

DRENAJE Y TRANSPORTE VERTICAL DE HERBICIDAS EN DOS MOLISOLES DE LA PAMPA ONDULADA ARGENTINA

ANA CLARA CAPRILE^{*1}; VIRGINIA CAROLINA APARICIO²; SILVINA ISABEL PORTELA¹; MARÍA CAROLINA SASAL³ & ANDRIÁN ENRIQUE ANDRIULO¹

Recibido: 15-04-16

Recibido con revisiones: 22-08-16

Aceptado: 26-08-16

RESUMEN

El objetivo del trabajo fue evaluar la dinámica del drenaje de agua y la pérdida por transporte vertical de glifosato, atrazina y acetoclor en dos suelos de textura diferente cultivados con una rotación maíz-soja bajo siembra directa. Se utilizaron seis lisímetros (3,3 x 3,3 m x 1,2 m de profundidad) rellenos con un Hapludol típico (serie Junín) y un Argiudol típico (serie Pergamino). Las dosis de aplicación fueron de 3 a 7 L ha⁻¹ para glifosato (48% pa) entre 2006 y 2012, 2 L ha⁻¹ para atrazina (50% pa) en 2009 y 2,5 y 3 L ha⁻¹ para acetoclor (84% pa) en 2003. Desde 2006, se midió el volumen de agua drenada después de cada lluvia y se determinó la concentración media de herbicidas considerando 13 períodos separados por ocupación (cultivo y barbecho) y momento de aplicación del herbicida. Si bien no hubo diferencias en el drenaje acumulado entre suelos para 2001-2012, existieron diferencias cuando se analizaron períodos de tiempo más cortos, registrándose pulsos de drenaje diferentes (flujo masal y preferencial) asociados a la textura y a las condiciones humedad. Cuando hubo detección de glifosato y AMPA, los drenajes del suelo Hapludol típico fueron 20 veces más concentrados en glifosato y contuvieron 75 veces más cantidad de AMPA que en el suelo Argiudol típico debido a su menor volumen. La atrazina fue detectada en todos los drenajes hasta 3 años después de su aplicación mientras que el acetoclor fue detectado hasta 9 años posteriores a la última aplicación. Estos resultados generan interrogantes acerca del posible aumento del riesgo de contaminación del agua subterránea por el aumento de las dosis de glifosato y por la detección de atrazina y acetoclor, varios años después de su última aplicación.

Palabras clave. Glifosato - Atrazina - Acetoclor - Lisímetros.

DRAINAGE AND VERTICAL TRANSPORT OF HERBICIDES IN TWO MOLLISOLS OF THE ARGENTINIAN ROLLING PAMPA

ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate deep drainage dynamics and associated herbicide (glyphosate, atrazine, acetochlor) losses in two soils of different texture cultivated with a maize-soybean sequence under no tillage. We used field lysimeters containing a Typic Hapludoll (Junín series) and a Typic Argiudoll (Pergamino Series). The applied doses varied from 3 to 7 L ha⁻¹ for glyphosate (48% ap), 2 L ha⁻¹ for atrazine (50% ap) in 2009 and of 2.5 and 3 L ha⁻¹ for acetochlor (84% ap) in 2003. Since 2006, drainage volume was measured after each rain event producing drainage and herbicide concentration was measured in pooled samples corresponding to 13 periods separated according to occupation (crop and fallow) and herbicide application moment. Despite the absence of differences in accumulated soil drainage during 2001-2012, there were differences when shorter time periods were analyzed, recording pulses of different drainage type (masal and preferential flow) associated with texture and initial moisture conditions. When glyphosate and AMPA were detected, Junín drainage was 20 times more concentrated in glyphosate and contained 75 times the amount of AMPA than Pergamino due to its smaller volume. Atrazine was detected in all drainages up to 3 years after its application while the acetochlor was detected up to 9 years after its last application. These results raise questions about the possible increase in groundwater contamination risk due to increasing glyphosate doses and the detection of atrazine and acetochlor, several years after its last application.

Key words. Glyphosate - Atrazine - Acetochlor - Lysimeters.

1. INTA EEA Pergamino,

2. INTA EEA Balcarce

3. INTA EEA Paraná

* Autor de contacto: caprile.ana@inta.gob.ar

INTRODUCCIÓN

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

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

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

Borggaard & Gimsing (2008) señalaron que cuando se aplica glifosato en periodos secos y ocurre una lluvia primaveral intensa, el drenaje se produce por flujo preferencial en suelos bien estructurados y hay arrastre de glifosato. La ausencia de cultivos otoño-invernales conlleva una subutilización del agua de lluvia, aumenta el rendimiento hídrico y favorece el ascenso freático, aumentando el riesgo de contaminación del agua subterránea (Caviglia *et al.*, 2004; Reynoso *et al.*, 2005; Nosetto *et al.*, 2012; Bertram & Chiacchiera, 2014). Existen antecedentes de la presencia de glifosato y su metabolito, el ácido amino metilfosfónico (AMPA), en aguas superficiales, subterráneas, sedimentos de escorrentía y suelos de la Pampa Ondulada (Peruzzo *et al.*, 2008; Sasal *et al.*, 2010) y sudeste de Buenos Aires (Aparicio *et al.*, 2013; Lupi *et al.*, 2015). También se detectaron atrazina y acetoclor en aguas superficiales y subterráneas de diferentes cuencas de Argentina (De Gerónimo *et al.*, 2014; Reynoso & Andriulo, 2008). En estudios previos realizados en lisímetros también se detectó la presencia de glifosato, AMPA y atrazina en agua de drenaje de diferentes campañas analizadas individualmente (Andriulo *et al.*, 2004a; Andriulo *et al.*, 2004b; Andriulo *et al.*, 2006; Hang *et al.*, 2010). Estos estudios cubrieron un periodo limitado de tiempo, variando desde eventos de lluvia individuales de pocos días hasta periodos de monitoreo de 2 años. Considerando que estos herbicidas han sido largamente usados, y que probablemente se acumulen en la matriz del suelo, es necesario considerar escalas de tiempo más largas y el impacto posterior de las aplicaciones (U.S. Geological Survey, 1999; Norgaard *et al.*, 2014; Vonberg *et al.*, 2014).

