

## TRANSPORTE DE GLIFOSATO EN DOS SUELOS AGRÍCOLAS DEL ESTE DE SANTIAGO DEL ESTERO, ARGENTINA

Laura Inés Mas<sup>1,\*</sup> , Margarita María Alconada Magliano<sup>2</sup>, Virginia Carolina Aparicio<sup>3</sup> 

<sup>1</sup> INTA, Estación Experimental Agropecuaria Quimilí, Quimilí, Santiago del Estero, Argentina.

<sup>2</sup> Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

<sup>3</sup> INTA, Estación Experimental Agropecuaria Balcarce, Balcarce, Buenos Aires, Argentina.

### RESUMEN

El glifosato puede lixiviar con el agua de drenaje a capas más profundas del suelo. Con el objetivo de evaluar el riesgo de contaminación del agua subterránea con glifosato en dos suelos del este de Santiago del Estero, se realizó un ensayo con columnas de suelo sin disturbar de los horizontes A, Bt1, Bt2 y Ck de un Argiustol ácuico y A, AC y C de un Haplustol éntico. Las curvas de paso de glifosato se ajustaron con el paquete CXTFIT, utilizando como base los parámetros velocidad ( $v$ ) y coeficiente de dispersión ( $D$ ) obtenidos previamente del ensayo de transporte de un soluto inerte. Se determinó el factor de retardo ( $R$ ), la fracción de retardo instantáneo de soluto ( $\beta$ ) y el coeficiente de transferencia de masa entre fases ( $\omega$ ). Luego del ensayo se cuantificó el glifosato y ácido aminometilfosfónico (AMPA) retenido en las columnas y se realizó un balance para determinar porcentajes de lixiviación, retención y disipación. La lixiviación fue muy limitada y variable entre las columnas de cada horizonte. La aparición temprana del glifosato en los efluentes fue un indicador de flujo preferencial, mientras que las curvas asimétricas, los picos de concentración a valores mayores a 1 volumen de poros y un factor de retardo muy superior a 1 indicaron condiciones de no equilibrio químico. La adsorción fue más importante que la lixiviación y se comprobó una mayor retención de glifosato total en el Argiustol ácuico. Finalmente, la mayor parte del glifosato aplicado no se encontró en los lixiviados ni retenido en las columnas, sino que se disipó durante el ensayo. Esto podría deberse a la formación de residuos no extractables o la mineralización completa del herbicida.

**Palabras clave:** flujo preferencial, siembra directa, perfil de suelo, disipación.

## GLYPHOSATE TRANSPORT IN TWO AGRICULTURAL SOILS FROM EASTERN SANTIAGO DEL ESTERO, ARGENTINA

\* Autor de contacto:  
laurainesmas@gmail.com

Recibido:  
28-08-24

Recibido con revisiones:  
07-11-24

Aceptado:  
25-11-24

Este artículo está bajo  
licencia internacional



La titularidad del derecho de autor/a es de los/as Autores/as.

### ABSTRACT

Glyphosate can leach into deeper soil layers with drainage water. The objective of this research was to evaluate the risk of underground water contamination with glyphosate in two soils from the east of Santiago del Estero, Argentina. Experiments were conducted with undisturbed soil columns from the A, Bt1, Bt2, and Ck horizons of an Aquic Argiustoll and the A, AC, and C horizons of an Entic Haplustoll. Glyphosate breakthrough curves were fitted with the CXTFIT package, using the parameters velocity ( $v$ ) and dispersion coefficient ( $D$ ) obtained from the transport experiment of an inert molecule. Retardation coefficient ( $R$ ), fraction of instantaneous solute retardation ( $\beta$ ) and mass transfer coefficient ( $\omega$ ) were determined. After the study, the amount of glyphosate and aminomethylphosphonic acid adsorbed to the soil columns was quantified, and a mass balance was performed to determine leaching, retention, and dissipation percentages. Leaching

was very limited and variable between the columns of each horizon. The early appearance of glyphosate in effluents was an indicator of preferential flow, while asymmetric curves, concentration peaks greater than one pore volume and a retardation factor greater than 1 indicated unbalanced chemical conditions. Adsorption was more important than leaching and greater retention of total glyphosate was found in the Aquic Argiustoll soil. Finally, most of the applied glyphosate was not found in the leachate or the columns, but rather dissipated during the experiment. This could be due to the formation of non-extractable residues or complete mineralization of the herbicide. The Entic Haplustoll soil, however, is located in a water flow recharge zone and would thus present a greater risk of regional groundwater contamination with glyphosate.

**Keywords:** preferential flow, no tillage, soil profile, dissipation.

## INTRODUCCIÓN

La siembra directa (SD) es un sistema de cultivo que abarca el 91 % de la superficie agrícola de Argentina (Aapresid, 2020). En la provincia de Santiago del Estero la SD se aplica en más del 95 % del área agrícola (Bolsa de Cereales de Buenos Aires, 2024), siendo la soja y el maíz los principales cultivos (Secretaría de Bioeconomía, 2024). El paquete tecnológico conformado por la SD y los cultivos transgénicos incluye el uso de plaguicidas, con una fuerte dependencia del uso de herbicidas para el control de malezas, especialmente el glifosato (Pampas Group, 2015). En el este de Santiago del Estero, en la campaña 2017/18 se emplearon aproximadamente 10 L ha<sup>-1</sup> de glifosato en el cultivo de soja y 6 L ha<sup>-1</sup> en maíz, junto a otros herbicidas como atrazina, acetoclor y 2,4-D, con dosis de 3,7, 1,8 y 1 L ha<sup>-1</sup>, respectivamente (Bolsa de Cereales de Buenos Aires, 2018).

El glifosato es un herbicida postemergente de amplio espectro, no selectivo, usado en cultivos agrícolas, forestales y ambientes urbanos. El ingrediente activo (ácido N-(fosfonometil) glicina) es un compuesto polar con tres grupos funcionales (amino, carboxilato y fosfonato) que originan reacciones de adsorción específicas como puentes de hidrógeno y enlaces coordinados con cationes polivalentes libres o adsorbidos en los planos basales del complejo de intercambio (McBride y Kung, 1989). Es una molécula anfótera: puede estar cargada positivamente, tener carga neta cero o tener varias cargas negativas dependiendo del pH (McConnell y Hossner, 1985). A valores de pH entre 4 y 8, forma aniones mono y bivalentes con una afinidad particularmente alta por los cationes trivalentes como Fe<sup>+3</sup> y Al<sup>+3</sup> (Sheals et al., 2002).

El glifosato se adsorbe fuertemente al suelo y esta interacción se ve afectada principalmente por el contenido de arcilla y de óxidos de Fe<sup>3+</sup> y Al<sup>3+</sup>, la capacidad de intercambio catiónico y el pH, mientras que la adsorción a la materia orgánica pareciera ser de menor importancia (Borggaard y Gimsing, 2008; De Gerónimo et al., 2018a; Okada et al., 2016; Padilla y Selim, 2018). La capacidad de adsorción de un suelo se caracteriza normalmente utilizando coeficientes de retención que reflejan la distribución del herbicida entre las fases sólida y líquida. Gonzalo Mayoral et al. (2022) cuantificaron coeficientes de adsorción de 291,1; 589,2 y 277,8 L kg<sup>-1</sup> para los horizontes A, B y C de un Argiudol típico de la provincia de Buenos Aires, mientras que De Gerónimo et al. (2018a) determinaron coeficientes de 24,9 a 397,4 L kg<sup>-1</sup> para los 5 cm superficiales de doce suelos de distintas regiones de la Argentina, variabilidad que también se vio reflejada en los trabajos de Gómez Ortiz et al. (2017) y Okada et al. (2016), quienes estudiaron el proceso en los 15 cm superficiales de diversos suelos del país.

La degradación del glifosato en el suelo es un proceso microbiológico de naturaleza cometabólica (Luzzi et al., 2024): una enzima producida por un organismo para catalizar la degradación de un sustrato, del que obtiene energía y carbono, también es capaz de degradar el glifosato, pero sin obtener de él lo necesario para su crecimiento (Dalton et al., 1997). Los microorganismos degradan el glifosato a través de dos vías: una conduce a la formación intermedia de ácido aminometilfosfónico (AMPA) y la otra conduce a la formación de sarcosina y glicina. La primera suele considerarse la vía de disipación principal, pues el AMPA es fácilmente detectable en el suelo debido a que se adsorbe fuertemente a través del grupo fosfonato y esto lo protege contra la degradación microbiana (Simonsen et al., 2008).

A pesar de su alta adsorción en el suelo, el glifosato puede transportarse a las capas más profundas y lixiviarse con el agua que infiltra (Borggaard y Gimsing, 2008; Kjær et al., 2005; Vereecken, 2005), habiéndose detectado su presencia en aguas subterráneas de nuestro país (Aparicio y De Gerónimo, 2024; Caprile et al., 2017; Lutri et al., 2020; Mas et al., 2020; Okada et al., 2018). El transporte vertical de glifosato se ha estudiado en ensayos de laboratorio con columnas de suelo, pero pocos trabajos evalúan el fenómeno a través del perfil de suelo (Gonzalo Mayoral et al., 2021) y la mayoría se refieren sólo a los

horizontes superficiales (Dousset et al., 2004; Gjettermann et al., 2009; Okada et al., 2016). En general se plantea que el transporte se produce por flujo preferencial en suelos bien estructurados, donde el tiempo de contacto con la matriz del suelo no es suficiente para llegar al equilibrio (Borggaard y Gimsing, 2008; Vereecken, 2005). El flujo preferencial se define como el transporte rápido de agua y solutos a través de una fracción reducida del volumen total del suelo (Jury y Roth, 1990). Su ocurrencia se atribuye principalmente al flujo a través de los macroporos, que se forman debido a una diversidad de procesos, e. g. la actividad de la fauna del suelo y el crecimiento de las raíces de las plantas (Beven y Germann, 2013; Cey y Rudolph, 2009; Qiu et al., 2023). Consecuentemente, el tipo de suelo influye fuertemente en la lixiviación al condicionar los mecanismos de transporte (Cueff et al., 2020), a lo que se suman otros factores como la intensidad de la lluvia, la fecha de aplicación del plaguicida en relación con la ocurrencia de precipitaciones y la humedad del perfil edáfico (Kjær et al., 2003).

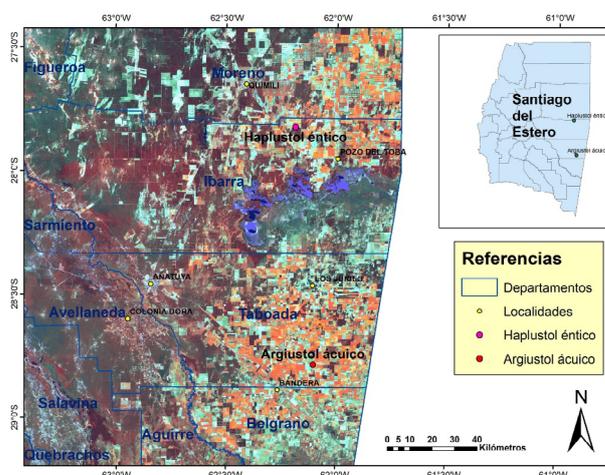
Dados los antecedentes presentados y el alto uso del herbicida glifosato en la región, resulta esencial comprender los mecanismos de transporte que pueden ocurrir en estos suelos, a fin de establecer el potencial de contaminación de este plaguicida en una de las zonas agrícolas más importantes del Norte argentino. El estudio del proceso de transporte del glifosato y de las tasas de pérdida del herbicida contribuirá a comprender la forma en que el uso del herbicida minimiza el riesgo de contaminación del agua subterránea. El objetivo de este trabajo fue evaluar el transporte vertical de glifosato en los horizontes de dos suelos representativos del Este de Santiago del Estero: un Haplustol éntico y un Argiustol ácuico.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Área de estudio y muestreo de suelos

El Este de Santiago del Estero se caracteriza por un clima continental cálido, con precipitaciones estivales. Para el período 1961-2014 el promedio anual de la localidad de Bandera rondó los 800 mm, mientras que en la zona de Quimilí se ubicó entre los 700 y 750 mm (Van Meer y Domínguez, 2021). La temperatura media anual es de 19,6 °C, la temperatura media mensual del mes más cálido (enero) es de 26,9 °C y la del mes más frío (julio), de 12,4 °C; los vientos predominantes son del Sur y Norte, siendo los más fuertes en los meses de julio, agosto y septiembre (Boletta et al., 1989; Boletta et al., 2006).

