

**Seminario de
Actualización Técnica
“Manejo de Malezas”**

JULIO 2006

Serie Actividades de Difusión N°465

COMPORTAMIENTO AMBIENTAL DE LOS HERBICIDAS EN EL SUELO: CONCEPTOS Y RESULTADOS REGIONALES

Francisco Bedmar¹

Los herbicidas son sustancias, por lo general de origen orgánico, que se emplean principalmente en la agricultura para el control de las malezas. A fin de minimizar el impacto ambiental de los mismos, su aplicación debe realizarse teniendo en cuenta, estrictamente, las condiciones de las plantas, el suelo y el ambiente, así como las dosis y los procedimientos de uso para los cuales fueron diseñados. Sin embargo, por muy rigurosas que sean las condiciones de uso, existen evidencias de la presencia de trazas de herbicidas y otros plaguicidas aún en áreas no agrícolas, en la atmósfera y en el agua superficial y subterránea (Cheng, 1990). Debido a que los plaguicidas presentan diverso grado de toxicidad, existe especial interés en el impacto que provocan sobre la calidad ambiental y la salud humana.

El agua subterránea constituye la principal fuente de agua potable, especialmente en regiones de planicies, totalizando alrededor de un 90% del total (Giuliano, 1995). La presencia de plaguicidas, y especialmente herbicidas, en aguas subterráneas y acuíferos representa una situación frecuente, especialmente en aquellas regiones que han tenido o tienen un elevado consumo de plaguicidas (Pasquarell y Boyer, 1996; USEPA, 1990). En tales situaciones se han detectado concentraciones de plaguicidas que van desde trazas hasta cantidades importantes que descartarían el uso de las aguas sin tratamiento de purificación. La hipótesis ampliamente aceptada de que la fracción insaturada del suelo constituye una defensa efectiva contra la penetración de plaguicidas es por lo tanto cuestionable (Giuliano, 1995). Por todo lo expuesto, es evidente que el incremento en el uso de los plaguicidas en una región, aumenta su potencial de contaminación del agua superficial y subterránea, así como de sedimentos. En Argentina, tal situación sería posible debido a la intensificación de la agricultura y al reemplazo del sistema de labranza convencional (LC) por la siembra directa (SD) (Viglizzo et al. 2002). Bajo SD, el control de malezas es exclusivamente químico, lo cual ha promovido aplicaciones de herbicidas más frecuentemente y en algunos casos con dosis superiores a las de LC. Tal circunstancia es preocupante si se tiene en cuenta que según datos de 2002 (AAPRESID) el 46 % del área agrícola de Argentina se encuentra bajo SD, siendo las perspectivas a futuro de crecimiento sostenido. En dicho contexto, se debe destacar que el estudio del impacto de la SD a nivel productivo ha sido y sigue siendo estudiado, no así los posibles efectos ambientales adversos que podría ocasionar.

1. Procesos que condicionan el comportamiento de los herbicidas en el suelo

El comportamiento ambiental de un herbicida está regido por procesos que pueden disminuir la cantidad original aplicada (Figura 1). Antes de que el herbicida alcance el suelo, puede degradarse por fotodescomposición, por volatilización y puede ser adsorbido y/o absorbido por las hojas del vegetal o rastrojo en superficie. Una vez que ingresa al suelo, el herbicida se reparte en las fases sólida, gaseosa y líquida, y es en esta última en la cual ocurre la degradación química y microbiana, que es el proceso más importante para la mayoría de los herbicidas. En la fase sólida se adsorben con diferente fuerza en lugares de enlace de los coloides orgánicos e inorgánicos del suelo (materia orgánica y arcillas). El transporte de solutos a través del suelo se produce por medio del flujo del agua y está fuertemente influenciado por la adsorción (Richter et al, 1996).

La presencia de los herbicidas en el agua subterránea se debe principalmente a la lixiviación a través del suelo, la cual es de mayor intensidad para compuestos de naturaleza aniónica tal como los nitratos, por lo que su presencia en acuíferos no causa sorpresa (Flury, 1996). Sin embargo, varios herbicidas con menor movilidad que aquellos han sido detectados en el agua. Si bien en algunos casos se puede responsabilizar al uso inadecuado o accidental como causa de presencia de los herbicidas en el agua subsuperficial, parece que la contaminación de los acuíferos se debe principalmente al resultado de aplicaciones convencionales a campo y su posterior lixiviación a través del suelo (Ritter, 1990).

¹ Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Mar del Plata.

El riesgo potencial de que un herbicidas alcance la zona saturada, está en función de las características físico-químicas del compuesto, propiedades del suelo, condiciones climáticas y prácticas de manejo del suelo y del herbicida (Foster e Hirata 1998). Si bien existen propiedades específicas de los herbicidas que determinan su movilidad en el ambiente como son solubilidad, presión de vapor y polaridad (Cheng, 1990), diversos autores (Goss, 1992; Hornsby, 1992) demostraron que el coeficiente de partición en carbono orgánico (Koc) y la vida media de los plaguicidas ($T_{1/2}$) pueden utilizarse para comparar sus potenciales de lixiviar a través de la matriz del suelo. Sin embargo, Goss (1992) estableció que la materia orgánica del suelo es la característica edáfica que más influye sobre el movimiento de los plaguicidas. La presencia de capas orgánicas produce “atenuación” del flujo de plaguicida protegiendo al acuífero de la contaminación. Según Seelig (1994), la determinación de la capacidad de filtración de un plaguicida encima del acuífero debería tener en cuenta: 1) profundidad del acuífero saturado combinado con la dirección predominante del flujo de agua, 2) permeabilidad de los estratos geológicos y de suelo, 3) contenido de materia orgánica del suelo, y 4) Koc y $T_{1/2}$ del plaguicida.

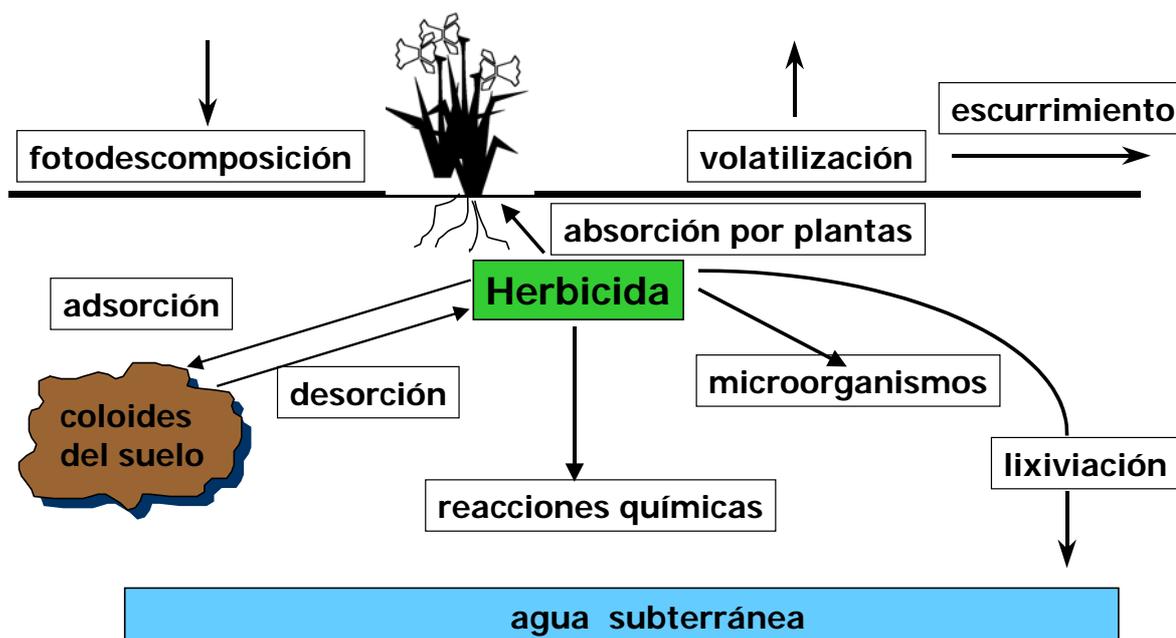


Figura 1. Comportamiento de los herbicidas en el suelo (adaptado de Comfort et al., 1994).

El destino de un plaguicida en el ambiente edáfico está gobernado por los procesos de **retención**, **transformación** y **transporte** así como por su interacción (Figura 2). La **retención** es la consecuencia de la interacción entre el plaguicida y la superficie de las partículas del suelo y es descrita como adsorción o sorción. Puede ser reversible retardando el movimiento o irreversible impidiéndolo y afectando también la disponibilidad para las plantas o microorganismos o para la transformación biótica o abiótica. La retención es un proceso físico sin cambio en la naturaleza química de la molécula (Koskinen y Harper, 1990). Los procesos de **transformación** química pueden ser catalizados por los constituyentes del suelo o inducidos fotoquímicamente. La mayoría de los plaguicidas son transformados principalmente por procesos bioquímicos a través de los microorganismos del suelo con cambios en la molécula hacia formas más simples que pueden ser de igual, menor o mayor toxicidad que la original, lo cual determina bajo qué forma y durante cuánto tiempo estarán presentes los plaguicidas en el suelo. En cambio, los procesos de **transporte** determinan el lugar dónde se presentarán los plaguicidas. La volatilización lleva el plaguicida hacia la atmósfera; el escurrimiento hacia las superficies de agua y la lixiviación hacia las aguas subterráneas (Cheng, 1990).

Como resultado de los procesos que condicionan el comportamiento de los herbicidas en el suelo, debe destacarse que el destino final de un herbicida determinará el balance de la ecuación Beneficio/Riesgo y por lo tanto el grado de incidencia sobre su eficacia o efecto ambiental (Figura 2).

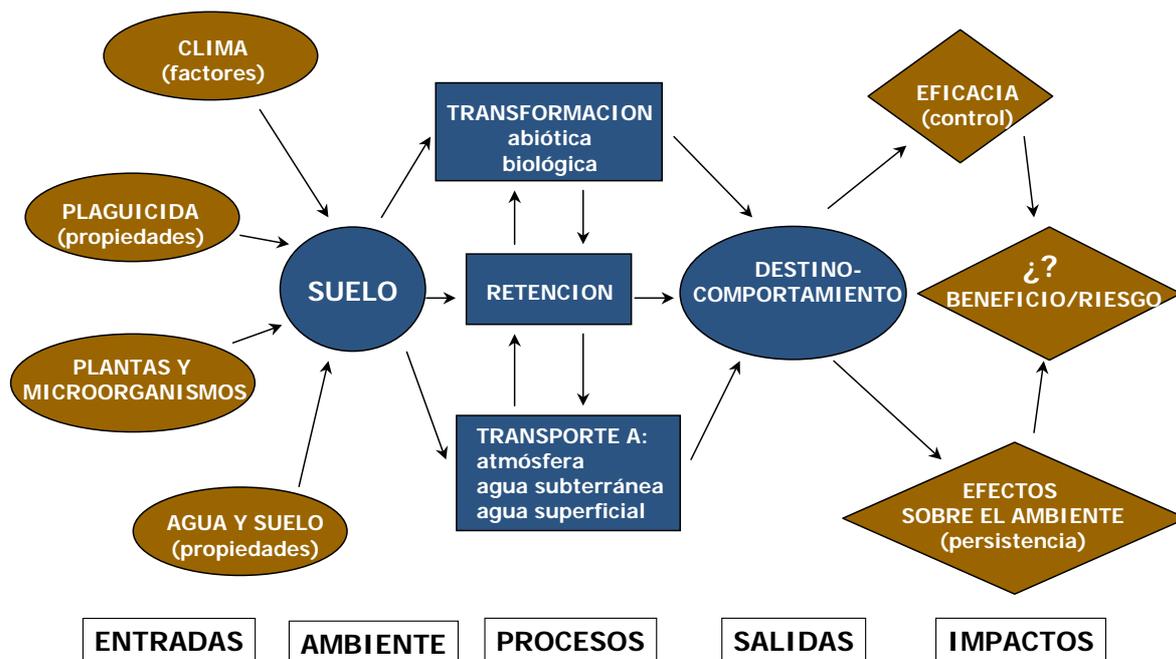


Figura 2. Procesos que condicionan el comportamiento de los plaguicidas en el suelo (adaptado de Cheng, 1990).

