidad del perfil.

5.1 Isotermas de adsorción

La **Tabla 14** resume los parámetros obtenidos para cada horizonte al modelar los datos de sorción de metsulfurón-metil mediante las isotermas de Langmuir y de Freundlich. Los criterios para seleccionar el mejor modelo fueron la obtención del mayor valor de R^2 y el menor valor de la suma de errores al cuadrado (SSE). Si bien en los tres horizontes, los valores de R^2 y de SSE entre Langmuir y Freundlich fueron similares, en los horizontes A y C, Freundlich tuvo mejor ajuste, mientras que en el horizonte B el mejor ajuste se atribuye al modelo de Langmuir. No obstante, los datos para cada repetición (datos no mostrados) indican que la mayoría de las repeticiones del horizonte B tuvieron mejor ajuste por Freundlich. Por lo tanto, se decidió analizar las isotermas de adsorción y de desorción de metsulfurón-metil por Freundlich para los tres horizontes.

Tabla 14. Parámetros obtenidos para las isotermas de adsorción de metsulfurón-metil

		Horizonte A	Horizonte B	Horizonte C
Langmuir	K_L	0,241	0,065	0,001
	C_{max}	489,5	1114,6	4693,2
	R^2	0,987	0,991	0,986
	SSE	1,499	0,399	1,116
Freundlich	K_f^*	5,85 a	2,93 ab	1,98 b
	n^*	0,843 a	1,000 a	1,291 a
	R^2	0,989	0,990	0,996
	SSE	1,108	0,636	0,230

*Letras diferentes indican diferencias significativas entre horizontes, según test Kruskal-Wallis ($P < 0,05$).

La **Figura 20** muestra las isotermas obtenidas para cada horizonte, ajustadas según el modelo de Freundlich. De acuerdo a la clasificación propuesta por Giles *et al.* (1960), las isotermas obtenidas fueron del tipo L para el horizonte A, y del tipo S para

los horizontes B y C, lo cual se corrobora con el valor del parámetro n obtenido en cada caso. Cuando el valor de n es inferior a 1, las isothermas son de tipo L, mientras que, si es mayor a 1, son de tipo S. Sin embargo, el análisis estadístico realizado no detectó diferencias significativas entre los horizontes con respecto al valor de este parámetro.

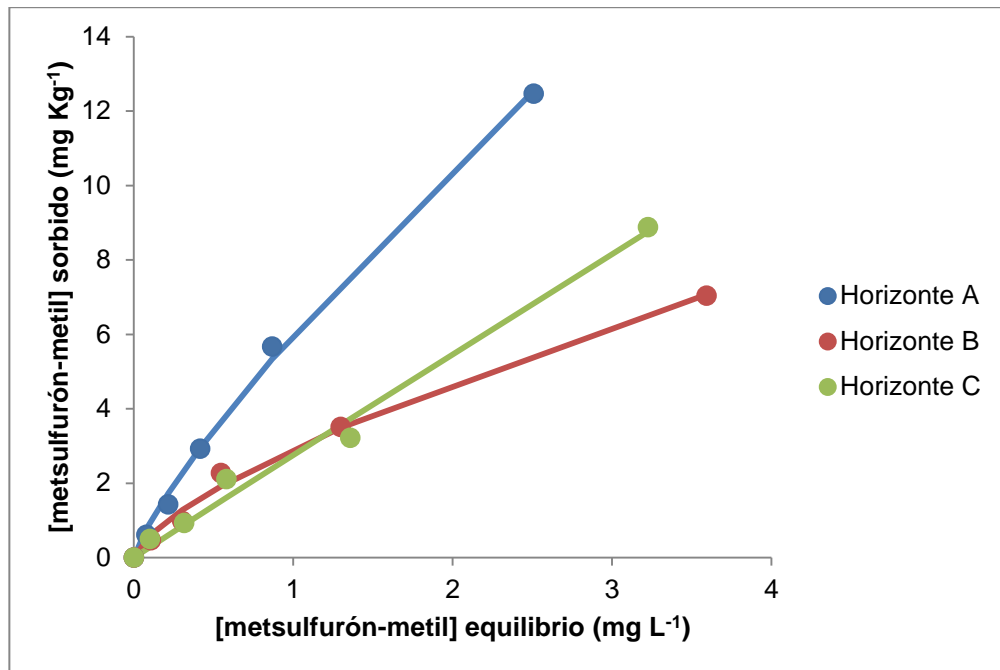


Figura 20. Isothermas de adsorción de metsulfurón-metil

Las isothermas de tipo S indican que la sorción depende de la concentración de herbicida en solución. Por lo tanto, cuanto mayor sea la concentración de metsulfurón-metil en solución, se espera una mayor sorción en los horizontes B y C. Kumari *et al.* (2020) estudiaron la retención de flucetosulfurón, un herbicida perteneciente a la misma familia que el metsulfurón-metil, y obtuvieron isothermas de tipo S. Los autores atribuyen este aumento de la sorción con la concentración al hecho de que las moléculas que se adsorben inicialmente podrían proporcionar sitios de sorción adicionales para las moléculas del herbicida que se adsorben a mayores concentraciones.

Por otro lado, las isothermas de tipo L indican que la sorción disminuye con el aumento de la concentración del herbicida en la solución del suelo, a medida que los sitios disponibles para la sorción se van ocupando (Dutta *et al.*, 2015). Varios autores han reportado isothermas de tipo L para metsulfurón-metil en los horizontes superficiales. Tal es el caso de Singh *et al.* (2014), que obtuvieron isothermas de tipo L

en tres suelos superficiales (0-15 cm) correspondientes a regiones agroclimáticas diferentes de la India, con valores de n entre 0,6 y 0,7; o Ismail y Ooi (2012), quienes obtuvieron valores de n entre 0,87 y 0,9 en dos suelos superficiales (0-10 cm) de Malasia destinados a la producción de aceite de palma.

El parámetro de sorción K_f está relacionado con la capacidad de sorción del sorbente (Garba *et al.*, 2018). En los tres horizontes, el valor de este parámetro fue bajo, indicando la baja capacidad de sorción de metsulfurón-metil en el perfil del suelo. El mayor valor se obtuvo en el horizonte superficial, con un valor medio de 5,85, el cual se diferenció estadísticamente del valor obtenido en el horizonte C. De acuerdo a la bibliografía consultada, existe consenso en la comunidad científica de que este herbicida presenta baja afinidad de sorción en los suelos. Por ejemplo, Abdullah *et al.* (2001) estudiaron la sorción de metsulfurón-metil en dos suelos tropicales de textura arcillosa y limo-arcillosa y obtuvieron valores de K_f de 5,36 y 38,73 respectivamente; mientras que Tahir *et al.* (2008) reportaron valores de K_f para este herbicida del orden de 0,43 y 17,7 y entre 0,81 y 16 para suelos superficiales (0-10 cm) y subsuperficiales (20-30 cm), respectivamente, localizados en el Estado de Selangor, Malasia.

La sorción de metsulfurón-metil en los horizontes en estudio fue baja, lo cual coincide con los trabajos antes mencionados. Si se comparan los valores de K_f obtenidos en este estudio con los valores del parámetro de sorción K_d estimados en el estudio de transporte vertical, se observa que en ambos ensayos la tendencia es la misma: el herbicida se sorbe débilmente en los tres horizontes, y su capacidad de sorción disminuye a medida que se avanza en el perfil del suelo. Si bien los valores de K_f obtenidos fueron levemente mayores que los valores estimados de K_d , ambos parámetros siguieron la tendencia $A > B > C$. El hecho de que el parámetro de sorción de este herbicida disminuya con la profundidad permite inferir que las características edáficas de cada horizonte juegan un rol fundamental en el destino de este compuesto en el perfil del suelo. En este sentido, la **Tabla 15** presenta las correlaciones obtenidas para el parámetro K_f con las propiedades edáficas cuantificadas.

De acuerdo a los resultados mostrados en la **Tabla 15**, las propiedades del suelo que ejercen una mayor influencia en la sorción de este herbicida son el pH y el contenido de CO, K^+ , limo, Na^+ y Mg^{+2} . Tanto el contenido de materia orgánica como el pH, han sido señalados por la mayoría de los autores como las propiedades del suelo más influyentes en la sorción de este herbicida. La materia orgánica del suelo tiene una capacidad de intercambio catiónico muy elevada, lo que favorece la sorción de plaguicidas y otros compuestos, y en algunos casos se considera que es el principal

sorbente de agroquímicos. Esto se debe a que la carga desarrollada en los sitios de sorción activos de la MO determina la sorción de plaguicidas debido a la ionización de los grupos carboxílicos presentes en la superficie de la MO (Sarkar *et al.*, 2020). Dutta *et al.* (2015) estudiaron el efecto de la MO en la sorción de metsulfurón-metil y descubrieron que la sorción se vio afectada principalmente por los grupos hidrofílicos de la MO, como el carbonilo. Aunque en esta tesis no se analizó la estructura química y la composición de la MO, se encontró una correlación positiva entre el coeficiente de sorción y el contenido de CO del suelo ($r=0,76$). El horizonte A, que tiene mayor contenido de CO, es el horizonte con mayor sorción del herbicida. Tanto el contenido de CO como la sorción de metsulfurón-metil disminuyeron con la profundidad, lo cual indicaría que esta propiedad del suelo es una de las que interviene en el proceso de sorción de este compuesto.

Tabla 15. Correlaciones del parámetro de sorción de metsulfurón-metil con las propiedades edáficas

	K_f
Arcilla	0,00
Cuarzo	0,81
Caolinitas	-0,12
Illitas	-0,48
Arena	-0,50
Limo	0,64
Ks	0,24
pH	-0,79
CO	0,76
CIC	0,31
Ca⁺²	0,02
Mg⁺²	-0,62
Na⁺	-0,69
K⁺	0,71
Al⁺³	-0,21
Fe⁺²	-0,21

Coeficientes de correlación de Spearman. Ks: conductividad hidráulica saturada, CO: contenido de carbono orgánico total, CIC: capacidad de intercambio catiónico

Con respecto al pH, se obtuvo una correlación negativa con el parámetro de sorción ($r=-0,79$), tendencia que ha sido reportada por otros autores tanto para este compuesto como para otras sulfonilureas. Zanini *et al.* (2009) en su estudio sobre sorción de metsulfurón-metil en suelos de la Región Pampeana semi-árida, explicaron que la disminución de la sorción del herbicida con el aumento del pH se debe al desarrollo de cargas en la superficie de las partículas del suelo y a la especiación del

herbicida en soluciones acuosas en función del pH. Estos autores sugieren que a medida que aumenta el pH de la solución del suelo, tanto las superficies de las partículas minerales como las moléculas del herbicida están más cargadas negativamente, aumentando así la repulsión electrostática entre ellas y, por tanto, disminuyendo la sorción del herbicida en el suelo. En coincidencia con esto, Cáseres *et al.* (2010) informan que a un $\text{pH} > 5,5$, el metsulfurón-metil está presente exclusivamente como especie aniónica, y, en consecuencia, los mecanismos de sorción del herbicida en el suelo pueden estar relacionados con esta forma aniónica. Este es probablemente el caso en los tres horizontes estudiados, que tienen valores de pH superiores a 5,5. De hecho, el pH aumenta con la profundidad, mientras que el coeficiente de sorción del herbicida disminuye.

Por otro lado, Azcarate *et al.* (2015), Ahmad *et al.* (2015) y Singh y Singh (2012), son algunos de los investigadores que han reportado una influencia significativa de la textura del suelo, especialmente del contenido de arcillas, en la sorción de este herbicida. Estos autores coinciden en que el mayor contenido de arcilla (y, agrego, en menor medida de limo) en un suelo (u horizonte) permite un mayor número de sitios o superficies disponibles para la sorción, lo que se espera que favorezca la sorción en comparación con los suelos (u horizontes) donde predomina la fracción de arena. Sin embargo, en esta tesis no se encontró una relación significativa del parámetro de sorción de metsulfurón-metil con el contenido de arcilla ($r=0,00$), pero sí con el contenido de limo ($r=0,64$).

Finalmente, se encontró una correlación positiva significativa de K_f con K^+ ($r=0,71$), y negativa con Mg^{+2} ($r=-0,62$) y Na^+ ($r=-0,69$). Sarkar *et al.* (2020) explicaron que las capas de arcilla y las superficies saturadas con diferentes cationes mono y divalentes juegan un papel importante en la sorción de plaguicidas. Estos autores agregan que el K^+ es uno de los cationes de intercambio más comunes en los suelos, y se asocia con una mayor sorción de plaguicidas, probablemente porque tiene una baja energía de hidratación (2314 KJ/mol), lo que favorecería el intercambio con las moléculas de plaguicidas. De los cationes analizados en esta tesis y considerando la energía de hidratación reportada por los autores mencionados, al K^+ le sigue el Na^+ con 2397 KJ/mol, luego el Ca^{+2} con 21580 KJ/mol, y finalmente el Mg^{+2} con 21910 KJ/mol. La correlación negativa encontrada entre el coeficiente de sorción de metsulfurón-metil y el Mg^{+2} podría explicarse por la fuerte energía de hidratación de este catión, que probablemente dificulta la sorción de las moléculas del herbicida; sin embargo, la energía de hidratación del Na^+ es muy similar a la del K^+ , por lo que su energía de

hidratación no podría explicar esta relación inversa entre la sorción de metsulfurón-metil y el contenido de dicho catión.

5.2 Isotermas de desorción

La desorción de metsulfurón-metil se estudió en las muestras correspondientes a la concentración inicial de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ y de 5 mg L^{-1} . La **Figura 21** incorpora las isotermas de desorción para este herbicida, y en la **Figura 22** se eliminaron los puntos más altos de las isotermas, para poder apreciar mejor la desorción de la $C_0=0,5 \text{ mg L}^{-1}$, ya que por una cuestión de escala en la **Figura 21** no se llega a apreciar. La **Tabla 16** resume los parámetros de desorción obtenidos para metsulfurón-metil en cada horizonte, como así también los porcentajes de herbicida desorbido en cada paso de desorción estudiado.

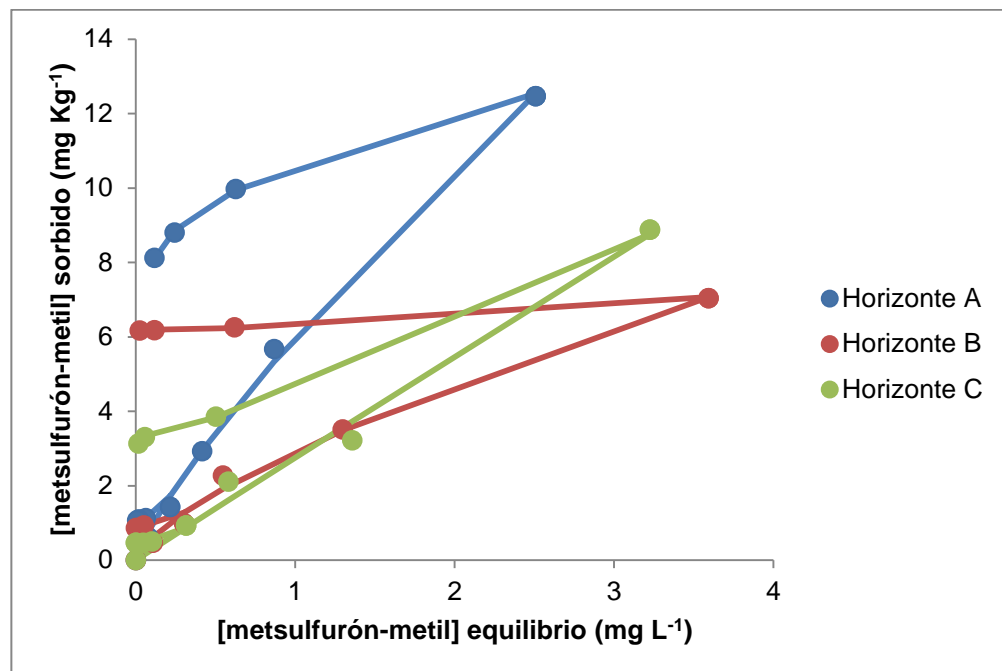


Figura 21. Isotermas de retención de metsulfurón-metil

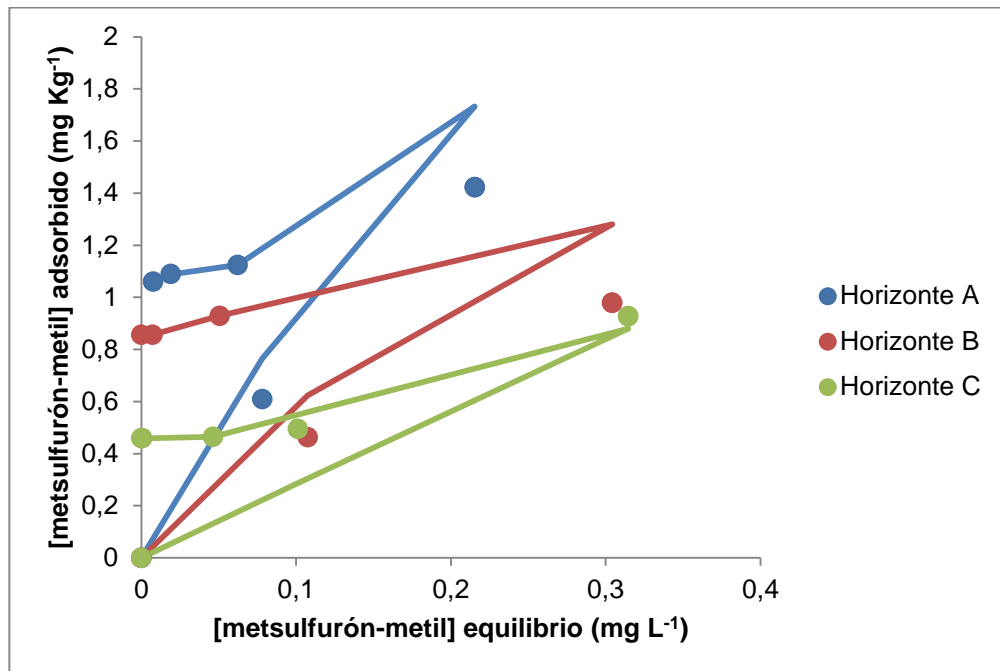


Figura 22. Isotermas de retención de metsulfurón-metil, acotadas a la $C_0=0.5 \text{ mg L}^{-1}$