Para este trabajo se seleccionaron dos suelos de la zona con características morfológicas contrastantes: un Haplustol éntico (27° 49' 22,9" S, 62° 11' 19,7" W) y un Argiustol ácuico (28° 46' 59,8" S, 62° 05' 55,0" W) (Soil Survey Staff, 2022). El primer suelo sería el predominante en el centro-este de la provincia, ocupando el 40% de la superficie (Peña Zubiarte y Maldonado Pinedo, 1979), mientras que otros suelos, como los Haplustoles típicos, Argiustoles típicos y Argiustoles údicos, presentarían proporciones menores. Aunque en ese informe no se mencionan Argiustoles ácuicos, trabajos más recientes lo encontraron entre los suelos predominantes en el noreste del Departamento Belgrano, Santiago del Estero (Vizgarra et al., 2023). En la Figura 1 se muestra la ubicación de los sitios de estudio.



**Figura 1.** Ubicación de los sitios de muestreo.

**Figure 1.** Location of sampling sites.

Ambos suelos se encuentran en la Cuenca de los Bajos Submeridionales, que posee un relieve con muy escasa pendiente, sin una red de escurrimiento definida, y con una dirección predominante del flujo de NO a SE (Subsecretaría de Recursos Hídricos, 2010). El Haplustol éntico (HE) se ubica en un sector más elevado de la cuenca, donde la superficie freática se encuentra por debajo de los 20 m de profundidad. El Argiustol ácuico (AA) se localiza en la parte media, con una superficie freática que fluctuó entre 1 y 3 metros hace aproximadamente 3 años, aunque actualmente se encuentra por debajo de esa profundidad. Ambos sitios corresponden a lotes agrícolas bajo siembra directa con una rotación soja - maíz.

Se realizaron 3 calicatas de 1,5 m de profundidad en cada sitio. En cada calicata se tomó una muestra sin disturbar por horizonte para el ensayo de transporte con cilindros de acero inoxidable de 15 cm de altura por 8,5 cm de diámetro y muestras disturbadas compuestas a fin de medir variables físico-químicas. Los cilindros para el ensayo de transporte se guardaron refrigerados a 4 °C hasta su uso. Además, se tomaron muestras para la determinación de densidad aparente ( $\rho_b$ ) con cilindros de 5 cm de altura por 5,3 cm de diámetro, a partir de la cual se calculó la porosidad total ( $\varphi$ ) mediante la siguiente ecuación:

$$\varphi = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_p}$$

donde  $\varphi$  es la porosidad total,  $\rho_b$  es la densidad aparente y  $\rho_p$  es la densidad de partículas (considerada 2,65 g cm<sup>-3</sup>). Los horizontes muestreados para este estudio fueron: A, Bt1, Bt2, Ck en el suelo AA y A, AC, C en el HE.

Con las muestras disturbadas se determinó textura por el método de la pipeta (Soil Conservation Service, 1972), pH en agua 1:2,5 (Conyers y Davey, 1988), conductividad eléctrica en el extracto de saturación (CE<sub>s</sub>) (Richards, 1954), carbono orgánico (CO) por oxidación con dicromato de potasio (Walkley y Black, 1934) y capacidad de intercambio catiónico (CIC) por desplazamiento con acetato de amonio 1N a pH 7 (Sparks et al., 1996).

#### Ensayo de transporte

El estudio de transporte vertical se realizó bajo condiciones controladas de laboratorio, a temperatura constante de 24 °C, siguiendo la metodología de Montoya et al. (2006) y Okada et al. (2014, 2016). Antes de iniciar el ensayo, las columnas fueron presaturadas por capilaridad con una solución de CaCl<sub>2</sub> 0,01 M y selladas en ambos extremos con una membrana porosa de nylon, un plato poroso de acero inoxidable y una tapa con un orificio de entrada. Posteriormente, en el extremo superior de cada columna se conectó a una bomba peristáltica multicanal alimentada con una solución de CaCl<sub>2</sub> 0,01 M a flujo constante de 3,82 mm h<sup>-1</sup>, y en el extremo inferior se conectó a una cámara de vacío a una presión constante de -4,9 kPa, dentro de la cual se ubicó un colector de fracciones (Spectra/Chrom® CF-2, Spectrum Chromatography, Houston, TX, USA).

En una primera etapa, se evaluó el movimiento del agua a través de las columnas mediante el uso de un trazador inerte, que permitió luego identificar las diferencias con el transporte del glifosato, que es una sustancia reactiva. Para ello, se inyectó un pulso de 15 minutos de una solución de bromuro de potasio (Br) disuelto en CaCl<sub>2</sub> 0,01 M, con una dosis equivalente a 150 kg ha<sup>-1</sup>, e inmediatamente después se volvió a conectar el flujo de inyección a la solución de CaCl<sub>2</sub> 0,01 M. Las muestras se recolectaron cada 30 mL y se guardaron en heladera a 4 °C hasta su análisis. La concentración de Br se determinó con un electrodo selectivo para iones (Orion EA940, Orion Research Inc., Beverly, MA, USA, límite de detección de 0,0005 mmol L<sup>-1</sup>). Luego de la lixiviación del Br, se inyectó un pulso de 15 minutos de glifosato comercial (granulado soluble, 792 g kg<sup>-1</sup>, Roundup® ControlMax, Agro Bayer) disuelto en una solución de CaCl<sub>2</sub> 0,01 M, equivalente a una dosis de 6 kg ha<sup>-1</sup> de i.a. Las muestras se recolectaron cada 30 mL y se conservaron a -20 °C hasta su análisis con un equipo UHPLC-MS/MS (Waters Corporation, Milford, MA, USA) siguiendo la metodología de cuantificación para glifosato y AMPA en muestras de agua desarrollada por Aparicio et al. (2013).

Terminado el ensayo, las columnas se fraccionaron en 4 segmentos (0-2, 2-5, 5-10 y 10-15 cm) y se colocaron en estufa a 30 °C hasta peso constante. Una submuestra se secó a 105 °C para determinar humedad gravimétrica y calcular el volumen de poros (VP). Un VP corresponde al volumen del medio poroso que es ocupado por el fluido (Kirkham, 2014). El VP se estimó determinando el volumen ocupado por la masa de suelo (VS) y restando este valor al volumen total del cilindro (VT). VS se calculó como la masa del suelo (Ms) dividida por la densidad de partículas (2,65 g cm<sup>-3</sup>), y Ms se obtuvo restando el contenido de agua gravimétrica del peso total de las columnas. Con las muestras secadas a 30 °C y tamizadas por malla de 2 mm se determinó la concentración de glifosato y AMPA según la metodología descripta por De Gerónimo

et al. (2018b). Las concentraciones de AMPA se multiplicaron por el factor de conversión estequiométrica (peso molecular de glifosato/peso molecular de AMPA), y se sumaron a las del herbicida para obtener la concentración de glifosato total (Coupe et al., 2011). Esto permitió realizar un balance entre el glifosato lixiviado, retenido en las columnas y disipado.

### Ajuste del modelo

El cociente entre la concentración del Br o el glifosato en el efluente ( $C$ ) y la concentración inyectada en el pulso ( $C_0$ ) es la concentración relativa ( $C/C_0$ ). Al graficar  $C/C_0$  en función del número de los volúmenes de poros (VP) se obtuvieron las curvas de paso (CP). Partiendo de las CP de Br experimentales se estimaron los parámetros dispersión hidrodinámica ( $D$ ), contenido de agua móvil ( $\beta$ ) y el coeficiente de transferencia de masa ( $\omega$ ), utilizando el paquete CXTFIT del programa STANMOD versión 2.08.1130 (Šimůnek et al., 1999). Los datos de entrada consistieron en la velocidad media del agua entre los poros ( $v$ ) calculada a partir de los datos experimentales, la relación  $C/C_0$  y el tiempo en que eluyó cada muestra. Para el caso del glifosato, sólo en algunas columnas fue posible ajustar las CP con el paquete CXTFIT, tomando los parámetros  $v$  y  $D$  de las CP de Br para determinar el factor de retardo ( $R$ ), la fracción de retardo instantáneo de soluto ( $\beta$ ) y la tasa de tiempo de residencia hidrodinámica según un tiempo de sorción dado ( $\omega$ ).

El paquete CXTFIT estima los parámetros de transporte en el marco del transporte de solutos unidimensional en condiciones de flujo estacionario mediante la Ecuación Convección-Dispersión (ECD) (Toride et al., 1995). Esta ecuación incluye dos modelos de transporte determinísticos, el modelo de equilibrio ( $ECD_{eq}$ ) y el modelo de no equilibrio ( $ECD_{neq}$ ) (Parker y van Genuchten, 1984). El modelo  $ECD_{eq}$  evalúa el transporte de solutos en un suelo homogéneo, sujetos a adsorción y degradación de primer orden (Toride et al., 1995). La fórmula matemática de este modelo es simple y contiene sólo dos parámetros a estimar, el coeficiente de dispersión hidrodinámica  $D$  y la velocidad  $v$ :

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

donde  $C$  es la concentración en la fase móvil ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ),  $D$  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 ( $\text{mm h}^{-1}$ ),  $x$  es la distancia (mm),  $t$  es el tiempo (h), y  $R$  es el factor de retardo (adimensional), que se obtiene de la siguiente ecuación:

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\theta}$$

donde  $\rho_b$  es la densidad aparente del suelo ( $\text{mg mm}^{-3}$ ),  $K_d$  es un coeficiente de distribución empírico para la adsorción ( $\text{mm}^3 \text{mg}^{-1}$ ) y  $\theta$  es el contenido volumétrico de agua.

En el modelo  $ECD_{neq}$ , el transporte de solutos en el suelo se encuentra afectado por una variedad de procesos químicos y físicos: las condiciones de no equilibrio químico se pueden producir como resultado de la cinética de adsorción mientras que las de no equilibrio físico son causadas por un régimen de flujo heterogéneo (Toride et al., 1995). Si se utilizan parámetros adimensionales, ambos modelos de no equilibrio se expresan con la siguiente ecuación (Montoya et al., 2006):

$$\beta R \frac{\partial C_1}{\partial T} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial Z} - \omega (C_1 - C_2) - \mu_1 C_1$$

donde  $T = vt/L$ ,  $Z = x/L$ ,  $Pe = vL/D$  es el número de Peclet,  $L$  es el largo de la columna (mm) y los subíndices 1 y 2 hacen referencia a los sitios de equilibrio y no equilibrio, respectivamente. El parámetro  $\beta$  es el coeficiente de partición entre las regiones de equilibrio y no equilibrio y  $\omega$  es el coeficiente de transferencia de masa (adimensionales).