1.1. Adsorción de plaguicidas al suelo

La sorción de un plaguicida por el suelo ha sido citada como el proceso que posee mayor influencia en su comportamiento y destino en el ambiente (Green y Karickhoff, 1990; Gerstl, 2000). La sorción es la consecuencia de la interacción entre el plaguicida y los coloides del suelo pudiendo ser reversible o irreversible. Las propiedades del suelo y del plaguicida son muy importantes debido a que determinan los mecanismos de sorción y por lo tanto la biodisponibilidad y movilidad del plaguicida. Sin embargo, es difícil determinar los factores del suelo que controlan la sorción de los plaguicidas debido a la naturaleza heterogénea del mismo. El grado de sorción de un herbicida en el suelo se expresa generalmente por medio del coeficiente de distribución de sorción (K_d) entre las fases acuosa y sólida. El coeficiente de sorción presenta gran variación con el tipo de suelo, razón por la cual se lo normaliza por el contenido de carbono orgánico del suelo (K_{oc}), siendo ésta la constante de sorción más utilizada. Gustafson (1995) estableció que el K_{oc} de un plaguicida puede utilizarse como una medida independiente del suelo de su movilidad relativa en el mismo. El mismo autor en un trabajo anterior (Gustafson, 1989) elaboró una clasificación de los plaguicidas según su grado de lixiviación teniendo en cuenta su movilidad (expresada como K_{oc}) y la persistencia (vida media en el suelo).

La materia orgánica del suelo ha sido citada como la propiedad más relevante del mismo que regula la sorción de varios herbicidas no iónicos (Goss 1992; Bollag et al, 1992; Weber et al, 2000). Sin embargo, herbicidas no iónicos como las triazinas débilmente básicos, como es el caso de Atrazina, pueden ser adsorbidos a la materia orgánica y las arcillas, estando la sorción regulada por el pH (Weber et al, 1993; Weber, 1994; Weber et al, 2000).

La distribución en profundidad de la materia orgánica del suelo por lo general indica la zona en la cual los herbicidas no iónicos son más fuertemente adsorbidos (Sonon 1992). Por tal razón los herbicidas por lo general se adsorben con más fuerza a las capas superficiales del suelo. Los horizontes del suelo más profundos contienen menos materia orgánica y poblaciones microbianas, y por lo tanto son menos adsorbidos o degradados (Comfort, 1994; Harper, 1991; Skipper et al., 1996; Jenks et al., 1998) (Figura 3).

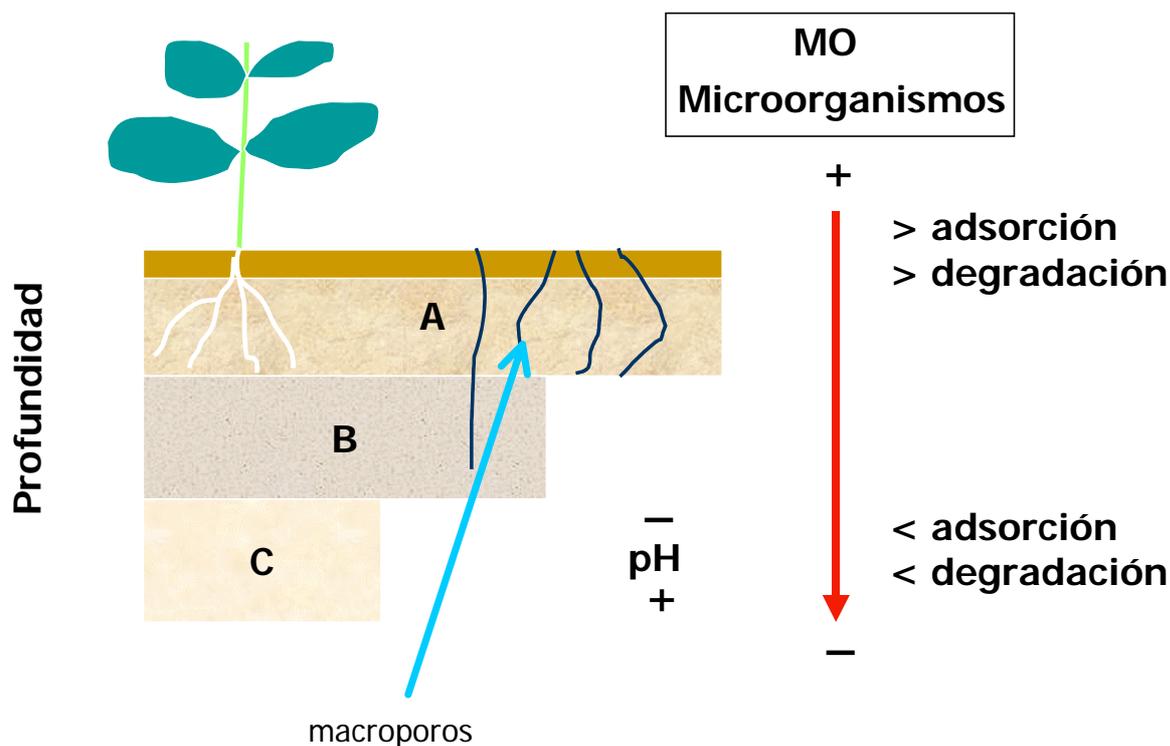


Figura 3. Distribución en profundidad de algunas propiedades del suelo.

Las variaciones en las propiedades del suelo con la profundidad influyen en la sorción, degradación y movimiento de los herbicidas (Jenks et al, 1998). La comprensión de cómo las propiedades del suelo dentro de un perfil afectan la retención y degradación de los herbicidas permite una mejor predicción de su comportamiento y contaminación potencial del agua subterránea. Harper (1988) determinó que los suelos más profundos adsorbieron mayor cantidad de metribuzin que los suelos superficiales que contenían menor cantidad de arcillas pero mayor de materia orgánica. Jenks et al (1998) reportó mayor adsorción de Atrazina en un perfil de 0-30 cm de suelo comparado con mayores profundidades (30-300 cm), debido al menor contenido de materia orgánica y mayor pH en la zona más profunda. Sin embargo, Sonon (1995) no encontró correlación de la adsorción de Atrazina con la profundidad, contenido de arcillas o contenido de carbono orgánico de cinco suelos. El mismo autor estableció para todos los suelos que la adsorción de Atrazina fue mayor en todos los horizontes que presentaban textura fina respecto de aquellos con textura gruesa.

1.2. Persistencia de plaguicidas en el suelo

El período durante el cual un plaguicida permanece intacto y biológicamente activo se denomina persistencia. La persistencia es de gran importancia puesto que junto con la movilidad determina en gran parte el comportamiento ambiental de una sustancia (Barriuso, 2000).

La persistencia de un plaguicida se expresa a través de la **vida media**, la cual representa el tiempo requerido para que el 50% del plaguicida original aplicado se descomponga en otros productos (Comfort et al, 1994). La vida media se mide usualmente en laboratorio bajo condiciones uniformes, debido a que a campo, la temperatura del suelo, el contenido de humedad, el contenido de materia orgánica y el pH cambian constantemente, lo cual influye en gran medida en la tasa de degradación. Por lo tanto, los valores de vida media, así como los de la mayoría de los índices de comportamiento ambiental, deberían considerarse como orientativos.

La persistencia está principalmente determinada por la degradación de origen biológico y está íntimamente relacionada con la tasa o cinética de degradación. La tasa de degradación varía con la estructura molecular de cada plaguicida, y también está influenciada por factores tales como: la

concentración del plaguicida, temperatura, contenido de agua del suelo, pH, nivel de oxígeno del suelo, uso anterior del plaguicida, fertilidad del suelo y poblaciones microbianas (Comfort et al, 1994, Hiltbold, 1974; Pons and Barriuso, 1998). En general puede establecerse que los factores más importantes que controlan la degradación y por tanto la persistencia, varían drásticamente con la profundidad del perfil de suelo (Figura 3). Los horizontes más profundos poseen menor capacidad de degradación de los plaguicidas y por lo tanto la persistencia de los mismos suele incrementarse en gran medida con la profundidad (Barriuso, 2000).

La retención y degradación de un plaguicida en el suelo son fenómenos relacionados que condicionan su potencialidad de contaminación del agua subterránea. Por tanto, ambos procesos deben integrarse para poder interpretar mejor las observaciones globales sobre el estado de contaminación del agua (Barriuso, 2000; Gustafson, 1989).

Los suelos poseen la capacidad de inactivar contaminantes a través de procesos de adsorción y degradación. Esta capacidad es limitada dependiendo de las propiedades físicas y químicas del perfil y de las condiciones imperantes (Hang et al. 2002). El carbono orgánico (CO) es una de las principales características del suelo para estimar el nivel de adsorción de un herbicida. Uno de los principales efectos de la SD está referido a los aumentos en los contenidos de materia orgánica (MO) y su redistribución en la capa superficial del suelo; observándose una mayor concentración en los 0-5 cm (Needelman et al. 1999; Quiroga et al. 1996). Goss (1992) estableció que la materia orgánica del suelo es la característica edáfica que más influye sobre el movimiento de los plaguicidas. La distribución en profundidad de la materia orgánica del suelo por lo general indica la zona en la cual los herbicidas son más fuertemente adsorbidos (Sonon 1992). Por tal razón, los herbicidas por lo general se adsorben más fuertemente a las capas superficiales del suelo. Los horizontes del suelo más profundos contienen menos materia orgánica y poblaciones microbianas, y por lo tanto los herbicidas son menos adsorbidos o degradados (Comfort, 1994; Skipper et al., 1996).

1.2.1. Persistencia o residualidad de herbicidas

La **persistencia** o **residualidad** de un herbicida en el suelo puede definirse como el período o longitud de tiempo durante el que permanece en forma activa. La persistencia posee particular importancia debido a que determina el período de tiempo en que pueden esperarse efectos fitotóxicos. Además, la persistencia también tiene influencia en el riesgo de movimiento de los herbicidas hacia el agua subterránea y su potencial contaminación. Los herbicidas se aplican para controlar malezas en cultivos o barbechos, siendo deseable que desarrollen su acción durante los períodos requeridos, no debiendo persistir en el suelo de manera que afecten el crecimiento de cultivos subsecuentes. Cualquier factor que afecte la desaparición o descomposición de un herbicida afecta su persistencia. Varios factores inciden en la longitud del tiempo que persisten los herbicidas. La mayoría de los factores entran dentro de tres categorías que interactúan fuertemente entre sí: **factores del suelo, condiciones climáticas y propiedades del herbicida**.