Tabla 16. Parámetros y tasas de desorción de metsulfurón-metil

		Horizonte A	Horizonte B	Horizonte C
$C_0: 0,5 \text{ mg L}^{-1}$	K_f	1,53 a	0,79 b	0,58 b
	n	0,06 a	0,04 a	0,01 a
	H	0,06 a	0,04 ab	0,01 b
	% desorbido, paso 1	13,74	16,33	35,07
	% desorbido, paso 2	5,82	7,09	1,54
	% desorbido, paso 3	2,13	0,40	0,04
	$C_0: 5 \text{ mg L}^{-1}$	K_f	10,31 a	6,85 ab
n		0,14 a	0,04 b	0,21 a
H		0,18 a	0,03 b	0,16 ab
% desorbido, paso 1		21,71	21,92	56,43
% desorbido, paso 2		10,58	3,24	6,89
% desorbido, paso 3		5,70	0,73	0,97

Letras diferentes indican diferencias significativas entre horizontes, según test Kruskal-Wallis ($P < 0,05$). H: coeficiente de histeresis

Para las dos concentraciones iniciales consideradas, el valor de K_f fue mayor en el horizonte superficial, disminuyendo con la profundidad. En el caso de la C_0 : 0,5 mg L⁻¹, este parámetro difirió estadísticamente en el horizonte A respecto al B y C, mientras que para la C_0 : 5 mg L⁻¹ la diferencia estadística se dio entre los horizontes A y C. Si se comparan los valores obtenidos para cada horizonte entre las C_0 , se observa que K_f fue siempre mayor en la concentración inicial de 5 mg L⁻¹, lo cual estaría relacionado con la concentración previa del herbicida en cada muestra.

En cuanto al parámetro n , para la concentración inicial de 0,5 mg L⁻¹, no hubo diferencias estadísticas entre los horizontes, mientras que para la concentración inicial de 5 mg L⁻¹ el valor de n obtenido en el horizonte B fue significativamente menor que el obtenido en los horizontes A y C.

Por su parte, el coeficiente de histéresis H , que se calcula como el cociente entre el valor de n obtenido en la desorción y el valor de n obtenido en la sorción (Mamy y Barriuso, 2007), se refiere a la asimetría aparente entre las isothermas de adsorción y desorción (Pignatello, 1999). Dicha asimetría se hace evidente en la **Figura 21** y en la **Figura 22**, donde se observa que la gráfica del proceso de sorción difiere de la gráfica del proceso de desorción en los tres horizontes. Además de la observación de las isothermas de retención, la histéresis se confirma por un valor del cociente entre n desorción y n sorción menor a 1, y por valores de K_f de sorción menores a los de la desorción (Singh y Singh, 2012; Dutta *et al.*, 2015). Esto último es válido para la comparación de K_f obtenido en la C_0 : 5 mg L⁻¹, y no para la C_0 : 0,5 mg L⁻¹. Cáseres *et al.* (2010) también obtuvieron valores de H inferiores a 1, al igual que Báez *et al.* (2015).

En cuanto a las tasas de desorción obtenidas, para la C_0 : 0,5 mg L⁻¹, en el primer paso de desorción analizado, la desorción fue mayor en el horizonte C, seguido por el B y en último lugar, por el A. Además, en los tres horizontes, la tasa de desorción disminuyó con los pasos sucesivos considerados. En los pasos dos y tres de desorción, la tasa fue mayor en los horizontes B y A, respectivamente. Lo mismo ocurrió con la C_0 : 5 mg L⁻¹, con la diferencia de que en los pasos dos y tres, la desorción fue mayor en el horizonte A. Con respecto a la bibliografía consultada, se han reportado pocos estudios que incorporen el proceso de desorción de metsulfurón-metil en el suelo; de hecho, los pocos estudios encontrados han sido desarrollados en horizontes superficiales. De los pocos trabajos que incorporan el estudio de este proceso en profundidad, cabe mencionar el de Báez *et al.* (2015), quienes también

observaron mayor desorción en muestras de suelo subsuperficiales, obtenidas entre los 40 y 60 cm de profundidad.

5.3 Resultados relevantes

Los estudios de retención realizados para metsulfurón-metil indicaron que la capacidad de sorción de este herbicida en los tres horizontes considerados fue débil. Fue el horizonte A el que mostró mayor afinidad por este compuesto, seguido por el horizonte B y en menor medida por el horizonte C. El análisis de cómo varían las propiedades edáficas con la profundidad, sustentado por la matriz de correlaciones, sugiere que el contenido de carbono orgánico y el pH de la solución del suelo fueron las dos propiedades edáficas que influyeron significativamente en esta diferente sorción entre horizontes. El horizonte A, que es el que obtuvo mayor valor del coeficiente de sorción, tiene mayor contenido de CO y menor pH. Estos parámetros disminuyen y aumentan, respectivamente, con la profundidad, lo cual explicaría la menor capacidad de sorción del herbicida en los horizontes B y C.

En cuanto a la desorción, se observó que este proceso también fue débil y que estuvo condicionado por la concentración previa sorbida en los horizontes. El horizonte superficial, que fue el que mayor capacidad de sorción tuvo, presentó las menores tasas de desorción, lo cual indica que, de todo el perfil del suelo considerado, este horizonte es el que presenta mayor "aptitud" para retener el compuesto y limitar que vuelva a estar disponible en la solución del suelo. Los horizontes B y C, por el contrario, podrían ser considerados "horizontes de paso" para este compuesto, dado que la capacidad para sorberlo es cada vez menor, y la capacidad para desorberlo es mayor, con lo cual, si el compuesto fuese adsorbido en estos horizontes, probablemente no tenga dificultades para desorberse y volver a estar disponible en la solución del suelo para ser transportado a mayores profundidades.

5.4 Conclusiones generales

La retención de metsulfurón-metil en los tres horizontes en estudio mostró que la sorción de este herbicida es un fenómeno débil, y está relacionada con el contenido de carbono orgánico y el pH el suelo. La mayor sorción se produjo en el horizonte A, seguida por el B y en menor medida por el C. La desorción también fue un fenómeno débil, y estuvo condicionada por la concentración previa del herbicida sorbida.

CAPÍTULO 6: Estudio de retención de glifosato y AMPA

La retención de glifosato y AMPA en los suelos, al igual que otros compuestos químicos, determina su disponibilidad y destino en este medio (Chaplain *et al.*, 2011; Aparicio *et al.*, 2015). Varios autores han informado que la sorción del herbicida en el suelo es muy fuerte. Mamy y Barriuso (2005) y Padilla y Selim (2020) coinciden en que la sorción del glifosato está controlada principalmente por el pH, el contenido de arcilla y el contenido de óxidos de Fe y Al. En cuanto a la desorción, existen más estudios publicados en comparación con los disponibles para metsulfurón-metil, pero al igual que para este compuesto, la mayoría han sido realizados en horizontes superficiales, existiendo poca información sobre cómo es la retención de glifosato a mayores profundidades. Gómez Ortiz *et al.* (2017) estudiaron la desorción de glifosato y obtuvieron tasas de entre el 1,6 y el 12% de la cantidad aplicada, lo que les permitió concluir que la desorción del glifosato era débil.

En el caso del AMPA, la sorción y desorción no ha sido tan ampliamente estudiados. Báez *et al.* (2015) identificaron los contenidos de arcilla, Fe-Ox y Al-Ox como las principales características del suelo que regulan la sorción, mientras que Garba *et al.* (2019) incorporaron el contenido de materia orgánica del suelo como un factor edáfico adicional que controla la sorción de AMPA. Los primeros autores trabajaron con suelos a dos profundidades: 0-20 cm y 40-60 cm aproximadamente, y los segundos sólo con suelos superficiales (0-20 cm). Garba *et al.* (2019) también estudiaron la desorción del AMPA y obtuvieron una recuperación del metabolito del orden del 4,22 y 1,78% de la cantidad aplicada. Atribuyeron la mayor desorción a un aumento del pH del suelo resultante de la aplicación de estiércol de vaca o ceniza de cáscara de arroz.

6.1 Isotermas de adsorción

La **Figura 23** y la **Figura 24** muestran las isotermas de adsorción de glifosato y AMPA, respectivamente; mientras que la **Tabla 17** resume los parámetros obtenidos para compuesto según los modelos de Langmuir y de Freundlich. De acuerdo a los valores obtenidos de R^2 y SSE en los modelos utilizados, se eligió realizar el análisis de los datos con el modelo de Freundlich, dado que fue el que tuvo menor SSE y mayor R^2 , tanto para glifosato como para AMPA.

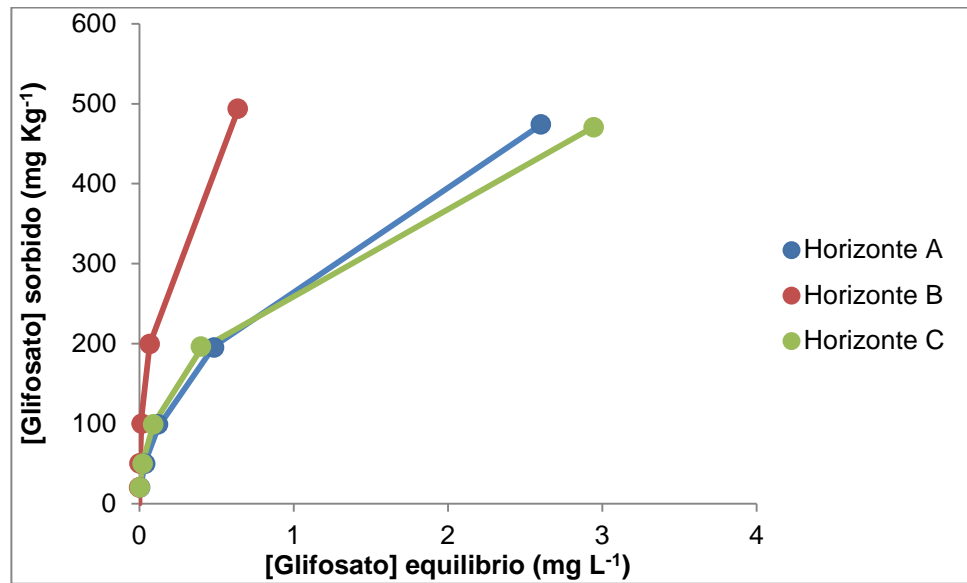


Figura 23. Isotermas de adsorção de glifosato

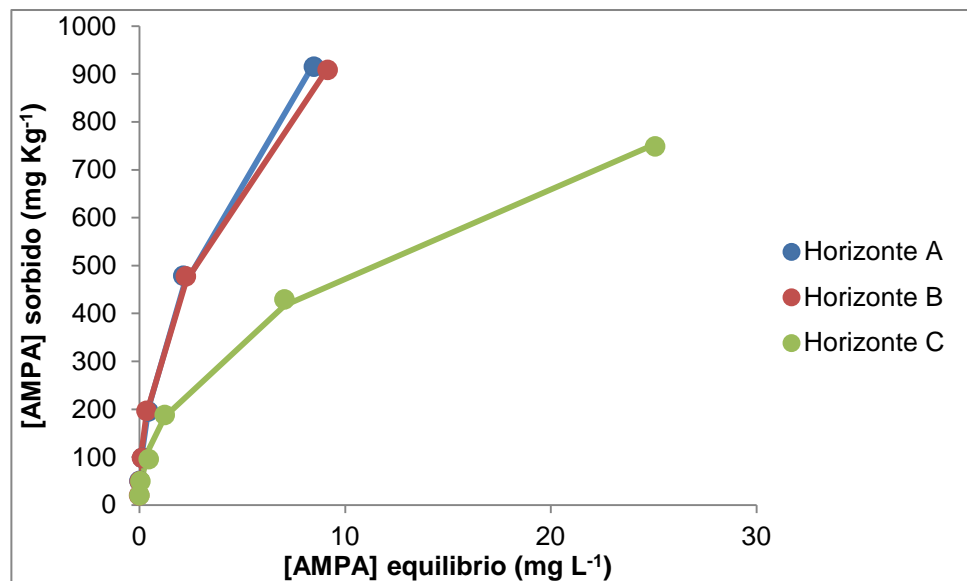


Figura 24. Isotermas de adsorção de AMPA

Las isotermas de adsorção obtenidas tanto para glifosato como para AMPA corresponden a la clasificación “tipo L” según Giles *et al.* (1960). Esto significa que la afinidad por ambos compuestos es alta a bajas concentraciones, y se vuelve menos eficiente a medida que los sitios disponibles para la sorción se saturan con el aumento de la concentración del herbicida o su metabolito en la solución (Pereira *et al.*, 2019). Lo anterior se valida con el valor obtenido para el parámetro n , que fue menor o igual a 0,537, en el caso de AMPA y 0,50 para glifosato. Estos valores, que son menores a 1, indican la no linealidad de las isotermas y, por tanto, la saturación de los sitios de

sorción a altas concentraciones (De Gerónimo, Aparicio *et al.* 2018). Según Padilla y Selim (2019a), desde un punto de vista termodinámico, las interacciones entre estos compuestos y los sitios de mayor afinidad son más favorables que las interacciones que involucran a los sitios de menor afinidad, dado que los que primero se ocupan son aquellos con mayor afinidad por el compuesto. A medida que estos sitios se saturan, comienzan a predominar las interacciones con los sitios de menor afinidad, que son energéticamente menos favorables. Esto conduce a una reducción efectiva de la afinidad global de la matriz del suelo con el aumento de la concentración en solución de glifosato o de AMPA, lo que lleva a una reducción de la tasa de partición del compuesto a una mayor concentración.

Tabla 17. Parámetros obtenidos para las isotermas de adsorción de glifosato y de AMPA

		Horizonte A	Horizonte B	Horizonte C			
Glifosato	Langmuir	K_L	1,46	8,58	1,52		
		C_{max}	607,37	578,20	562,20		
		R^2	0,996	0,992	0,992		
		SSE	1066,37	3024,71	2397,07		
	Freundlich	K_f^*	291,06 b	589,18 a	277,76 b		
		n^*	0,50 a	0,42 b	0,44 ab		
		R^2	0,997	0,996	0,999		
		SSE	421,00	518,88	144,10		
		AMPA	Langmuir	K_L	0,30	0,53	0,15
				C_{max}	1260,92	1087,76	873,08
R^2	0,995			0,994	0,993		
Freundlich	SSE		6422,32	6752,40	5421,81		
	K_f^*		295,28 a	325,6 a	150,09 b		
	n^*		0,537 a	0,491 b	0,479 b		
	R^2	0,996	0,997	0,998			
	SSE	2447,80	1363,61	816,66			

*Letras diferentes indican diferencias significativas entre horizontes, según test Tukey ($P < 0,05$).

Para glifosato, el parámetro n mostró diferencias estadísticas significativas entre los horizontes A y B, lo que se manifiesta en una curvatura más convexa en la isoterma del horizonte intermedio. Para el AMPA, este parámetro mostró diferencias significativas para el horizonte A con respecto a los demás, aunque la gráfica de la isoterma muestra una curva muy similar entre los horizontes A y B. Esto podría deberse a la influencia del parámetro K_f en la forma de las isotermas, ya que para los

horizontes A y B este parámetro no difiere estadísticamente, siendo numéricamente mayor para el horizonte B.

En cuanto a la capacidad de sorción de glifosato y de AMPA de los horizontes estudiados, para los dos compuestos, el horizonte B es el que mayor capacidad presentó. Esto se corrobora con los valores obtenidos para el parámetro K_f y las isotermas de adsorción. En el caso de glifosato, aunque las isotermas y los valores de K_f de los horizontes A y C indican una alta afinidad de estos horizontes por el herbicida, esta afinidad fue significativamente mayor en el horizonte intermedio. Asimismo, en el caso de AMPA, el horizonte B fue también el de mayor afinidad por este compuesto, pero tanto el valor de su coeficiente de sorción como la forma de la isoterma obtenida fueron similares a los obtenidos para el horizonte A. Fue el horizonte C el que mostró la menor capacidad de sorción de AMPA, con valores de K_f significativamente inferiores a los obtenidos para los horizontes A y B.