En el modelo  $ECD_{neq}$  físico el volumen de agua es dividido en dos regiones, una móvil y la otra inmóvil; el transporte de solutos en la región móvil se describe mediante la ecuación de convección-dispersión, mientras que en la región inmóvil es exclusivamente de tipo difusivo, estableciéndose un coeficiente de transferencia de materia entre las dos regiones. En este modelo,  $\beta$  describe la fracción de agua móvil y  $\omega$  es el coeficiente de transferencia de masa entre las regiones (Toride et al., 1995). Ambos se calculan mediante las siguientes ecuaciones:

$$\beta = \frac{\theta_m + f \rho_b K_d}{\theta + \rho_b K_d}$$

$$\omega = \frac{\alpha L}{\theta v}$$

donde  $\theta_m$  es el contenido de agua volumétrica de la fracción móvil,  $f$  es la fracción de los sitios de adsorción en la región móvil (adimensional), y  $\alpha$  ( $\text{h}^{-1}$ ) es un coeficiente de transferencia de masa de primer orden entre las regiones móvil e inmóvil.

Las CP de Br se ajustaron con el modelo ECD<sub>neq</sub> físico, dado que no reacciona con la matriz edáfica, por lo cual además el factor  $R$  se consideró 1 (Bedmar et al., 2008). A partir de los parámetros obtenidos, se calculó la dispersividad ( $\lambda$ ) despejando la siguiente ecuación:

$$D = \lambda v + D_0$$

donde  $D_0$  es la difusión molecular. Al asumir que  $D_0 = 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , la  $\lambda$  se puede expresar como  $\lambda = D/v$  (Vanderborght y Vereecken, 2007).

Para ajustar los parámetros de transporte de glifosato se usó el modelo ECD<sub>neq</sub> químico, en el que el medio poroso se divide en dos tipos de sitios de adsorción: los sitios tipo 1 con adsorción instantánea, reversible y descrita por isothermas de equilibrio, y los sitios tipo 2 donde la sorción depende del tiempo y está controlada por cinéticas de primer orden de no equilibrio (Pignatello, 1999; Toride et al., 1995).  $\beta$  es la fracción de retardo instantáneo del soluto y  $\omega$  describe la relación entre el tiempo de residencia hidrodinámico y la escala de tiempo característica para la sorción. Se calculan según las ecuaciones:

$$\beta = \frac{\theta + f \rho_b K_d}{\theta + \rho_b K_d}$$

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

donde  $f$  es la fracción del sorbente para la cual la sorción es instantánea (sitios tipo 1),  $\rho_b$  es la densidad aparente ( $\text{mg mm}^{-3}$ ),  $K_d$  es el coeficiente de distribución para la adsorción lineal ( $\text{mm}^3 \text{ mg}^{-1}$ ), y  $\alpha$  es un coeficiente de velocidad cinética de primer orden para los sitios tipo 2. Si se asume que la descomposición es despreciable en la fase adsorbida, entonces la tasa de degradación de la fase líquida  $\mu_{\text{liq}}$  se relaciona con tasa de degradación de primer orden de la fase en equilibrio  $\mu_1$  por la siguiente ecuación (Montoya et al., 2006):

$$\mu_1 = \frac{L \mu_{\text{liq}}}{v}$$

### Análisis estadísticos

Los resultados se analizaron mediante modelos lineales mixtos o modelos lineales generalizados mixtos con el programa Infostat (Di Rienzo et al., 2020). En los parámetros con diferencias significativas entre horizontes ( $p < 0,05$ ), se compararon las medias aplicando la prueba de Di Rienzo, Guzmán y Casanoves (DGC) (Di Rienzo et al., 2002), con el mismo nivel de significancia ( $\alpha = 0,05$ ). Se realizaron matrices de correlación de Pearson o Spearman, según correspondiese, entre los parámetros obtenidos y las propiedades físicas y químicas de los suelos. Además, dado que los porcentajes de las fracciones granulométricas y de glifosato total lixiviado, retenido y disipado en el ensayo son datos composicionales, se transformaron antes de incluirlos en los análisis estadísticos. Se aplicó la transformación log-cociente centrada, propuesta por Aitchison (1986), que prevalece en estudios geoquímicos ya que ha sido usada exitosamente en análisis de correlación y de componentes principales. La transformación de los datos se realizó con el programa CoDaPack (Comas-Cufí y Thió-Henestrosa, 2011). Dentro de las matrices de correlación se incluyeron los datos clr-transformados de las fracciones granulométricas y del balance de masa del ensayo de transporte de glifosato.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Propiedades de los suelos

Las propiedades químicas y físicas de los suelos AA y HE se presentan en la Tabla 1. Las principales diferencias encontradas entre ambos suelos se refieren al pH, CO,  $\rho_b$  y a los contenidos de arcilla y limo.

**Tabla 1.** Propiedades químicas y físicas de los suelos bajo estudio.

**Table 1.** Chemical and physical properties of soils under study.

Suelo	H <sub>z</sub>	Prof. (cm)	CE <sub>e</sub> (dS m <sup>-1</sup> )	pH	CO (%)	CIC (cmol kg <sup>-1</sup> )	Arcilla (%)	Limo (%)	Arena (%)	$\rho_b$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\varphi$ (%)
AA	A	0-21	0,53 b	6,16 d	1,39 a	25,40 a	27,14 b	58,79 a	14,19 c	1,16 b	56 a
	Bt1	33-60	0,44 b	6,70 c	0,40 c	26,80 a	30,73 a	54,49 b	14,77 c	1,33 a	50 b
	Bt2	60-95	0,71 b	7,25 c	0,14 d	27,78 a	31,85 a	52,03 b	16,25 c	1,28 a	52 b
	Ck	116-145	1,24 a	8,40 a	0,09 d	12,74 c	14,03 d	53,44 b	29,83 a	1,21 a	54 b
HE	A	0-27	0,61 b	7,09 c	1,15 a	27,78 a	26,60 b	59,60 a	13,57 c	1,30 a	51 b
	AC	27-50	0,58 b	7,51 b	0,62 b	25,93 a	24,48 c	62,56 a	13,04 c	1,15 b	56 a
	C	50-90	0,62 b	7,82 a	0,36 c	24,41 b	16,71 d	61,96 a	21,39 b	1,14 b	57 a

Letras diferentes indican diferencias significativas entre horizontes ( $p < 0,05$ ), según test DGC. H<sub>z</sub>: horizonte; CE<sub>e</sub>: conductividad eléctrica del extracto de saturación; CO: carbono orgánico; CIC: capacidad de intercambio catiónico;  $\rho_b$ : densidad aparente;  $\varphi$ : porosidad total.

La CE<sub>e</sub> sólo se diferenció en el horizonte Ck del suelo AA, mientras que el pH de este suelo aumentó marcadamente con la profundidad, en coincidencia con un incremento en el contenido de Na<sup>+</sup> (datos no presentados) y la presencia de carbonatos en el Ck. Sumado a rasgos hidromórficos hallados a partir del Bt2, los valores de pH y Na<sup>+</sup> revelan la influencia de una superficie freática que en algún momento alcanzó al menos los 60 cm de profundidad. En el suelo HE el aumento de pH con la profundidad fue menos evidente pero también significativo, no atribuible a la forma en que incide la superficie freática. Este aumento del pH en profundidad no siempre ha sido observado en estos suelos, tal como indican Tévez y dos Santos Afonso (2015).

El contenido de CO fue levemente superior en superficie en el suelo AA respecto del suelo HE (diferencia no significativa), pero el descenso en profundidad fue más marcado en el primer suelo. Estos valores se corresponden con los reportados por otros autores para suelos de la región (Koritko et al., 2019; Tévez y dos Santos Afonso, 2015).

La CIC se vinculó, en el suelo AA, con el contenido de arcilla: los mayores porcentajes de arcilla se asociaron a CIC superiores a 25 cmol kg<sup>-1</sup>, disminuyendo en el horizonte Ck (12,74 cmol kg<sup>-1</sup>) con menor contenido de arcilla (14 %). En el HE, la CIC fue elevada incluso en el horizonte C, lo que no se explica por el contenido de arcilla (< 17 %), pudiendo deberse al tipo de arcilla que prevalece.

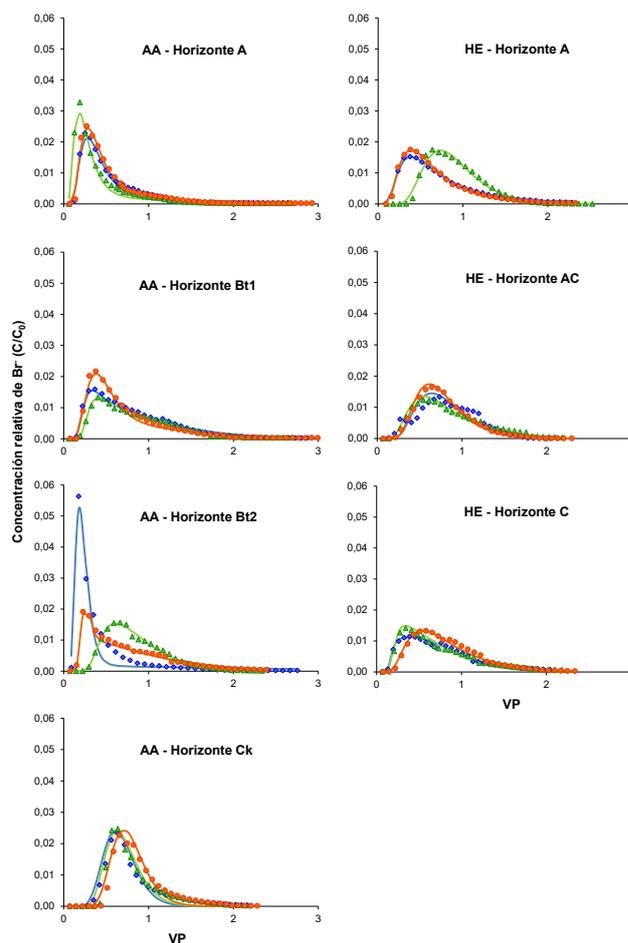
En relación con la textura, el contenido de arcilla en los horizontes A no difirió entre suelos, pero los horizontes subsuperficiales, como es de prever, sí mostraron un comportamiento distinto: los horizontes Bt1 y Bt2 del suelo AA presentaron el porcentaje de arcilla más alto, mientras que en el HE el contenido de arcilla disminuyó con la profundidad. Por el contrario, el porcentaje de limo fue mayor en el suelo HE y en el horizonte A del AA. El contenido de arena exhibió el mismo patrón en ambos suelos, con menores valores en los horizontes superiores.