Al hablar de persistencia, debemos establecer algunos conceptos para facilitar la comprensión de esta problemática. En primer lugar, se debe diferenciar la **persistencia química** de la **biopersistencia**, que aquí llamaremos **residualidad**. La **persistencia química** indica el período de tiempo durante el cual un herbicida puede detectarse mediante determinadas metodologías químicas (principalmente cromatografía), mientras que la **biopersistencia** o **residualidad** comprende el período de tiempo durante el que las plantas u otros organismos detectan el plaguicida produciéndose cambios apreciables en su crecimiento, desarrollo o metabolismo. La residualidad es por lo tanto un valor variable según el organismo o especie que se tenga en cuenta, lo cual es producto de la distinta selectividad que posee cada especie respecto de un herbicida determinado.

Los herbicidas difieren en su potencial para persistir en el suelo. Algunos ejemplos de familias de herbicidas que presentan miembros persistentes incluyen las Triazinas, Triazolinonas, Uraclilos, Fenilureas, Dinitroanilinas, Sulfonilureas, Imidazolinonas y Hormonales (Tabla 1).

Tabla 1. Familias de herbicidas que presentan miembros potencialmente persistentes.

Triazinas	Triazinonas	Uracilos	Fenilureas	Dinitroanilinas	Sulfonilureas	Imidazolinonas	Hormonales
atrazina	metribuzin	bromacil	diuron	dinitramina	clorimuron	imazamox	clopiralid
simazina		terbacil		pendimetalin	metsulfuron	imazapir	picloram
				trifluralina	nicosulfuron	imazaquin	triclopir
					primisulfuron	imazetapir	
					prosulfuron	imazapic	
					triasulfuron		

1.2.1.1. Factores que afectan la residualidad de los herbicidas

1) Factores del suelo

Los factores del suelo que afectan la residualidad de los herbicidas incluyen tres categorías: **física, química y microbiana**. Entre los factores físicos se destaca la **composición del suelo**, la cual está determinada por las cantidades relativas de arena, limo y arcilla (textura del suelo), así como por el contenido de materia orgánica del suelo. La **composición del suelo** afecta la actividad herbicida y la persistencia a través de la adsorción, lixiviación y volatilización. Generalmente los suelos con mayor contenido de arcillas y/o materia orgánica poseen mayor potencial para retener a los herbicidas a las partículas del mismo, por lo cual menor cantidad de herbicida estará disponible en la solución del suelo para ser absorbida por las plantas. En general, los suelos con textura fina a media con un contenido de materia orgánica de 3 % o mayor, poseen el mayor potencial para retener herbicidas, mientras que los suelos con textura gruesa a media y con un contenido de materia orgánica menor de 3 %, poseen menor capacidad para retener herbicidas y por lo tanto mayor es la probabilidad de que se produzcan problemas de residualidad. De todas maneras, debe tenerse en cuenta que cuando las condiciones son las adecuadas, los problemas de residualidad pueden manifestarse en cualquier tipo de suelo.

Las propiedades químicas del suelo incluyen principalmente el pH, aunque en la literatura también se menciona la capacidad de intercambio catiónico (CIC) y el contenido de nutrientes. El **pH del suelo** puede influir en la persistencia de algunos herbicidas, especialmente en las Triazinas y Sulfonilureas. La degradación química y microbiana de los herbicidas es por lo general más lenta a pH del suelo elevados. En particular, la tasa de degradación química de las Triazinas y Sulfonilureas disminuye cuando el pH aumenta, especialmente por encima de 7.0. Asimismo, en suelos con pH elevados, menores concentraciones de estos herbicidas se ligan o adsorben a las partículas del suelo, estando por lo tanto más disponibles para la absorción de las plantas. Entonces en suelos con pH elevado, las Triazinas y Sulfonilureas persisten más tiempo y están más disponibles para las plantas. Un pH bajo puede afectar también la persistencia de las Triazinas y Sulfonilureas. En tal sentido, niveles de pH inferiores a 6.0 permiten una más rápida disipación de estos herbicidas. En suelos ácidos, herbicidas como Atrazina se ligan a las partículas del suelo, volviéndose no disponible para el control de malezas, pero a la vez son degradados químicamente más rápidamente. Por el contrario, un pH del suelo bajo incrementa la persistencia de Imidazolinonas como Imazaquin e Imazetapir. Cuando el pH cae por debajo de 6.0, Imazaquin e Imazetapir se ligan o adsorben fuertemente a las partículas del suelo. La adsorción de estos herbicidas reduce su disponibilidad para los microorganismos del suelo que son su mecanismo primario de degradación.

Los aspectos microbianos del ambiente edáfico influyen sobre el tipo y abundancia de los microorganismos presentes. Los procesos de degradación realizados por los microorganismos son posiblemente los más importantes en descomponer los herbicidas. Los tipos de microorganismos (hongos, bacterias, protozoos, etc.) y su número relativo, determinan cuán rápidamente ocurre la descomposición. Los microorganismos requieren ciertas condiciones ambientales para alcanzar un óptimo crecimiento y utilización de los plaguicidas. Entre los factores que afectan la actividad microbiana se cuentan la humedad, temperatura, pH, oxígeno y suministro de nutrientes. Usualmente un suelo cálido, bien aireado, fértil con un pH neutro es el más favorable para el crecimiento microbiano y por lo tanto para la degradación del herbicida.

2) Factores climáticos

Las variables climáticas involucradas en la degradación de los herbicidas son la **humedad**, la **temperatura** y la **luz solar**. La degradación por lo general se incrementa cuando aumentan la temperatura y humedad, debido a que tanto las tasas de degradación química como microbiana se incrementan con mayores niveles de temperatura y humedad. Condiciones frías y secas disminuyen o retardan la degradación de los herbicidas. Los problemas de residualidad son siempre mayores los años siguientes a sequías. Sin embargo, si las condiciones del invierno y primavera son húmedas y moderadas luego de un verano seco, disminuye la probabilidad de residualidad de un herbicida.

La luz solar algunas veces es un factor de cierta importancia en la degradación del herbicida. La fotodescomposición o degradación catalizada por la luz solar (fotólisis) ha sido reportada para varios herbicidas que se encuentran principalmente en solución líquida (agua por ejemplo) o sobre la superficie de las hojas. Sin embargo, para la mayoría de los herbicidas más persistentes en el suelo, una vez que toman contacto con el mismo, las pérdidas debidas a fotólisis son pequeñas. La familia de las Dinitroanilinas (Trifluralina, Pendimetalín, Dintramina) constituye una excepción, ya que pueden perderse si quedan sobre la superficie del suelo sin ser incorporados al mismo mecánicamente o por la lluvia dentro de un período de tiempo variable según el producto, siendo la fotodescomposición más rápida en días muy soleados. La sensibilidad a la luz solar, así como pérdidas a través de volatilización son las razones primarias para incorporar las Dinitroanilinas al momento de la aplicación.

3) Propiedades del herbicida

Las principales propiedades del herbicida que influyen sobre su persistencia son la **solubilidad en agua**, la **adsorción al suelo**, la **presión de vapor** y la **susceptibilidad de la molécula** a la alteración o degradación química o microbiana. La **solubilidad en agua** de un herbicida indica su potencialidad para lixiviar. La lixiviación es uno de los mecanismos que interviene en la disipación de los herbicidas y puede ocurrir cuando un herbicida está disuelto en agua y se mueve hacia abajo a través del perfil de suelo. Los herbicidas que poseen alto potencial de lixiviación podrían ser trasladados fuera de la zona de acción y alcanzar la zona radical y posteriormente el agua subterránea. La lixiviación no sólo es determinada por la solubilidad del herbicida sino que también intervienen otros factores como la adsorción al suelo, propiedades físicas del suelo, frecuencia e intensidad de las lluvias, concentración del herbicida y momento de aplicación del herbicida. En general, los herbicidas que son menos solubles en agua y son fuertemente atraídos por las partículas del suelo poseen menor probabilidad de lixiviar, especialmente en años secos.

La **presión de vapor** de un herbicida determina su volatilidad. La volatilización es el proceso por el cual un herbicida cambia su estado de líquido o sólido a gaseoso. Los herbicidas que tienen elevada presión de vapor generalmente disipan más rápidamente que los herbicidas con menor presión de vapor. La volatilización se incrementa con el aumento de la temperatura y humedad. La mayoría de los herbicidas son relativamente no volátiles bajo condiciones normales a campo. Los herbicidas más volátiles por lo general deben ser incorporados al suelo para impedir pérdidas en forma de gas. Ejemplos de herbicidas volátiles pueden encontrarse en el grupo de los Tiocarbamatos (EPTC y Butilato), o Dinitroanilinas (Trifluralina, Dintramina).

La **estructura química** del herbicida determinará como se degradará en el suelo. Algunos herbicidas son rápidamente descompuestos por los microorganismos si se encuentran en el suelo las especies y cantidades adecuadas y si las condiciones ambientales son favorables para su crecimiento. La estructura química de 2,4-D por ejemplo, permite una rápida descomposición microbiana hacia metabolitos inactivos, mientras que la de Atrazina es más difícil de atacar por los microorganismos y por lo tanto su degradación es más lenta.

Varios herbicidas son degradados a través de reacciones químicas. La descomposición química, y por lo tanto su tasa, depende no sólo de la estructura del herbicida, sino también de los factores edáficos y climáticos. La degradación química de un herbicida involucra reacciones tales como hidrólisis, reducción y oxidación. En tal caso se cuentan varios miembros de la familia de las Sulfonilureas, que son degradados tanto por hidrólisis química como por distintos procesos microbianos.

Debe recordarse que tanto para las Sulfonilureas como para las Triazinas, la tasa de hidrólisis química depende del pH del suelo. Varias familias de herbicidas son degradados tanto por reacciones químicas como microbianas, mientras que otros son primariamente degradados por microorganismos.

A modo de resumen, en la Tabla 2 se presentan cuáles son las condiciones más relevantes que incrementan la residualidad de algunas de las familias de herbicidas más residuales.

Tabla 2. Condiciones del suelo y climáticas, en orden de importancia, que incrementan la residualidad de algunas familias de herbicidas.

Importancia	Sulfonilureas	Imidazolinonas	Triazinas	Dinitroanilinas
Muy alta	pH alto	baja lluvia	baja lluvia/temperatura	baja lluvia/temperatura
Importante	baja arcilla/materia orgánica	baja arcilla/materia orgánica	baja arcilla/materia orgánica	baja arcilla/materia orgánica
De cierta importancia	baja lluvia	pH bajo	pH alto	bajo o alto pH

1.3. Transporte de agua y solutos en el suelo

El movimiento del agua en el suelo es el principal mecanismo para la transferencia de contaminantes a las aguas superficiales y subterráneas (Leeds-Harrison, 1995). En general el agua drena desde la zona radical principalmente debido al exceso de lluvias en invierno y en algunas áreas puede ocurrir debido a un exceso en los meses de verano. El agua es un solvente capaz de llevar cantidades significativas de materiales disueltos. En situaciones agrícolas los solutos más importantes son los nutrientes, principalmente compuestos nitrogenados, y los plaguicidas, los cuales pueden encontrarse o detectarse en los recursos de agua debido al escurrimiento y/o a la lixiviación tanto desde suelos agrícolas como de los no cultivados.

La física del agua en el suelo y el movimiento de solutos pueden utilizarse para determinar el comportamiento de estos materiales, aunque las interacciones fisicoquímicas del soluto con las superficies de las partículas podrán variar de acuerdo a la naturaleza del soluto así como de las superficies del sólido. Por ejemplo, los plaguicidas usualmente se particionan entre la superficie sólida y el agua, mientras que los nitratos están asociados casi completamente a la solución del suelo.