El objetivo del trabajo fue evaluar la dinámica del drenaje profundo y la pérdida asociada de glifosato, su metabolito AMPA, atrazina y acetoclor en dos suelos de textura diferente cultivados con una rotación maíz-soja bajo siembra directa. Se utilizaron lisímetros de relleno que son ecosistemas cerrados que permiten cuantificar la entrada y salida de agua, nutrientes y plaguicidas y comprender su circulación en condiciones más parecidas a la realidad que las de laboratorio (Abdou & Flury, 2004). Los estudios sobre pérdidas de herbicidas por drenaje según tipo y ocupación del suelo podrían resultar útiles en el reconocimiento de prácticas agrícolas que mitiguen la contaminación de acuíferos. Esto es particularmente importante si tenemos en cuenta que el agua subterránea es la principal fuente de agua para consumo humano en la región (INDEC, 2010).

MATERIALES Y MÉTODOS

Dispositivo experimental

El estudio se realizó en seis cajas lisimétricas de hormigón armado (lisímetros de gravedad). Cada lisímetro tiene una superficie de 10 m² (3,3x3,3 m x 1,2 m de profundidad) y no presenta pendiente (Fig. 1). Las cajas lisimétricas fueron construidas entre 1969 y 1970 en la Estación Experimental Pergamino del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (33°51'S; 60°40'O) y rellenas con dos suelos de la Pampa Ondulada de textura

diferente, tres con un Hapludol típico de la serie Junín (Ju) y tres con un Argiudol típico de la serie Pergamino (Pe), respetando la secuencia, el espesor y la densidad aparente de los horizontes. Las características químicas y físicas de los suelos se presentan en la Tabla 1. Los suelos apoyan sobre un lecho filtrante de arena y grava que deriva el agua hacia un tubo de salida para recoger el drenaje a 1,40 m de profundidad.

Los lisímetros tuvieron agricultura continua con diferentes cultivos durante los primeros 30 años y desde 2001 mantienen

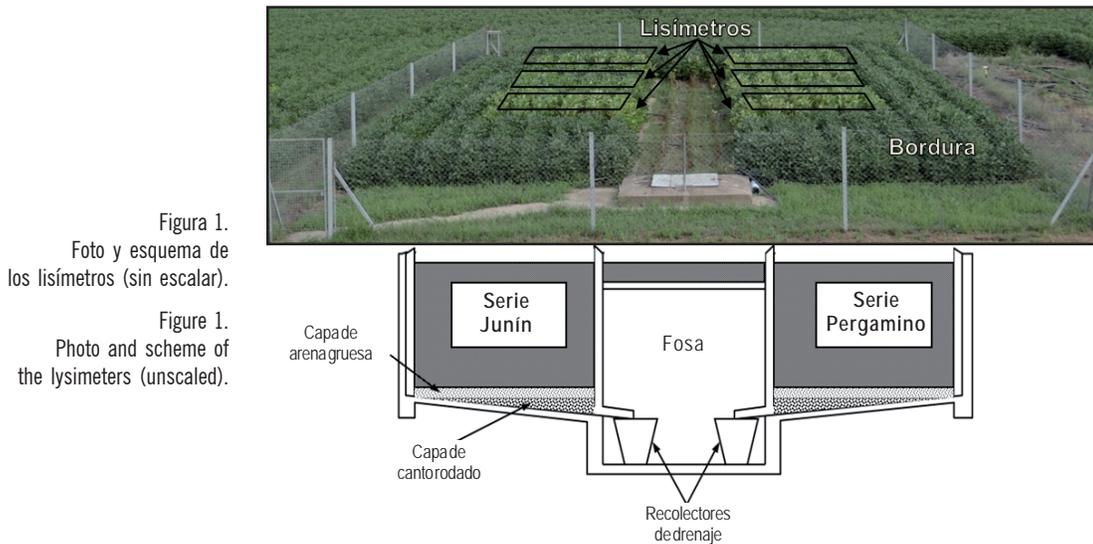


Figura 1.
Foto y esquema de los lisímetros (sin escalar).

Figure 1.
Photo and scheme of the lysimeters (unscaled).

Tabla 1. Características físicas y químicas de las series de suelo Junín y Pergamino.

Table 1. Physical and chemical properties of soil series Junín and Pergamino.

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

CC: capacidad de campo; PMP: punto de marchitez permanente; CO: carbono orgánico; N Total: nitrógeno total; P: fósforo extractable; Ca: calcio intercambiable; Mg: magnesio intercambiable; CIC: capacidad de intercambio catiónico.

CC: field capacity; PMP: permanent wilting point; CO: organic carbon; N Total: total nitrogen; P: extractable phosphorus; Ca: exchange calcium; Mg: exchange magnesium; CIC: cation exchange capacity.

una rotación maíz-soja bajo SD con riego complementario por goteo durante los ciclos de maíz.

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

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

Mediciones

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

Desde 2006, las muestras de drenaje fueron agrupadas en 13 períodos teniendo en cuenta las fechas de aplicación de glifosato y el tipo de ocupación (barbecho o cultivo); cada muestra combinada se preparó tomando una alícuota proporcional al volumen drenado en cada evento. Se determinó la concentración de glifosato y AMPA en los períodos correspondientes a dos ciclos de soja (2006/2007 y 2010/2011) y sus barbechos antecesores (2006 y 2010) y un ciclo de maíz (2011/2012) y el barbecho posterior (2012). También se determinó atrazina y acetoclor durante el último ciclo de soja (2010/2011) y su barbecho antecesor (2010) y el ciclo de maíz (2011/2012) y el barbecho posterior (2012), en coincidencia con la determinación de glifosato y AMPA.

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

La cantidad de herbicida o de metabolito perdido por drenaje se calculó por lisímetro como el producto del volumen drenado por la concentración del agua de drenaje para cada período. Cuando hubo detección por debajo del límite de cuantificación se utilizó el promedio entre el límite de detección (0,1 µg L⁻¹ para glifosato y AMPA y 0,0003 µg L⁻¹ para atrazina) y el de cuantificación (0,5 µg L⁻¹ para glifosato y AMPA y 0,025 µg L⁻¹ para atrazina). Para acetoclor, su límite de detección es de 0,0075 µg L⁻¹, sin poseer límite de cuantificación.