Los resultados obtenidos en esta tesis se encuentran en línea con los reportados en la bibliografía científica. De Gerónimo, Aparicio *et al.* (2018) estudiaron la sorción de glifosato en suelos superficiales de distintas zonas agrícolas de Argentina, y para suelos similares al estudiado en esta tesis, obtuvieron valores de K_f de 174,1 y 265,2. Garba *et al.* (2018) estudiaron la sorción de glifosato y AMPA en un suelo arcilloso, y obtuvieron valores de K_f de 482,4 para el herbicida y de 166,6 para el metabolito, mientras que Padilla y Selim (2019a) en su estudio sobre sorción de glifosato en dos suelos agrícolas de Louisiana obtuvieron valores de K_f de 158 y 395. Estos estudios coinciden en que tanto el herbicida como el metabolito se sorbieron fuertemente en los suelos estudiados. Si bien los valores del parámetro de sorción reportados son altos e indican gran afinidad del compuesto por el suelo, los diferentes valores obtenidos en cada caso pueden deberse a las distintas concentraciones evaluadas en cada estudio, como así también a las características físico-químicas de cada suelo.

En este sentido, se buscaron correlaciones significativas entre el parámetro de sorción de cada compuesto y las propiedades edáficas medidas en cada horizonte, las cuales se resumen en la **Tabla 18**.

De las dos moléculas estudiadas, glifosato fue el compuesto con menos correlaciones significativas con las propiedades del suelo. Sólo se puede mencionar una correlación positiva de K_f con el contenido de arcilla, Ca^{+2} y Fe^{+2} . Estas tres propiedades mostraron un mayor contenido en el horizonte B que en los otros horizontes, mostrando un patrón similar al del coeficiente de sorción del glifosato, que siguió la tendencia B>A>C.

Tabla 18. Correlaciones del parámetro de sorción de glifosato y de AMPA con las propiedades edáficas

	K_f Glifosato	K_f AMPA
*Arcilla	0,93	0,44
**Cuarzo	-0,14	0,67
**Caolinitas	-0,24	-0,38
**Illitas	0,26	-0,4
*Arena	-0,47	-0,91
*Limo	-0,4	0,61
*Ks	-0,34	0,49
*pH	0,1	-0,82
*CO	-0,2	0,74
*CIC	0,3	0,79
*Ca⁺²	0,89	0,3
*Mg⁺²	0,21	-0,55
*Na⁺	-0,07	-0,6
*K⁺	0	0,75
**Al⁺³	0,14	0,21
*Fe⁺²	0,73	0,18

Coeficientes de correlación de *Pearson o **Spearman. Ks: conductividad hidráulica saturada, CO: contenido de carbono orgánico total, CIC: capacidad de intercambio catiónico

Padilla y Selim (2019b) realizaron un estudio de revisión sobre el comportamiento de glifosato en los suelos e identificaron las arcillas y la CIC como dos propiedades que favorecen la sorción de este herbicida. Según estos autores, se produciría una complejación de glifosato con cationes polivalentes intercambiables en superficie, como el Ca⁺², lo que favorece su sorción. De hecho, Dollinger *et al.* (2015) habían identificado a la CIC como el principal predictor de la variación del coeficiente de sorción, mientras que, según ellos, las arcillas son un predictor muy útil. La relación entre estas dos propiedades es que esos cationes de intercambio suelen encontrarse en los bordes de las arcillas, por lo que en muchos casos el efecto de una de estas propiedades en el análisis queda enmascarado por el efecto de otra. Esta podría ser la razón por la cual en esta tesis no se encontró una correlación significativa entre K_f y CIC, pero sí con el contenido de arcillas y algunos cationes de intercambio.

En línea con lo anterior, Borggaard y Gimsing (2008) y Padilla y Selim (2020) sugieren que el glifosato puede formar complejos superficiales mono y bidentados con los óxidos amorfos de Fe⁺² y Al⁺³, lo que podría explicar la correlación significativa del parámetro de sorción de glifosato con el contenido de óxido de Fe. Sin embargo, en este estudio no se encontró ninguna relación con el contenido de Al⁺³ para glifosato.

Varios autores han identificado el contenido de arcilla y de óxidos de hierro como dos de las propiedades del suelo que favorecen la sorción de glifosato. Por ejemplo, Mamy y Barriuso (2005) estudiaron la variación de la sorción de glifosato con la profundidad del suelo, considerando diferentes profundidades de muestreo hasta los 2 metros de profundidad. Estos autores observaron un aumento de la sorción del herbicida al avanzar en el perfil, y lo relacionaron con el contenido de Fe^{+2} y Mn^{+2} y el pH del suelo, entre otros factores. Candela *et al.* (2007) realizaron estudios de sorción en suelos de hasta 1,5 metros de profundidad, y también detectaron la mayor sorción del herbicida en los horizontes más profundos, lo cual lo atribuyen al mayor contenido de óxidos metálicos. Por su parte, Singh *et al.* (2014) obtuvieron la mayor sorción de glifosato en los horizontes B de diferentes suelos, siendo las malas condiciones de drenaje y el enriquecimiento en arcilla las dos características que explicarían la mayor capacidad de sorción del herbicida. Bergström *et al.* (2011) compararon la sorción de glifosato en un perfil de suelo arenoso con un perfil de suelo arcilloso y encontraron que la sorción del herbicida era mayor en el primero. En este perfil de suelo, la mayor capacidad de sorción se obtuvo en los horizontes profundos (30-60 cm y 60-90 cm), mientras que, en el suelo arenoso, la mayor sorción se produjo en el horizonte superficial (0-30 cm). Estos autores atribuyeron la sorción de glifosato al contenido de arcillas y óxidos de hierro asociados.

En cuanto al tipo de arcilla, si bien distintos estudios han reconocido que algunas tienen un efecto significativo sobre la sorción de glifosato (Sprankle *et al.*, 1975; Glass, 1987), en esta tesis no fue posible identificar si alguna de ellas favorece o no la sorción, ya que las correlaciones realizadas no arrojaron ninguna relación significativa. Cabe agregar que, para identificar un efecto significativo particular de un tipo puntual de arcillas, sería conveniente realizar las isotermas para cada tipo de arcilla, a fin de identificar si alguna de ella tiene mayor influencia en los procesos de retención del herbicida. Tampoco fue posible identificar una correlación significativa del parámetro de sorción de glifosato con el pH, la CIC o el contenido de CO, que han sido reportados por varios autores como dos propiedades influyentes del suelo (Okada *et al.*, 2016).

Con respecto al AMPA, el coeficiente de sorción tuvo correlaciones positivas significativas con la CIC, el K^+ y el contenido de CO, y correlaciones negativas significativas con el pH, y el contenido de Na^{+2} y Mg^{+2} . Como se mencionó antes, tanto Dollinger *et al.* (2015) como Padilla y Selim (2020) indicaron que la CIC es una variable dependiente de las arcillas, y se la ha asociado con la sorción de glifosato

principalmente porque el herbicida puede formar complejos con los cationes liberados de las arcillas a través de una reacción de intercambio catiónico con protones de la solución por su grupo ácido fosfónico. Aunque en esta tesis no se encontró ninguna relación entre la sorción de glifosato y la CIC, sí se encontró para AMPA. En este sentido, es posible que este mecanismo descrito para el herbicida sea también válido para el metabolito, ya que esta molécula también tiene un grupo ácido fosfónico, que podría formar complejos con los cationes de intercambio polivalentes del suelo.

Por otro lado, Padilla y Selim (2019b) afirmaron que la sorción de glifosato en el suelo depende del pH, dado que se trata de una molécula poliprótica, lo que también se aplica al AMPA. Mientras que para glifosato no se obtuvo una correlación significativa entre el K_f y el pH, sí se encontró para AMPA. Esto significa que la sorción de AMPA se ve favorecida a un pH más bajo, lo cual se debe a la diferente carga eléctrica que presentan los componentes del suelo y el metabolito al cambiar el pH, impactando directamente en la interacción electrostática. McConnell y Hossner (1985) afirman que el aumento de la carga negativa con el pH del suelo implica no sólo la desprotonación de los grupos funcionales del metabolito, sino que también incide en la liberación de protones de los grupos funcionales de la caolinita, los óxidos y la materia orgánica, favoreciendo las fuerzas de repulsión entre estos compuestos y, en consecuencia, reduciendo la interacción. En el rango de pH de los horizontes estudiados, los grupos aluminol (Al-OH) de la caolinita y los óxidos de aluminio, los grupos ferrol (Fe-OH) de los óxidos de hierro y los grupos funcionales fenólicos de la materia orgánica pierden sus protones. De esta manera, las condiciones de sorción del AMPA se vuelven cada vez más inadecuadas; quedando las posibilidades de sorción a través de grupos aminos, puentes de hidrógeno y puentes catiónicos.

Por último, se obtuvo una correlación significativa entre el K_f del AMPA y el contenido de CO. Garba *et al.* (2019) estudiaron la sorción y desorción de AMPA en suelos superficiales y evaluaron particularmente la influencia de la MO. Estos autores encontraron una mayor sorción del herbicida debido a la presencia de la MO, y propusieron como posibles mecanismos de sorción el atrapamiento en la superficie de la MO, el puente de Hidrógeno y el intercambio de ligandos entre la fracción fosfónica del AMPA y los grupos funcionales de la materia orgánica que contienen oxígeno.

6.2 Isotermas de desorción

Este estudio se realizó considerando el punto correspondiente a una concentración inicial de 50 mg L⁻¹ tanto para glifosato como para AMPA. La **Tabla 19** resume los parámetros de desorción obtenidos para cada compuesto, mientras que la **Figura 25** y la **Figura 26** muestran las isotermas de retención obtenidas para cada uno.

Tabla 19. Parámetros y tasas de desorción de glifosato y AMPA

		Horizonte A	Horizonte B	Horizonte C
Glifosato	K_f	449,8 b	495,7 a	431 b
	n	0,05 a	0,02 a	0,05 a
	H	0,1 a	0,04 a	0,11 a
	% desorbido paso 1	2,64	0,74	3,48
	% desorbido paso 2	1,86	0,53	2,82
	% desorbido paso 3	2,58	1,74	2,97
	AMPA	K_f	441,6 a	425,2 ab
n		0,11 b	0,14 ab	0,22 a
H		0,22 b	0,28 ab	0,47 a
% desorbido paso 1		2,51	3,08	10,87
% desorbido paso 2		2,18	2,54	6,56
% desorbido paso 3		1,91	2,2	6,17

Letras diferentes indican diferencias significativas entre horizontes, según test Kruskal-Wallis (P<0,05).
H: coeficiente de histéresis

El K_f de glifosato fue mayor en el horizonte B, diferenciándose estadísticamente de los valores obtenidos para los horizontes A y B. En el caso de AMPA, el horizonte A tuvo el mayor valor de este parámetro, con diferencias significativas respecto al valor obtenido en el horizonte C. En el caso del parámetro n, para glifosato no se detectaron diferencias estadísticamente significativas entre los horizontes, mientras que para AMPA sí, siendo significativamente diferentes el valor de este parámetro entre los horizontes A y C. En cuanto al coeficiente de histéresis (H), en el caso de glifosato no hubo diferencias estadísticas entre los horizontes, mientras que para AMPA sí; este parámetro fue mayor en el horizonte C, con diferencias significativas respecto al valor obtenido en el horizonte A.

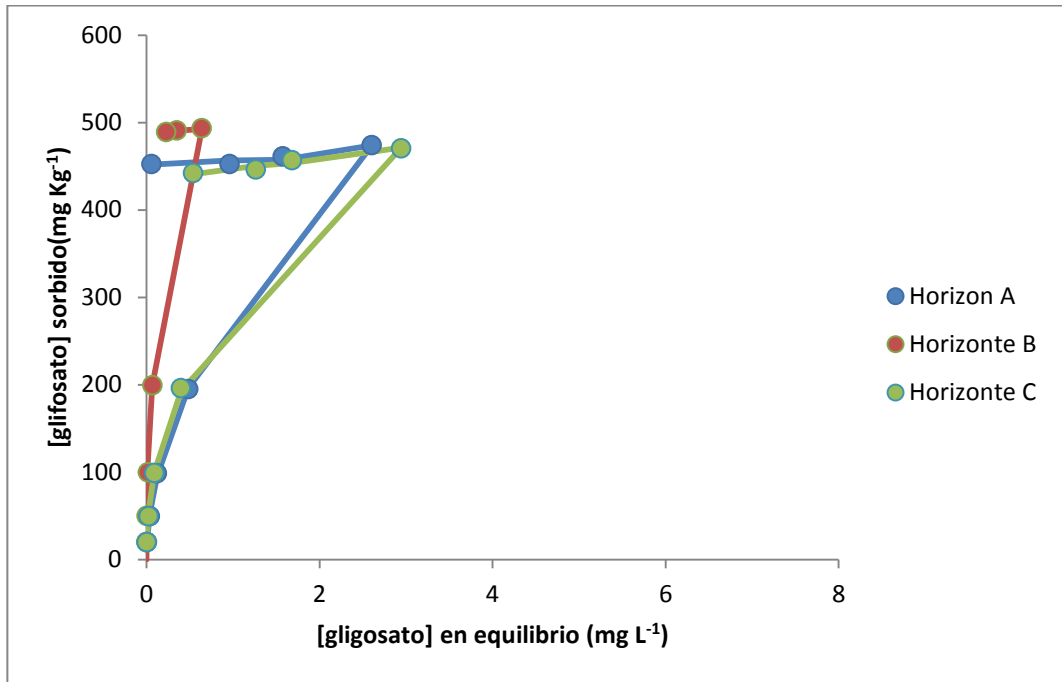


Figura 25. Isothermas de retención de glifosato

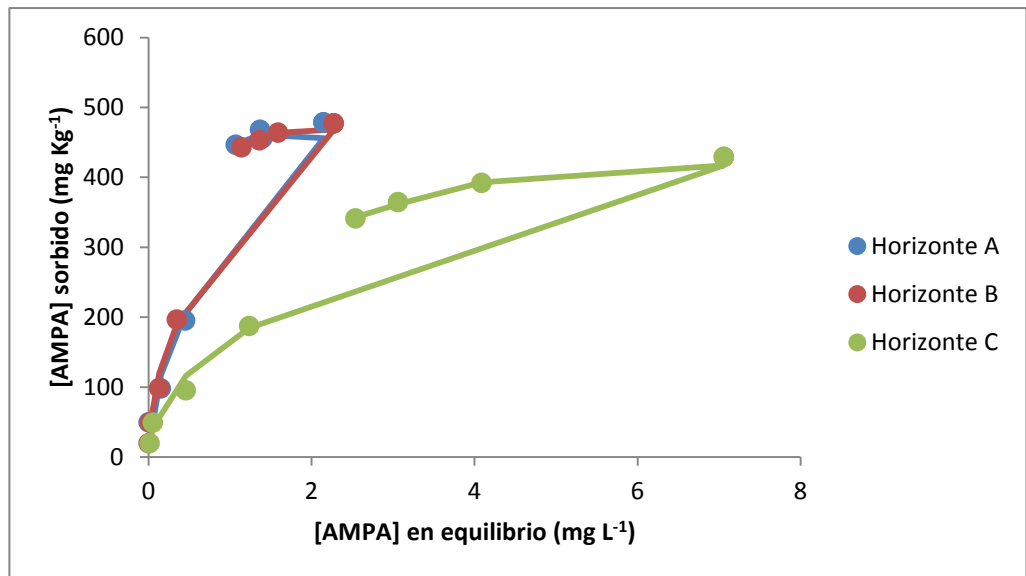


Figura 26. Isothermas de retención de AMPA

Por una cuestión de escala, y debido a que esta información no iba a ser utilizada en este apartado, se eliminaron del gráfico los puntos correspondientes a la C_0 : 100 mg L^{-1} de las isothermas de adsorción

A partir de los valores obtenidos para cada parámetro en cada horizonte y en base a la forma de las isothermas de desorción obtenidas, es posible afirmar que en casi todos los casos la histéresis fue pronunciada, tanto para glifosato como para AMPA. Esto se manifiesta con el cociente entre el valor de n de desorción y n de sorción

menor a 1, y con valores de K_f de sorción menores a los valores de K_f de desorción. Solo en el horizonte B se obtuvo mayor valor del parámetro K_f en sorción respecto al obtenido en la desorción para glifosato. Esto podría estar relacionado con la concentración del herbicida que quedó adsorbida en el suelo del horizonte B cuando se inició el estudio de desorción. No obstante, en los tres horizontes la histéresis de ambos compuestos se hace evidente mediante la desigualdad entre las isothermas de adsorción y desorción obtenidas.