El suelo es un material poroso compuesto por partículas sólidas que tienen un tamaño variable (desde 1 μm hasta mas de 2000 μm) todas en una variedad de estados de estructuración, dependiendo parcialmente de su forma y del esfuerzo mecánico al cual se someta al suelo. Estos dos factores, textura y estructura, son importantes para el movimiento del agua y de los solutos debido a que determinan la distribución del tamaño de poros en el suelo de la cual depende la tasa de flujo (Leeds-Harrison, 1995).

El movimiento de solutos a través de la zona insaturada, también llamada vadosa, es particularmente importante en lo referente a la contaminación ambiental y agronómica (Costa et al., 1994). El mecanismo más simple de movimiento de solutos en el suelo es el transporte convectivo (convección) con el flujo del agua (Costa, 1995), razón por la cual debe conocerse cómo se mueve el agua a través del suelo.

Además de convección con el agua el transporte de solutos está sujeto a difusión y dispersión originados por los gradientes de concentración a través del perfil del suelo (Leeds-Harrison, 1995). La difusión de solutos a través de gradientes de concentración está descrita por la primera ley de Fick. La dispersión longitudinal ocurre en la dirección de movimiento debido a que el flujo ocurre a diferentes velocidades en los diferentes tamaños de poros para un potencial y una tortuosidad dado y la dispersión lateral ocurre debido a direcciones de flujo divergentes y convergentes a través del perfil de suelo. La distribución de solutos en el perfil de suelo es modificada por los gradientes de concentración lateral y longitudinal y por la ecuación de convección-dispersión combina los componentes de convección y

dispersión y tiene en cuenta la conservación de masa del soluto. Para el movimiento de solutos en una dimensión en la dirección x esta ecuación se puede escribir así:

$$\delta c/\delta t = D_a \delta^2 c/\delta x^2 - V_a \delta c/\delta x$$

El segundo término a la derecha utiliza el promedio de la velocidad del agua en los poros V_a , para describir el transporte convectivo en el suelo. El uso de la velocidad promedio del agua en los poros requiere una distribución del tamaño de poros normal y unimodal. El primer término del lado derecho combina la difusión de solutos en el agua del suelo y la dispersión de solutos que ocurre debido a la expansión del soluto dentro del perfil como resultado de las diferentes velocidades de flujo en poros de diferente tamaño. El término D_a se denomina coeficiente de dispersión hidrodinámica y tiene las mismas dimensiones que el coeficiente de difusión pero depende de la velocidad del agua en los poros. Cuando la velocidad del agua es cero, el coeficiente de dispersión hidrodinámica se reduce al coeficiente de difusión (Leeds-Harrison, 1995).

La ecuación de convección dispersión se utiliza para describir el flujo de solutos en columnas de suelo y es la base de varios modelos de flujo vertical de solutos (Wagenet y Hutson, 1989).

1.4. Modelos de transporte

La predicción del comportamiento de los pesticidas liberados en el ambiente es necesaria para anticipar, y por ende minimizar, impactos adversos fuera del punto de aplicación (Wagenet y Rao, 1990). Esto significa que debemos comprender qué le sucede a un pesticida que ha sido aplicado en el campo, y predecir su destino en el ambiente. Utilizando esta información, pueden estimarse los probables impactos adversos sobre el agua superficial o subterránea y/o sobre la salud humana.

Existen modelos con distinto nivel de complejidad para una variedad de aplicaciones. Sin embargo, una limitada disponibilidad de datos obtenidos de estudios a campo representa la principal limitante para evaluar la validez de estos modelos, a fin de que puedan utilizarse con confianza para los propósitos para los que fueron creados. Es evidente entonces, la necesidad de contar con bases de datos confiables para mejorar la estimación de los parámetros requeridos por el modelo y desarrollar criterios objetivos para validar la confiabilidad del mismo (Loague et al., 1988). Por tal razón, resulta de gran trascendencia validar la capacidad predictiva de los modelos en situaciones locales con información generada in situ y no adaptada de estudios que involucran diferentes suelos o condiciones, situación que suele ser frecuente en este tipo de trabajos.

2. Atrazina: comportamiento ambiental

2.1 . Propiedades y usos

Atrazina (6-cloro-N-etil-N'-(1-metiletil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina) es uno de los herbicidas más utilizados a nivel mundial para el control de malezas. Fue descubierto por Ciba Geigy Limited (Basilea, Suiza), y registrado comercialmente en 1958. En Argentina se registró en la década del 60, aplicándose en forma extensiva en el cultivo de maíz, caña de azúcar y sorgo granífero para el control de malezas principalmente latifoliadas y de algunas gramíneas (Pórfido, 2005).

Atrazina es un herbicida perteneciente al grupo de las Triazinas (Figura 4) que actúa a nivel del fotosistema II en el proceso de fotosíntesis en las plantas susceptibles. Este herbicida es débilmente básico y puede ser fácilmente protonado sobre el nitrógeno de su anillo heterocíclico a niveles de pH por debajo de su pKa de 1.68, característica que aumenta su posibilidad de adsorción a los coloides reduciendo su persistencia en el suelo cuando disminuye el pH (Moorman y Keller, 1996).

En la Tabla 3 se presentan las principales propiedades de interés ambiental de Atrazina.

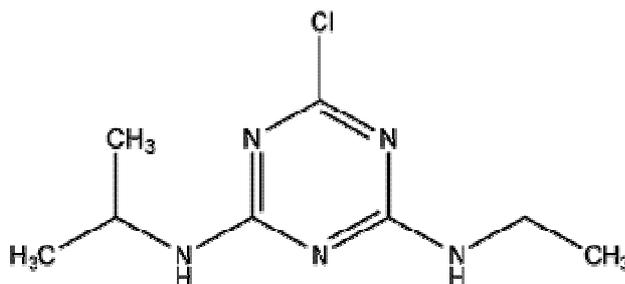


Figura 4. Estructura molecular de Atrazina.

Tabla 3. Propiedades químicas y físicas de Atrazina (Vencill, 2002).

Peso molecular (g mol ⁻¹)	Densidad ^a (g mL ⁻¹)	Presión de vapor ^b (mm Hg)	Solubilidad en agua ^c (mg L ⁻¹)	pKa ^d	Vida media (días)	Koc ^e (mL g ⁻¹)
215.7	0.363	2.9 x10 ⁻⁷	33	1.68	60	100

^a a 20°C, ^b a 25°C, ^c a 22°C, ^d a 21°C, ^e coeficiente de partición en carbono orgánico

La persistencia de Atrazina en el suelo en las dosis recomendadas puede ser elevada. Smith y Walker (1989), reportaron que para un suelo de textura arcillosa con 4.2% de materia orgánica e igual humedad la persistencia varió de 206 días a 5°C hasta 44 días a 30°C. Resultados coincidentes se obtuvieron en otros tipos de suelos bajo condiciones de humedad y temperatura similares (Walker y Zimdahl, 1981). Delmonte et al (1997) determinaron para Argentina, que la persistencia en un suelo de Balcarce (% MO = 5.7) y San Cayetano (% MO = 3.8) fue de 143 y 221 días respectivamente para una dosis de 2.0 kg ia/ha.

2.2. Riesgos para la salud humana y propiedades toxicológicas

Atrazina presenta una Dosis Letal Media oral aguda (DL50) en ratas de 3090 mg (grado técnico) kg⁻¹, mientras que la DL50 dermal en conejos es superior a 3100 mg kg⁻¹ (Vencill, 2002). Según los valores de dosis de referencia de la EPA, un individuo de 70 kg de peso podría consumir diariamente 0.005 mg kg⁻¹ (5 ppb) de Atrazina sin riesgo apreciable de efectos deletéreos. Si bien no hay evidencias en humanos, existe una evidencia limitada en animales, por lo que la EPA califica a Atrazina como “posible carcinógeno humano” (categoría C). Para el caso del agua, el Consejo de Salud (HA), se establece para un adulto de 70 kg de peso con una ingesta diaria de 2 L de agua, que la misma puede contener hasta 0.003 mg L⁻¹ (3 ppb) (Funari, 1995).

2.3. Contaminación del agua subterránea

Los herbicidas representan la principal clase de plaguicidas responsable de la contaminación del agua subterránea (Funari et al., 1995). Esto se debe a que a) son los plaguicidas más utilizados (44% del mercado total mundial), b) en general presentan mayor solubilidad en agua y menor Koc (coeficiente de partición en carbono orgánico) que el resto de los plaguicidas, c) la mayor parte de ellos se aplican al suelo o en momentos de baja cobertura del mismo, coincidentemente con la época de mayor ocurrencia de lluvias, y d) en general presentan elevada persistencia en el suelo. Por tal razón, no es sorprendente, por ejemplo, que el 76% de los plaguicidas detectados en el agua en Alemania sean herbicidas. De los 32 pesticidas más reportados a nivel mundial como presentes en el agua subterránea, 22 son herbicidas, siendo Atrazina, además de uno de los 10 herbicidas más utilizados en el mundo en los últimos 10 años, uno de los más reportados (Funari et al., 1995) y estudiados (Flury, 1996).

La exposición humana a los plaguicidas a través del agua potable es generalmente continua en el caso del agua subterránea y estacional en el caso del agua superficial. Las implicancias que estas formas de exposición presentan en la salud humana pueden evaluarse a través de procedimientos establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Agencia de Protección Ambiental de EEUU (USEPA). La OMS ha definido valores orientativos para diversos plaguicidas (GL) referidos a la

exposición durante el período de vida. Por su parte la EPA, ha establecido los “Consejos de Salud” (HA, Health Advisory) para diversos plaguicidas durante períodos específicos de exposición (Funari, 1995).

La referencia a la presencia de Atrazina en el agua subterránea es frecuente (Flury, 1996; Kolpin et al. 1997; Pasquarell y Boyer, 1996; USEPA, 1990). Según la recopilación exhaustiva de Funari et al (1995), Atrazina muestra el mayor grado de frecuencia de contaminación de aguas subterráneas por herbicidas (38%), presentando niveles de contaminación altamente variables desde 0.1 a 27 $\mu\text{g L}^{-1}$, siendo detectado no sólo el compuesto parental, sino también la presencia de sus metabolitos, especialmente DietilAtrazina y DeisopropilAtrazina (Burkart y Kolpin, 1993 ; Kolpin et al., 1995; Kolpin et al., 1997; USEPA, 1990), si bien a concentraciones que no pueden ser calificadas desde el punto de vista toxicológico por ausencia de definición de sus niveles máximos permisibles.

En un reciente trabajo (de Guzmán et al. 2005), conducido durante 7 años en 175 lugares de 7 estados de Estados Unidos, Atrazina fue detectada en más del 36% del total de muestras analizadas así como varios de sus metabolitos de degradación.

3. Resultados de experimentos regionales

3.1. Adsorción

a) Atrazina y Metribuzin en 3 suelos y 4 capas de suelo

Extractado del trabajo:

-Daniel, P.E., Bedmar, F., Costa, J.L., and Aparicio, V.C. 2002. Atrazine and metribuzin sorption in soils of the Argentinean humid pampas. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21: 2567-2572.

Se realizaron estudios de laboratorio para determinar la influencia de las propiedades de capas superficiales y subsuperficiales de 3 suelos del sud-sudeste de la Provincia de Buenos Aires (Argentina) sobre la adsorción de Atrazina y Metribuzin. A tal fin, se realizaron las isotermas de adsorción de los herbicidas para cada suelo y 4 profundidades en incrementos de 10 cm hasta los 40 cm. Los suelos y sus propiedades se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades de los suelos utilizados para los experimentos de adsorción.