En 2008, se obtuvo una muestra compuesta del espesor 0-5 cm de cada lisímetro para la aplicación del fraccionamiento granulométrico del carbono orgánico del suelo (COS) por el método de Cambardella & Elliot (1992), modificando la dispersión química por la mecánica mediante la agitación en agua con bolitas de vidrio siguiendo las indicaciones de Feller (1979). El tamizado se realizó con un tamiz de 53 µm de diámetro de malla. Los resultados se expresaron como porcentaje de carbono orgánico de la fracción menor a 50 µm en relación al COS total.

Análisis estadístico

El diseño experimental fue completamente aleatorizado con tres repeticiones y dos tratamientos (serie de suelo). Las variables concentración y cantidad de herbicida no cumplieron con el supuesto de normalidad y se las transformó logarítmicamente. Se comparó el volumen drenado, la concentración media y la cantidad de herbicida lixiviado entre los dos tipos de suelo de acuerdo a su ocupación y dosis de aplicación mediante la prueba *t* (*p*<0,10). Se realizaron correlaciones entre el drenaje acumulado en cada período y el número de eventos de lluvia por período, el número de eventos durante el barbecho y el número de eventos durante el cultivo; las concentraciones y cantidades de glifosato y AMPA y el tiempo de duración de cada período y el tiempo transcurrido de la última aplicación. Se utilizó Infostat como programa estadístico (Di Rienzo *et al.*, 2013).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Precipitaciones y drenaje

El período analizado presentó variaciones extremas en las precipitaciones anuales, de 574 a 1561 mm (Fig. 2), con dos años consecutivos con precipitaciones superiores a 1400 mm (entre septiembre 2001 y agosto 2003) y la sequía de la campaña 2008-2009 que provocó pérdidas del 40% de la producción agrícola (Magrin *et al.*, 2012). El coeficiente de variación en las precipitaciones de los 12 años fue de 31,4%, de acuerdo con el análisis de Rodríguez *et al.* (2013) para Pergamino, en donde la variabilidad decádica explica el 30% de la variación total.

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

Tabla 2. Fechas de inicio, fin y duración de los periodos, ocupación del suelo, fechas y dosis de aplicación de glifosato (pa 48%), lluvia acumulada y nº de eventos de lluvia por periodo, drenaje promedio acumulado, concentración media de glifosato y ácido aminometilfosfórico (AMPA) para las series de suelo Junín (Ju) y Pergamino (Pe).

Table 2. Starting and ending dates, duration of periods, soil occupation, glyphosate (48% pa) application dates and rates, cumulative rainfall and number of rain events per period, cumulative average drainage, glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) mean concentrations for soil series Junín (Ju) and Pergamino (Pe).

| periodo | inicio | fin | duración (días) | ocupación del suelo | aplicación glifosato | | lluvia acumulada (mm) | Nº de eventos de lluvia | drenaje (mm) | | glifosato ($\mu\text{g L}^{-1}$) | | AMPA ($\mu\text{g L}^{-1}$) | |
|---------|------------|------------|-----------------|---------------------|----------------------|------------------------------|-----------------------|-------------------------|--------------|-------|------------------------------------|-----|-------------------------------|-------|
| | | | | | fecha | dosis (L ha^{-1}) | | | Ju | Pe | Ju | Pe | Ju | Pe |
| 1 | 04/05/2006 | 12/10/2006 | 161 | Barbecho | 04/05/2006 | 7 | 151,6 | 21 | 0,2 | 7,2 | 15,32 | ND | 556,00 | 11,81 |
| 2 | 13/10/2006 | 17/11/2006 | 35 | Barbecho | 15/10/2006 | 7 | 150,1 | 10 | 2,9 | 23,1 | 16,65 | 1 | 9,61 | 1,1 |
| 3 | 18/11/2006 | 14/12/2006 | 26 | Soja | 21/11/2006 | 3 | 12,6 | 5 | 22,2 | 28,2 | ND | ND | ND | ND |
| 4 | 15/12/2006 | 09/04/2007 | 115 | Soja | 15/12/2006 | 3 | 741,3 | 33 | 34 | 80,8 | ND | ND | ND | ND |
| 5 | 31/03/2010 | 20/11/2010 | 234 | Barbecho | 31/03/10 y 17/09/10 | 3 | 341,5 | 40 | 181 | 132,3 | ND | ND | ND | 0,3 |
| 6 | 21/11/2010 | 23/12/2010 | 32 | Soja | 25/11/2010 | 3 | 57,4 | 7 | 15,4 | 10,3 | 0,3 | ND | ND | ND |
| 7 | 23/12/2010 | 15/04/2011 | 113 | Soja | 24/12/10 y 07/01/11 | 3 | 526,0 | 26 | 1,4 | 10,6 | ND | 0,3 | 0,3 | 2,53 |
| 8 | 01/01/2012 | 31/01/2012 | 30 | Maíz | 04/08/11 y 02/11/11 | 3 | 81,9 | 4 | 0 | 3,6 | - | ND | - | 0,3 |
| 9 | 01/02/2012 | 01/03/2012 | 29 | Maíz | | | 287,9 | 14 | 0 | 5,2 | - | 0,3 | - | 0,85 |
| 10 | 02/03/2012 | 31/03/2012 | 29 | Barbecho | | | 125,8 | 7 | 0 | 66,4 | - | ND | - | ND |
| 11 | 01/04/2012 | 30/04/2012 | 29 | Barbecho | 04/04/2012 | 3 | 16,9 | 4 | 5,9 | 10,5 | 1,05 | 0,3 | 2,5 | ND |
| 12 | 01/05/2012 | 20/09/2012 | 142 | Barbecho | | | 448,6 | 29 | 240,9 | 218,6 | ND | ND | ND | ND |
| 13 | 21/09/2012 | 31/10/2012 | 40 | Barbecho | 21/09/2012 | 3 | 300,3 | 13 | 173,8 | 150,6 | ND | ND | ND | ND |