La  $\rho_b$  del suelo AA fue menor en el horizonte A. Por el contrario, la mayor  $\rho_b$  del HE se encontró en el horizonte superficial. Una de las causas probables de la mayor densificación que se visualizó en algunos horizontes podría ser un fenómeno común en toda la zona agrícola de Santiago del Estero, que es la compactación de los horizontes superficiales (el horizonte A del HE) o subsuperficiales (el horizonte Bt1 en el AA), por efecto de la pérdida de materia orgánica que se produce tras el desmonte y el tránsito de maquinarias agrícolas cada vez más pesadas, que generan en el largo plazo un aumento de la  $\rho_b$  y de la resistencia a la penetración. A pesar de los contenidos de arcilla de los horizontes subsuperficiales del AA, el elemento predominante sigue siendo el limo, de escasa capacidad de formación de agregados estables, lo que, sumado

a su menor contenido de CO, los hace susceptibles a la compactación antrópica. Koritko et al. (2019) encontraron valores de densidad aparente en los primeros 20 cm de suelos Haplustoles típicos, con al menos 10 años de desmonte, similares a los del horizonte A del suelo AA. Dado que la porosidad total ( $\phi$ ) deriva de la  $\rho_b$ , los horizontes de menor  $\rho_b$  fueron los que presentaron mayor  $\phi$ .

#### Transporte vertical de Bromuro

En la Figura 2 se muestran las CP experimentales y aquellas ajustadas mediante el CXTFIT. Todos los picos de concentración de Br se dieron antes de 1 VP, con un rango de 0,17 a 0,74 VP.



**Figura 2.** Curvas de paso (CP) de Br experimentales (símbolos) y ajustadas (líneas continuas) para los horizontes de los suelos AA y HE. Los puntos de diferente color representan las 3 calicatas de cada suelo. VP: volumen de poros.

**Figure 2.** Experimental (symbols) and fitted (solid lines) Br breakthrough curves (BTC) for AA and HE soil horizons. Different colored dots represent the 3 test pits of each soil. VP: pore volume.

Los picos tempranos de Br, la forma asimétrica de las CP y sus largas colas indican condiciones de transporte de no equilibrio (Ersahin et al., 2002; Okada et al., 2014). Si el transporte hubiera sido sólo convectivo, los picos de Br habrían ocurrido alrededor de 1 VP, mientras que los picos tempranos evidencian un flujo preferencial (Bedmar et al., 2008). El flujo a través de los macroporos es la principal causa de aparición temprana del soluto, y la difusión intra-agregados, la que provoca largas colas de elución (Ersahin et al., 2002). En la Tabla 2 se presentan los parámetros obtenidos experimentalmente ( $v$ ), y los ajustados a partir del modelo de  $ECD_{neq}$  físico ( $D$ ,  $\beta$ ,  $\omega$  y  $\lambda$ ), con el coeficiente de determinación ( $R^2$ ), que muestra el ajuste del modelo.

**Tabla 2.** Parámetros de transporte de Br ajustados con el modelo  $ECD_{neq}$  físico.**Table 2.** Bromide transport parameters fitted with physical  $CDE_{neq}$  model.

Suelo	H <sub>z</sub>	Prof. (cm)	v (mm h <sup>-1</sup> )	D (mm <sup>2</sup> h <sup>-1</sup> )	β (adimensionales)	ω	λ (mm)	R <sup>2</sup>
AA	A	0-21	8,71 a	176,67 a	0,50 b	0,34 b	20,17 a	0,97-0,98
	Bt1	33-60	8,16 a	84,47 b	0,52 b	1,44 b	10,09 b	0,98-0,99
	Bt2	60-95	8,88 a	64,94 b	0,43 b	1,28 b	7,29 b	0,95-0,99
	Ck	116-145	9,94 a	52,96 b	0,75 a	73,42 a	5,34 b	0,90-0,93
HE	A	0-27	8,61 a	213,81 a	0,87 a	0,004 c	25,05 a	0,98-0,99
	AC	27-50	8,62 a	130,10 a	0,99 a	0,02 c	15,22 b	0,83-0,99
	C	50-90	9,23 a	119,27 a	0,63 a	1,65 b	13,24 b	0,97-0,98

Letras diferentes indican diferencias significativas entre horizontes ( $p < 0,05$ ), según test DGC. Hz: horizonte; v: velocidad del agua de los poros; D: coeficiente de dispersión hidrodinámica; β: fracción de agua móvil; ω: coeficiente de transferencia de masa entre el agua móvil e inmóvil; λ: dispersividad.

La velocidad del agua de los poros (v) no difirió entre horizontes, aunque presentó una tendencia a aumentar en los horizontes más profundos, correlacionada positivamente con la  $CE_e$  ( $r = 0,51$ ;  $p < 0,05$ ), el pH ( $r = 0,56$ ;  $p < 0,05$ ) y el contenido de arena ( $r = 0,63$ ;  $p < 0,01$ ), y negativamente con la CIC ( $r = -0,58$ ;  $p < 0,05$ ) y el contenido de arcilla ( $r = -0,65$ ;  $p < 0,01$ ). Estas correlaciones con los porcentajes de arena y arcilla también fueron encontradas por Shaw et al. (2000), mientras que otros trabajos mostraron una correlación positiva con la arcilla (Bedmar et al., 2008; Okada et al., 2014). Este contraste en las correlaciones con el contenido de arcilla podría ser explicado por diferencias en los tipos de arcillas presentes, que definen la microporosidad y, por lo tanto, el movimiento del agua (Bressan, 2013).

El coeficiente de dispersión hidrodinámica (D) explica el flujo de solutos debido a un gradiente de concentración. Valores altos de D están asociados a CP asimétricas, con picos tempranos y largas colas causadas por condiciones de no equilibrio, como el flujo a través de macroporos y la difusión intra-agregados (Ersahin et al., 2002). Los mayores D se asociaron con los horizontes con mayor CO (los horizontes A), pero no con los que poseían los mayores contenidos de arcilla (Bt1 y Bt2), indicando que el contenido de CO tuvo mayor peso en el comportamiento hidrodinámico de los horizontes. De hecho, D se correlacionó positivamente con el contenido de CO ( $r = 0,70$ ;  $p < 0,001$ ) y el porcentaje de limo ( $r = 0,45$ ;  $p < 0,05$ ), y negativamente con el porcentaje de arena ( $r = -0,43$ ;  $p < 0,05$ ), pero la correlación con arcilla no fue significativa, debido posiblemente a que los horizontes no presentan grandes diferencias en este parámetro, salvo por los horizontes C. Otros estudios también detectaron una correlación negativa con el contenido de arena y positiva con el CO (Bedmar et al., 2008; Gonzalo Mayoral et al., 2021), pero algunos autores detectaron una correlación positiva con el porcentaje de arcilla (Gonzalo Mayoral et al., 2021; Okada et al., 2014; Shaw et al., 2000).

La fracción de agua móvil (β) asume valores de cero a uno, con mayores condiciones de no equilibrio cuanto menor sea β (Rodríguez et al., 2006). Los menores valores se hallaron en los horizontes A, Bt1 y Bt2 del suelo AA. El mayor valor del Ck puede deberse a una distribución del tamaño de poros más homogénea que determinó una mayor fracción de agua móvil, mientras que la menor fracción de agua móvil de los otros horizontes se explica por la mayor microporosidad generada por su textura más arcillosa. Otros autores determinaron correlaciones negativas entre β y los contenidos de arcilla y CO, y positivas con el porcentaje de arena (Bedmar et al., 2008; Shaw et al., 2000), sin embargo en este estudio, β sólo correlacionó con el porcentaje de limo ( $r = 0,50$ ;  $p < 0,05$ ). En el suelo HE, el mayor valor de β en el AC indicaría que en este horizonte prácticamente toda el agua del suelo es móvil y la falta de equilibrio físico tendría un impacto menor en la migración de solutos (Montoya et al., 2006).

El coeficiente de transferencia de masa entre el agua móvil e inmóvil (ω) indica la velocidad con que se alcanza el equilibrio; si ω tiende a infinito el fenómeno de no equilibrio se minimiza ya que la transferencia entre las dos regiones es muy elevada (Rodríguez et al., 2006). El mayor valor hallado en el horizonte Ck implica una atenuación del fenómeno de no equilibrio debido posiblemente a un mayor tiempo de residencia del soluto (Ersahin et al., 2002), lo cual coincide con su pico de concentración más tardío que los horizontes superiores. Estos valores coinciden con los encontrados en otros estudios (Gonzalo Mayoral et al., 2021;

Porfiri et al., 2015). Este parámetro correlacionó positivamente con el contenido de arena ( $r = 0,53$ ;  $p < 0,05$ ), y negativamente con CO ( $r = -0,68$ ;  $p < 0,01$ ), CIC ( $r = -0,49$ ;  $p < 0,05$ ) y porcentaje de limo ( $r = -0,47$ ;  $p < 0,05$ ).

La dispersividad ( $\lambda$ ) describe la dispersión de un pulso de soluto aplicado superficialmente; mayor dispersividad indica un sistema de poros más heterogéneo o trayectorias del flujo más largas (Shaw et al., 2000), y valores por encima de 10 mm indican que el transporte de Br es dominado por la dispersión (Ersahin et al., 2002). Generalmente,  $\lambda$  es mayor en suelos estructurados con textura fina porque los pequeños poros texturales son efectivos para dispersar el soluto (Thevenot y Dousset, 2015). Sin embargo,  $\lambda$  fue mayor en los horizontes A, con un contenido de CO superior. Los horizontes subsuperficiales presentaron  $\lambda$  menores, con una tendencia a disminuir en profundidad y a mayores valores en el suelo HE, que posee menor contenido de arcilla, pero menor porcentaje de arena y más limo que el AA. Bedmar et al. (2008) determinaron que  $\lambda$  fue mayor en los horizontes A y B de dos Argiudoles típicos con respecto al C, mientras que Okada et al. (2014) y Porfiri et al. (2015) determinaron que  $\lambda$  era mayor en suelos de textura más fina porque aumentaba la amplitud de la distribución del tamaño de poros.

Los resultados muestran que el movimiento del agua se rigió por condiciones de no equilibrio físico. Sin embargo, dos horizontes mostraron indicios de condiciones de equilibrio: el horizonte Ck del suelo AA exhibió CP más simétricas y un valor de  $\omega$  más elevado que el resto, mientras que en el horizonte AC  $\beta$  fue de 0,99. Esto podría explicarse por una distribución de tamaño de poros más estrecha en comparación con los demás horizontes. De todas maneras, ambos presentaron un buen ajuste utilizando el modelo ECD<sub>neq</sub> físico.

#### Transporte vertical de Glifosato

La lixiviación de glifosato fue muy limitada y presentó una alta variabilidad entre columnas en todos los horizontes, lo que impidió detectar diferencias entre horizontes o suelos, como fuera reportado en estudios previos (Fomsgaard et al., 2003; Okada et al., 2016). Esta disparidad estaría relacionada a diferencias en la estructura de los poros. En varias columnas no se detectó glifosato y/o AMPA en los efluentes, y en las que sí hubo detección, los porcentajes de lixiviación de glifosato total estuvieron por debajo del 1 % del glifosato aplicado, con excepción de una columna del horizonte C del suelo HE (3,18 %). Gonzalo Mayoral et al. (2021) encontraron porcentajes similares en columnas de los horizontes A, B y C de un Argiudol típico del sureste de Buenos Aires, que presentaba valores de CO de 3, 1 y 0,2 %, y de arcilla de 25, 40 y 24 % para los horizontes A, B y C, respectivamente. Por su parte, Okada et al. (2016) obtuvieron tasas de lixiviación menores a 0,24 % en columnas de los 15 cm superficiales de 3 suelos agrícolas: un Haplustol éntico con 1,1 % de CO y 16 % de arcilla, un Argiudol ácuico con 1,6 % de CO y 37 % de arcilla, y un Argiudol típico con 1,8 % de CO y 23 % de arcilla.