Como se adelantó, en la bibliografía científica, los estudios de desorción para glifosato, y especialmente para AMPA son escasos. Entre los trabajos publicados se incluye el de Gómez Ortiz *et al.* (2017), quienes estudiaron la sorción y desorción del glifosato en diferentes suelos superficiales, correspondientes a los órdenes de suelo molisol y ultisol. Estos autores obtuvieron valores de H de glifosato bajos, similares a los obtenidos en esta tesis, y explicaron que dichos valores sugieren que se necesita más energía para desorber las moléculas de glifosato que la necesaria para que se produzca el proceso de sorción. En consecuencia, y volviendo a los valores de H obtenidos en esta tesis, la desorción parece ser energéticamente más difícil para glifosato en el horizonte B y para AMPA en el horizonte A. Si se comparan los valores de este parámetro entre los compuestos estudiados, en términos generales, se requeriría más energía para desorber las moléculas de glifosato que la requerida para desorber AMPA, ya que los valores del coeficiente de histéresis aumentan en el sentido glifosato < AMPA.

Con respecto a las tasas de desorción obtenidas, si bien ambos compuestos tuvieron tasas similares, la desorción de AMPA fue cuantitativamente mayor que la de glifosato, con algunos casos excepcionales. En el caso de AMPA, en los tres pasos de desorción estudiados, el horizonte C tuvo la tasa más alta, seguido por el horizonte B y por último el horizonte A. Al comparar la variación en las tasas obtenidas para cada horizonte con los pasos sucesivos de desorción, se observó que en los tres horizontes la desorción de AMPA disminuyó de un paso a otro, registrándose la mayor pérdida en el primer paso. Al-Rajab *et al.* (2008) informaron de un comportamiento similar para la desorción de glifosato en suelos superficiales (0-25 cm) franco-arcillosos, franco-arenosos y franco-arcillosos limosos, con tasas de desorción entre el 6 y el 23% de la concentración aplicada inicialmente. Mamy y Barriuso (2007) también observaron una disminución de la concentración de glifosato con los sucesivos pasos de desorción, alcanzando valores de entre el 6 y el 30% de la concentración aplicada en suelos superficiales (0-10 cm), con textura franco-arcillosa y franco-limosa. Sin embargo, la

desorción del glifosato en esta tesis fue diferente. De los tres pasos de desorción realizados, en los tres horizontes se observó que el último paso tuvo mayor desorción que el paso intermedio, lo cual no ha sido reportado anteriormente. En este sentido, se plantea la hipótesis de que, aunque la desorción de este herbicida es un fenómeno débil, con el paso del tiempo podría aumentar debido a que los mecanismos de sorción por los que las moléculas de glifosato se sorben al suelo evidentemente pierden fuerza. Sin embargo, para estudiar este posible comportamiento sería necesario incluir más pasos en los estudios de desorción.

6.3 Resultados relevantes

Los estudios de sorción realizados tanto para glifosato como para AMPA indicaron que estos compuestos se sorben fuertemente al suelo, siendo dicha sorción mayor en el horizonte B. Esta variación en la sorción, tanto del herbicida como del metabolito, en los horizontes considerados, responde en parte a las diferencias entre horizontes respecto a determinadas propiedades del suelo, las cuales influyen en la sorción de ambos compuestos. En el caso de glifosato, se identificó al contenido de arcillas, Ca^{+2} y Fe^{+2} como las propiedades que intervienen positivamente en la sorción de este herbicida. Al analizar cómo varían dichas propiedades en el perfil del suelo, se observa que las tres presentan la mayor concentración en el horizonte B, coincidiendo con la mayor sorción registrada. A su vez, en el caso de AMPA, se identificó a la CIC, y el contenido de K^{+} y de CO como propiedades correlacionadas positivamente con la sorción del metabolito, y al pH, y el contenido de Na^{+2} y Mg^{+2} , como propiedades correlacionadas negativamente con este proceso. Estos parámetros varían de manera diferente en los horizontes del suelo; sin embargo, el horizonte B se caracterizó por mayor valor de CIC, considerable concentración de CO y un pH intermedio, lo cual permitió que este horizonte muestre la mayor capacidad de sorción del metabolito.

Con respecto a la desorción, en los dos casos se presentó como un fenómeno débil, siendo ligeramente mayor en el horizonte C, luego en el A y en última instancia en el B. Se observó que la tasa de desorción estaba asociada a la capacidad de sorción de cada horizonte. Por lo tanto, en el horizonte donde se produjo la mayor sorción de estos compuestos, se produjo la menor desorción, lo que dio lugar a las menores tasas de liberación de estos compuestos.

6.4 Conclusiones generales

Los estudios de retención de glifosato y AMPA indicaron que la sorción de ambos compuestos fue fuerte, siendo mayor en el horizonte B. En el caso de glifosato, la sorción estuvo relacionada con el contenido de arcillas, Ca^{+2} y Fe^{+2} , mientras que, para AMPA, se relacionó con la CIC, el contenido de K^+ y de CO. La desorción fue débil para ambos compuestos, siendo en ambos casos ligeramente mayor en el horizonte C.

CAPÍTULO 7: Importancia ambiental de los resultados obtenidos en los estudios realizados

La contaminación ambiental por agroquímicos es una importante preocupación para la comunidad científica, las agencias reguladoras y la sociedad en general (Kumari *et al.*, 2020). El creciente uso de estos compuestos se ha convertido en una de las principales fuentes de contaminación no puntual o difusa del suelo. Se estima que cerca del 70% de los agroquímicos aplicados contribuyen a la contaminación de este recurso (Sarkar *et al.*, 2020). De hecho, son los contaminantes más comunes entre los xenobióticos del suelo (Wolejko *et al.*, 2020).

La contaminación de tipo difusa se define como la introducción de contaminantes, en este caso plaguicidas, por vías no puntuales y a través de grandes extensiones de superficie. Como la introducción al medio de los mismos no es continua, sino que está relacionada con aplicaciones estacionales propias de la actividad agrícola, como es la época de aplicación de los agroquímicos, esta contaminación es de tipo intermitente (Grondona *et al.*, 2014).

En este sentido, el comportamiento de los agroquímicos en el medio edáfico y su destino en el ambiente resultan de especial interés en lo que respecta a la contaminación, tanto de suelos como de otras matrices ambientales, y su potencial impacto en la salud humana y en los recursos naturales (Gurson *et al.*, 2019).

En el desarrollo de esta tesis, se pudo conocer y/o comprobar que, en el suelo en estudio, metsulfurón-metil es un herbicida con capacidad para lixiviar, de baja sorción y de relevante desorción. La sorción de este compuesto fue significativamente mayor en el horizonte superficial, debido principalmente al mayor contenido de CO y menor valor de pH. Como estas propiedades edáficas disminuyeron y aumentaron, respectivamente, con la profundidad del suelo, la sorción del herbicida disminuyó con la profundidad. Lógicamente, tanto la desorción como la tasa de lixiviación fueron mayores en el horizonte C, seguido por el B y en menor medida en el A. Por lo tanto, para este herbicida se vio que el horizonte A es el que mayor capacidad de sorción tuvo y en el cual la movilidad del compuesto fue menor respecto a la movilidad que presentó en los otros horizontes. En el horizonte C ocurrió lo contrario: como la capacidad de sorción de este horizonte fue baja, debido a su mayor valor de pH y menor contenido de carbono orgánico, la capacidad de lixiviación y de desorción fueron mayores. Por último, en el horizonte B se dio una situación intermedia entre lo

ocurrido en los horizontes A y B. Esto permite inferir que si el metsulfurón-metil aplicado en un suelo con características similares al estudiado en esta tesis, logra atravesar el horizonte superficial, que es el que más impedimentos presenta para su movimiento en el perfil del suelo, su paso por los horizontes más profundos será más factible, lo cual indicaría que, en un período de tiempo adecuado, el herbicida puede alcanzar cuerpos de agua subterránea. Estas características permiten afirmar que metsulfurón-metil constituye un potencial contaminante de aguas subterráneas.

Con glifosato y AMPA ocurrió lo contrario a lo descrito para metsulfurón-metil. Ambos compuestos presentaron gran afinidad por el suelo en estudio, por lo que la sorción fue elevada y la desorción fue débil, al igual que el transporte vertical (analizado sólo para glifosato) que fue limitado en los tres horizontes. Glifosato presentó la mayor sorción en el horizonte B, lo cual estuvo asociado al mayor contenido de arcilla y óxidos de hierro de este horizonte. En los horizontes A y C, la sorción fue mayor en el primero; sin embargo, el análisis estadístico no reveló diferencias entre los horizontes dado que los valores del parámetro de sorción obtenidos en cada caso fueron similares. Entre estos horizontes, tampoco hubo diferencias significativas en cuanto al contenido de arcillas, el cual fue levemente mayor en el horizonte superficial, mientras que el contenido de hierro fue mayor en el horizonte C. En cuanto a la desorción, si bien fue baja en los tres horizontes, la mayor tasa de desorción se obtuvo en el horizonte C, seguida por el horizonte A y en último lugar por el horizonte B. Por último, el estudio de transporte vertical demostró que la capacidad para lixiviar de este herbicida es muy limitada. Sin embargo, fue el horizonte B el que obtuvo la mayor tasa de lixiviación de glifosato total (glifosato + AMPA), seguido por el horizonte A. En el horizonte C no se obtuvo lixiviación de glifosato. Estos estudios indican que en el horizonte B ocurre la mayor sorción de glifosato, pero a la vez es el horizonte que mayor capacidad de lixiviación del herbicida mostró. Cabe entonces la pregunta de por qué el horizonte donde este herbicida más se sorbe es el horizonte donde más lixivía. Una posible respuesta puede ser el transporte preferencial por macroporos (transporte comprobado para el trazador inerte y para metsulfurón-metil), e incluso el transporte facilitado por coloides (no evaluado en esta tesis), combinado con la desorción del herbicida, que, si bien no fue elevada, el estudio realizado indicó que, en bajas tasas, este compuesto se desorbe, quedando disponible nuevamente en la solución del suelo para lixiviar. Estos mecanismos de transporte vertical han sido propuestos en la bibliografía científica como mecanismos de lixiviación de glifosato. Albers *et al.* (2019) afirma que los macroporos son comunes en

los suelos y que permiten conectar la superficie con el agua subterránea. Y agrega que constituyen el medio de transporte para la lixiviación de compuestos como glifosato, que se sorben fuertemente al suelo. Gjettermann *et al.* (2009) y Bergstrom *et al.* (2011) agregan que, mediante el transporte facilitado por coloides, sustancias fuertemente sorbidas pueden lixiviar rápidamente y en cantidades considerables, en combinación con el flujo preferencial.

Con respecto a AMPA, la sorción fue mayor en el horizonte B, seguida por el A y en menor medida por el C, y estuvo asociada a la CIC; el contenido de CO y K^+ y al pH. Según la caracterización edáfica realizada, el horizonte B tuvo la mayor capacidad de intercambio catiónico, el A el mayor contenido de CO y el menor valor de pH, por lo cual no fue tan clara la influencia de una u otra propiedad del suelo en la sorción, sino más bien la influencia conjunta. En cuanto a la desorción, fue mayor en el horizonte C, seguida por el B y en menor medida por el A. Para este metabolito no se realizó el estudio de transporte vertical, pero se analizó su presencia tanto en el lixiviado como en el suelo de las columnas utilizadas. AMPA fue detectado en ambos tipos de muestras, dando cuenta de la degradación del herbicida durante el proceso de transporte. La lixiviación fue limitada y se analizó para glifosato total (glifosato + AMPA). Estos estudios demuestran que tanto el herbicida como el metabolito tienen alta afinidad por el suelo, principalmente en horizonte B, y escasa lixiviación, lo que permitiría pensarlos como dos compuestos con bajo o escaso potencial de contaminación de aguas subterráneas.

Estos resultados sugieren entonces que, de las tres moléculas estudiadas, dos ellas tienen bajo potencial de lixiviación y alta sorción, y por ende podrían considerarse como de bajo riesgo de contaminación de aguas subterráneas; mientras que una de ellas tiene baja sorción y alta capacidad de lixiviación, lo que la postularía como un potencial contaminante de este recurso. Retomando los capítulos de transporte vertical de esta tesis, se propuso como mecanismo de lixiviación el transporte preferencial o flujo por macroporos como el mecanismo que gobernó la lixiviación del trazador inerte y de metsulfurón-metil. A la vez, se lo postuló como el mecanismo que posibilitó la lixiviación de glifosato total, pese a que no pudo ser corroborado debido a las bajas tasas de lixiviación obtenidas para este herbicida. Al respecto, Jarvis (2007) afirma que, si bien las pérdidas de plaguicidas debidas a este tipo de transporte vertical suelen ser inferiores al 1% de la dosis aplicada, pueden producirse pérdidas de entre el 1 y el 5%. Según este autor, pérdidas de esta magnitud representan una problemática tanto para la salud humana como para el ambiente, principalmente en lo

que respecta al agua subterránea. Además, agrega que el flujo por macroporos tiende a aumentar la lixiviación de compuestos que se clasifican como “no lixiviables”, es decir, aquellos compuestos que se adsorben fuertemente al suelo, como glifosato o AMPA, o que se degradan rápidamente. De esta manera, las diferencias en las pérdidas por lixiviación de compuestos “lixiviables” y “no lixiviables”, con propiedades físico-químicas distintas, se reducen de manera significativa en presencia del flujo por macroporos.

Que un compuesto pueda lixiviar y alcanzar cuerpos de agua subterráneos tiene una gran importancia desde el punto de vista ambiental, pero también adquiere especial interés en términos de salud si esa agua es utilizada para consumo de la población (Pietrzak *et al.*, 2019), especialmente cuando se trata de compuestos probablemente carcinogénicos en humanos, como el glifosato (IARC, 2022). En la zona de estudio de esta tesis, e incluso en gran parte de Argentina y del mundo, las distintas sociedades se abastecen de agua subterránea, ya sea mediante pozos domésticos o por medio del acceso a la red de agua potable. En este último caso una de las fuentes utilizadas es el agua subterránea (Costa *et al.*, 2002; Walcher y Bormann, 2015, Banzhaf y Hebig, 2016). En la provincia de Buenos Aires, el agua que utiliza la población proviene de dos acuíferos superpuestos y relacionados: el Pampeano, ubicado entre los 20 y los 60 metros, por encima del cual se sitúa la napa freática, y el Puelche, que llega a los 70 metros (Cáseres, 2010).

Garantizar una suficiente cantidad y calidad de agua potable a la población deberían ser los objetivos primordiales de la gestión del agua en cualquier país del mundo (Walcher y Bormann, 2015). Para cumplir con ello, existen distintas normativas y criterios aplicables al agua destinada al consumo humano. En Argentina, si bien la Constitución Nacional reconoce el “derecho a un ambiente sano, equilibrado y apto para el desarrollo humano y de las actividades productivas” y el “deber de preservar el ambiente”, no existe al presente una norma que establezca límites máximos permisibles de los distintos agroquímicos en el agua de consumo. El Código Alimentario Argentino (Ley 18.284) establece que el agua potable de suministro público, al igual que el agua potable de uso domiciliario, no deberá contener sustancias o cuerpos extraños de origen biológico, orgánico, inorgánico o radiactivo en cantidades tales que sean peligrosos para la salud humana. Esta norma establece las concentraciones máximas permitidas de contaminantes orgánicos; presenta un listado de 26 compuestos, muchos de los cuales están prohibidos actualmente en nuestro país. Su última actualización fue en el 2012, y sólo se incluyen unos pocos plaguicidas

de uso masivo, como el 2,4-D. Para glifosato, AMPA y metsulfurón-metil, la normativa argentina no contempla concentraciones máximas permitidas en agua para consumo.

A falta de regulación a nivel nacional, se pueden considerar normativas o guías internacionales, para poder interpretar las concentraciones lixiviadas y sorbidas para cada compuesto obtenidas en esta tesis. En este sentido, se pueden mencionar las guías para la calidad del agua potable, propuestas por la OMS, o los niveles máximos permitidos de contaminantes propuestos por la USEPA. Pero, en la bibliografía científica se suele hacer referencia a la directiva 98/83/CE de la Unión Europea. Esta norma establece como límite máximo admisible para agua potable $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ para plaguicidas individuales y $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para la suma de plaguicidas. Esto implicaría que la concentración de un plaguicida en agua de consumo no debe exceder los $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ y el total de ellos no debe ser mayor a $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$. ¿Qué ocurre entonces con las tasas de lixiviación de glifosato total y metuslfurón-metil obtenidas en esta tesis?

Si se considera que en la zona de estudio la profundidad de las napas de agua subterránea de donde la población se abastece, se encuentra a una profundidad media de 80 metros, y teniendo en cuenta el límite máximo permitido (LMR) para plaguicidas individuales establecido por la UE, las tasas de lixiviación obtenidas adquieren mayor importancia desde el punto de vista ambiental y de la salud humana. Con una aplicación anual de glifosato de $5 \text{ Kg i.a. ha}^{-1}$ y de metsulfurón-metil $10 \text{ g i.a. ha}^{-1}$, que es la dosis de aplicación de estos herbicidas en la zona de estudio, y considerando entonces una profundidad de extracción del agua subterránea de 80 metros, ese $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ de LMR para agua de consumo, representa el 0,0008% y 0,4%, respectivamente, de la dosis aplicada de cada herbicida. Es decir, entre la superficie del suelo y los 80 metros de profundidad considerados, y con una porosidad media del 50%, puede llegar a haber 400000 m^3 de agua, en los cuales, siguiendo el LMR de la UE, estaría permitido tener hasta 0,04 g de un plaguicida individual. Considerando las dosis anuales aplicadas de glifosato y de metsulfurón-metil, en esta situación podría haber hasta el 0,0008% y 0,4%, respectivamente. Sin embargo, los estudios de lixiviación realizados indicaron que, en el horizonte superficial, que es en el cual se realizan las aplicaciones a campo, se lixivió el 0,75% y 51,7% de glifosato y metsulfurón-metil, respectivamente. Estas tasas equivalen a 5,17 g de metsulfurón-metil aplicado y 37,39 g de glifosato aplicado, encontrándose ambos valores por encima de la cantidad permitida según la UE.