ND*: no detectado; (-): sin drenaje. * ND: not detected; (-): Undrained

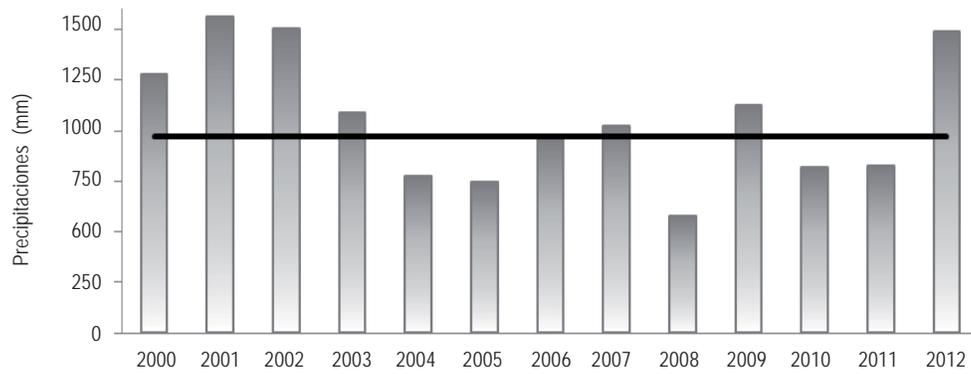


Figura 2. Precipitación anual (barras) y media anual del periodo 1910-2012 (línea).

Figure 2. Annual rainfall (bars) and annual average rainfall for the period 1910-2012 (line).

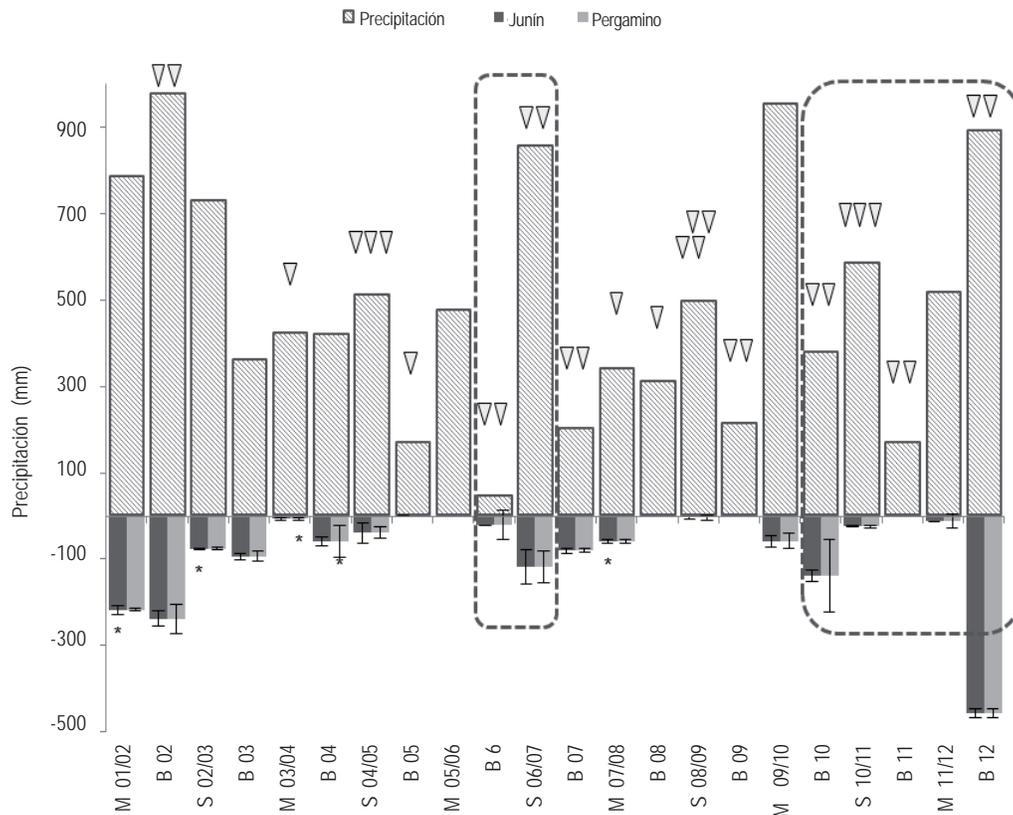


Figura 3. Precipitación y drenaje acumulado por tipo de ocupación del suelo (barbecho: B, soja: S, maíz: M) por año en las series de suelo Junín y Pergamino. * Diferencia significativa ($p < 0,10$). Barras de error: desvío estándar. Triángulos invertidos: aplicaciones de glifosato. Rectángulo con línea punteada: periodo de análisis de glifosato y AMPA.

Figure 3. Precipitation and cumulative drainage by soil occupation (fallow: B, soja: S, corn: M) per year in Junín and Pergamino soil series.

* Significant difference ($p < 0.10$). Error bars: standard deviation. Inverted triangles: glyphosate applications. Rectangle with dotted line: glyphosate and AMPA analysis period.

Cuando se compararon los drenajes acumulados durante cada barbecho o ciclo de cultivo surgieron algunas diferencias entre series de suelo (Fig. 3). Hubo una tendencia a mayor variabilidad del volumen drenado en Pe que impidió encontrar diferencias entre series de suelo, principalmente durante el barbecho, lo cual podría ser explicado por la mayor expresión de la anisotropía del perfil de esta serie cuando el sistema de raíces no está activo. Cuando se analizaron los drenajes mensuales (Fig. 4), se constataron los dos mecanismos de movimiento de agua:

- flujo masal, observable en ambos suelos con volúmenes de agua elevados, con valores algo superiores en Ju (los volúmenes de drenaje se encuentran ≈ 13 mm por encima de la línea 1:1 de igual drenaje entre series) y en condiciones de barbecho o cuando los cultivos se hallaban en su etapa inicial o final,
- flujo preferencial, observable en Pe (suelo estructurado), con volúmenes de agua de hasta 65 mm mientras en Ju los volúmenes eran muy pequeños o nulos

y con pulsos de lluvia abundantes que marcan el inicio del drenaje después de un estado de suelo seco (ya sea por elevada evapotranspiración o por escasas precipitaciones).