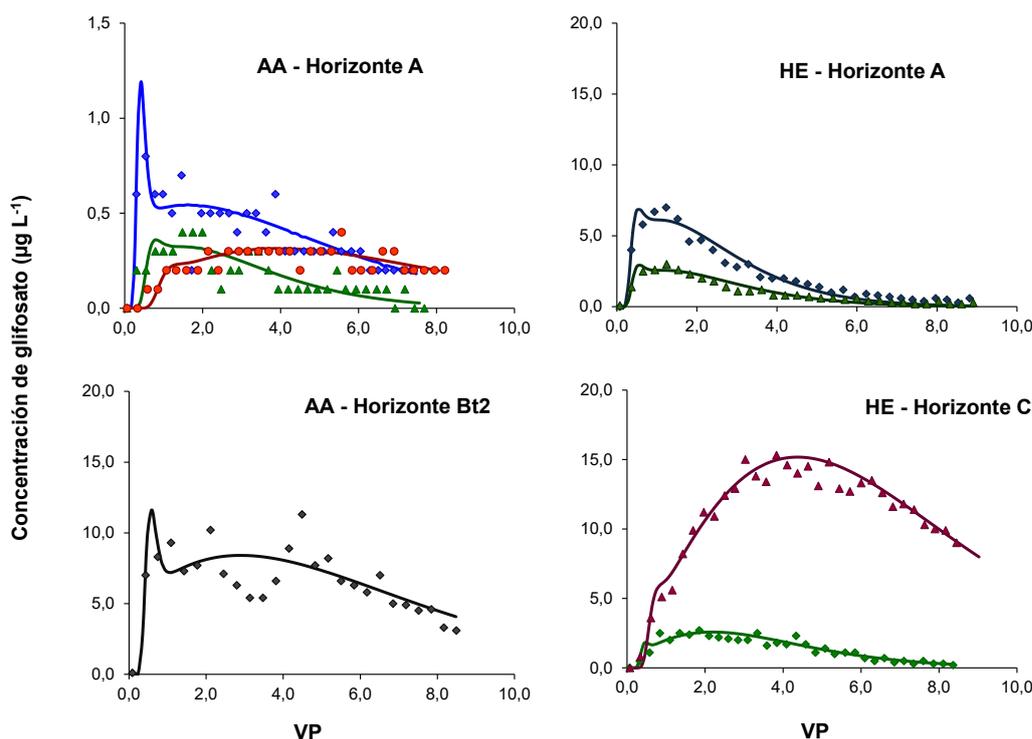
La presencia de AMPA en los efluentes generalmente acompañó a la de glifosato. Se observaron diferencias entre suelos respecto a la proporción de cada molécula, no así entre horizontes. El suelo AA presentó mayor porcentaje de glifosato que el HE (78,8 versus 26,4 %,  $p < 0,05$ ), mientras que en el HE la mayor proporción correspondió al AMPA (73,6 versus 21,2 % del AA,  $p < 0,0001$ ). Esto podría deberse a condiciones más favorables para la degradación del glifosato en el suelo HE, mientras que en el AA, por su mayor contenido de arcilla, se habría propiciado la retención que lo protegió de este proceso. Gonzalo Mayoral et al. (2021), en el trabajo mencionado anteriormente, hallaron AMPA sólo en los efluentes de una columna del horizonte B. Por el contrario, un estudio con lisímetros con tres suelos de texturas diferentes (franco arcilloso, limo arcilloso y franco arenoso) en el este de Francia reveló un claro predominio del AMPA por sobre el glifosato (Al-Rajab et al., 2008). Su aparición se explica por la rápida biodegradación del glifosato en condiciones tanto aeróbicas como anaeróbicas (Maillard et al., 2011) y la fuerte adsorción del AMPA a través del grupo fosfonato (Borggaard y Gimsing, 2008) que se traduciría en una mayor persistencia por su más lenta biodegradación (Lewis et al., 2016).

La aparición del glifosato se dio entre 0,07 y 0,67 VP, sin diferencias entre suelos ni horizontes debido a la alta variabilidad entre las columnas de cada horizonte. La manifestación temprana del glifosato demuestra la presencia de flujo preferencial (Al-Rajab et al., 2008; Kjær et al., 2011; Napoli et al., 2015). El momento de aparición del AMPA fue mucho más variable (0,06 a 5,12 VP). Diversos estudios mostraron una detección temprana de glifosato y AMPA, sugiriendo una alta conectividad en un pequeño número de macroporos, que permitió que ambas moléculas se movieran con rapidez (Dousset et al., 2007; Padilla y Selim, 2018). Por ello, es necesario considerar la estructura del suelo al evaluar el riesgo de lixiviación de glifosato: los suelos arenosos no estructurados donde el glifosato puede adsorberse durante el transporte hacia abajo presentan bajo riesgo, mientras que en suelos arcillosos y estructurados el glifosato puede lixiviar con ra-

pidez debido a la presencia de vías de flujo preferencial por las que se mueve sin entrar en contacto con la matriz del suelo, especialmente después de fuertes lluvias (Borggaard y Gimsing, 2008; Vereecken, 2005).

Las concentraciones máximas de glifosato estuvieron entre 0,1 y 15,3  $\mu\text{g L}^{-1}$ , mientras que las de AMPA variaron de 0,2 a 24,9  $\mu\text{g L}^{-1}$ , dando una concentración máxima promedio de 2,6  $\mu\text{g L}^{-1}$  y 3,38  $\mu\text{g L}^{-1}$  para glifosato y AMPA respectivamente, valores similares a los reportados por otros estudios (Al-Rajab et al., 2008; Kjær et al., 2011; Napoli et al., 2015). Nuevamente, la alta variabilidad entre las columnas de cada horizonte impidió detectar diferencias entre suelos u horizontes. Una posible explicación para el movimiento del glifosato a través del suelo es el transporte asociado a partículas coloidales ( $< 0,24 \mu\text{m}$ ) (Kjaergaard et al., 2004). Si bien este mecanismo no pudo ser evaluado porque se utilizó una solución de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M para prevenir el colapso del suelo, diversos autores indican que no sería relevante en suelos estructurados bajo siembra directa ya que la mayor parte del glifosato lixiviado estaría en forma disuelta, es decir como ión en la solución del suelo (Bergström et al., 2011; Gjettermann et al., 2009; Kjær et al., 2011).

Sólo en 8 columnas fue posible modelar las CP y ajustar los parámetros de transporte (Figura 3), ya que en 5 columnas no se detectó glifosato en los efluentes y en otras 8 columnas lixivió una cantidad muy limitada que no permitió ajustar un modelo. Puede observarse que son curvas asimétricas, desplazadas hacia la derecha con respecto a las de Br y con largas colas de elución, indicando condiciones de no equilibrio químico (Doussset et al., 2007). Las largas colas de elución revelan la dominancia de los sitios tipo 2, lo que disminuye la disponibilidad de los pesticidas en la solución del suelo, aumenta su persistencia, retrasa el transporte y favorece la formación de residuos no extractables (RNE) (Portocarrero et al., 2019). Curvas similares se encuentran en trabajos referidos a otros plaguicidas (Marín-Benito et al., 2013, 2018), mientras que las bajas concentraciones lixiviadas de glifosato y otros herbicidas imposibilitaron el ajuste de las CP en otros casos (Gonzalo Mayoral et al., 2021; Okada et al., 2016; Portocarrero et al., 2019).



**Figura 3.** Curvas de paso (CP) de glifosato experimentales (símbolos) y estimadas (líneas continuas) de los suelos AA y HE. Nótese que la escala del primer gráfico es distinta. Los puntos de diferente color una columna distinta. VP: volumen de poros.

**Figure 3.** Experimental (symbols) and estimated (solid lines) glyphosate breakthrough curves (BTC) for AA and HE soils. Note the different concentration scale in the first graph. Different colored dots represent a different experimental column. VP: pore volume.

En la Tabla 3 se presentan los parámetros ajustados para glifosato de aquellas columnas en las que se logró un ajuste aceptable ( $R^2 > 0,4$ ). Además, se muestran los parámetros calculados  $\alpha$  y  $f$ .

**Tabla 3.** Parámetros de transporte de glifosato ajustados con el modelo  $ECD_{neq}$  químico.

**Table 3.** Glyphosate transport parameters fitted with chemical  $CDE_{neq}$  model.

Suelo	Hz	$R$	$\beta$	$\omega$	$\mu_1$	$\alpha$	$f$	$R^2$
		(adimensionales)			( $h^{-1}$ )	( $h^{-1}$ )		
AA	A	15,17	0,13	8,28	14,72	0,03	0,06	0,77
		16,45	0,30	10,52	20,54	0,06	0,12	0,61
		24,20	0,23	11,18	15,37	0,04	0,10	0,74
	Bt2	10,07	0,13	6,07	6,59	0,04	0,07	0,62
HE	A	9,88	0,28	10,99	14,30	0,08	0,14	0,95
		10,97	0,27	10,40	15,57	0,07	0,13	0,94
	C	7,48	0,15	6,67	8,14	0,06	0,08	0,89
		13,99	0,16	8,01	4,97	0,05	0,07	0,97

*Hz:* horizonte; *R:* factor de retardo;  *$\beta$ :* fracción de retardo instantáneo;  *$\omega$ :* coeficiente de transferencia de masa entre fases;  *$\mu_1$ :* constante de degradación de primer orden;  *$\alpha$ :* coeficiente de cinética de primer orden para sitios tipo 2; *f:* fracción de sitios tipo 1.

El factor de retardo ( $R$ ) fue mucho mayor a uno, indicando que el movimiento del glifosato fue más lento que el de Br, lo que también se advierte de los picos de concentración posteriores a los de Br (Figura 2). Candela et al. (2007) manifestaron que  $R$  representa el efecto de la adsorción sobre el transporte, ajustando valores de  $R$  entre 16,3 y 29,5 para columnas disturbadas del horizonte superficial de un suelo arenoso franco procedente de Barcelona. Por el contrario, en columnas disturbadas de los primeros 5 cm de dos suelos del estado de Luisiana (EEUU), las estimaciones de  $R$  fueron menores: 6,65 y 8,69 para un suelo franco limoso y uno arcilloso, respectivamente (Padilla y Selim, 2018). Mayor  $R$  indicaría menor movilidad del compuesto (Bedmar et al., 2004), por lo que el horizonte A del AA presentaría una menor movilidad que el resto de los horizontes.

La fracción de retardo instantáneo ( $\beta$ ) menor a la unidad revela condiciones de no equilibrio que serán mayores cuanto menor sea  $\beta$  (Portocarrero et al., 2019). En las CP ajustadas los valores oscilan entre 0,13 y 0,30 indicando que menos del 13-30 % de los sitios de adsorción se encuentran en equilibrio, coincidiendo con estudios referidos a glifosato y otros herbicidas (Candela et al., 2007; Marín-Benito et al., 2013, 2018; Montoya et al., 2006).

El coeficiente de transferencia de masa entre las fases de equilibrio y no equilibrio ( $\omega$ ) también demostró condiciones de no equilibrio químico (Marín-Benito et al., 2018). Candela et al. (2007) determinaron valores de  $\omega$  de 0,45 a 45 dependiendo de la tasa de flujo utilizada; los valores más altos correspondieron a las velocidades más bajas, donde el mayor tiempo de residencia del herbicida propició una mayor retención y menores pérdidas a través del lixiviado.