Los estudios realizados en esta tesis demostraron que glifosato y AMPA se sorben fuertemente al suelo, con mayor facilidad en el horizonte B; mientras que metsulfurón-

metil, si bien tuvo una baja sorción, ésta fue mayor en el horizonte superficial. Esto indica que son los horizontes superiores del perfil del suelo los que presentan los mayores impedimentos para la lixiviación. En los tres casos, cuando las moléculas logran atravesar los horizontes A y B, el paso por el horizonte C es más sencillo, con lo cual la lixiviación es más factible. Esto no pudo corroborarse en el caso de glifosato cuando se realizaron los estudios de transporte vertical. En dicho estudio, el horizonte C tuvo una lixiviación nula, y, por ende, fue el horizonte donde se detectó la mayor concentración del herbicida. Sin embargo, las isotermas indicaron que este horizonte, si bien tiene una alta afinidad por el compuesto, fue el que menor sorción presentó. Además, para las tres moléculas en estudio, las tasas de desorción fueron mayores en el horizonte C, apoyando la hipótesis de que una vez que estos compuestos llegan a este horizonte, las posibilidades de alcanzar el agua subterránea son aún mayores.

En línea con lo anterior, se ha detectado glifosato y AMPA en muestras de agua subterránea, incluso en la zona de estudio de esta tesis. Tal es el caso de Okada *et al.* (2018), quienes encontraron glifosato y AMPA en muestras de agua subterránea en la cuenca del Arroyo El Crespo, ubicada en la región pampeana del sudeste de la provincia de Buenos Aires, en concentraciones promedio de $0,4 \mu\text{g L}^{-1}$ y $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, con máximos del orden de $8,5 \mu\text{g L}^{-1}$ y $1,9 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. No hay datos publicados hasta el momento de la detección de metsulfurón-metil en la zona de estudio, pero por mediciones realizadas se conoce que es un compuesto que suele aparecer en muestras de agua subterránea, en concentraciones de entre $0,0002$ y $0,113 \mu\text{g L}^{-1}$ (Aparicio, comunicación personal).

Asimismo, en el partido de Tandil (pcia. Buenos Aires), se realizó un relevamiento de la presencia de agroquímicos en el suelo y agua de consumo de escuelas rurales. El estudio incluyó 15 escuelas, y se trabajó con dos períodos de muestreo: junio y diciembre de 2018. Las muestras de agua fueron tomadas de tanques de almacenamiento de agua proveniente de pozos, y los resultados obtenidos indicaron que metsulfurón-metil fue el agroquímico con mayor frecuencia de detección (89%) en esta matriz ambiental, seguido por Atz-decetil, un metabolito de la atrazina (77%) y diclosulam (67%). En todas las muestras, la concentración de metsulfurón-metil fue menor a $0,006 \mu\text{g L}^{-1}$, a excepción de una muestra cuyo valor alcanzó los $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$. En este estudio, glifosato y AMPA no fueron detectados en el agua de consumo, pero sí en las muestras de suelo correspondiente a los patios y jardines de las escuelas, con frecuencias de detección del 56 y 69%, respectivamente (Canziani *et al.*, 2020).

Debido a la inminente posibilidad de lixiviación de los agroquímicos desde la superficie del suelo y el riesgo que supone que alcancen las aguas subterráneas, en una zona donde este recurso constituye la fuente de abastecimiento de la población, es necesario tomar medidas al respecto a fin de protegerlo y poder garantizar el acceso a un agua de calidad para consumo humano. Walcher y Bormann (2015) sostienen que la protección de los recursos hídricos debe estar relacionada con el uso de la tierra en la superficie y con la gestión de la misma. Los autores afirman que cuánto más intenso sea el uso de la tierra, más fuerte será la presión sobre los recursos.

Por otro lado, las concentraciones de plaguicidas que quedan sorbidas al suelo, representan también un riesgo de contaminación de otras matrices, e incluso, la posibilidad de afectar a la biota del suelo. Por ejemplo, se ha detectado glifosato y AMPA en muestras material particulado respirable (diámetro 10 μm), producto de la erosión de suelos en los que estas moléculas han sido sorbidas, en zonas áridas de la Argentina. Las concentraciones de estos compuestos alcanzaron los 224 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ y 35 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ para glifosato y Ampa, respectivamente (Ramirez Haberkon *et al.*, 2021).

Los arroyos y cuerpos de agua superficiales son otro destino de estos compuestos, ya sea sorbidos a los sedimentos o disueltos en agua. Pérez *et al.* (2017) realizaron un monitoreo en la Cuenca del Arroyo El Crespo, Balcarce, y detectaron glifosato, AMPA y metsulfuron-metil, entre otros, en las muestras de agua del arroyo, en concentraciones medias de 0,78 μL^{-1} , 0,38 μL^{-1} y 0,005 μL^{-1} , respectivamente con frecuencias de detección 84,61% para glifosato y AMPA y 60% para metsulfurón-metil. En los sedimentos, metsulfurón-metil no fue detectado, mientras que glifosato y AMPA tuvieron frecuencias de detección de 78,94% y 96,49% y concentraciones medias de 3,85 μL^{-1} y 6,18 μL^{-1} , respectivamente.

Con respecto a las posibles afectaciones a la biota del suelo como consecuencia de la sorción y presencia de estos compuestos en el suelo, de Santo *et al.* (2019) realizaron una serie de estudios para evaluar la ecotoxicidad de metsulfurón-metil, aplicado solo y con un adyuvante (aceite mineral), en el suelo. Para ello, aplicaron pruebas de reproducción con cuatro especies de invertebrados del suelo no objetivo en laboratorio, y se realizaron dos experimentos en campo en para evaluar el comportamiento de evitación, la actividad de alimentación, la abundancia de mesofauna y el residuo de plaguicida. Los investigadores reportaron que el metsulfuron-metil por sí solo no es una amenaza para la reproducción de la fauna edáfica aplicado en las dosis recomendadas, mientras que, la presencia de aceite

mineral como adyuvante mostró ecotoxicidad para las especies *Eisenia andrei*, *Enchytraeus crypticus* y *Proisotoma minuta* en las pruebas de laboratorio. Con respecto a los ensayos a campo, los investigadores indicaron que tanto el metsulfurón-metil como el adyuvante no perjudican la actividad alimentaria de la fauna del suelo, y destacan que la baja abundancia de las comunidades edáficas podría estar relacionada con el manejo del suelo. Por otro lado, Bedmar et al. (2006), analizaron la fitotoxicidad residual y la persistencia de metsulfurón-metil en dos suelos bonaerenses, utilizando distintas dosis, en bioensayos de girasol. Los autores encontraron que la fitotoxicidad residual, entendida como el tiempo para alcanzar el 90% de la altura relativa de la planta con respecto al testigo no tratado, y la persistencia, fueron mayores con el aumento de la dosis de aplicación del herbicida. Dependiendo de la dosis, la vida media de este herbicida varió de 38 a 84 días.

Von Mérey et al. (2016) estudiaron el riesgo de exposición a glifosato y AMPA, en especies representativas de lombrices de tierra, colémbolos y ácaros depredadores del suelo, en condiciones de laboratorio. Los autores determinaron que, para las lombrices de tierra, la concentración reproductiva sin efecto observado (NOEC) fue de 472,8 mg de equivalente ácido de glifosato (e.a.) Kg^{-1} de suelo seco, que fue la concentración más alta probada, y de 198,1 mg Kg^{-1} de suelo seco para el AMPA. Para los ácaros depredadores, la NOEC reproductiva fue de 472,8 mg de equivalente ácido (e.a.) Kg^{-1} de suelo seco para el glifosato y de 320 mg Kg^{-1} de suelo seco para el AMPA, las concentraciones más altas probadas. Para los colémbolos, la NOEC reproductiva fue de 472,8 mg e.a. Kg^{-1} de suelo seco para el glifosato y de 315 mg Kg^{-1} de suelo seco para el AMPA, las concentraciones más altas probadas. Sus resultados sugieren una probabilidad muy baja de efectos adversos en la biota del suelo.

Por último, y en función de los datos obtenidos en esta tesis y considerando la revisión bibliográfica hecha, se mencionan a continuación algunas **propuestas y/o sugerencias** como herramientas para disminuir la carga ambiental de las aplicaciones de glifosato y metsulfurón-metil:

- En el estudio de retención, se vio que la sorción de metsulfurón-metil se asocia al contenido de carbono orgánico del suelo. En este sentido, hay varios estudios que analizan la **adición de abonos o enmiendas orgánicas** para aumentar el contenido de materia orgánica del suelo y favorecer la sorción del herbicida. Al adsorberse en mayor cantidad, quedaría menos herbicida disponible para lixiviar. Por ejemplo,

Arridho *et al.* (2020) estudiaron el efecto de agregar biochar (también llamado carbón vegetal o biocarbón) de cáscara de arroz en la persistencia de metsulfurón-metil tanto en suelo como en agua de infiltración, y concluyeron que la adición de biocarbón de cáscara de arroz al suelo mejoró la sorción del herbicida al suelo, limitando su lixiviación y potencial contaminación del agua. Resultados similares obtuvieron Zhang *et al.* (2012), quienes analizaron la influencia del biochar de maíz y también notaron que favorece la sorción de metsulfurón-metil al suelo. Opciones de biocarbón hay muchas, y en la bibliografía científica abundan los trabajos sobre las distintas opciones; de optar por esta alternativa sería necesario analizar qué tipo de residuos de las actividades agrícolas sería más factible de utilizar de acuerdo a la zona, y realizar pequeños ensayos piloto antes de aplicar en todo un lote.

- Otra alternativa para bajar la carga ambiental de los agroquímicos en general, y especialmente los analizados en esta tesis, puede ser la **orientación de la producción agrícola a las bases agroecológicas**. Este tipo de producción busca la estabilidad de los sistemas agrarios mediante el fortalecimiento de los procesos o funciones ecológicas, con una disminución de los insumos químicos (Bernasconi *et al.*, 2021). Desde hace muchos años, distintos investigadores vienen trabajando en esta temática. Por mencionar una experiencia próxima a la zona de estudio, se cita la investigación realizada por Aparicio *et al.* (2018). Estos autores realizaron una comparación entre un sistema de agricultura industrial, correspondiente al modelo de producción actual, y un sistema agroecológico en transición, en términos de productividad agrícola, efectos de las prácticas de manejo sobre determinados indicadores de calidad del suelo, y resultados económicos. El sitio experimental comprendió un predio de 16 ha, ubicado en el sudeste pampeano (Partido de Tres Arroyos), con suelos clasificados como Argiudoles típicos y Argiudoles petrocálcicos, similares a los estudiados en esta tesis. Dicho predio se dividió en dos lotes: 8 ha se destinaron a la producción bajo un sistema industrial, con rotaciones propias de la zona, y las otras 8 ha se destinaron a la producción de un sistema agroecológico en transición, en el cual se integró la agricultura con la ganadería, y se centró en la biodiversidad, el equilibrio y el ciclo de los nutrientes, con la reducción progresiva del uso de plaguicidas. Los resultados obtenidos en este estudio indicaron que en el sistema agroecológico en transición, el margen bruto acumulado durante los 6,5 años que duró el estudio, aumentó un 244% con respecto al sistema de agricultura industrial. También se registró un incremento del contenido de materia orgánica del suelo y una disminución de la concentración en suelo de glifosato y AMPA en el

sistema agroecológico en transición. Los autores concluyen que el sistema agroecológico en transición propuesto por ellos podría ser aplicable en producciones extensivas con climas templados sin interferir en la subsistencia de los productores agrícolas y permite una mejora en las condiciones del suelo.

- Probablemente, y en base a la forma en la que se produce en Argentina, la ausencia del uso de agroquímicos en la producción agrícola no sea un camino viable para controlar el destino ambiental de estos compuestos y disminuir la carga al ambiente. Por lo tanto, **si se opta por el uso de herbicidas, sería importante conocer el suelo, la carga de los compuestos antes de su aplicación y las condiciones agrometeorológicas**, especialmente la predicción de las lluvias, que podrían favorecer la pérdida o rápida lixiviación, principalmente en compuestos con gran potencialidad para lixiviar como metsulfurón-metil. La adopción de estas medidas junto con la aplicación de las dosis necesarias pero no excesivas, puede contribuir a reducir el riesgo de contaminación de otras matrices ambientales, como el agua subterránea.

- A fin de promover y garantizar un uso “adecuado y racional” de los agroquímicos, la **promulgación y cumplimiento de leyes o normativas** de esta índole sería un aspecto fundamental, como así también la actualización de las normativas vigentes relacionadas a niveles máximos permisibles de residuos de agroquímicos en agua para uso humano. Si bien el Código Alimentario Argentino reglamenta la presencia de ciertos compuestos en agua de consumo, la mayoría de los agroquímicos contemplados están prohibidos para uso en el país, y no se consideran los plaguicidas de uso actual. La articulación entre una norma que regule los límites máximos permitidos de residuos de agroquímicos en agua de consumo humano con una norma que regule el uso de agroquímicos en las actividades agropecuarias, conducirían seguramente a controlar la carga de plaguicidas en el ambiente.

- Por último, y considerando una escala más bien regional, las propuestas anteriores podrían considerarse bajo alguna herramienta de gestión ambiental, tales como la **ordenación ambiental del territorio y la zonificación ecológica**. La ordenación ambiental de territorio es tanto una disciplina científica, como una técnica administrativa y una política, cuyo objetivo es lograr el desarrollo equilibrado de las regiones y la organización física del espacio (Pujadas y Font, 1998). La zonificación ecológica es una herramienta metodológica que permite ordenar los elementos espaciales, analizar y comprender tanto al ambiente como a los problemas

ambientales desde un enfoque integrado e interdisciplinario, evaluando ventajas y restricciones ecológicas de los territorios (Sánchez, 2009). Estas herramientas de la gestión ambiental tienen por objetivo lograr un uso integrado y racional de los recursos. En este sentido, el conocimiento del territorio y su ordenación bajo este tipo de herramientas, y por ende la capacidad de anticipar el futuro al diseñar un uso más eficiente de los recursos en un territorio dado, es un signo de avance hacia una adecuada articulación entre la sociedad y la naturaleza (Biasatti y Rapalino, 2011).

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Los estudios realizados permiten aceptar la hipótesis “b” propuesta en esta tesis, ya que se obtuvo evidencia científica para afirmar que el transporte vertical de glifosato, AMPA y metsulfurón-metil fue diferente entre las moléculas a través de los horizontes. Los estudios realizados demostraron que la lixiviación de glifosato (y la detección de AMPA en el lixiviado) fue muy baja, mientras que la de metsulfurón-metil fue elevada, mostrando su capacidad para lixiviar en los tres horizontes, y, por ende, su menor sorción al suelo.

Por otro lado, la hipótesis “a” fue rechazada ya que los resultados obtenidos demostraron que no necesariamente la sorción y la desorción disminuyeron con la profundidad para las tres moléculas analizadas. En el caso de metsulfurón-metil, la sorción sí disminuyó a través del perfil del suelo, pero la desorción aumentó con la profundidad; mientras que tanto para glifosato como para AMPA, la mayor sorción ocurrió en el horizonte B, mientras que la desorción fue mayor en el horizonte C.