Jarvis (2007) señala que el potencial de flujo preferencial depende de la naturaleza de la red de macroporos, que está determinada por los factores de formación y degradación de la estructura, incluyendo la abundancia y la actividad de la biota, la textura del suelo, las características del sitio (posición topográfica, velocidad del secado del perfil de suelo, vegetación) y manejo (cultivo, labranza, tránsito de maquinaria). Las lluvias de alta intensidad y/o de larga duración generan presiones de agua cercanas a la saturación que permiten que los macroporos se llenen con agua y la conduzcan con un flujo rápido y en condiciones de no equilibrio. Los efectos de la situación inicial en la que se produce el flujo preferencial son complejos, especialmente para los suelos que se vuelven repelentes al agua cuando se secan, o cuando la estructura depende del contenido

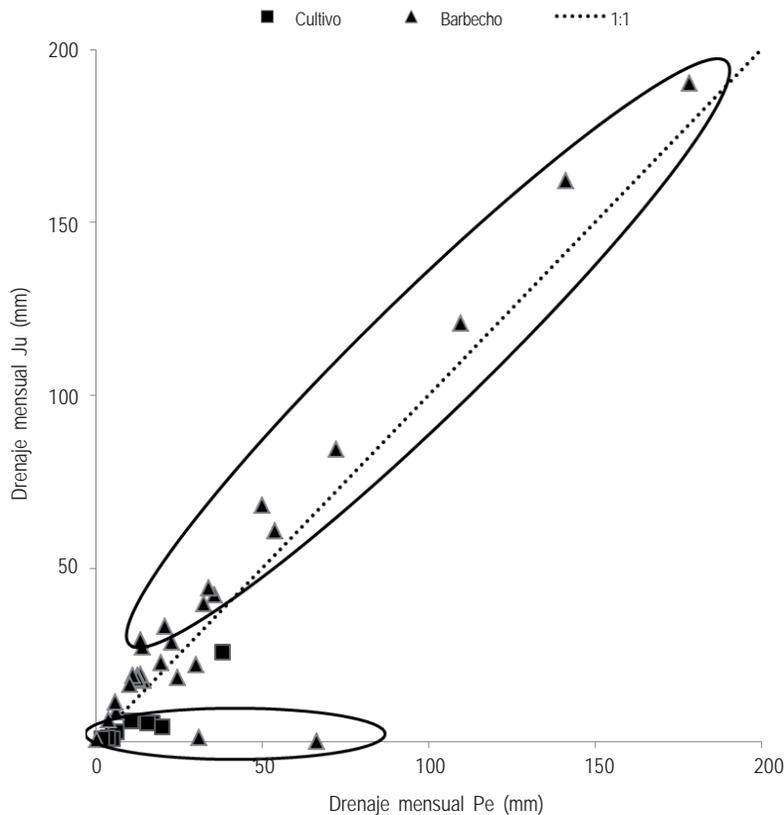


Figura 4. Drenaje mensual para las series de suelo Junín y Pergamino para los años 2001-2012. Línea de puntos: relación de drenaje 1:1
Figure 4. Monthly drainage in Junín and Pergamino soil series for the years 2001-2012. Point Line: drainage ratio of 1:1.

de agua (como ocurre en suelos arcillosos con expansión y contracción) (Lin *et al.*, 1998; Lin *et al.*, 1999; Jarvis *et al.*, 2002). En este caso, el agrietamiento del horizonte Bt, sumado a la presencia de macroporos originados por la SD conecta la superficie con la base del perfil dando origen al flujo preferencial de agua. Tampoco puede descartarse el efecto acelerador del drenaje producido en las paredes de los lisímetros que contienen la serie Pe durante condiciones de baja humedad, debido a la contracción del horizonte Bt.

Glifosato y AMPA

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

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

Tabla 3. Comparación del drenaje acumulado entre períodos de ocupación, de la concentración y cantidad de glifosato y AMPA y de la dosis de glifosato aplicado por período entre series de suelo entre 2006 y 2012.

Table 3. Comparison between soil series for cumulative drainage under different soil occupation periods, for concentration and amount of glyphosate and AMPA and effect of the applied dose over glyphosate and AMPA mean concentrations in both soil series during the period 2006-2012

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

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

(*) Significant differences 10% between columns. (+) High: 7 L ha^{-1} or two applications of 3 L ha^{-1} in each period; Low: one application of 3 L ha^{-1} or no application in the period. Ju: Junín soil series. Pe: Pergamino soil series. AMPA: aminomethylphosphonic acid

La duración del periodo y el tiempo transcurrido desde la última aplicación estuvieron directamente relacionados con la cantidad de glifosato encontrada en Ju pero no lo estuvieron en Pe. Sin embargo, en Pe, la concentración y la cantidad de AMPA estuvieron directamente relacionadas con la duración del periodo (Tabla 4).

La diferencia en concentraciones medias de AMPA obedeció a un efecto de dilución en Pe (Tabla 3). Además, las características del dispositivo experimental hacen que el escurrimiento superficial sea nulo y, por lo tanto, existe un mayor volumen de agua para drenar y potenciar el efecto de dilución respecto de la situación a campo.

Por otro lado, los dos suelos estudiados manifiestan una capacidad de adsorción diferente. Okada *et al.* (2016) reportaron mayor adsorción de glifosato en el horizonte superficial de un Argiudol típico de Pergamino ($K_f = 173,4$) que en un Haplustol éntico de Manfredi ($K_f = 101,7$), con contenido de arcilla similar a la de Ju.

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

En los periodos 1, 2, 8 y 9 (Tabla 2 y Fig. 3), luego de periodos secos, el drenaje se reinició en Pe antes que en Ju; esto se atribuyó al flujo preferencial, y se puede constatar la presencia de glifosato y/o AMPA, de acuerdo a lo señalado por Borggaard & Gimsing (2008). Antes del periodo 8 hubo dos aplicaciones, y en Pe no se detectó glifosato; sin embargo, en el periodo 9, sin aplicación, sí se lo detectó. Maitre *et al.* (2008), trabajando con Argiudoles de la región pampeana húmeda mostraron valores de coeficientes de adsorción de grado medio a elevado en tiempos relativamente cortos y de desorción medianamente elevados. Esto estaría demostrando que el hecho de no encontrar glifosato en el drenaje no significa que éste haya sido degradado; sino más bien la expresión de un mecanismo de adsorción/desorción gobernando el movimiento del plaguicida. Gimsing *et al.* (2004) mostraron que los procesos de adsorción y desorción de glifosato alteran su disponibilidad para los microorganismos a lo largo del tiempo.