Suelo	Prof. cm	pH	C.I.C. cmol kg ⁻¹	Carbono orgánico %	Tamaño de partícula		
					Arcilla	Limo %	Arena
Balcarce	0-10	5.57	27.63	3.88	28.96	38.34	32.80
	10-20	5.57	25.73	3.77	29.53	37.60	32.87
	20-30	5.80	25.90	2.54	30.20	33.83	35.97
	30-40	6.13	23.57	1.76	34.84	29.76	35.40
Tres Arroyos	0-10	5.97	22.20	2.45	27.99	31.47	40.55
	10-20	5.80	23.60	2.01	29.56	34.51	35.94
	20-30	6.03	23.67	1.37	35.32	26.65	38.03
	30-40	6.47	25.70	0.92	39.26	24.62	36.13
Dorrego	0-10	7.02	24.30	1.92	21.26	38.29	40.45
	10-20	7.45	22.90	1.68	20.07	36.36	43.56
	20-30	7.21	26.40	1.36	24.66	34.68	40.66
	30-40	6.95	23.90	1.00	28.10	32.05	39.85

La adsorción de los herbicidas se estimó a través de la constante de Freundlich (K_f), el coeficiente de distribución (K_d), y el K_d normalizado basado en el contenido de carbono orgánico (K_{oc}). Estudios de regresión múltiple de las constantes de adsorción respecto de las propiedades del suelo indicaron que el contenido de carbono orgánico (CO) y el limo estuvieron relacionados al coeficiente K_f de Atrazina ($r^2 = 0.93$), mientras que el coeficiente K_d de Atrazina se relacionó con CO, limo y la capacidad de intercambio catiónico (CIC) ($r^2 = 0.96$). Para Metribuzin, solamente el CO se relacionó con

el coeficiente K_f ($r^2 = 0.51$). Para todos los suelos, se obtuvieron menores valores de K_f para Atrazina al incrementarse la profundidad, indicando una menor adsorción a mayores profundidades. La adsorción de Metribuzin fue bastante similar a través de todas las profundidades. La constante de adsorción K_f de Atrazina osciló entre 2.06 y 7.82, mientras que para Metribuzin varió entre 1.8 y 3.52, siendo menores que Atrazina para todos los suelos y profundidades, indicando de esta manera mayor potencialidad de lixiviación a través del perfil de suelo.

b) Atrazina y sus metabolitos en 3 suelos bajo SD y LC

Extractado del trabajo:

Montoya, JC, Costa, JL, Bedmar, F, & Daniel, P. En Prensa. EFFECTS OF SOIL TYPE AND TILLAGE PRACTICE ON ATRAZINE TRANSPORT THROUGH INTACT SOIL CORES. **GEODERMA**.

Se estudió la adsorción de Atrazina y 3 de sus metabolitos de degradación en suelos de Balcarce (Bal), Cnel. Dorrego (Dor) and Tres Arroyos (TA), bajo dos sistemas de labranza: labranza convencional (LC) y siembra directa (SD) (Tabla 1). Se ensayaron los metabolitos desethylatrazine (DEA), desisopropylatrazine (DIA) e hydroxyatrazine (HA). El coeficiente no lineal de adsorción de Freundlich (K_f) fue el más apropiado para describir las isotermas de adsorción. Los valores de K_f disminuyeron en el siguiente orden: HA>atrazina>DIA>DEA. La adsorción de todos los compuestos estudiados se atribuyó principalmente al contenido de carbono orgánico del suelo (CO). Sin embargo, para HA, Atrazina y DEA, la contribución de la fracción mineral del suelo al proceso de sorción fue importante en los suelos de Dor y TA, en donde los contenidos de CO fueron de bajos a moderados. El sistema de SD tuvo similar o superior retención que para LC. Estos resultados indicaron que bajo condiciones de equilibrio se podría reducir el movimiento de Atrazina y sus metabolitos.

Tabla 1. Distribución del tamaño de partículas, carbono orgánico (CO) y capacidad de intercambio catiónico (CIC) capacity (CEC) at 0-15 cm layers each soil and tillage system combination.

Soil	Till	Particle size			OC	pH	CEC
		Sand	Silt	Clay			
		%			g kg ⁻¹	mmol _c Kg ⁻¹	
Bal	CT	34.5(2.16) ^a	36.8(0.97)	28.6(3.10)	36.40 (0.693)	6.1(0.31)	32.4(1.95)
Bal	NT	35.3(1.65)	36.0(1.55)	28.6(1.41)	34.53 (3.000)	5.5(0.15)	30.7(1.28)
TA	CT	25.5(3.06)	42.5(1.20)	32.0(4.19)	27.07 (1.626)	6.0(0.21)	31.5(1.84)
TA	NT	24.0(2.49)	44.6(1.33)	31.3(2.27)	30.57 (1.547)	6.0(0.15)	30.1(2.08)
Dor	CT	40.9(3.95)	36.3(2.41)	22.7(1.55)	16.40 (0.000)	6.0(0.28)	23.4(5.28)
Dor	NT	34.6(2.50)	38.3(0.59)	27.2(1.93)	18.27 (2.200)	6.5(0.67)	25.4(3.04)

^aNúmeros entre paréntesis son los desvíos estandar para 3 repeticiones.

c) Atrazina y S-Metolacloro en 3 horizontes de 2 suelos:

1) Adsorción de Atrazina en horizontes superficiales y subsuperficiales de dos suelos

Extractado de la tesis de doctorado:

Francisco Bedmar. Persistencia, adsorción y transporte de los herbicidas atrazina, s-metolacloro y acetoclor en dos suelos superficiales y sub-superficiales de la provincia de Buenos Aires.

El objetivo del trabajo fue estudiar la adsorción de atrazina, en tres horizontes de dos suelos de la provincia de Buenos Aires. Se ensayaron los suelos de General Alvarado (GA) y Tres Arroyos (TA) ubicados en el sudeste de la provincia de Buenos Aires bajo siembra directa. Se obtuvieron muestras de

suelo de los horizontes A, B y C, cuyas propiedades se presentan en la Tabla 1, dividiéndose el horizonte A en dos capas: 0-5 cm (A_0) y 5 cm-fin del horizonte (A_1). Se realizaron isotermas de adsorción de atrazina mediante el método de equilibrio por tanda. Las concentraciones utilizadas fueron: 0.1, 0.5, 2.0, 5.0, 10.0 y 20.0 mg L⁻¹, incluyéndose un testigo con 0 mg L⁻¹. Las cuantificaciones se realizaron mediante HPLC. La adsorción se caracterizó mediante la isoterma no lineal de Freundlich (Kf) y la isoterma lineal (Kd). Se determinó que la ecuación de adsorción lineal presentó en general el mejor ajuste de los datos. Se detectó interacción ($p < 0.05$) para el coeficiente de adsorción lineal (Kd), entre los suelos y los horizontes estudiados. La adsorción de atrazina fue significativamente mayor en la primera capa (A_0) del horizonte A del suelo de GA respecto del resto de los horizontes de ambos suelos, mientras que la menor adsorción ocurrió en el horizonte C de los dos suelos. Tanto en GA como en TA se observó que el grado de adsorción disminuyó con el incremento de la profundidad de los horizontes (Tabla 2). La adsorción de atrazina se correlacionó en forma altamente significativa y positiva ($p < 0.01$) con el contenido de CO e inversamente con el pH de los suelos. También se encontró correlación ($p < 0.05$) positiva con la capacidad de intercambio catiónico. El análisis de regresión múltiple (stepwise), indicó que el Kd se relacionó positivamente con el contenido de CO y negativamente con el pH y el contenido de arcilla de los suelos. Según los resultados obtenidos, se concluye que el contenido de CO de los suelos principalmente, y el pH, fueron las propiedades del suelo que explicaron en mayor medida la adsorción de atrazina.

Tabla 1. Profundidad, contenido de carbono orgánico (CO), pH, distribución del tamaño de partículas y capacidad de intercambio catiónico (CIC) de los horizontes A, B y C de los suelos de General Alvarado (GA) y Tres Arroyos (TA).

Suelo	Horizonte	Profundidad cm	CO %	pH	Arena	Limo %	Arcilla	CIC mmol _c kg ⁻¹
GA	A_0	0-5	4.4 (0.3) ^a	5.8 (0.1)	31.6 (9.8)	44.8 (5.9)	23.6 (4.3)	29.9 (1.0)
	A_1	5-41	3.1 (0.6)	5.9 (0.2)	33.4 (12.0)	40.2 (4.2)	26.4 (8.5)	27.4 (0.8)
	B	41-81	1.3 (0.3)	6.7 (0.3)	31.9 (11.8)	37.2 (11.8)	30.9 (8.7)	29.5 (7.1)
	C	> 81	0.2 (0.2)	7.3 (1.1)	43.9 (5.0)	40.2 (8.2)	15.9 (5.4)	19.5 (0.6)
TA	A_0	0-5	2.0 (0.1)	5.5 (0.0)	47.0 (1.2)	35.9 (0.6)	17.1 (0.8)	17.8 (1.6)
	A_1	5-26	1.7 (0.0)	5.7 (0.2)	45.2 (0.6)	35.9 (1.0)	18.9 (1.5)	19.1 (0.9)
	B	26-51	1.2 (0.1)	6.1 (0.1)	43.2 (0.4)	32.9 (1.4)	23.9 (1.2)	20.3 (1.1)
	C	>51	0.3 (0.2)	6.4 (0.0)	49.4 (1.9)	34.1 (1.5)	16.5 (1.5)	17.5 (0.9)

^a entre paréntesis desvío estándar

Tabla 2. Parámetros de adsorción lineal y de Freundlich de atrazina para los horizontes A, B y C de los suelos de General Alvarado (GA) y Tres Arroyos (TA).

Suelo	Horizonte	Isoterma lineal ^a			Isoterma de Freundlich ^b		
		Kd ^c	R ²	Koc ^d	Kf ^e	1/n ^f	R ²
GA	A_0	9.73 (9.29-10.18) A ^g	0.993	225	11.76 (10.33-13.91)	0.90 (0.82-0.98)	0.997
	A_1	8.75 (8.14-9.35) B	0.983	293	12.34 (10.95-13.73)	0.83 (0.75-0.91)	0.996
	B	5.36 (4.68-6.03) CD	0.986	409	5.64 (4.53-6.74)	0.98 (0.83-1.13)	0.993
	C	4.21 (3.92-4.50) D	0.983	2620	5.55 (4.87-6.23)	0.88 (0.76-1.00)	0.994
TA	A_0	8.19 (7.68-8.70) B	0.986	414	8.39 (7.36-9.41)	0.99 (0.91-1.07)	0.993
	A_1	6.48 (6.23-6.74) C	0.995	383	8.46 (7.26-9.66)	0.88 (0.78-0.98)	0.999
	B	5.61 (5.36-5.87) C	0.993	460	6.20 (5.09-7.31)	0.96 (0.82-1.09)	0.997
	C	4.62 (4.20-5.03) D	0.973	3645	4.85 (3.57-6.12)	0.98 (0.70-1.25)	0.986

^{a-b} los números entre paréntesis indican los intervalos de confianza al 95%; ^c Coeficiente lineal de adsorción; ^d Kd normalizado por el carbono orgánico; ^e Coeficiente de adsorción de Freundlich; ^f Exponente de la ecuación de Freundlich; ^g promedios dentro de la columna seguidos por la misma letra no difieren significativamente ($p > 0.05$).