Pese a que un compuesto tuvo mayor facilidad que los otros para lixiviar y menor sorción a los horizontes, no debe subestimarse la capacidad de ninguna de estas moléculas para transportarse por el perfil del suelo, principalmente cuando existen vías de flujo preferenciales. Esta tesis demuestra que es importante incluir los horizontes más profundos en el estudio del comportamiento de los agroquímicos en el suelo, dado que para un determinado proceso se presentan diferencias entre los horizontes de un mismo suelo.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- Abdullah, A.R.; Sinnakkannu, S.; Tahir, N.M. 2001. Adsorption, desorption, and mobility of metsulfuron methyl in Malaysian agricultural soils. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 66(6), 762-769. DOI: 10.1007/s00128-001-0074-2
- Agrositio. (18/06/2012). Nuevo relevamiento de AAPRESID, el 78,5% de la superficie nacional bajo Siembra Directa. Recuperado de <https://www.agrositio.com.ar/noticia/133963-nuevo-relevamiento-de-aapresid-el-785-de-la-superficie-nacional-bajo-siembra-directa>
- Ahmad, K.S.; Rashid, N.; Zakria, M. 2015. Adsorption and Desorption Characteristic of Metsulfuron-Methyl in Pakistani Soils. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 37(2).
- Albers, C.N.; Ernstsens, V.; Johnsen, A.R. 2019. Soil domain and liquid manure affect pesticide sorption in macroporous clay till. *Journal of Environmental Quality*, 48(1), 147-155. <https://doi.org/10.2134/jeq2018.06.0222>
- Alister, C.; Araya, M.; Cordova, A.; Saavedra, J.; Kogan, M. 2020. Humic Substances and their Relation to Pesticide Sorption in Eight Volcanic Soils. *Planta daninha*, 38. <https://doi.org/10.1590/S0100-83582020380100021>
- Al-Rajab, A.J.; Amellal, S.; Schiavon, M. 2008. Sorption and leaching of 14 C-glyphosate in agricultural soils. *Agronomy for Sustainable Development*, 28(3), 419-428. <https://doi.org/10.1051/agro:2008014>
- Álvarez-Benedí, J.; Isla, T.; Cartón, A.; Bolado, S. 1999. Efecto de la velocidad de flujo en los parámetros de transporte de solutos. En: Muñoz-Carpena R., Ritter A., Tascón C., (eds.) *Estudios de la Zona no Saturada del Suelo*, ICIA, Tenerife. pp, 157-161. Recuperado de https://abe.ufl.edu/Faculty/carpena/files/pdf/zona_no_saturada/estudios_de_la_zona_v4/iv-03.pdf
- Annett, R.; Habibi, H.R.; Hontela, A. 2014. Impact of glyphosate and glyphosate-based herbicides on the freshwater environment. *Journal of Applied Toxicology*, 34(5):. 458-479. <https://doi.org/10.1002/jat.2997>
- Aparicio, B., Zamora, M.; Barbera, A.; Castro-Franco, M.; Domenech, M.; De Gerónimo, E.; Costa, J.L. 2018. Industrial agriculture and agroecological transition systems: A comparative analysis of productivity results, organic matter and glyphosate in soil. *Agricultural Systems* 167: 103-112. <https://doi.org/10.1016/j.agsy.2018.09.005>
- Aparicio, V. 2012. *Procesos de transporte de nitratos en el suelo*. Tesis Doctor en Ciencias Agrarias. Balcarce, Argentina. Facultad de Ciencias Agrarias. Universidad Nacional de Mar del Plata: 96 p.
- Aparicio, V.; Costa, J.L.; Echeverría, H.E.; Caviglia, O. 2002. Evaluación de propiedades edáficas y crecimiento del maíz bajo diferentes sistemas de labranza en cuatro sitios del sudeste Bonaerense. *Revista de Investigaciones Agropecuarias*, 31(3:55-71).

- Aparicio, V.; Costa, J.L.; Zamora, M. 2008. Nitrate leaching assessment in a long-term experiment under supplementary irrigation in humid Argentina. *Agricultural Water Management*, 95(12):1361-1372. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2008.06.003>
- Aparicio, V.; De Gerónimo, E.; Guijarro, K.H.; Pérez, D.; Portocarrero, R.; Vidal, C. 2015. *Los plaguicidas agregados al suelo y su destino en el ambiente*. Argentina: INTA Ediciones. 74 p.
- Aparicio, V.; De Gerónimo, E.; Marino, D.; Primost, J.; Carriquiriborde, P.; Costa, J.L. 2013. Environmental fate of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters and soil of agricultural basins. *Chemosphere*, 93(9):1866-1873. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.06.041>
- Arias, A.H.; Buzzi, N.S.; Pereira, M.T.; Marcovecchio, J.E. 2011. *Pesticides reaching the environment as a consequence of inappropriate agricultural practices in Argentina*. In: *Pesticides - Formulations, Effects, Fate* DOI:[10.5772/13409](https://doi.org/10.5772/13409).
- Arias-Estévez, M.; López-Periago, E.; Martínez-Carballo, E.; Simal-Gándara, J.; Mejuto, J.C.; García-Río, L. 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 123(4): 247-260. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2007.07.011>
- Aronsson, H.; Stenberg, M.; Ulén, B. 2011. Leaching of N, P and glyphosate from two soils after herbicide treatment and incorporation of a ryegrass catch crop. *Soil Use and Management*, 27(1):54-68. <https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.2010.00311.x>
- Arridho, S.; Ulpah, S.; Sabli, T.E. 2020. *The Effectiveness of Rice Husk Biochar Application to Metsulfuron Methyl Persistence*. Proceedings of the Second International Conference on Science, Engineering and Technology. pp. 80-84. DOI:[10.5220/0009119600800084](https://doi.org/10.5220/0009119600800084)
- Avendaño, M.; Birolo, J.M.; Bedmar, F. 2006. *Residualidad de herbicidas sulfonilureas aplicados en barbechos destinados a siembra de girasol, soja o maíz*. Seminario de Actualización Técnica "Manejo de Malezas", Serie de Actividades de Difusión, 465, pp. 15-16.
- Azcarate, M.P.; Montoya, J.C.; Koskinen, W.C. 2015. Sorption, desorption and leaching potential of sulfonilurea herbicides in Argentinean soils. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 50(4):229-237. <https://doi.org/10.1080/03601234.2015.999583>
- Báez, M.E.; Espinoza, J.; Silva, R.; Fuentes, E. 2015. Sorption-desorption behavior of pesticides and their degradation products in volcanic and nonvolcanic soils: interpretation of interactions through two-way principal component analysis. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(11), 8576-8585. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-4036-8>
- Banzhaf, S.; Hebig, K.H. 2016. Use of column experiments to investigate the fate of organic micropollutants—a review. *Hydrology and Earth System Sciences*, 20(9): 3719-3737. <https://doi.org/10.5194/hess-20-3719-2016>

- Barnhisel, R.; Bertsch, P.M., 1982. *Aluminum. Methods of Soil Analysis*, Part 2.. ASA-SSSA, Madison. Agricultural Monographs, 9: 275-300.
- Battaglin, W.A.; Meyer, M.T.; Kuivila, K.M.; Dietze, J.E. 2014. Glyphosate and its degradation product AMPA occur frequently and widely in US soils, surface water, groundwater, and precipitation. *JAWRA Journal of the American Water Resources Association*, 50(2): 275-290. <https://doi.org/10.1111/jawr.12159>
- Bedmar, F. 2009. *Persistencia, adsorción y transporte de acetoclor, atrazina y s-metolacoloro en horizontes superficiales y sub-superficiales de dos argiudoles típicos*. Tesis Doctor en Ciencias Agrarias. Balcarce, Argentina: Facultad de Ciencias Agrarias. Universidad Nacional de Mar del Plata. 160 p.
- Bedmar, F.; Costa, J.L.; Giménez, D. 2008. Column tracer studies in surface and subsurface horizons of two typic argiudolls. *Soil Science*, 173(4): 237-247. doi: 10.1097/SS.0b013e31816a1e42
- Bedmar, F.; Costa, J.L.; Suero, E.; Gimenez, D. 2004. Transport of atrazine and metribuzin in three soils of the humid pampas of Argentina. *Weed Technology*, 18(1): 1-8. <https://doi.org/10.1614/WT-02-056>
- Bedmar, F.; Daniel, P.E.; Costa, J.L.; Giménez, D. 2011. Sorption of acetochlor, S-metolachlor, and atrazine in surface and subsurface soil horizons of Argentina. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30(9), pp. 1990-1996. <https://doi.org/10.1002/etc.602>
- Bedmar, F.; Perdigon, J.A.; Monterubbianesi, M.G. 2006. Residual phytotoxicity and persistence of chlorimuron and metsulfurón in soils of Argentina. *Journal of Environmental Biology*, 27(2): 175-179.
- Benbrook, C.M. 2016. Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally. *Environmental Sciences Europe*, 28(1):3. <https://doi.org/10.1186/s12302-016-0070-0>
- Bergström, L.; Börjesson, E.; Stenström, J. 2011. Laboratory and lysimeter studies of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in a sand and a clay soil. *Journal of Environmental Quality*, 40(1):98-108. <https://doi.org/10.2134/jeq2010.0179>
- Bernasconi, C.; Demetrio, P.M.; Alonso, L.L.; Mac Loughlin, T.M.; Cerdá, E.; Sarandón, S.J.; Marino, D.J. 2021. Evidence for soil pesticide contamination of an agroecological farm from a neighboring chemical-based production system. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 313, 107341. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2021.107341>
- Beven, K.; Germann, P. 1982. Macropores and water flow in soils. *Water Resources Research*, 18(5): 1311-1325. <https://doi.org/10.1029/WR018i005p01311>
- Biasatti, R.; Rapalino, M. 2011. Aproximación a un modelo de ordenamiento territorial en el marco del proceso de la planificación estratégica en la provincia de Santa Fe. *Revista de la Asociación Argentina de Ecología de Paisajes* 2(2). 100-108.

- Black, I.D.; Pederson, R.N.; Flynn, A.; Moerkerk, M.; Dyson, C.B.; Kookana, R.; Wilhelm, N. 1999. Mobility and persistence of three sulfonylurea herbicides in alkaline cropping soils of south-eastern Australia. *Australian Journal of Experimental Agriculture*, 39(4): 465-472. <https://doi.org/10.1071/EA98097>
- Blackemore, L.C.; Searle, P.L.; Daly, B.K. 1987. Methods for chemical analysis of soils. *New Zealand: Soil Bureau Scientific Report 10A*. <http://doi.org/10.7931/DL1-SBSR-10A>
- Blake G.R.; Hartge, K.H. 1986. Bulk density. In: A. Klute (ed.) *Methods of soil analysis, Part 1. Physical and Mineralogical Methods*, 5.1 2nd ed. ASA-SSSA, Madison, WI. pp 363-375. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.1.2ed.c13>
- Borggaard, O.K.; Gimsing, A.L. 2008. Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review. *Pest Management Science*, 64(4): 441-456 <https://doi.org/10.1002/ps.1512>
- Bromly, M.; Hinz, C.; Aylmore, L.A.G. 2007. Relation of dispersivity to properties of homogeneous saturated repacked soil columns. *European Journal of Soil Science*, 58(1): 293-301. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2006.00839.x>
- Cáceres, L.; Fuentes, R.; Escudey, M.; Fuentes, E.; Báez, M.E. 2010. Metsulfuron-methyl sorption/desorption behavior on volcanic ash-derived soils. Effect of phosphate and pH. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(11), 6864-6869. <https://doi.org/10.1021/jf904191z>
- Calderón, M.J.; Quintana, M.A.; Lopez-Piñeiro, A.; Hermosín, M.C.; Cornejo, J. 2005. Estudio preliminar sobre el comportamiento del herbicida glifosato en dos suelos de Extremadura. En: Samper, J. y Paz, a. (eds.) *Estudios de la Zona No Saturada del Suelo Vol. VII*, Universidade da Coruña. La Coruña, pp 23-28. http://www.zonanosaturada.com/zns05/publications_files/area_1/04.pdf
- Candela, L.; Álvarez-Benedí, J.; De Melo, M.C.; Rao, P.S.C. 2007. Laboratory studies on glyphosate transport in soils of the Maresme area near Barcelona, Spain: Transport model parameter estimation. *Geoderma*, 140(1-2):8-16. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2007.02.013>
- Caner, L.; Radtke, L.M.; Vignol-Lelarge, M.L.; Inda, A.V.; Bortoluzzi, E.C.; Mexias, A.S. 2014. Basalt and rhyo-dacite weathering and soil clay formation under subtropical climate in southern Brazil. *Geoderma*, 235–236, 100–112. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.06.024>
- Canziani, G.; Aparicio, V.; Cortelezzi, A.; De Gerónimo, E.; Fontanarrosa, M.S., Tisnés, A.; Alba, B.; Adaro, M.E.; Castets, F.; Cepeda, J.; Córdoba, M.; Delgado, S.; Quimey, R.; Gómez, R.; Fernández, S.; Kazlauskas, L.; Schimpf, K. 2020. *Informe sobre agroquímicos plaguicidas en escuelas rurales del Partido de Tandil*. Voluntariado Universitario. Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires. Recuperado de: <https://cdn.eleco.com.ar/media/2020/06/9a8e1caf-informe-sobre-plaguicidas-en-escuelas-rurales.pdf>

- Chaplain, V.; Mamy, L.; Vieublé-Gonod, L.; Mougin, C.; Benoit, P.; Barriuso, E.; Nélieu, S. 2011. *Fate of pesticides in soils: Toward an integrated approach of influential factors*. In: Pesticides in the modern world-Risks and benefits. InTech. Recuperado de <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01192228/document>
- Chapman, H.D. 1965. *Cation-exchange capacity*. In: C.A. Black (ed.) *Methods of soil analysis*. Pt. 2. Chemical & microbiological properties. ASA, CSSA, SSSA: Madison, Wi. Agronomy 9: pp. 891-901.
- Cheng, H.Y. 1990. Status of the rule in Kaon Decay. *International Journal of Modern Physics A* 4(3): 495-582. <https://doi.org/10.1142/S0217751X89000261>
- Comegna, V.; Coppola, A.; Sommella, A. 2001. Effectiveness of equilibrium and physical non-equilibrium approaches for interpreting solute transport through undisturbed soil columns. *Journal of Contaminant Hydrology*, 50(1-2):121-138. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(01\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(01)00100-0)
- Cont, M. 2000a. *Materia orgánica del suelo*. En: Conti, M. Principios de edafología con énfasis en suelos argentinos. 2da. ed. Facultad de Agronomía. UBA, pp. 67-86.
- Conti, M. 2000b. *Intercambio de iones*. En: Principios de edafología con énfasis en suelos argentinos. 2da. ed. Facultad de Agronomía. UBA, pp. 201-212.
- Cordón, M.J.M.; Castañeda, M.I.A.; Dallos, J.A.G. 2015. Modelación matemática del transporte de oxadixyl en suelos de cultivo de cebolla. *Ambiente & Agua* 10(2): 327-337. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1565>
- Costa, J. L.; Aparicio, V.; Cerdà, A. 2015. Soil physical quality changes under different management systems after 10 years in the Argentine humid pampa. *Solid Earth*, 6(1): 361-371. <https://doi.org/10.5194/se-6-361-2015>
- Costa, J.L.; Massone, H.; Martinez, D.; Suero, E.E.; Vidal, C.M.; Bedmar, F. 2002. Nitrate contamination of a rural aquifer and accumulation in the unsaturated zone. *Agricultural Water Management* 57(1): 33-47. [https://doi.org/10.1016/S0378-3774\(02\)00036-7](https://doi.org/10.1016/S0378-3774(02)00036-7)
- Costa, J.L.; Prunty, L. 2006. Solute transport in fine sandy loam soil under different flow rates. *Agricultural Water Management*, 83(1-2):111-118. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2005.10.002>
- Coupe, R.H.; Kalkhoff, S.J.; Capel, P.D.; Gregoire, C. 2011. Fate and transport of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters of agricultural basins. *Pest Management Science*. 68: 16–30. <https://doi.org/10.1002/ps.2212>
- De Gerónimo, E.; Aparicio, V.C.; Costa, J.L. 2018. Glyphosate sorption to soils of Argentina. Estimation of affinity coefficient by pedotransfer function. *Geoderma*, 322: 140-148. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.02.037>
- De Gerónimo, E.; Botero-Coy, A.M.; Marín, J.M.; Aparicio, V.C.; Costa, J.L.; Sancho, J.V.; Hernández, F. 2015. A simple and rapid analytical methodology based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry for monitoring pesticide

- residues in soils from Argentina. *Analytical Methods*, 7(22):9504-9512. <https://doi.org/10.1039/C5AY01582K>
- De Gerónimo, E.; Lorenzón, C.; Iwasita, B.; Costa, J.L. 2018. Evaluation of two extraction methods to determine glyphosate and aminomethylphosphonic acid in soil. *Soil Science*, 183(1): 34-40. doi: 10.1097/SS.0000000000000225
- De Jonge, H.; De Jonge, L.W.; Jacobsen, O.H. 2000. [14C] Glyphosate transport in undisturbed topsoil columns. *Pest Management Science: formerly Pesticide Science*, 56(10):909-915. [https://doi.org/10.1002/1526-4998\(200010\)56:10<909::AID-PS227>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1526-4998(200010)56:10<909::AID-PS227>3.0.CO;2-5)
- De Santo, F.B.; Guerra, N.; Vianna, M.S.; Torres, J.P.M.; Marchioro, C.A.; Niemeyer, J.C. 2019. Laboratory and field tests for risk assessment of metsulfuron-methyl-based herbicides for soil fauna. *Chemosphere*, 222:645-655. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.145>
- Dollinger, J.; Dagès, C.; Voltz, M. 2015. Glyphosate sorption to soils and sediments predicted by pedotransfer functions. *Environmental Chemistry Letters*, 13(3): 293-307. <https://doi.org/10.1007/s10311-015-0515-5>
- Domínguez, G.F.; Diovisalvi, N.V.; Studdert, G.A.; Monterubbianesi, M.G. 2009. Soil organic C and N fractions under continuous cropping with contrasting tillage systems on mollisols of the southeastern Pampas. *Soil and Tillage Research*, 102(1): 93-100. <https://doi.org/10.1016/j.still.2008.07.020>
- Domínguez, G.F.; García, G.V.; Studdert, G.A.; Agostini, M.; Tourn, S.N.; Domingo, M.N. 2016. Is anaerobic mineralizable nitrogen suitable as a soil quality/health indicator? *Spanish Journal of Soil Science*, 6(2):82-97.
- Dousset, S.; Chauvin, C.; Durllet, P.; Thévenot, M. 2004. Transfer of hexazinone and glyphosate through undisturbed soil columns in soils under Christmas tree cultivation. *Chemosphere*, 57(4):265-272. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.06.007>
- Dutta, A.; Mandal, A.; Manna, S.; Singh, S.B.; Berns, A.E.; Singh, N. 2015. Effect of organic carbon chemistry on sorption of atrazine and metsulfuron-methyl as determined by ¹³C-NMR and IR spectroscopy. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(10): 1-12. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4837-3>
- Ersahin, S.; Papendick, R.I.; Smith, J.L.; Keller, C.K.; Manoranjan, V.S. 2002. Macropore transport of bromide as influenced by soil structure differences. *Geoderma*, 108(3-4): 207-223. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00131-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00131-3)
- Fassbender, H.W.; Bornemisza, E. 1987. *Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina*. 2ª ed. IICA. 171-173.
- Fenta, H.M.; Tamene, G.M.; Sinshaw, B.G. 2019. Evaluating Saturated Hydraulic Conductivity under Different Land Use types, Gumara Watershed, Tana Sub-basin. *Journal of Academia and Industrial Research (JAIR)*, 7(9):124-128.