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

Finalmente, los lisímetros fueron concebidos para estudiar el efecto del tipo de suelo sobre el drenaje y su composición en el largo plazo. Cualquier disturbio significativo en el suelo para estudiar propiedades edáficas (por ejemplo, físicas y su dinámica, o curvas de adsorción/

Tabla 4. Coeficientes de correlación entre concentraciones y cantidades de glifosato y AMPA, duración del periodo y tiempo transcurrido desde la última aplicación en cada serie de suelo entre 2006 y 2012.

Table 4. Correlation coefficients between glyphosate and AMPA concentrations and amounts, length of time and elapsed time since the last application in each soil series between 2006 and 2012.

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

AMPA: ácido metilaminofosfórico. * Correlación significativa con $p < 0,1$
 AMPA: aminomethylphosphonic acid. * Significant correlation with $p < 0.1$

desorción de glifosato y AMPA de cada horizonte), atenta con la continuidad de los experimentos. A ello se suma la dificultad para la aplicación de modelos de transporte de agua y solutos a nivel edáfico, los cuales podrían echar más luz en la demostración de la existencia de flujos masal y preferencial y su vinculación con el movimiento de plaguicidas. No se dispuso de las concentraciones de iones conservativos como cloruros o bromuros para vincularlos con el flujo de agua. Tampoco es recomendable la utilización de glifosato marcado con ^{14}C , dado que estos lisímetros no son simples columnas de suelos no disturbados adaptados para su seguimiento en laboratorio y su destrucción posterior.

Atrazina y acetoclor

Hang *et al.* (2010), trabajando en el mismo dispositivo experimental en la campaña de maíz 2001/2002, señalaron que la alta proporción de residuos extractables encontrada en el suelo de Ju sugería una baja afinidad de éste por la atrazina y la necesidad de continuar con el monitoreo para evaluar la estabilidad de dichos residuos y si éstos constituían un riesgo potencial para el acuífero. Efectivamente, en el presente trabajo, la atrazina fue detectada en todas las muestras analizadas y en Ju fue superior a Pe, tanto en concentración media como en cantidad perdida (Tabla 5). Además, se la detectó 3 años después de su última aplicación y, en algunos casos, superó los límites permitidos para agua potable, según la Unión Europea, llegando a valores de $0,455 \mu\text{g L}^{-1}$. Andriulo *et al.* (2006) detectaron atrazina en el mismo dispositivo experimental, en el drenaje de la campaña 2003/4, 8 meses y medio después de su última aplicación. Vonberg *et al.* (2014) señalan que la atrazina es muy persistente en el suelo y que en Alemania la siguen detectando en agua subterránea 20 años después de haber prohibido su uso.

La concentración de acetoclor no difirió entre series de suelo. Sin embargo, la cantidad perdida por drenaje fue superior en Pe que en Ju (Tabla 5). Se detectó acetoclor 7 y 9 años después de la última aplicación. Puede suceder que Ju haya perdido acetoclor por drenaje más fácil y rápidamente durante el periodo anterior al considerado en este trabajo, debido a la menor adsorción de la molécula por parte del suelo de esta serie. En estudios donde se aplicó radio marcación para seguir su ruta de degradación en el suelo, se mostró que la formación de residuos no extractables constituye un sumidero significativo, encontrándose entre 15 y 41% de la cantidad aplicada después de 84-90 días (EFSA, 2011). En condiciones de laboratorio en suelos agrícolas de Eslovaquia, se encontró una correlación positiva entre el grado de adsorción y desorción de acetoclor y el contenido de COS y además una correlación negativa con el pH actual (Tatarková *et al.*, 2014). Se podría esperar entonces que la serie Pe tuviera mayor adsorción que Ju debido a su mayor contenido de COS en el horizonte superficial (Tabla 1). A su vez, esto podría traducirse en un mayor tiempo de permanencia en el suelo y una lenta desorción, en coincidencia con lo observado.

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

Tabla 5. Drenaje acumulado, concentración media y cantidad perdida por drenaje de atrazina y acetoclor en las series de suelo Junín y Pergamino entre el 31/03/2010 y el 31/10/2012.

Table 5. Cumulative drainage, atrazine and acetochlor mean concentration and amount values lost by drainage in Junín and Pergamino soil series between 03/31/2010 and 10/31/2012.

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

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

*Comparison between soil series, different letters mark significant differences to 10%.

El riesgo de contaminación del agua subterránea por plaguicidas surge de la combinación de la vulnerabilidad del suelo, componente de la zona no saturada, y de la carga contaminante. La carga está definida por la frecuencia y dosis aplicada de producto y por el momento de aplicación. El suelo de la serie Junín, tiene menor capacidad de retención de los herbicidas estudiados que el suelo de la serie Pergamino, y esto lo hace más vulnerable al sistema suelo-agua (Warren & Weber, 1994; Dalpiaz, 2015). Como la dosis anual de glifosato utilizada en la región, fue variando desde 3 L ha⁻¹ en la década de 1990 hasta 12 L ha⁻¹ en la actualidad (Souza Casadinho, 2013), el riesgo de contaminación del acuífero es mayor donde se encuentra la serie Junín.

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

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

CONCLUSIONES

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

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

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

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se desarrolló en el marco de los Programas Nacionales de INTA Suelo y Recursos Naturales, Gestión Ambiental y Ecorregiones y del Proyecto Regional con enfoque Territorial para el Norte de Buenos Aires. Agradecemos a los proyectos AEGA 221631 y AEGA 221641 por financiar las determinaciones analíticas. A Eduardo De Gerónimo por colaborar en las determinaciones de plaguicidas. A Fernando Rimatori, Diego Colombini y Fabio Villalba por el apoyo en las tareas de campo.