2) Adsorción de S-Metolacoloro en horizontes superficiales y subsuperficiales de dos suelos

Extractado de la tesis de doctorado:

Francisco Bedmar. Persistencia, adsorción y transporte de los herbicidas atrazina, s-metolacoloro y acetoclor en dos suelos superficiales y sub-superficiales de la provincia de Buenos Aires.

El objetivo del trabajo fue estudiar la adsorción de s-metolacoloro, en tres horizontes de dos suelos de la provincia de Buenos Aires. Los ensayos se realizaron sobre suelos de General Alvarado (GA) y Tres Arroyos (TA) ubicados en el sudeste de la provincia de Buenos Aires bajo siembra directa. Se obtuvieron muestras de suelo de los horizontes A, B y C, cuyas propiedades se presentan en la Tabla 1 del trabajo anterior, dividiéndose el horizonte A en dos capas: 0-5 cm (A₀) y 5 cm-fin del horizonte (A₁). El contenido de carbono orgánico (CO) de los horizontes A₀, A₁, B y C fue para GA de 4.4, 3.1, 1.3 y 0.2% y para TA de 2.0, 1.7, 1.2 y 0.3% respectivamente. Se realizaron isothermas de adsorción de s-metolacoloro mediante el método de equilibrio por tanda. Las concentraciones utilizadas fueron: 0, 0.1, 0.5, 2.0, 5.0, 10.0 y 20.0 mg L⁻¹, realizándose las cuantificaciones mediante HPLC. La adsorción de s-metolacoloro fue mejor descrita por la isoterma de Freundlich (K_f) respecto de la isoterma lineal (K_d). No se detectó efecto de interacción (p>0.05) para el coeficiente de adsorción de Freundlich (K_f), entre los suelos y los horizontes estudiados, pero sí efectos individuales de los suelos (p>0.05) y de los horizontes (p>0.01). En tal sentido, la adsorción de s-metolacoloro (Tabla 1), fue significativamente mayor en el suelo de GA, mientras que para ambos suelos la adsorción en la primera capa (A₀) del horizonte A fue significativamente superior respecto de los horizontes B y C. El K_f se correlacionó en forma altamente significativa y positiva (p<0.01) con el contenido de CO y la CIC e inversamente con el pH de los suelos, así como con el contenido de arcilla (p<0.05). El análisis de regresión múltiple (stepwise), indicó que el K_f sólo presentó relación positiva con el CO (R²= 0.64; K_f = 18.0 + 2.82 [CO]). El contenido de CO del suelo, fue el mejor descriptor de la adsorción de s-metolacoloro. Por tal motivo, el suelo de GA presentó mayor fuerza de adsorción que TA. Por su parte, la distribución de CO con la profundidad, determinó que la adsorción del herbicida fuera, para ambos suelos, superior en los horizontes superficiales respecto de los inferiores.

Tabla 1. Parámetros de adsorción lineal y de Freundlich de s-metolacoloro para los horizontes A, B y C de los suelos de General Alvarado (GA) y Tres Arroyos (TA).

Suelo	Horizonte	Isotherma lineal ^a			Isotherma de Freundlich ^b				
		K _d ^c	R ²	K _{oc} ^d	K _f ^e	1/n ^f	R ²	K _{foc} ^g	
GA	A ₀	23.5 (21.6-25.4)	0.978	548	29.2 (21.9-36.5)	0.83 (0.69-0.97)	0.980	664	
	A ₁	19.3 (17.6-21.0)	0.975	644	26.5 (18.6-34.3)	0.78 (0.62-0.94)	0.986	864	
	B	20.1 (18.6-21.6)	0.981	1556	26.0 (17.0-35.1)	0.82 (0.62-1.02)	0.989	1999	
	C	12.9 (11.9-13.9)	0.979	8259	16.5 (11.4-21.6)	0.86 (0.62-1.10)	0.984	9586	
TA	A ₀	17.6 (16.0-19.2)	0.971	895	24.9 (19.7-30.2)	0.77 (0.65-0.90)	0.987	1220	
	A ₁	16.5 (15.0-17.9)	0.974	981	24.9 (18.2-31.7)	0.74 (0.59-0.89)	0.992	1459	
	B	13.6 (12.4-14.8)	0.973	1121	21.2 (15.2-27.3)	0.74 (0.59-0.90)	0.987	1711	
	C	11.9 (11.0-12.7)	0.983	5803	17.1 (12.6-21.7)	0.80 (0.60-1.00)	0.995	8368	

^{a-b} los números entre paréntesis indican los intervalos de confianza al 95%; ^c Coeficiente lineal de adsorción; ^d K_d normalizado por el carbono orgánico; ^e Coeficiente de adsorción de Freundlich;

^f Exponente de la ecuación de Freundlich; ^g K_f normalizado por el carbono orgánico.

3.2. Persistencia

a) Residualidad de herbicidas sulfonilureas aplicados en barbechos destinados a siembra de girasol, soja o maíz

Objetivo: estudiar el efecto de la residualidad de Metsulfuron y Prosulfuron + Triasulfuron (Peak Pack) aplicados en barbecho de siembra directa de otoño para posterior siembra de girasol, soja y maíz.

Tratamientos:

1. Metsulfuron (60%) 7 g/ha + 0.2% tensioactivo
2. Metsulfuron (60%) 14 g/ha + 0.2% tensioactivo
3. Prosulfuron + Triasulfuron (Peak Pack) 10+10 g/ha + 0.2% tensioactivo

4. Prosulfuron + Triasulfuron (Peak Pack) 20+20 g/ha + 0.2% tensioactivo

5. Testigo

Datos del ensayo:

Lugar del ensayo: lote del establecimiento “Cinco Cerros” (Partido de Balcarce)

Aplicación: 18 junio 2003

Muestreos: 7-14-28-62-91-121-161 días desde la aplicación (DDA)

Antecesor: soja de segunda sobre avena

Sistema de labranza: siembra directa

Rastrojo al momento de aplicación: 8864 kg/ha, 99 % cobertura

Trabajos realizados: a) Ensayo a campo, y b) Bioensayo con soja, girasol y maíz (altura y peso seco)

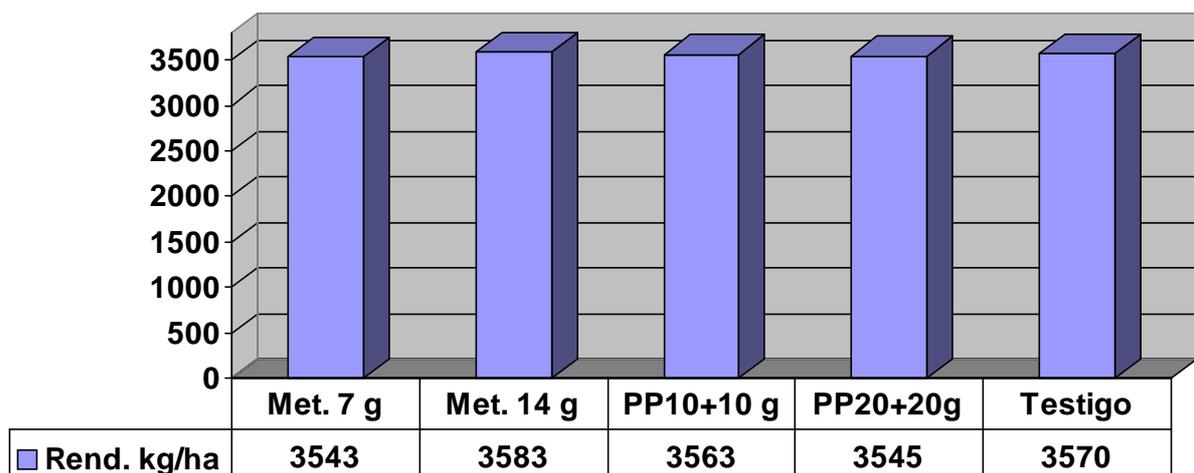
Fecha de siembra de soja a campo: 29/10/03

Datos soja: A-4423; distancia entre líneas 52 cm; 2 aplicaciones de Glifosato

Resultados:

a.1.) Ensayo de soja a campo:

No se encontraron diferencias significativas de rendimiento entre los tratamientos químicos y el testigo sin herbicida residual (Figura 1). Actualmente están en etapa de análisis los componentes del rendimiento de los tratamientos y otras variables del cultivo.



Referencias: Met. = Metsulfuron; PP = Peak Pack (Prosulfuron + Triasulfuron)

Figura 1. Efecto de tratamientos de Metsulfuron y Prosulfuron + Triasulfuron aplicados en barbecho de siembra directa sobre el rendimiento de soja de primera a campo.

a.2.) Bioensayo en cámara de crecimiento

En la Tabla 1 se presentan los resultados del ciclo 2003 y se comparan con los obtenidos el año anterior. Según los resultados de 2003, se puede establecer que la soja no fue afectada por la presencia de residuos de los herbicidas en ninguna de las fechas de muestreo. Para el caso del maíz, sólo Metsulfuron en dosis doble presentó un período de residualidad estimado entre 30-60 días desde la aplicación en otoño, mientras que el resto de los tratamientos resultó inocuo. Por último, el girasol fue el cultivo más afectado por la residualidad de los herbicidas, presentando mayores períodos de residualidad con Peak Pack (135-161 días dosis normal, y 145-161 días dosis doble) respecto de Metsulfuron (90-120 días dosis normal y doble).

Una de las posibles explicaciones de la reducción de los períodos de residualidad de 2003 respecto del año anterior, fue sin lugar a dudas la presencia de una mayor cobertura y volumen de rastrojo (2003: 8864 kg/ha y 99% cobertura; 2002: 5891 kg/ha y 80-85% de cobertura del suelo), lo cual habría incrementado la retención del herbicida y disminuido la concentración que posteriormente se

depositó en el suelo. Otros factores importantes, como las condiciones climáticas, están en etapa de análisis.

Tabla 1. Residualidad fitotóxica de Metsulfuron y Prosulfuron + Triasulfuron en girasol, soja y maíz.

Tratamiento	Dosis (g/ha)	Residualidad fitotóxica desde la aplicación (días)					
		Girasol		Soja		Maíz	
		2002	2003	2002	2003	2002	2003
Metsulfuron	7	166	90-120	7-14	0	30-60	0
	14	161-184	90-120	7-30	0	30-60	30-60
Prosulfuron+ Triasulfuron	10+10	146-164	135-161	0-7	0	0	0
	20+20	146-183	145-161	14	0	0-7	0

b) Ensayo de barbecho químico para determinar la residualidad de Metsulfuron y Atrazina sobre soja de primera

Objetivo: estudiar el efecto de la residualidad de Metsulfuron y Atrazina, aplicados en distintos momentos de barbecho de siembra directa de otoño para posterior siembra de soja.