La tasa de degradación de primer orden ( $\mu_1$ ) fue elevada en todas las columnas, pero presentó mayores valores en los horizontes superficiales. Las tasas aquí determinadas son mucho más altas que las observadas por Padilla y Selim (2018), que registraron tasas de 0,4-0,9 en el estudio antes mencionado. Sin embargo, es importante considerar que  $\mu_1$  se toma como una tasa de degradación de primer orden en el programa CXTFIT y no como un coeficiente de velocidad para reacciones de retención irreversible, por lo que la baja recuperación de glifosato en los efluentes se traduce en valores relativamente altos de  $\mu_1$ , ya que el glifosato que queda dentro de la columna se toma como pérdida de masa del sistema (Padilla y Selim, 2018; van Genuchten et al., 2012).

El coeficiente de cinética de primer orden para sitios tipo 2 ( $\alpha$ ) presentó valores muy bajos, sugiriendo que muchos sitios de sorción no están en equilibrio (Martínez Cordón et al., 2015; Porfiri et al., 2015). Asimismo, la fracción de sitios tipo 1 ( $f$ ) indicó que menos del 14 % de los sitios de sorción participaron en el retardo

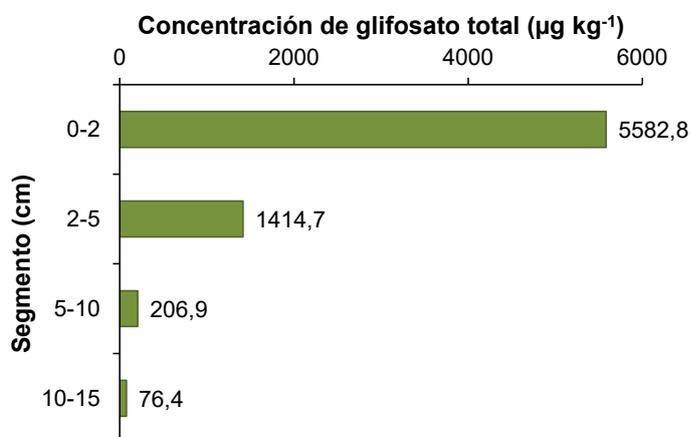
instantáneo, es decir que muy pocos fueron accesibles para la adsorción instantánea, siendo mayoritarios los sitios de difícil acceso, y eso se reflejó en la cola de elución (Martínez Cordón et al., 2015). Otros estudios también reflejan valores de  $f$  menores a 0,5 en ensayos con glifosato y otros principios activos (Lei et al., 2018; Magga et al., 2008; Thevenot y Dousset, 2015). Según Porfiri et al. (2015), suelos bajo SD con alto CO pueden favorecer la agregación del suelo limitando el acceso del herbicida a los sitios de sorción.

#### Retención de glifosato en el suelo

Una vez finalizado el ensayo de transporte, se cuantificó la cantidad de glifosato y AMPA retenidos en el suelo. Con el promedio ponderado de las concentraciones de cada sección se estimó la concentración de glifosato total de las columnas, que no difirió entre suelos ni horizontes. El promedio general fue de 1174,14  $\mu\text{g kg}^{-1}$ . En contraste con estos resultados, Gonzalo Mayoral et al. (2021) detectaron la mayor concentración de glifosato total en el horizonte C de un Argiudol típico y la menor, en el horizonte B.

Con respecto a las concentraciones por segmento, para la mayoría de los horizontes, entre el 60 y el 83 % del glifosato total retenido se encontró en la primera porción (0-2 cm), asociándose los mayores valores a aquellos horizontes con mayor contenido de CO o arcilla. Sin embargo, los segmentos de 0-2 y 2-5 cm de los horizontes Ck y C, presentaron concentraciones similares entre sí, debido a una menor atracción del herbicida y el AMPA por el suelo y, por lo tanto, mayor profundización por infiltración a través de la columna. El porcentaje de glifosato total retenido para estos dos horizontes fue de 45 % en el segmento de 0-2 cm y 38 % en el de 2-5 cm. El mayor porcentaje de arena y menor contenido de arcilla, CO y CIC de los horizontes C y Ck, explicaría esa menor retención en los primeros centímetros (Padilla y Selim, 2018).

Promediando todas las columnas, el 67 % del glifosato total se encontró en los primeros 2 cm, 25 % se detectó en el tramo de 2-5 cm, 6 % en el de 5-10 cm y 2 % entre los 10 y 15 cm, en coincidencia con otros estudios (Okada et al., 2016; Zhao et al., 2009). En la Figura 4 se muestra la concentración promedio de glifosato total para cada segmento.



**Figura 4.** Concentración promedio de glifosato total ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) por segmento de columna (cm).

**Figure 4.** Average concentration of total glyphosate ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) per column segment (cm).

**Balance de glifosato**

Con la masa lixiviada y retenida de glifosato y AMPA, se realizó un balance donde se determinó la cantidad de glifosato recuperada y cuánto se disipó (Tabla 4).

**Tabla 4.** Porcentajes de glifosato, AMPA y glifosato total retenidos, lixiviados y disipados.

**Table 4.** Adsorbed, leached and dissipated glyphosate, AMPA and total glyphosate percentages.

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

Letras diferentes indican diferencias significativas entre horizontes ( $p < 0,05$ ), según test DGC.

La lixiviación representó un porcentaje muy bajo del glifosato aplicado, sin diferencias entre horizontes ni entre los porcentajes de glifosato y AMPA. Los resultados coinciden con otros estudios con porcentajes de recuperación por debajo del 0,5 % (Bergström et al., 2011; Gjettermann et al., 2009; Okada et al., 2016), habiendo antecedentes en los que no hubo lixiviación de glifosato (Gros et al., 2020; Zhao et al., 2009).

La retención constituyó un porcentaje importante del glifosato aplicado. El porcentaje de glifosato sólo fue menor en el horizonte AC ( $p < 0,05$ ), mientras que el AMPA no presentó diferencias significativas. Sin embargo, hubo una menor retención de glifosato total en el suelo HE ( $p < 0,05$ ). Esta diferencia en la retención de glifosato total se correlacionó negativamente con CO ( $r = -0,61$ ;  $p < 0,0001$ ) y limo ( $r = -0,48$ ;  $p < 0,05$ ), pero no se encontró correlación con el contenido de arcilla, algo señalado también por Gonzalo Mayoral et al. (2021). La falta de correlación con la arcilla puede deberse a que las diferencias en el contenido de arcillas entre los horizontes no son tan marcadas, salvo en los horizontes C (Tabla 1); aquí posiblemente influya la presencia de una mayor cantidad de microporos en el suelo AA que favorezcan un mayor contacto de las moléculas de glifosato y AMPA con el suelo y, por ende, mayor retención. Otros autores reportaron mayores porcentajes de retención, como Okada et al. (2016), quienes encontraron una retención de 71,4 a 97,5 % del glifosato aplicado. Por otra parte, fue mayor el porcentaje de AMPA retenido que el de glifosato ( $p < 0,01$ ). Esto se repite en otros estudios: a los dos años de iniciado un ensayo de lixiviación en lisímetros bajo labranza reducida se recuperó 1-3 % del glifosato añadido como glifosato y 34-94 % como AMPA (Fomsgaard et al., 2003). También se ha reportado mayor retención de AMPA en estudios de laboratorio (Gonzalo Mayoral et al., 2022).

Finalmente, el glifosato disipado fue muy superior al retenido y lixiviado ( $p < 0,0001$ ). Aunque no hubo diferencias significativas, puede observarse una tendencia a mayor disipación en el suelo HE. Candela et al. (2007) reportaron pérdidas de hasta el 85 % del glifosato aplicado en columnas disturbadas con suelo de 0-20 cm y 1,5 m de profundidad, en tanto que en ensayos a campo el 99 % del glifosato se había disipado al cabo de un año y el remanente se encontraba como AMPA (Landry et al., 2005; Napoli et al., 2015). También en lisímetros a campo en los cuales no se detectó glifosato en los lixiviados, Gros et al. (2020) determinaron que a los 165 días quedaba 4-6 % del glifosato aplicado en el suelo, mientras que a los 360 días aún se detectaba 1-3 % del glifosato inicial en los primeros 30 cm de profundidad. La disipación del glifosato puede atribuirse a dos fenómenos: a reacciones fisicoquímicas que provocan la formación de compuestos con sorción lentamente reversible o irreversible (RNE), o a la mineralización completa de la molécula ocurrida durante el ensayo (Candela et al., 2007; Landry et al., 2005; Napoli et al., 2015). Dada la presencia

de AMPA en los efluentes y las columnas, la vía de degradación que conduce a la formación intermedia de AMPA debe haber sido la que ocurrió mayoritariamente (Gros et al., 2020). Al-Rajab et al. (2008) cuantificaron los RNE en un ensayo de lixiviación con glifosato marcado isotópicamente en lisímetros: poco después de la aplicación representaron 67 % del glifosato aplicado en un suelo franco arenoso, 56 % en un suelo franco arcilloso limoso, y 73 % en un suelo franco arcilloso. Estos valores cayeron a 41, 25 y 21 % después de 15 días, y luego disminuyeron gradualmente hasta 21, 16 y 11 % a los 11 meses. Esta lenta caída de la concentración de RNE implica que probablemente volvieron a estar disponibles para la degradación por los microorganismos del suelo y para el transporte por el agua, lo que explicaría la presencia de residuos en los lixiviados 11 meses después de la aplicación.

En resumen, el movimiento de agua estuvo gobernado principalmente por condiciones de no equilibrio físico, con picos de concentración que se produjeron a VP menores que 1 indicando la ocurrencia de flujo preferencial a través de macroporos, y largas colas de elución que dieron cuenta de la difusión intra-agregados. Con respecto al transporte del glifosato, su lixiviación fue muy limitada en ambos suelos, asociada a una alta retención en las columnas y su degradación parcial o total. A pesar de ello, pudo determinarse que el movimiento del glifosato se dio en condiciones de no equilibrio químico, con un movimiento del glifosato mucho más lento que el del trazador inerte. Esta lenta circulación del glifosato estaría asociada a isoterms no lineales y a la pérdida de masa por la presencia de algún sumidero, ya sea degradación microbiana o formación de residuos no extractables (RNE). Sin embargo, la aparición temprana del glifosato en los efluentes fue un indicador concluyente de la existencia de flujo preferencial, remarcando la importancia de la estructura del suelo y los macroporos para el movimiento incluso de moléculas con alta capacidad de adsorción como el glifosato. En este sentido, la labranza conservacionista mejora la transferencia vertical de agua y solutos, por lo que en suelos bajo SD la ocurrencia de flujo preferencial es de prever, y debería considerarse al planificar aplicaciones de glifosato, ya que habría mayor riesgo que en suelos bajo labranza convencional. Esto implica, por ejemplo, evitar la aplicación del herbicida cuando existan pronósticos de precipitaciones, especialmente si el milimetraje esperado es abundante, y el uso de aplicaciones dirigidas para reducir las dosis.

La adsorción fue más relevante que la lixiviación, y el hecho de que la mayor parte de los compuestos adsorbidos se encontraran en los primeros centímetros de las columnas, ratifica la altísima capacidad de adsorción de ambas moléculas. A su vez, se detectó una mayor proporción de AMPA retenido que de glifosato, demostrando que la degradación de glifosato también ha sido un fenómeno importante.