BIBLIOGRAFÍA

- Abdou, HM & M Flury. 2004. Simulation of water flow and solute transport in free-drainage lysimeters and field soils with heterogeneous structures. *Eur. J. Soil Sci.* 55: 229-241.
- Andriulo, AE; MC Sasal; S Portela & MI Maître. 2004a. Efecto del tipo de suelo sobre el transporte de solutos en Lisímetros. III Glifosato. XIX Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo, 22-25 junio de 2004, Paraná, Entre Ríos (Argentina).
- Andriulo, AE; MC Sasal; S Portela & MI Maître. 2004b. Efecto del tipo de suelo sobre el transporte de solutos en Lisímetros. II Atrazina. XIX Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo, 22-25 junio de 2004, Paraná, Entre Ríos (Argentina).
- Andriulo, AE; S Hang; MI Maître; S Enrique; S Portela & MC Sasal. 2006. Efecto del tipo de suelo sobre el transporte de atrazina y glifosato en secuencia maíz-soja bajo siembre directa. XX Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo, 19-22 septiembre 2006, Salta-Jujuy (Argentina).
- Aparicio, VC; E De Gerónimo; D Marino; J Primost; P Carriquiriborde & JL Costa. 2013. Environmental fate of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters and soil of agricultural basins. *Chemosphere* 93:1866-1873.
- Auge, M. 2004. Regiones Hidrogeológicas República Argentina y provincias de Buenos Aires, Mendoza y Santa Fe. <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/15909>. Fecha de último acceso: 26/08/2015.
- Bedmar, F; P Daniel; JL Costa & D Gimenez. 2011. Sorption of acetochlor, S-metolachlor and atrazine in surface and subsurface soil horizons of Argentina. *Environ. Toxicol. Chem.* 30: 1990-1996.
- Bertram, N & S Chiacchiera. 2014. Ascenso de napas en la región pampeana: ¿Consecuencia de los cambios en el uso de la tierra? Compendio de resúmenes de trabajos publicados 2013-2014. Ediciones INTA. División Comunicaciones y Biblioteca INTA Marcos Juárez.

- Borggaard, OK & AL Gimsing. 2008. Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review. *Pest Manag. Sci.* 456: 441-456.
- CASAFE. 2012. Mercado Argentino de Productos Fitosanitarios/Año 2011 vs. 2012. <http://www.casafe.org/publicaciones/estadisticas>. Fecha de último acceso: 26/10/2015.
- Cambardella, CA & ET Elliot. 1992. Particulate soil organic matter changes across a grassland cultivation sequence. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56: 777-783.
- Caviglia, OP; VO Sadras & FH Andrade. 2004. Intensification of agriculture in the south-eastern Pampas: I. Capture and efficiency in the use of water and radiation in double-cropped wheat-soybean. *Field Crops Res.* 87: 117-129.
- Dalpiaz, MJ. 2015. Estimación del peligro de contaminación del agua subterránea por plaguicidas en el norte de la provincia de Buenos Aires. Tesis presentada para optar al título de Magister de la Universidad de Buenos Aires. Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua, Facultad de Ciencias Veterinarias, Universidad de Buenos Aires. pp. 73.
- De Gerónimo, E; V Aparicio; S Bárbaro; R Portocarrero; S Jaime & JL Costa. 2014. Presence of pesticides in surface water from four sub-basins in Argentina. *Chemosphere* 107: 423-431.
- Di Rienzo, JA; F Casanoves; MG Balzarini; L Gonzalez; M Tablada & CW Robledo. 2013. Grupo InfoStat, Facultad Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina. <http://www.infostat.com.ar> Fecha de último acceso: 26/10/2015.
- European Food Safety Authority (EFSA). 2011. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance acetochlor. *EFSA Journal* 9: 1-109. www.efsa.europa.eu/efsajournal.htm Fecha de último acceso: 27/08/2015.
- Feller, C. 1979. Une méthode de fractionnement granulométrique de la matière organique du sol. Application aux sols tropicaux à textures grossières, très pauvres en humus. *Cahiers ORSTOM série Pédologie, Paris* 17, 339-346.
- FOCUS. 2014. Assessing Potential for Movement of Active Substances and their Metabolites to Ground Water in the EU. The Final Report of the Ground Water Work Group of FOCUS. EC Document Reference Sanco/13144/2010, versión 3. [http://focus.jrc.ec.europa.eu/gwdocs/NewDocs/focusGWReport Oct 2014. pdf](http://focus.jrc.ec.europa.eu/gwdocs/NewDocs/focusGWReport%20Oct%202014.pdf) Fecha de último acceso: 26/08/2015.
- Gimsing, AL; OK Borggaard; OS Jacobsen; J Aamand & J Sørensen. 2004. Chemical and microbiological soil characteristics controlling glyphosate mineralisation in Danish surface soils. *Appl. Soil Ecol.* 27: 233-242.
- Hang, S; A Andriulo; MC Sasal; M Nassetta; S Portela & AI Cañas. 2010. Integral study of atrazine behaviour in field lysimeters in Argentinean Humid Pampas soils. *Chilean J. Agric. Res.* 70: 104-112.
- Hendrickx, JMH & M Flury. 2001. Uniform and preferential flow, mechanisms in the vadose zone. In: National Research Council (ed) Conceptual models of flow and transport in the fractured vadose zone. National Academy Press, Washington DC. pp. 149-188.
- INDEC. 2010. Censo Nacional de Población, Hogares y Viviendas. www.censo2010.indec.gov.ar Fecha de último acceso: 26/08/2015.
- INTA. 1972. Carta de Suelos de la República Argentina. Hoja 3360-32 Pergamino, provincia de Buenos Aires. Argentina.
- Jarvis, NJ; L Zavattaro; K Rajkai; WD Reynolds; PA Olsen; M McGechan; M Mecke; B Mohanty; PB Leeds-Harrison & D Jacques. 2002. Indirect estimation of near-saturated hydraulic conductivity from readily available soil information. *Geoderma* 108: 1-17.
- Jarvis NJ. 2007. A review of non-equilibrium water flow and solute transport in soil macropores: Principles, controlling factors and consequences for water quality. *Eur. J. Soil Sci.* 58: 523-546.
- Kjær, J; P Olsen; M Ullum & R Grant. 2005. Leaching of glyphosate and amino-methylphosphonic acid from Danish agricultural field sites. *J. Environ. Qual.* 34: 608-620.
- Lewan, E; J Kreuger & N Jarvis. 2009. Implications of precipitation patterns and antecedent soil water content for leaching of pesticides from arable land. *Agric. Water Manage.* 96: 1633-1640.
- Lin, HS; KJ McInnes; LP Wilding & CT Hallmark. 1998. Macroporosity and initial moisture effects on infiltration rates in vertisols and vertic intergrades. *Soil Sci.* 163: 2-8.
- Lin, HS; KJ McInnes; LP Wilding & CT Hallmark. 1999. Effects of soil morphology on hydraulic properties: I. Quantification of soil morphology. *Soil Sci. Soc. Am. Journal* 63: 948-954.
- Lupi, L; KSB Miglioranza; VC Aparicio; D Marino; F Bedmar & DA Wunderlin. 2015. Occurrence of glyphosate and AMPA in an agricultural watershed from the southeastern region of Argentina. *Sci. Total Environ.* 536: 687-694.
- Maître MI; E Lorenzatti; A Lenardón & S Enrique. 2008. Adsorción-desorción de glifosato en dos suelos argentinos. *Natura Neotropicalis* 39: 19-31.
- MAIZAR. 2013. La cadena del maíz y las oportunidades para desarrollo en la Argentina. Consultoría elaborada por encargo del Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. Buenos Aires, Argentina. www.maizar.org.ar/documentos/1.argentina-final-ago.docx. Fecha de último acceso: 21/10/2015.
- Magrin, GO; MI Travasso & R Mehzer. 2012. Impacts of Climate Variability and Extremes on Crop Production in Argentina. Proc. Planet Under Pressure 2012, London, UK. <http://www.planetunderpressure2012.net> Fecha de último acceso: 21/10/2015.
- McConnell JS & LR Hossner. 1985. pH dependent adsorption isotherms of glyphosate. *J. Agric. Food Chem.* 33: 1075-1078.
- Norgaard T; P Moldrup; TPA Ferré; P Olsen; AE Rosenbom & LW de Jonge. 2014. Leaching of glyphosate and aminomethylphosphonic acid from an agricultural field over a twelve-year period. *Vadose Zone J.* 13: 1-18.
- Nosetto, MD; EG Jobbágy; AB Brizuela & B Jackson. 2012. The hydrologic consequences of land cover change in central Argentina. *Agric. Ecosyst. Environ.* 154: 2-11.
- Okada, E; JL Costa & F Bedmar. 2016. Adsorption and mobility of glyphosate in different soils under no-till and conventional tillage. *Geoderma* 263: 78-85.
- Organismo provincial para el desarrollo sostenible (OPDS). 2013. [http://www.opds.gba.gov.ar/RNSite/Agroecosistemas/Plaguicidas correccion2013final.pdf](http://www.opds.gba.gov.ar/RNSite/Agroecosistemas/Plaguicidas%20correccion2013final.pdf). Fecha de último acceso: 21/10/2013.
- Peruzzo, PJ; AA Porta & AE Ronco. 2008. Levels of glyphosate in surface waters, sediments and soils associated with direct sowing soybean cultivation in north pampasic region of Argentina. *Environ. Poll.* 156: 61-66.