- Flury, M. 1996. Experimental evidence of transport of pesticides through field soils—a review. *Journal of Environmental Quality*, 25(1):25-45. <https://doi.org/10.2134/jeq1996.00472425002500010005x>
- Garba, J.; Abd Wahid, S.; Othman, R.; Hamdani, M.S.A.; Sadiq, T.F. 2019. Adsorption–desorption of aminomethylphosphonic acid (AMPA) in sandy soil amended with cow dung and rice husk ash. *Canadian Journal of Pest Management*, 1(1). DOI: doi:10.34195/can.j.ppm.2019.12.002
- Garba, J.; Othman, R.; Hamdani, M.S.A. 2018. Adsorption-desorption and leaching potential of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in acidic Malaysian soil amended with cow dung and rice husk ash. *Environmental Monitoring and Assessment*, 190(11): 1-15. <https://doi.org/10.1007/s10661-018-7034-3>
- Giles, C.H.; Macewan, T.H.; Nakhwa, S.N.; Smith, O. 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanism and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society*. 3: 3973–3993.
- Giraudoux, P.; Antonietti, J.P.; Beale, C.; Pleydell, D.; Treglia, M. 2018. Pqirmess: spatial analysis and data mining for field ecologists. R package version 1.6.9, Recuperado de <https://CRAN.R-project.org/package=pqirmess>
- Gjettermann, B.; Petersen, C.T.; Hansen, S.; Koch, C.B.; Styczen, M. 2011. Kinetics of glyphosate desorption from mobilized soil particles. *Soil Science Society of America Journal*, 75(2): 434-443. <https://doi.org/10.2136/sssaj2010.0198>
- Gjettermann, B.; Petersen, C.T.; Koch, C.B.; Spliid, N.H.; Grøn, C.; Baun, D.L.; Styczen, M. 2009. Particle-facilitated pesticide leaching from differently structured soil monoliths. *Journal of Environmental Quality*, 38(6):2382-2393. <https://doi.org/10.2134/jeq2008.0417>
- Glass, R.L 1987. Adsorption of glyphosate by soils and clay minerals. *Journal of Agriculture, Food and Chemistry*, 35(4):497-500. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/1f00076a013>
- Gómez Ortiz, A.M.; Okada, E.; Bedmar, F.; Costa, J.L. 2017. Sorption and desorption of glyphosate in Mollisols and Ultisols soils of Argentina. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 36(10): 2587-2592. <https://doi.org/10.1002/etc.3851>
- Graves, S.; Piepho, H.P.; Selzer, L.; Dorai-Raj, S. 2012. MultcompView: visualizations of paired comparisons. R package version 0.1-5. Recuperado de <http://CRAN.R-project.org/package=multcompView>
- Grondona, S.I.; Gonzalez, M.; Martínez, D.E.; Massone, H.E.; Miglioranza K.S.B. 2014. Endosulfan leaching from Typic Argiudolls in soybean tillage areas and groundwater pollution implications. *Science of the Total Environment* 484:146–153. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.016>
- Gros, P.; Ahmed, A.; Kühn, O.; Leinweber, P. 2017. Glyphosate binding in soil as revealed by sorption experiments and quantum-chemical modeling. *Science of*

the *Total Environment*, 586:527-535.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.007>

- Gurson, A.P.; Ozbay, I.; Ozbay, B.; Akyol, G.; Akyol, N.H. 2019. Mobility of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid, glyphosate, and metribuzine herbicides in terra rossa-amended soil: multiple approaches with experimental and mathematical modeling studies. *Water, Air, & Soil Pollution*, 230(9), 1-14. <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4266-y>
- Hall, K.E.; Ray, C.; Ki, S. J.; Spokas, K.A.; Koskinen, W.C. 2015. Pesticide sorption and leaching potential on three Hawaiian soils. *Journal of Environmental Management*, 159: 227-234. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.04.046>
- Hillel, D. 2003. *Introduction to environmental soil physics*. Elsevier, pp.19-35, 53-71.
- Hodnett, M.G.; Tomasella, J. 2002. Marked differences between van Genuchten soil water-retention parameters for temperate and tropical soils: a new water-retention pedo-transfer functions developed for tropical soils. *Geoderma*, 108(3-4):155-180. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00105-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00105-2)
- Imhoff, S.; Ghiberto, P.J.; Grioni, A.; Gay, J.P. 2010. Porosity characterization of Argiudolls under different management systems in the Argentine Flat Pampa. *Geoderma*, 158(3-4): 268-274. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.05.005>
- Instituto de Suelos. s.f. Carta de suelos de la República Argentina. Provincia de Buenos Aires. INTA. Recuperado de <http://anterior.inta.gov.ar/suelos/cartas/index.htm#Series>.
- International Agency for Research on Cancer. (01/07/2022). List of Classifications Agents classified by the IARC Monographs, Volumes 1–132. Recuperado de <https://monographs.iarc.fr/list-of-classifications>
- International Union of Pure and Applied Chemistry. (17/11/2021) *Aminomethylphosphonic acid*. PPBD [Pesticide Properties DataBase]. Recuperado de <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/842.htm>.
- International Union of Pure and Applied Chemistry. (04/08/2022) *Glyphosate*, (Ref: MON 0573). PPBD [Pesticide Properties DataBase] Recuperado de <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/373.htm>
- International Union of Pure and Applied Chemistry. (04/08/2022) *Metsulfurón-methyl*, (Ref: DPX T6376). PPBD [Pesticide Properties DataBase] Recuperado de <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/470.htm>
- Ismail, B.S.; Eng, O.K.; Tayeb, M.A. 2015. Degradation of triazine-2-14C metsulfurón-methyl in soil from an oil palm plantation. *PloS one*, 10(10). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0138170>

- Ismail, B.S.; Ooi, K.E. 2012. Adsorption, desorption and mobility of metsulfurón-methyl in soils of the oil palm agroecosystem in Malaysia. *Journal of Environmental Biology*, 33(3):573-577.
- Jarvis, N. 2007. A review of non-equilibrium water flow and solute transport in soil macropores: Principles, controlling factors and consequences for water quality. *European Journal of Soil Science*, 58(3):. 523-546. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2007.00915.x>
- Jarvis, N.; Koestel, J.; Larsbo, M. 2016. Understanding preferential flow in the vadose zone: Recent advances and future prospects. *Vadose Zone Journal*, 15(12). <https://doi.org/10.2136/vzj2016.09.0075>
- Jarvis, N.; Larsbo, M.; Roulier, S.; Lindahl, A.; Persson, L. 2007. The role of soil properties in regulating non-equilibrium macropore flow and solute transport in agricultural topsoils. *European Journal of Soil Science*, 58(1):282-292. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2006.00837.x>
- Kah, M.; Beulke, S.; Brown, C.D. 2007. Factors influencing degradation of pesticides in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(11):4487-4492. <https://doi.org/10.1021/jf0635356>
- Katagi, T. 2013. Soil column leaching of pesticides. In *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Vol.221. Springer, New York, NY. pp. 1-105
- Kirkham, M.B. 2005. Principles of soil and plant water relations. Academic Press. 173-185.
- Kjær, J.; Ernstsén, V.; Jacobsen, O.H.; Hansen, N.; De Jonge, L.W.; Olsen, P. 2011. Transport modes and pathways of the strongly sorbing pesticides glyphosate and pendimethalin through structured drained soils. *Chemosphere*, 84(4): 471-479. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.03.029>
- Kjær, J.; Olsen, P.; Ullum, M.; Grant, R. 2005. Leaching of glyphosate and amino-methylphosphonic acid from Danish agricultural field sites. *Journal of Environmental Quality*, 34(2): 608-620. <https://doi.org/10.2134/jeq2005.0608>
- Kjaergaard, C.; Moldrup, P.; De Jonge, L.W.; Jacobsen, O.H. 2004. Colloid mobilization and transport in undisturbed soil columns. II. The role of colloid dispersibility and preferential flow. *Vadose Zone Journal*, 3(2):424-433. <https://doi.org/10.2136/vzj2004.0424>
- Kjaergaard, C.; Poulsen, T.G.; Moldrup, P.; De Jonge, L.W. 2004. Colloid mobilization and transport in undisturbed soil columns. I. Pore structure characterization and tritium transport. *Vadose Zone Journal*, 3(2):413-423. <https://doi.org/10.2136/vzj2004.0413>
- Kookana, R.; Ahmad, R.; Farenhorst, A. 2014. *Sorption of pesticides and its dependence on soil properties: chemometrics approach for estimating sorption*. American Chemical Society. In: Chen, W. et al. (eds.). Non-First Order Degradation and Time-Dependent Sorption of Organic Chemicals in Soil. ACS Symposium Series Vol. 1174 pp. 221-240. DOI: 10.1021/bk-2014-1174.ch012

- Koorevaar, P.; Menelik, G.; Dirksen, C. 1983. *Elements of soil physics*. Elsevier. Developments in Soil Science : 13, pp.1-36, 63-114, 131-182.
- Kumari, U.; Singh, S.B.; Singh, N. 2020. Sorption and leaching of flucetosulfuron in soil. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 55(6), 550-557 <https://doi.org/10.1080/03601234.2020.1733363>
- Lamas, M.; Moreno, G. 2000. *Densidad del suelo*. En: Conti, M. Principios de Edafología con énfasis en suelos argentinos. 2da ed.. Facultad de Agronomía. UBA. pp. 159-165.
- Larsbo, M.; Koestel, J.; Jarvis, N. 2014. Relations between macropore network characteristics and the degree of preferential solute transport. *Hydrology and Earth System Sciences*, 18(12):5255-5269. <https://doi.org/10.5194/hess-18-5255-2014>
- Lenth, R. 2018. Emmeans: Estimated marginal means, aka least-squares means. R package version, 1.3.1. <https://CRAN.R-project.org/package=emmeans>
- Magnasco, E.; Di Paola, M.M. 2015. *Agroquímicos en Argentina ¿Dónde estamos? ¿A dónde vamos?* En: Di Pangraccio, A. et al. (eds.). Informe Ambiental Anual 2015.: 1a ed. Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Fundación Ambiente y Recursos Naturales, pp.147-164.
- Malone, R.W.; Shipitalo, M.J.; Wauchope, R.D.; Sumner, H. 2004. Residual and contact herbicide transport through field lysimeters via preferential flow. *Journal of Environmental Quality*, 33(6): 2141-2148. <https://doi.org/10.2134/jeq2004.2141>
- Mamy, L.; Barriuso, E. 2005. Glyphosate adsorption in soils compared to herbicides replaced with the introduction of glyphosate resistant crops. *Chemosphere*, 61(6), 844-855. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.04.051>
- Mamy, L.; Barriuso, E. 2007. Desorption and time-dependent sorption of herbicides in soils. *European Journal of Soil Science*, 58(1):174-187. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2006.00822.x>
- Mao, M.; Ren, L. 2004. Simulating nonequilibrium transport of atrazine through saturated soil. *Groundwater*, 42(4):500-508. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2004.tb02618.x>
- Marco-Brown, J.L.; Areco, M.M.; Sánchez, R.M.T.; Dos Santos Afonso, M. 2014. Adsorption of picloram herbicide on montmorillonite: kinetic and equilibrium studies. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 449: 121-128. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.02.038>
- McConnell, J.S.; Hossner, L.R. 1985. pH-dependent adsorption isotherms of glyphosate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 33(6):1075-1078. <https://doi.org/10.1021/jf00066a014>
- McGinn, A.P. 2000. Why poison ourselves? A precautionary approach to synthetic chemicals. Worldwatch Paper 153. 92p.

- Mira, C. (13 de febrero de 2017). Agroquímicos: en 2016 las ventas crecieron en volumen, pero se facturó menos. La Nación Recuperado de <https://www.lanacion.com.ar/economia/campo/agroquimicos-en-2016-las-ventas-crecieron-en-volumen-pero-se-facturo-menos-nid1984050>
- Montoya, J.C.; Costa, J.L.; Liedl, R.; Bedmar, F.; Daniel, P. 2006. Effects of soil type and tillage practice on atrazine transport through intact soil cores. *Geoderma* 137:161–173. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2006.08.007>
- Munira, S.; Farenhorst, A.; Akinremi, W. 2018. Phosphate and glyphosate sorption in soils following long-term phosphate applications. *Geoderma*, 313:146-153. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.10.030>
- O'Dell, J.D., Wolt, J.D.; Jardine, P.M. 1992. Transport of imazethapyr in undisturbed soil columns. *Soil Science Society of America Journal*, 56(6): 1711-1715. <https://doi.org/10.2136/sssaj1992.03615995005600060008x>
- Okada, E. 2015. *Factores biológicos, físicos y químicos que condicionan la dinámica del herbicida Glifosato en distintos suelos de la Argentina*. Tesis Doctor en Ciencias Área Biológicas. Mar del Plata, Argentina: Facultad de Ciencias Exactas y Biológicas. Universidad Nacional de Mar del Plata. 126 p.
- Okada, E.; Costa, J.L.; Bedmar, F. 2016. Adsorption and mobility of glyphosate in different soils under no-till and conventional tillage. *Geoderma*, 263:78-85. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.09.009>
- Okada, E.; Costa, J.L.; Bedmar, F.; Barbagelata, P.; Irizar, A.; Rampoldi, E.A. 2014. Effect of conventional and no-till practices on solute transport in long term field trials. *Soil and Tillage Research*, 142:8-14. <https://doi.org/10.1016/j.still.2014.04.002>
- Okada, E.; Pérez, D.; De Gerónimo, E.; Aparicio, V.; Massone, H.; Costa, J.L. 2018. Non-point source pollution of glyphosate and AMPA in a rural basin from the southeast Pampas, Argentina. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(15):. 15120-15132. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1734-7>
- Oliveira, R.S.; Koskinen, W.C.; Ferreira, F. A. 2001. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. *Weed Research*, 41(2):97-110. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3180.2001.00219.x>
- Organization for Economic Co-operation and Development. 2000. TG 106 for the Determination of Soil Adsorption/Desorption, Using a Batch Equilibrium Method. <https://doi.org/10.1787/9789264069602-en>
- Ozbay, B.; Akyol, N.H.; Akyol, G.; Ozbay, I. 2018. Sorption and desorption behaviours of 2, 4-D and glyphosate in calcareous soil from Antalya, Turkey. *Water and Environment Journal*, 32(1): 141-148. <https://doi.org/10.1111/wej.12311>
- Padilla, J. T; Selim, H.M. 2019b. Time-Dependent Sorption and Desorption of Glyphosate in Soils: Multi-reaction Modeling. *Vadose Zone Journal*, 18(1): 1-10. <https://doi.org/10.2136/vzj2018.12.0214>