Por último, la disipación fue el proceso que comprendió la mayor parte del glifosato aplicado. Dado que las posibles vías de disipación son la mineralización o la formación de RNE, queda el interrogante de cuál de estos fenómenos predominó ya que, en el caso del segundo, el glifosato retenido como RNE podría ser desorbido y movilizarse provocando contaminación subterránea en fechas muy posteriores a su aplicación.

Por lo expuesto, aunque la lixiviación de glifosato fue muy baja, el hecho de que haya ocurrido indica que existe riesgo de contaminación de aguas subterráneas con esta molécula o su metabolito AMPA. Dado que no hubo diferencias significativas entre horizontes ni suelos en el transporte del herbicida, el mayor o menor riesgo de contaminación del agua subterránea no estaría dado únicamente por las características del suelo, sino que cobraría importancia su ubicación en el paisaje. Para ello, deberá evaluarse en próximos estudios el funcionamiento de la recarga del acuífero en cada sitio. Además, resta evaluar también si la mayor retención de glifosato total detectada en el suelo AA podría implicar un riesgo de contaminación del agua subterránea a más largo plazo a partir de su desorción.

### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte de la Tesis de Doctorado en la Escuela de Posgrado de la Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales, Universidad Nacional de La Plata, de la primera autora, y fue financiado con fondos otorgados por el Programa de Formación de Posgrado del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria. Se agradece la colaboración de E. De Gerónimo, N. Gulle y A. Mosca en las actividades de laboratorio, y de A. Vizgarra, C. Berton y M. Lacorte en las tareas de campo.

## REFERENCIAS

- Aapresid. (2020). *Evolución de Siembra Directa en Argentina, Campaña 2019-2020*. <https://www.aapresid.org.ar/archivos/evolucion-siembra-directa2019-2020.pdf>
- Aitchison, J. (1986). *The statistical analysis of compositional data. Monographs on Statistics and Applied Probability*. Chapman & Hall Ltd., London.
- Al-Rajab, A. J., Amellal, S., y Schiavon, M. (2008). Sorption and leaching of 14C-glyphosate in agricultural soils. *Agronomy for Sustainable Development*, 28(3), 419–428. <https://doi.org/10.1051/agro:2008014>
- Aparicio, V., y De Gerónimo, E. (2024). Pesticide pollution in argentine drinking water: A call to ensure safe access. *Environmental Challenges*, 14, 100808. <https://doi.org/10.1016/J.ENVC.2023.100808>
- Aparicio, V. C., De Gerónimo, E., Marino, D., Primost, J., Carriquiriborde, P., y 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/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.06.041>
- Bedmar, F., Costa, J. L., y Giménez, D. (2008). Column tracer studies in surface and subsurface horizons of two Typic Argiudolls. *Soil Science*, 173(4), 237–247. <https://doi.org/10.1097/SS.0b013e31816a1e42>
- Bedmar, F., Costa, J. L., Suero, E., y 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/DOI:10.1614/WT-02-056>
- Bergström, L., Börjesson, E., y 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>
- Beven, K., y Germann, P. (2013). Macropores and water flow in soils revisited. *Water Resources Research*, 49(6), 3071–3092. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/wrcr.20156>
- Boletta, P., Acuña, L., y Juárez De Moya, M. (1989). *Análisis de las características climáticas de la Provincia de Santiago del Estero*. Convenio INTA -UNSE. Santiago del Estero.
- Boletta, P. E., Ravelo, A. C., Planchuelo, A. M., y Grilli, M. (2006). Assessing deforestation in the Argentine Chaco. *Forest Ecology and Management*, 228(1–3), 108–114. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2006.02.045>
- Bolsa de Cereales de Buenos Aires. (2018). *Relevamiento de Tecnología Aplicada: Campaña 2017/2018*.
- Bolsa de Cereales de Buenos Aires. (2024). *Relevamiento de Tecnología Agrícola Aplicada*. <https://www.bolsadecereales.com/tecnologia-informes>
- Borggaard, O. K., y Gimsing, A. L. (2008). Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review. *Pest Management Science*, 64, 441–456. <https://doi.org/10.1002/ps.1512>
- Bressan, E. M. (2013). *Interacciones entre propiedades físicas y composición mineralógica y granulométrica de suelos Argiudoles de la Pampa Ondulada*. Tesis de Maestría, Facultad de Agronomía – Universidad de Buenos Aires. <https://repositorio.inta.gob.ar/handle/20.500.12123/6272?locale-attribute=en>
- Candela, L., Álvarez-Benedí, J., Condesso de Melo, M. T., y Rao, P. S. (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>
- Caprile, A. C., Aparicio, V. C., Portela, S. I., Sasal, M. C., y Andriulo, A. E. (2017). Drenaje y transporte vertical de herbicidas en dos molisoles de la pampa ondulada Argentina. *Ciencia Del Suelo*, 35(1), 147–159. <https://www.suelos.org.ar/publicaciones/v35n1-html/vol35n1-html/v35n1a13.htm>
- Cey, E. E., y Rudolph, D. L. (2009). Field study of macropore flow processes using tension infiltration of a dye tracer in partially saturated soils. *Hydrological Processes*, 23(12), 1768–1779. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/hyp.7302>
- Comas-Cufi, M., y Thió-Henestrosa, S. (2011). CoDaPack 2.0: a stand-alone, multi-platform compositional software. En J. J. Egozcue, R. Tolosana-Delgado, y M. I. Ortego (Eds.), *Proceedings of the 4th International Workshop on Compositional Data Analysis*. <http://congress.cimne.com/codawork11/Admin/Files/FilePaper/p28.pdf>
- Conyers, M. K., y Davey, B. G. (1988). Observations on some routine methods for soil pH determination. *Soil Science*, 145(1), 29–36.
- Coupe, R. H., Kalkhoff, S. J., Capel, P. D., y Gregoire, C. (2011). Fate and transport of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters of agricultural basins. *Pest Management Science*, 68(1), 16–30. <https://doi.org/10.1002/ps.2212>
- Cueff, S., Alletto, L., Bourdat-Deschamps, M., Benoit, P., y Pot, V. (2020). Water and pesticide transfers in undisturbed soil columns sampled from a Stagnic Luvisol and a Vermic Umbrisol both cultivated under conventional and conservation agriculture. *Geoderma*, 377, 114590. <https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2020.114590>
- Dalton, H., Stirling, D. I., Quayle, J. R., Higgins, I. J., Quayle, J. R., y Bull, A. T. (1997). Co-metabolism. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. B, Biological Sciences*, 297(1088), 481–496. <https://doi.org/10.1098/rstb.1982.0056>
- De Gerónimo, E., Aparicio, V. C., y Costa, J. L. (2018a). Glyphosate sorption to soils of Argentina. Estimation of affinity coefficient by pedo-transfer function. *Geoderma*, 322, 140–148. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.02.037>

- De Gerónimo, E., Lorenzón, C., Iwasita, B., y Costa, J. L. (2018b). Evaluation of Two Extraction Methods to Determine Glyphosate and Aminomethylphosphonic Acid in Soil. *Soil Science*, 183(1), 34–40. <https://doi.org/10.1097/ss.0000000000000225>
- Di Rienzo, J. A., Casanoves, F., Balzarini, M. G., Gonzalez, L., Tablada, M., y Robledo, C. W. (2020). *InfoStat versión 2020* (versión 20). Universidad Nacional de Córdoba.
- Di Rienzo, J. A., Guzman, A. W., y Casanoves, F. (2002). A multiple-comparisons method based on the distribution of the root node distance of a binary tree. *Journal of Agricultural, Biological, and Environmental Statistics*, 7(2), 129–142. <https://doi.org/10.1198/10857110260141193>
- Dousset, S., Chauvin, C., Durlot, P., y 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>
- Dousset, S., Jacobson, A., Dessogne, J. B., Guichard, N., Baveye, P. C., y Andreux, F. (2007). Facilitated Transport of Diuron and Glyphosate in High Copper Vineyard Soils. *Environmental Science & Technology*, 41(23), 8056–8061. <https://doi.org/10.1021/es071664c>
- Ersahin, S., Papendick, R. I., Smith, J. L., Keller, C. K., y Manoranjan, V. S. (2002). Macropore transport of bromide as influenced by soil structure differences. *Geoderma*, 108(3), 207–223. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00131-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00131-3)
- Fomsgaard, I. S., Spliid, N. H. H., y Felding, G. (2003). Leaching of Pesticides Through Normal-Tillage and Low-Tillage Soil - A Lysimeter Study. II. Glyphosate. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 38(1), 19–35. <https://doi.org/10.1081/PFC-120016603>
- Gjettermann, B., Petersen, C. T., Koch, C. B., Spliid, N. H., Grøn, C., Baun, D. L., y 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>
- Gómez Ortiz, A. M., Okada, E., Bedmar, F., y 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/https://doi.org/10.1002/etc.3851>
- Gonzalo Mayoral, E., Aparicio, V. C., De Gerónimo, E., y Costa, J. L. (2021). Metsulfuron-methyl and glyphosate transport in a mollisol soil in the Pampean region of Argentina. *Soil & Environment*, 40(2), 127–140. <http://dx.doi.org/10.25252/SE/2021/202578>
- Gonzalo Mayoral, E. S., Aparicio, V. C., De Gerónimo, E., Fernandes, G., Rheinheimer dos Santos, D., y Costa, J. L. (2022). Glyphosate, AMPA, and metsulfuron-methyl retention in the main horizons of a Typic Argiudoll. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 57(7), 526–540. <https://doi.org/10.1080/03601234.2022.2069982>
- Gros, P., Meissner, R., Wirth, M. A., Kanwischer, M., y Rupp, H. (2020). Leaching and degradation of  $^{13}\text{C}_2\text{-}^{15}\text{N}$ -glyphosate in field lysimeters. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192, 127. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-8045-4>
- Jury, W. A., y Roth, K. (1990). Evaluating the Role of Preferential Flow on Solute Transport Through Unsaturated Field Soils. En K. Roth, W. A. Jury, H. Flüher, y J. C. Parker (Eds.), *Field-Scale Water and Solute Flux in Soils* (pp. 23–28). Birkhäuser Basel. [https://doi.org/10.1007/978-3-0348-9264-3\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-0348-9264-3_5)
- Kirkham, M. B. (2014). Pore Volume. In *Principles of Soil and Plant Water Relations* (pp. 229–241). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-420022-7.00014-8>
- Kjær, J., Ersten, V., Jacobsen, O. H., Hansen, N., De Jonge, L. W., y 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., y Grant, R. (2005). Vadose Zone Processes and Chemical Transport Leaching of Glyphosate and Amino-Methylphosphonic Acid from Danish Agricultural Field Sites. *Journal of Environmental Quality*, 34, 608–620. <https://doi.org/10.2134/jeq2005.0608>
- Kjær, J., Ullum, M., Olsen, P., Sjelborg, P., Helweg, A., Mogensen, B., Plauborg, F., Grant, R., Fomsgaard, I., y Brüsch, W. (2003). *The Danish Pesticide Leaching Assessment Programme: Monitoring Results May 1999-June 2002*. <https://www.vap.dk/wp-content/uploads/Rapporter/2002/Monitoring-results-May-1999%E2%80%93June-2002.pdf>
- Kjaergaard, C., Poulsen, T. G., Moldrup, P., y 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/https://doi.org/10.2136/vzj2004.0413>
- Koritko, L. M., Suárez, R. A., Anriquez, A. L., Pece, M., y Albanesi, A. S. (2019). Efecto de la siembra directa en la estabilización del carbono orgánico del suelo a escala de sitio en Santiago del Estero, Argentina. *Revista Agronómica Del Noroeste Argentino*, 39(1), 9–18. <http://www.scielo.org.ar/pdf/ranar/v39n1/v39n1a01.pdf>
- Landry, D., Dousset, S., Fournier, J. C., y Andreux, F. (2005). Leaching of glyphosate and AMPA under two soil management practices in Burgundy vineyards (Vosne-Romanée, 21-France). *Environmental Pollution*, 138(2), 191–200. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.04.007>
- Lei, W., Tang, X., y Zhou, X. (2018). Transport of 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (a main pesticide degradation product) in purple soil: Experimental and modeling. *Applied Geochemistry*, 88, 179–187. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.07.010>
- Lewis, K. A., Tzivilikakis, J., Warner, D. J., y Green, A. (2016). An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 22(4), 1050–1064. <https://doi.org/10.1080/10807039.2015.1133242>
- Lutri, V. F., Matteoda, E., Blarasin, M., Aparicio, V., Giacobone, D., Maldonado, L., Becher Quinodoz, F., Cabrera, A., y Giuliano Albo, J. (2020). Hydrogeological features affecting spatial distribution of glyphosate and AMPA in groundwater and surface water in an agroecosystem, Córdoba, Argentina. *Science of the Total Environment*, 711, 134557. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134557>
- Luzzi, J. I., Aparicio, V. C., De Gerónimo, E., Ledda, A., Sauer, V. M., y Costa, J. L. (2024). Degradation of atrazine, glyphosate, and 2,4-D in