- Piccolo A; G Celano & P Conte. 1996. Adsorption of glyphosate by humic substances. *J. Agric. Food Chem.* 44: 2442-2446.
- Portela, SI; AE Andriulo; EG Jobbágy & MC Sasal. 2009. Water and nitrate exchange between cultivated ecosystems and ground water in the Rolling Pampas. *Agric. Ecosyst. Environ.* 134: 277-286.
- Rampoldi, EA; S Hang & E Barriuso. 2014. Carbon-14-Glyphosate Behavior in Relationship to Pedoclimatic Conditions and Crop Sequence. *J. Environ. Qual.* 43(2): 558-567.
- Reynoso, LR; MC Sasal; SI Portela & AE Andriulo. 2005. Vulnerabilidad del acuífero pampeano a la contaminación en el norte de la provincia de Buenos Aires. Aplicación de la metodología DRASTIC. *RIA* 34: 85-99.
- Reynoso, LR & AE Andriulo. 2008. Estado actual de la calidad del agua en la cuenca del arroyo Pergamino. *Información tecnológica* 5: 1-23.
- Reichenberger, S; W Amelung; V Laabs; A Pinto; KU Totsche & W Zech. 2002. Pesticide displacement along preferential flow pathways in a Brazilian Oxisol. *Geoderma* 110: 63-86.
- Rodríguez, GR; GO Magrin; AS Bernandez & JF Galarce. 2013. Variabilidad y Cambio Climático en la Expansión de la Frontera Agrícola en el Cono Sur: Estrategias Tecnológicas para Reducir Vulnerabilidades. Proyecto Fontagro RG-T1654. Informe Del Componente 2: Caracterización de la Variabilidad Climática
- Sasal, MC; AE Andriulo; MG Wilson & SI Portela. 2010. Pérdidas de glifosato por drenaje y escurrimiento en molisoles bajo siembra directa. *Información tecnológica* 21: 135-142.
- Souza Casadinho, J. 2013. Expansión de los monocultivos; demanda de agrotóxicos e impacto socioambiental. http://www.rap-al.org/index.php?seccion=3&f=edicion.php&id_publicacion=7&id_edicion=238. Fecha de último acceso: 17/02/2014.
- Tatarková, V; E Hiller & R Halko. 2014. Retention characteristics of acetochlor in soils collected from different depths in relation to soil properties (Žitnýostrov Area, SW Slovakia). *Soil & Water Res.* 9: 58-65.
- Universidad de Hertfordshire. 2013. Pesticide Properties Database. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/index.htm>. Fecha de último acceso: 17/08/2016.
- U.S. Geological Survey. 1999. The Quality of Our Nation's Waters. Nutrientes and pesticides. U.S. Geological Survey Circular 1225.
- Viglizzo, EF; LV Carreño; H Pereyra; F Ricard; J Clatt & D Pincén. 2010. Dinámica de la frontera agropecuaria y cambio tecnológico. En: EF Viglizzo & EG Jobbágy (eds). Expansión de la frontera agropecuaria en Argentina y su impacto ecológico-ambiental. Pp 9-16. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA).
- Vonberg, D; J Vanderborght; N Cremer; T Pütz; M Herbst & H Vereecken. 2014. Twenty years of long-term atrazine monitoring in a shallow aquifer in western Germany. *Water Res.* 50: 294-306.
- Weinzettel, PA & EJ Usunoff. 2001. Determinación por macroporos en suelos argiudoles en la cuenca del arroyo Azul, Argentina. Congreso Las caras del agua subterránea. Barcelona, España, Septiembre de 2001.
- Warren, RL & JB Weber. 1994. Evaluating pesticide movement in North Carolina. Soils. *Soil Sci. Soc. North Carolina Proc.* 37: 23-35.