- Padilla, J.T.; Selim, H.M. 2019a. Interactions among glyphosate and phosphate in soils: laboratory retention and transport studies. *Journal of Environmental Quality*, 48(1):156-163. <https://doi.org/10.2134/jeq2018.06.0252>
- Padilla, J.T.; Selim, H.M. 2020. Environmental behavior of glyphosate in soils. *Advances in Agronomy* 159:1-34. <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2019.07.005>
- Pagliai, M.; Vignozzi, N. 2002. The soil pore system as an indicator of soil quality. *Advances in GeoEcology*, 35:69-80. Recuperado de <https://indico.ictp.it/event/a0261/session/17/contribution/12/material/0/3.pdf>
- Papanicolaou, A.T.N.; Elhakeem, M.; Wilson, C.G.; Burras, C.L.; West, L.T.; Lin, H.H., ... Oneal, B.E. 2015. Spatial variability of saturated hydraulic conductivity at the hillslope scale: Understanding the role of land management and erosional effect. *Geoderma*, 243: 58-68. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.12.010>
- Parker, J.C.; Van Genuchten, M.T. 1984. Flux-averaged and volume-averaged concentrations in continuum approaches to solute transport. *Water Resources Research*, 20(7): 866-872. <https://doi.org/10.1029/WR020i007p00866>
- Pereira, E.A.O.; Melo, V.F.; Abate, G.; Masini, J.C. 2019. Adsorption of glyphosate on Brazilian subtropical soils rich in iron and aluminum oxides. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 54(11):906-914. <https://doi.org/10.1080/03601234.2019.1644947>
- Pérez, D.J.; Okada, E.; De Gerónimo, E.; Menone, M.L.; Aparicio, V.C.; Costa, J.L. 2017. Spatial and temporal trends and flow dynamics of glyphosate and other pesticides within an agricultural watershed in Argentina. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 36(12): 3206-3216. <https://doi.org/10.1002/etc.3897>
- Pérez, G.R.; Barbieri, P.A.; Guijarro, K.H.; Echeverría, H.E.; Covacevich, F. 2017. Labranza y fertilización como moduladores de la dinámica de comunidades microbianas asociadas a un cultivo de trigo en el sudeste bonaerense (Argentina). *Revista de la Facultad de Ciencias Agrarias. UNCuyo*, 49(2):219-234.
- Picciafuoco, T.; Morbidelli, R.; Flammini, A.; Saltalippi, C.; Corradini, C.; Strauss, P.; Blöschl, G. 2019. On the estimation of spatially representative plot scale saturated hydraulic conductivity in an agricultural setting. *Journal of Hydrology*, 570: 106-117. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.12.044>
- Pietrzak, D.; Kania, J.; Malina, G.; Kmiecik, E.; Wałtor, K. 2019. Pesticides from the EU first and second watch lists in the water environment. *Clean–Soil, Air, Water*, 47(7): 1800376. <https://doi.org/10.1002/clen.201800376>
- Pignatello, J.J. 1999. The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media. *Advances in Agronomy*, 69, 1-73. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)60946-3](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60946-3)
- Pignatello, J.J.; Xing, B. 1995. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental Science & Technology*, 30(1):1-11. <https://doi.org/10.1021/es940683g>

- Pinheiro, J.; Bates, D. 2000. Mixed-effects models in S and S-PLUS. Springer Science & Business Media, pp.3-56.
- Pinheiro, J.; Bates, D.; Debroy, S.; Sarkar, D.R.; Core Team 2018. nlme: Linear and Nonlinear Mixed Effects Models. R package version 3.1-137. Recuperado de <https://CRAN.R-project.org/package=nlme>
- Porfiri, C.; Montoya, J.C.; Koskinen, W.C.; Azcarate, M.P. 2015. Adsorption and transport of imazapyr through intact soil columns taken from two soils under two tillage systems. *Geoderma* 251:1-9. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.03.016>
- Pujadas, R.; Font, J. 1998 *Una aproximación conceptual a la ordenación del territorio*. En su: Ordenación y Planificación Territorial. Madrid. Síntesis. pp. 11-41.
- R Core Team. (23 de junio de 2022). R: A language and environment for statistical computing.: version 4.2.1. R. Foundation for Statistical Computing. Vienna <https://www.r-project.org/>
- Rabot, E.; Wiesmeier, M.; Schlüter, S.; Vogel, H.J. 2018. Soil structure as an indicator of soil functions: a review. *Geoderma*, 314:22-137. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.11.009>
- Ramirez Haberkon, N.B.; Aimar, S.B.; Aparicio, V.C.; Buschiazzi, D.E.; De Gerónimo, E.; Costa, J.L., Mmendez, M. J. 2021. Management effects on glyphosate and AMPA concentrations in the PM10 emitted by soils of the central semi-arid region of Argentina. *Aeolian Research*, 49, 100658. <https://doi.org/10.1016/j.aeolia.2020.100658>
- Ray, T.B. 1984. Site of action of chlorsulfuron: inhibition of valine and isoleucine biosynthesis in plants. *Plant Physiology*, 75(3):827-831. <https://doi.org/10.1104/pp.75.3.827>
- Reboratti, C. 2006. *La Argentina Rural entre la modernización y la exclusión*. En: Geraiges de Lemos, A.I. et al. (eds.). América Latina: cidade, campo e turismo. CLACSO: San Pablo. pp. 175-187.
- Regelink, I.C.; Stoof, C.R.; Rousseva, S.; Weng, L.; Lair, G.J.; Kram, P., ... Comans, R.N. 2015. Linkages between aggregate formation, porosity and soil chemical properties. *Geoderma*, 247:24-37. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.01.022>
- Richards, L.; Weaver, L. 1943. Fifteen atmosphere percentage as related to the permanent wilting percentage. *Soil Science* 56: 331-339.
- Rodríguez, R.; Martines-Landa, L.; Candela, L.; Vila, X.S. 2006. *Modelos de flujo y transporte de solutos en los medios porosos: aplicaciones prácticas*. En: Rodríguez, R. et al. (eds.). Los residuos minero-metalúrgicos en el medio ambiente IGME: Instituto Geológico y Minero de España, pp. 473-516.

- Sánchez, N.E. 2012. *Modelo actual de desarrollo agrícola de la Argentina*. En: Carrasco, A.E. et al. (eds.). *Modelo agrícola e impacto socio-ambiental en la Argentina: monocultivo y agronegocios*. AUGM-Comité de Medio Ambiente, pp. 7-43
- Sánchez, R.O. 2009. *Ordenamiento territorial. bases y estrategia metodológica para la ordenación ecológica y ambiental de tierras*. 1ª ed. Orientación Gráfica Editora, Buenos Aires. 266 p.
- Sarandón, S.J.; Flores, C.C. 2014. *La insustentabilidad del modelo agrícola actual*. En su: *Agroecología: bases teóricas para el diseño y manejo de agroecosistemas sustentables*. Universidad Nacional de La Plata (EDULP), pp.13-41
- Sarkar, B.; Mukhopadhyay, R.; Mandal, A.; Mandal, S.; Vithanage, M.; Biswas, J.K. 2020. *Sorption and desorption of agro-pesticides in soils*. In: Prasad M. N. V. (ed.). *Agrochemicals detection, treatment and remediation*. Butterworth-Heinemann. pp. 189-205
- Sarmah, A.K.; Kookana, R.S.; Alston, A.M. 1998. Fate and behaviour of triasulfuron, metsulfurón-methyl, and chlorsulfuron in the Australian soil environment: a review. *Australian Journal of Agricultural Research*, 49(5):775-790. <https://doi.org/10.1071/A97131>
- Sarmah, A.K.; Kookana, R.S.; Alston, A.M. 2000. Leaching and degradation of triasulfuron, metsulfurón-methyl, and chlorsulfuron in alkaline soil profiles under field conditions. *Soil Research*, 38(3): 617-631. <https://doi.org/10.1071/SR99069>
- Sasal, M.C.; Demonte, L.; Cislighi, A.; Gabioud, E.A.; Oszust, J.D.; Wilson, M.G.; Michling, N.; Beldoménico, H.R.; Repetti, M.R. 2015. Glyphosate loss by runoff and its relationship with phosphorus fertilization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(18): 4444-4448. <https://doi.org/10.1021/jf505533r>
- Selim, H.M.; Ma, L. 1995. Transport of reactive solutes in soils: A modified two-region approach. *Soil Science Society of America Journal*, 59(1):75-82. <https://doi.org/10.2136/sssaj1995.03615995005900010011x>
- Shaw, J.N.; West, L.T.; Radcliffe, D.E.; Bosch, D.D. 2000. Preferential flow and pedotransfer functions for transport properties in sandy Kandiuults. *Soil Science Society of America Journal*, 64(2):670-678. <https://doi.org/10.2136/sssaj2000.642670x>
- Siimes, K.; Rämö, S.; Welling, L.; Nikunen, U.; Laitinen, P. 2006. Comparison of the behaviour of three herbicides in a field experiment under bare soil conditions. *Agricultural Water Management*, 84(1-2):53-64. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2006.01.007>
- Šimůnek, J.; Van Genuchten, M.T.; Šejna, M.; Toride, N.; Leij, F.J. 1999. *The STANMOD computer software for evaluating solute transport in porous media using analytical solutions of convection–dispersion equation. Versions 1.0 and 2.0*. International Ground Water Modeling Center.. Recuperado de <https://www.pc-progress.com/Documents/Jirka/Stanmod.pdf>

- Singh, B.; Farenhorst, A.; Gaultier, J.; Pennock, D.; Degenhardt, D.; Mcqueen, R. 2014. Soil characteristics and herbicide sorption coefficients in 140 soil profiles of two irregular undulating to hummocky terrains of western Canada. *Geoderma*, 232: 107-116. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.05.003>
- Singh, N.; Singh, S.B. 2012. Sorption-desorption behavior of metsulfuron-methyl and sulfosulfuron in soils. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 47(3): 168-174. <https://doi.org/10.1080/03601234.2012.632262>
- Soil Conservation Service. 1972. *Soil survey laboratory. Methods and procedures for collecting soil samples*. USDA, Washington, DC. Soil Survey Report 1. 63p.
- Soil Survey Staff. 2014. *Mollisols*. In: Keys to Soil Taxonomy, 12th ed. USDA-Natural Resources Conservation Service, Washington, DC, pp. 235-286.
- Sondhia, S. 2009. Leaching behaviour of metsulfuron in two texturally different soils. *Environmental Monitoring and Assessment*, 154(1-4):111-115. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0381-8>
- Sparks, D.L. 2003. *Sorption Phenomena on Soils*. In: Environmental soil chemistry. Elsevier. 133-186.
- Sprankle, P.; Meggitt, W.F.; Penner, D. 1975. Adsorption, mobility, and microbial degradation of glyphosate in the soil. *Weed Science*, 23(3):229-234. <https://doi.org/10.1017/S0043174500052929>
- Stakman, W.P.; Valk, G.A.; Van Der Harst, G.G. 1969. *Determination of soil moisture retention curves. I. Sand box apparatus. Range pF 0 to, 2.7*. Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding. 19p.
- Stone, W.W.; Wilson, J.T. 2006. Preferential flow estimates to an agricultural tile drain with implications for glyphosate transport. *Journal of Environmental Quality*, 35(5):1825-1835. <https://doi.org/10.2134/jeq2006.0068>
- Studdert, G.A.; Domingo, M.N.; García, G.V. 2017. Carbono orgánico del suelo bajo sistemas de cultivo contrastantes y su relación con la capacidad de proveer nitrógeno. *Ciencia del Suelo*, 35(2): 285-299.
- Studdert, G.A.; Echeverría, H., 2000. Crop rotations and nitrogen fertilization to manage soil organic carbon dynamics. *Soil Science Society of America Journal*, 64(4): 1496-1503. <https://doi.org/10.2136/sssaj2000.6441496x>
- Sugita, F.; Gillham, R.W. 1995. Pore scale variation in retardation factor as a cause of nonideal reactive breakthrough curves: 1. Conceptual model and its evaluation. *Water Resources Research*, 31(1): 103-112. <https://doi.org/10.1029/94WR02261>
- Sviridov, A.V.; Shushkova, T.V.; Ermakova, I.T.; Ivanova, E.V.; Epiktetov, D.O.; Leontievsky, A.A. 2015. Microbial degradation of glyphosate herbicides (Review). *Applied Biochemistry and Microbiology*, 51(2):188-195. <https://doi.org/10.1134/S0003683815020209>

- Tabarзад, A.; Sepaskhah, A.R.; Farnoud, T. 2011. Determination of chemical transport properties for different textures of undisturbed soils. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 57(8):. 915-930. <https://doi.org/10.1080/03650340.2010.499900>
- Tahir, N.M., Tay, J.H.; Ariffin, M.M.; Suratman, S.; Tiung, S.K. 2008. Adsorption of chlorimuron-ethyl and metsulfuron-methyl on selected Selangor agricultural soils. *Malaysian Journal of Analytical Sciences* 12(2): 341-347.
- Tindall, J.A.; Vencill, W.K. 1995. Transport of atrazine, 2, 4-D, and dicamba through preferential flowpaths in an unsaturated claypan soil near Centralia, Missouri. *Journal of Hydrology*, 166(1-2):37-59. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(94\)02603-9](https://doi.org/10.1016/0022-1694(94)02603-9)
- Toride, N.; Leij, F.J.; Van Genuchten, M.T. 1995. The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments, Version 2.1., Agricultural Research Service, USDA: Riverside, California. Research Report No. 137. 140p.
- Trigo, J.E. 2016. Veinte años de cultivos genéticamente modificados en la agricultura argentina. ARGENBIO. Recuperado el 9 de agosto de 2022 <https://www.argenbio.org/novedades/71-mas-novedades/mas-novedades-argentina/11684-Veinte-A%C3%B1os-de-Cultivos-Gen%C3%A9ticamente-Modificados-en-la-Agricultura-Argentina>
- Van Genuchten, M.T. 1980. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils 1. *Soil Science Society of America Journal*, 44(5): 892-898. <https://doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400050002x>
- Van Stempvoort, D.R.; Spoelstra, J.; Senger, N.D.; Brown, S.J.; Post, R.; Struger, J. 2016. Glyphosate residues in rural groundwater, Nottawasaga River watershed, Ontario, Canada. *Pest Management Science*, 72(10):1862-1872. <https://doi.org/10.1002/ps.4218>
- Vanderborght, J.; Vereecken, H. 2007. Review of dispersivities for transport modeling in soils. *Vadose Zone Journal*, 6(1): 29-52. <https://doi.org/10.2136/vzj2006.0096>
- Vazquez-Amabile, G.; Ricca, A.P.; Rojas, D.; Cristos, D.; Ortiz, M.L.; De Zarate, G.P., ... Rodriguez-Vagaria, A. 2017. *Análisis de agroquímicos y nitratos en cursos y aguas subterránea de cuencas rurales del oeste y sudeste de Buenos Aires*. En: Azcárate, P. et al. Productividad y medio ambiente: ¿enfoques a integrar o misión compartida?. INTA. EEA Anguil Recuperado de https://inta.gob.ar/sites/default/files/inta_productividad_y_medio_ambiente.pdf#page=62
- Vereecken, H. 2005. Mobility and leaching of glyphosate: a review. *Pest Management Science*: 61(12):1139-1151. <https://doi.org/10.1002/ps.1122>
- Von Mérey, G.; Manson, P.S.; Mehrsheikh, A.; Sutton, P.; Levine, S.L. 2016. Glyphosate and aminomethylphosphonic acid chronic risk assessment for soil

- biota. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35(11): 2742-2752. <https://doi.org/10.1002/etc.3438>
- Walcher, M.; Bormann, H. 2015. On the transferability of the concept of drinking water protection zones from EU to Latin American countries. *Water Resources Management*, 29(6): 1803-1822. <https://doi.org/10.1007/s11269-014-0912-8>
- Walker, A.; Cotterill, E.G.; Welch, S.J. 1989. Adsorption and degradation of chlorsulfuron and metsulfurón-methyl in soils from different depths. *Weed Research*, 29(4): 281-287. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3180.1989.tb00913.x>
- Walkley, A.; Black, I.A. 1934. An examination of degtjareff method for determining soil organic matter: a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*. 37: 29-37.
- Wang, H.; Ju, X.; Wei, Y.; Li, B.; Zhao, L.; Hu, K. 2010. Simulation of bromide and nitrate leaching under heavy rainfall and high-intensity irrigation rates in North China Plain. *Agricultural Water Management*, 97(10):1646-1654. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2010.05.022>
- Weinzettel, P.; Usunoff, E. 1999. Hidrodinámica de la zona no saturada en suelos argiudoles de la cuenca del arroyo del Azul. *Hidrología Subterránea. Serie de Correlación Geológica*, 13:297-305. Recuperado de http://www.azul.bdh.org.ar/bdh3/archivos/publications/409840/Hidrodinamica_de_la_zona_no_saturada.pdf
- Wolejko, E.; Jabłońska-Trypuć, A.; Wydro, U.; Butarewicz, A.; Łozowicka, B. 2020. Soil biological activity as an indicator of soil pollution with pesticides—a review. *Applied Soil Ecology*, 147: 103356. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2019.09.006>
- Zabaloy, M.C.; Garland, J.L.; Gómez, M.A. 2008. An integrated approach to evaluate the impacts of the herbicides glyphosate, 2, 4-D and metsulfurón-methyl on soil microbial communities in the Pampas region, Argentina. *Applied Soil Ecology*, 40(1):1-12. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2008.02.004>
- Zanini, G.P.; Maneiro, C.; Waiman, C.; Galantini, J.A.; Rosell, R.A. 2009. Adsorption of metsulfurón-methyl on soils under no-till system in semiarid Pampean Region, Argentina. *Geoderma* 149(1):110-115. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.11.025>
- Zhang, G.; Liu, X.; Sun, K.; He, F.; Zhao, Y.; Lin, C. 2012. Competitive Sorption of Metsulfuron-Methyl and Tetracycline on Corn Straw Biochars. *Journal of Environmental Quality*, 41(6): 1906-1915. <https://doi.org/10.2134/jeq2012.0056>
- Zhou, Y.; Wang, Y.; Hunkeler, D.; Zwahlen, F.; Boillat, J. 2010. Differential transport of atrazine and glyphosate in undisturbed sandy soil column. *Soil and Sediment Contamination*, 19(3): 365-377. <https://doi.org/10.1080/15320381003695272>