- soils collected from two contrasting crop rotations in Southwest Chaco, Argentina. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 59(3), 98–111. <https://doi.org/10.1080/03601234.2024.2305596>
- Magga, Z., Tzovolou, D. N., Theodoropoulou, M. A., Dalkarani, T., Pikios, K., y Tsakiroglou, C. D. (2008). Soil column experiments used as a means to assess transport, sorption, and biodegradation of pesticides in groundwater. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 43(8), 732–741. <https://doi.org/10.1080/03601230802388868>
- Maillard, E., Payraudeau, S., Favre, E., Grégoire, C., Gangloff, S., y Imfeld, G. (2011). Removal of pesticide mixtures in a stormwater wetland collecting runoff from a vineyard catchment. *Science of The Total Environment*, 409(11), 2317–2324. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2011.01.057>
- Marín-Benito, J. M., Brown, C. D., Herrero-Hernández, E., Arienzo, M., Sánchez-Martín, M. J., y Rodríguez-Cruz, M. S. (2013). Use of raw or incubated organic wastes as amendments in reducing pesticide leaching through soil columns. *Science of the Total Environment*, 463–464, 589–599. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.051>
- Marín-Benito, J. M., Sánchez-Martín, M. J., Ordax, J. M., Draoui, K., Azejjel, H., y Rodríguez-Cruz, M. S. (2018). Organic sorbents as barriers to decrease the mobility of herbicides in soils. Modelling of the leaching process. *Geoderma*, 313, 205–216. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.10.033>
- Martínez Cordón, M. J., Castañeda, M. I. A., y Dallos, J. A. G. (2015). Modelación matemática del transporte de oxadixyl en suelos de cultivo de cebolla. *Revista Ambiente & Agua*, 10, 327–337. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1565>
- Mas, L. I., Aparicio, V. C., De Gerónimo, E., y Costa, J. L. (2020). Pesticides in water sources used for human consumption in the semiarid region of Argentina. *SN Applied Sciences*, 2(4), 691. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2513-x>
- McBride, M., y Kung, K.-H. (1989). Complexation of Glyphosate and Related Ligands with Iron (III). *Soil Science Society of America Journal*, 53(6), 1668–1673. <https://doi.org/https://doi.org/10.2136/sssaj1989.03615995005300060009x>
- McConnell, J. S., y 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>
- Montoya, J. C., Costa, J. L., Liedl, R., Bedmar, F., y Daniel, P. (2006). Effects of soil type and tillage practice on atrazine transport through intact soil cores. *Geoderma*, 137(1–2), 161–173. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2006.08.007>
- Napoli, M., Cecchi, S., Zanchi, C. A., y Orlandini, S. (2015). Leaching of Glyphosate and Aminomethylphosphonic Acid through Silty Clay Soil Columns under Outdoor Conditions. *Journal of Environmental Quality*, 44(5), 1667–1673. <https://doi.org/10.2134/jeq2015.02.0104>
- Okada, E., Costa, J. L., y 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, José. L., Bedmar, F., Barbagelata, P., Irizar, A., y 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/https://doi.org/10.1016/j.still.2014.04.002>
- Okada, E., Pérez, D., De Gerónimo, E., Aparicio, V. C., Massone, H., y 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>
- Padilla, J. T., y Selim, H. M. (2018). Glyphosate transport in two louisiana agricultural soils: Miscible displacement studies and numerical modeling. *Soil Systems*, 2(3), 1–18. <https://doi.org/10.3390/soilsystems2030053>
- Pampas Group. (2015). *Estudio de Mercado 2014 de Productos de Protección de Cultivos*. <http://www.casafe.org/pdf/2018/ESTADISTICA/Informe-Mercado-Fitosanitarios-2014.pdf>
- Parker, J. C., y van Genuchten, M. T. (1984). Determining Transport Parameters from Laboratory and Field Tracer Experiments. *Virginia Agricultural Experiment Station Bulletin*, 84–3, 1–96.
- Peña Zubiate, C. A., y Maldonado Pinedo, D. (1979). *Carta de suelos del centro este de Santiago del Estero (compilación) - Escala 1:500.000*. Convenio INTA - Gobierno de la Provincia de Santiago del Estero para el Desarrollo Agropecuario de la Región Centro-este.
- 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)
- Porfiri, C., Montoya, J. C., Koskinen, W. C., y Azcarate, M. P. (2015). Adsorption and transport of imazapyr through intact soil columns taken from two soils under two tillage systems. *Geoderma*, 251–252, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.03.016>
- Portocarrero, R., Aparicio, V. C., De Gerónimo, E., y Costa, J. L. (2019). Soil properties of sugarcane fields controlling triazine leaching potential. *Soil Research*, 57(7), 729–737. <https://doi.org/10.1071/SR18342>
- Qiu, D., Xu, R., Wu, C., Mu, X., Zhao, G., y Gao, P. (2023). Effects of vegetation restoration on soil infiltrability and preferential flow in hilly gully areas of the Loess Plateau, China. *CATENA*, 221, 106770. <https://doi.org/10.1016/J.CATENA.2022.106770>
- Richards, L. A. (1954). *Diagnosis and Improvement of Saline Alkali Soils*. US Department of Agriculture. Agricultural Handbook No. 60, Washington DC.
- Rodríguez, R., Martínez-Landa, L., Candela, L., y Sánchez Vila, X. (2006). Modelos de flujo y transporte de solutos en los medios porosos: Aplicaciones prácticas. En R. Rodríguez, Á. García-Cortés, y R. R. Fernández (Eds.), *Los residuos minero-metalúrgicos en el medio ambiente* (pp. 473–516). Instituto Geológico y Minero de España.

- Secretaría de Bioeconomía. (2024). *Estimaciones Agrícolas*. <https://www.magyp.gob.ar/sitio/areas/estimaciones/>
- Shaw, J. N., West, L. T., Radcliffe, D. E., y Bosch, D. D. (2000). Preferential Flow and Pedotransfer Functions for Transport Properties in Sandy Kandiudults. *Soil Science Society of America Journal*, 64(2), 670–678. <https://doi.org/10.2136/sssaj2000.642670x>
- Sheals, J., Sjöberg, S., y Persson, P. (2002). Adsorption of glyphosate on goethite: Molecular characterization of surface complexes. *Environmental Science and Technology*, 36(14), 3090–3095. <https://doi.org/10.1021/es010295w>
- Simonsen, L., Fomsgaard, I. S., Svensmark, B., y Spliid, N. H. (2008). Fate and availability of glyphosate and AMPA in agricultural soil. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 43(5), 365–375. <https://doi.org/10.1080/03601230802062000>
- Šimůnek, J., van Genuchten, M. Th., Šejna, M., Toride, N., y 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*.
- Soil Conservation Service. (1972). *Soil survey laboratory methods and procedures for collecting soil samples. Soil Survey Investigations Report 1*. USDA.
- Soil Survey Staff. (2022). *Keys to Soil Taxonomy, 13th edition*. USDA Natural Resources Conservation Service.
- Sparks D. L., Page, A. L., Helmke, P. A. Loeppert, R. H., Soltanpour, P. N., Tabatabai, M. A., Johnston, C. T. y Sumner, M. E. (Eds.). (1996). *Methods of Soil Analysis. Part 3 - Chemical Methods*. ASA, SSSA.
- Subsecretaría de Recursos Hídricos. (2010). *Atlas Digital de los Recursos Hídricos Superficiales de la República Argentina*.
- Tévez, H. R., y dos Santos Afonso, M. (2015). pH dependence of Glyphosate adsorption on soil horizons. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 67, 509–516.
- Thevenot, M., y Dousset, S. (2015). Compost Effect on Diuron Retention and Transport in Structured Vineyard Soils. *Pedosphere*, 25(1), 25–36. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(14\)60073-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(14)60073-4)
- Toride, N., Leij, F. J., y van Genuchten, M. T. (1995). The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments, Version 2.1. En *Research Report No 137* (p. 140). Agricultural Research Service, USDA, Riverside, California.
- van Genuchten, M. T., Šimunek, J., J. Leij, F., Toride, N., y Šejna, M. (2012). STANMOD: Model Use, Calibration, and Validation. *Transactions of the ASABE*, 55(4), 1355. <https://doi.org/https://doi.org/10.13031/2013.42247>
- Van Meer, H., y Domínguez, N. J. (2021). *Mapas de isolíneas de precipitación de la provincia de Santiago del Estero. Series de datos 1961-2014*. <http://hdl.handle.net/20.500.12123/9735>
- Vanderborght, J., y 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>
- Vereecken, H. (2005). Mobility and leaching of glyphosate: a review. *Pest Management Science*, 61(12), 1139–1151. <https://doi.org/10.1002/ps.1122>
- Vizgarra, L. A., Mas, L. I., Moretti, L. M., Contreras, J., Schefer, E. C., Faule, L., Lanfranco, M., Escobar, D. C., Cejas, P. D., Salas, D. G., Linch, M. A., Tamer, A. R., Continelli, N. M., Cáceres, J. de D., Rodríguez, D. M., Schulz, G. A., Renaudeau, S., Giménez, R., Puig, O., ... Lagos, M. (2023). *Cartografía de Suelos y Evaluación de Tierras del sector Norte del Departamento Belgrano – Santiago del Estero* (L. A. Vizgarra y L. I. Mas, Eds.). [https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/2024/03/carta\\_suelos\\_n\\_belgrano\\_informe-final.pdf](https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/2024/03/carta_suelos_n_belgrano_informe-final.pdf)
- Walkley, A., y Black, I. A. (1934). An examination of Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, 37(1), 29–38.
- Zhao, B., Zhang, J., Gong, J., Zhang, H., y Zhang, C. (2009). Glyphosate mobility in soils by phosphate application: Laboratory column experiments. *Geoderma*, 149(3–4), 290–297. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.12.006>