Tratamientos:

Tratamiento *	Dosis/ha	Momento de aplicación**	Fecha de aplicación
Metsulfuron (60%)	8 g	133 DAS	18/6/2003
Metsulfuron (60%)	8 g	104 DAS	17/7/2003
Metsulfuron (60%)	8 g	71 DAS	19/8/2003
Metsulfuron (60%)	8 g	42 DAS	17/9/2003
Atrazina (50%)	4 L	133 DAS	18/6/2003
Atrazina (50%)	4 L	104 DAS	17/7/2003
Atrazina (50%)	4 L	71 DAS	19/8/2003
Imazapir (25%)	0.4 L	133 DAS	18/6/2003
Prosulfuron + Triasulfuron (Peak Pack)	10 + 10 g	133 DAS	18/6/2003
Testigo	-	-	-

* todos los tratamientos con sulfonilureas incluyeron 0.2% de tensioactivo;

** DAS: días antes de la siembra

Datos del ensayo:

Lugar del ensayo: lote del establecimiento "Cinco Cerros" (Partido de Balcarce)

Antecesor: soja de segunda sobre avena

Sistema de labranza: siembra directa

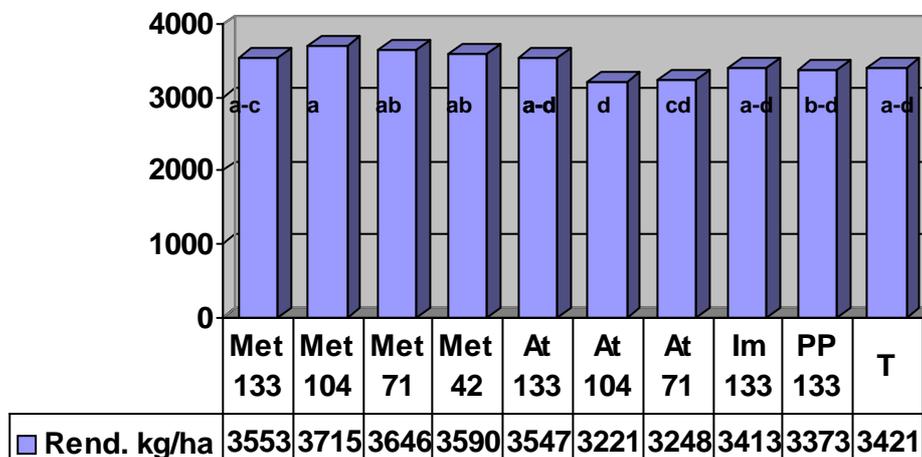
Rastrojo al momento de aplicación: 133 DAS = 8560 kg/ha; 104 DAS = 7587 kg/ha; 71 DAS = 6782 kg/ha; 42 DAS = 5977 kg/ha

Fecha de siembra de soja a campo: 29/10/03

Datos soja: A-4423; distancia entre líneas 52 cm; 2 aplicaciones de Glifosato

Resultados:

No se encontraron diferencias significativas de rendimiento entre el testigo sin herbicida residual y los tratamientos químicos. Sin embargo, observó una tendencia a disminuir el rendimiento cuando se aplicó Atrazina a los 71 y 104 días antes de la siembra (Figura 2). Al igual que en el ensayo anterior, actualmente están en etapa de análisis los componentes del rendimiento de los tratamientos y otras variables del cultivo.



Referencias: Met = Metsulfuron; At = Atrazina; Im = Imazapir; PP = Peak Pack (Prosulfuron + Triasulfuron); cifras debajo de los tratamientos herbicidas = días de aplicación antes de la siembra.

Figura 2. Efecto de tratamientos de Metsulfuron y Atrazina aplicados en distintos momentos de barbecho de siembra directa sobre el rendimiento de soja de primera a campo.

c) Ensayo de residualidad de Imazapir (Clearsol) (Tesis para optar al grado de Ingeniero Agrónomo. Valeria Gianelli, *Facultad de Ciencias Agrarias-UNMDP, C.C. 276, 7620 Balcarce*).

Objetivo: estudiar el efecto de la residualidad de Imazapir (Clearsol) aplicado durante el ciclo anterior en girasol CL, sobre maíz y girasol no CL sembrados en el ciclo siguiente.

Datos del ensayo:

Lugar de realización: EEA INTA Balcarce
 Siembra girasol predecesor CL: 25 noviembre, 2002
 Aplicación Clearsol: 20 diciembre, 2002

Tratamientos:

1. Testigo
2. Clearsol 333 cc/ha + coadyuvante
3. Clearsol 666 cc/ha + coadyuvante

Sistema de labranza: siembra convencional

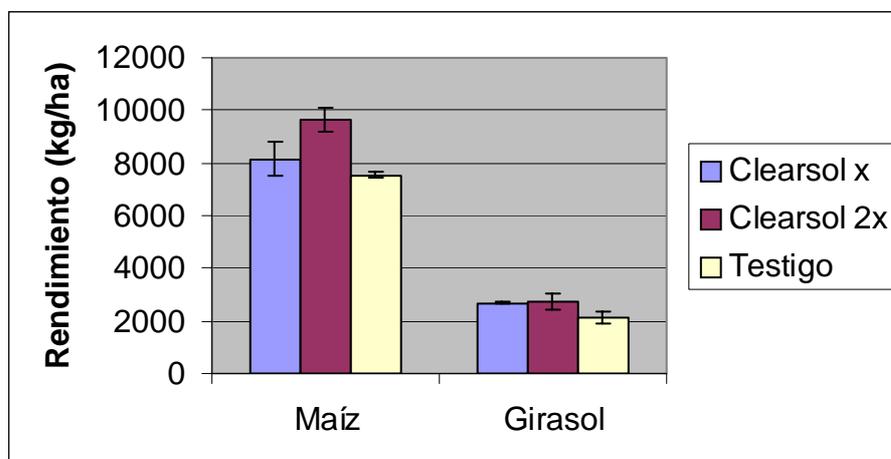
Trabajos realizados: a) Ensayo a campo, y b) Bioensayo en cámara de crecimiento
 Cultivar de girasol no CL y fecha de siembra: Dekasol 4040, 30 de octubre de 2003
 Cultivar de maíz no CL y fecha de siembra: Asgrow 160 MG, 23 de octubre de 2003

Resultados:

Se presentan los resultados del ensayo a campo.

c.1.) Ensayo a campo

Tanto en maíz como en girasol, los rendimientos de las parcelas aplicadas previamente con Clearsol fueron superiores al testigo sin Clearsol, indicando que no existieron efectos residuales de este herbicida sobre estos cultivos.



Referencias: las barras dentro de cada columna, indican el error estándar de la media

Figura 3. Rendimiento de Maíz y Girasol no Clearfield sembrados al año siguiente de aplicaciones de Clearsol (Imazapir) en dosis normal (x) y doble (2x).

b) Bioensayo

Si bien no se presentan los datos, puede comentarse que los resultados preliminares indican que no existió efecto residual de Clearsol, en ninguna de las dosis evaluadas, sobre el girasol y maíz sembrados en forma mensual desde la cosecha del girasol CL en abril de 2003 hasta octubre de 2003.

3.3. Transporte de herbicidas

a) Atrazina en columnas de suelo disturbadas del horizonte superficial

Extractado del trabajo:

Bedmar, F., Costa, J.L., Suero, E., and Jiménez, D. 2004. Transport of Atrazine and Metribuzin in Three Soils of the Humid Pampas of Argentina. *Weed Technology*. Volume 18:1–8.

El objetivo del trabajo fue estudiar el transporte vertical de los herbicidas Atrazina y Metribuzin, a través de suelos disturbados de tres localidades de la Provincia de Buenos Aires, Argentina. A tal fin, se realizó una experiencia con columnas de suelo disturbadas del horizonte superficial (0-20 cm) de Balcarce, Necochea y Nueve de Julio cuyo contenido de materia orgánica fue 7.0, 5.8 y 3.3 % respectivamente. Todas las columnas recibieron un equivalente a 900 mm de lámina de agua bajo flujo no saturado. La cuantificación de los herbicidas en el lixiviado y el suelo, se realizó por medio de cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masa. Los resultados indicaron que la velocidad de transporte y la concentración de Metribuzin en el lixiviado de todos los suelos fue superior a Atrazina (Figura 1), comportamiento que se atribuye a la diferente afinidad con el carbono orgánico y solubilidad en agua. Por su parte la concentración de los herbicidas en el lixiviado del suelo de Balcarce fue inferior respecto de los otros suelos. En cuanto a la presencia de los herbicidas en el suelo, Atrazina presentó mayor concentración en los tres suelos que Metribuzin, situación inversa a lo observado en el lixiviado. Suelos con mayor contenido de materia orgánica como el de Balcarce, representaron un mayor impedimento para el transporte de Atrazina, concluyéndose que la adsorción a los coloides reguló el movimiento de los herbicidas.

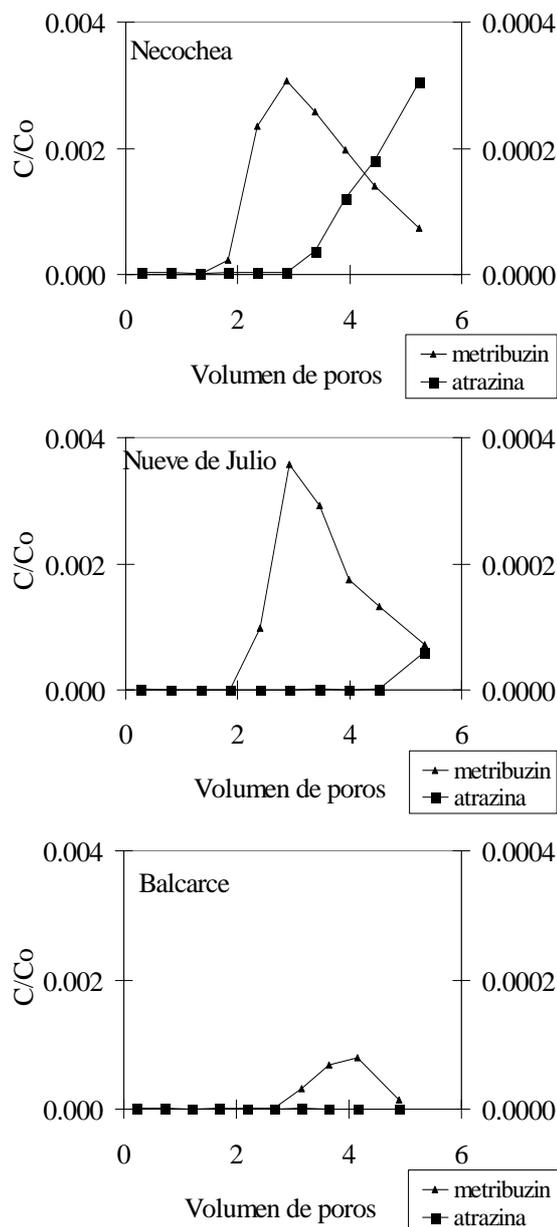


Figura 1. Curvas de paso de Metribuzín y Atrazina en suelos de Necochea, Nueve de Julio y Balcarce.

b) Atrazina en columnas de suelo no disturbadas de horizontes superficiales y subsuperficiales

Extractado de la tesis de doctorado:

Francisco Bedmar. Persistencia, adsorción y transporte de los herbicidas atrazina, s-metolaclo y acetoclor en dos suelos superficiales y sub-superficiales de la provincia de Buenos Aires.

El objetivo del trabajo fue estudiar el transporte vertical del herbicida Atrazina, y Bromuro como soluto no reactivo, a través de horizontes superficiales y subsuperficiales de suelos de dos localidades de la Provincia de Buenos Aires, Argentina. A tal fin, se realizó una experiencia con columnas de suelo no disturbadas de 15 cm de profundidad del horizonte A, B y C de General Alvarado (GA) y Tres Arroyos (TA). El contenido de carbono orgánico del suelo de GA fue de 3.8, 1.3 y 0.2% para los horizontes A, B y C respectivamente, mientras que para TA fue de 1.9, 1.2 y 0.3% para los horizontes A, B y C respectivamente. El experimento se realizó bajo flujo no saturado y constante de 0.552 cm h^{-1} . La cuantificación de Atrazina en el lixiviado, se realizó por medio de cromatografía líquida de alta performance (HPLC). Los resultados indicaron que la lixiviación de Bromuro fue más rápida que la de Atrazina. Las curvas de paso de Bromuro en los horizontes A y B de los suelos de GA y TA fueron en general levemente asimétricas, mientras que las del horizonte C presentaron mayor grado de simetría

(Figuras 1 y 2), todo lo cual denotó condiciones de no equilibrio y equilibrio respectivamente. Se encontró efecto de interacción suelo x horizonte para el momento de ocurrencia de las máximas concentraciones relativas de Bromuro. Luego del ajuste de la ecuación de convección dispersión (CDE) mediante el programa CXTFIT versión 2.1, se determinaron los parámetros de transporte V (velocidad) y D (dispersión hidrodinámica), encontrándose que V no difirió entre suelos, horizontes o en la interacción suelo x horizonte, mientras que D presentó efecto de interacción. En lo referente a Atrazina (Figuras 3 y 4), se observaron en general curvas de paso sesgadas hacia la izquierda y de forma asimétrica, indicando un comportamiento de no equilibrio relacionado a una cinética de adsorción de lenta velocidad. En ambos suelos se produjo un lento pasaje de Atrazina a través del horizonte A, con liberación de concentraciones muy inferiores respecto de los horizontes B y C. En el horizonte C de ambos suelos y en el B de GA, Atrazina alcanzó rápidamente su pico de concentración lo que indicaría un rápido pasaje a través del horizonte. Los resultados obtenidos para Atrazina se podrían explicar en gran medida por la distribución del contenido de materia orgánica de los horizontes, en especial en el horizonte A, por lo que suelos con mayor contenido de materia orgánica como el de GA, representarían un mayor impedimento para el transporte de este herbicida. Se concluye que la retención en los coloides habría regulado en gran medida el movimiento de los herbicidas. Se discute la implicancia de los resultados.

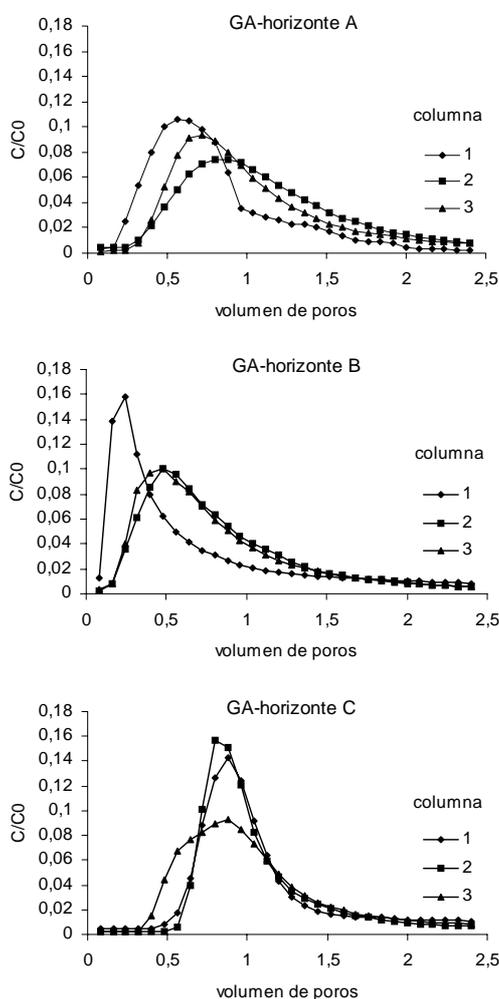


Figura 1. Curvas de paso de Bromuro en columnas de suelo del horizonte A, B y C de General Alvarado (GA).

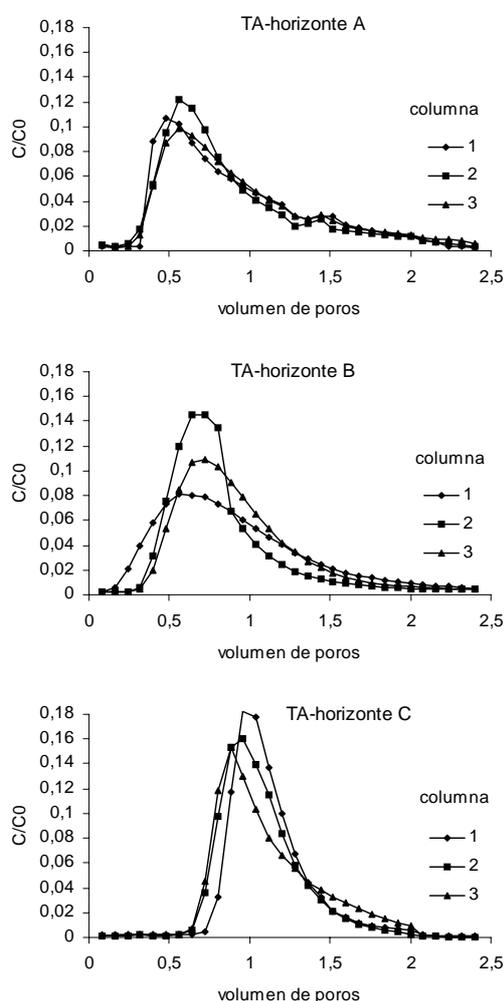


Figura 2. Curvas de paso de Bromuro en columnas de suelo del horizonte A, B y C de Tres Arroyos.

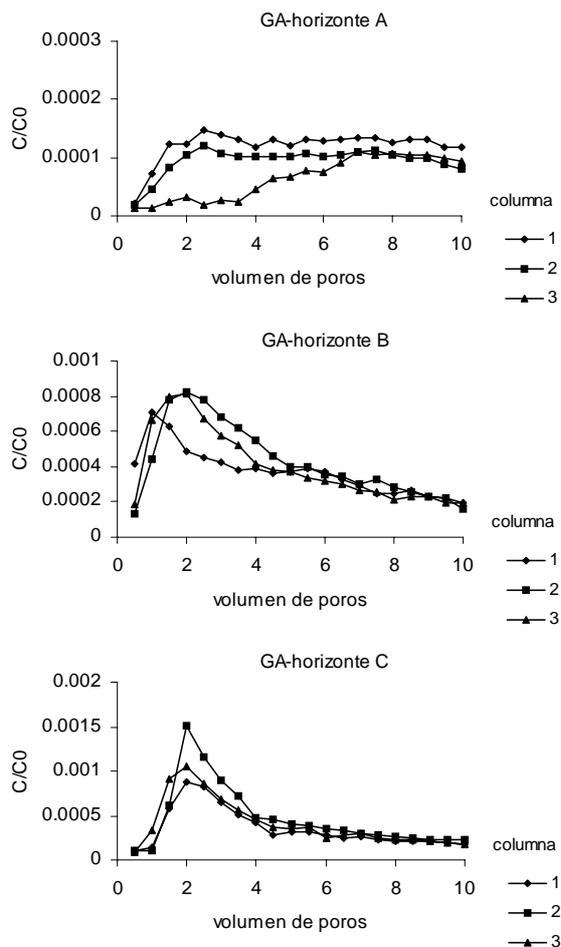


Figura 3. Curvas de paso de Atrazina en columnas de suelo del horizonte A, B y C de de General Alvarado (GA).

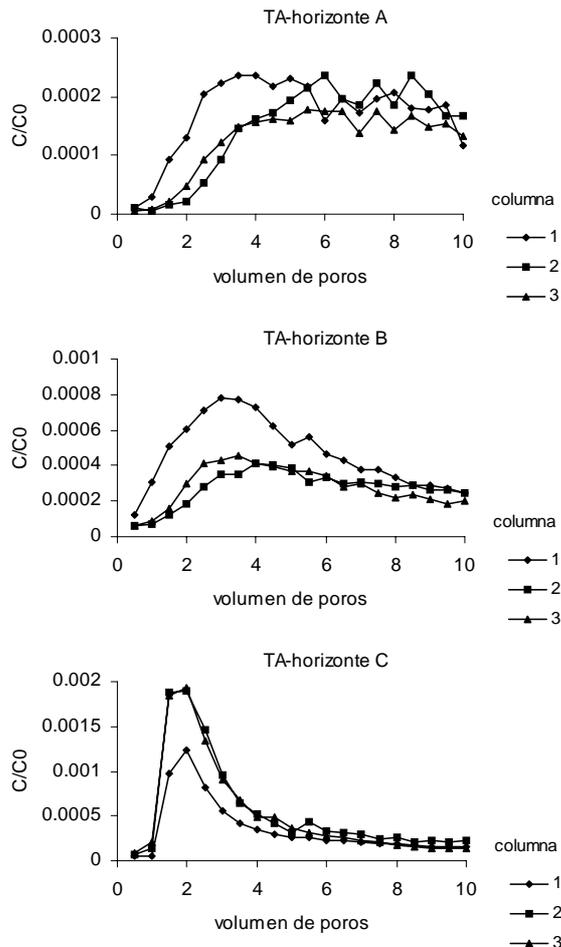


Figura 4. Curvas de paso de Atrazina en columnas de suelo del horizonte A, B y C de Tres Arroyos (TA).

c) Transporte de Atrazina a campo

Extractado del trabajo:

Costa, J. L., F. Bedmar, V Aparicio, P Daniel. Transporte de atrazina desde un cultivo de maíz en el sudeste de la Provincia de Buenos Aires, Argentina. En preparación para su publicación.

Se condujo un experimento para determinar las pérdidas de Atrazina a campo sobre un suelo de la serie Mar del Plata soil ubicado en el partido de Balcarce, Buenos Aires, Argentina. Muestreadores de cápsula de cerámica para succión de agua fueron instalados a 1.0 y 1.5 m de profundidad. Durante el período Agosto 2001 a Octubre 2005, se midió la concentración de Atrazina en las cápsulas de cerámica en diferentes profundidades. El agua contenida en las cápsulas fue colectada en cualquier momento en que las lluvias fueran superiores a 30 mm. La concentración de Atrazina se midió por HPLC. Se detectaron pérdidas de Atrazina de $5 \text{ g ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ por debajo de 1.5 m de profundidad en promedio para tres años del experimento. Los picos de concentración de Atrazina fueron detectados después de la aplicación del herbicida (2 kg i.a./ha) en el suelo en preemergencia del maíz. El pico de concentración de Bromuro (trazador) se alcanzó en el mismo momento que los picos de nitratos y Atrazine, lo cual indicaría que parte del herbicida se movilizó a la misma velocidad que el trazador no reactivo (Bromuro). Estos resultados sugieren que la macroporosidad del suelo produjo un flujo temprano del percolado a través de los macroporos.

Bibliografía

- AAPRESID. 2002. <http://www.aapresid.com.ar/fsapre.htm>
- Addiscott, T.M., and Withmore, A.P. 1987. Computer simulation of changes in soil mineral nitrogen and crop nitrogen during autumn, winter, and spring. *Journal of Agriculture Science of Cambridge*, 109:141-157.
- Anderson, J.P.E. 1982. Soil respiration. In *Methods of soil analysis, Part 2-Chemical and microbiological properties* (eds. A.L. Page, R.H. Miller, and D.R. Keeney). Second Edition, Capitulo 41. 831-871. American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, Madison, WI, USA.
- Azevedo, A.S., Kanwar, R.S., Singh, P., Ahuja, L., and Pereira, L.S. 1997 Simulating Atrazine transport using root zone water quality model for Iowa soil profiles. *Journal of Environmental Quality*, 26:153-164.
- Barriuso, E. 2000. Contaminaciones con pesticidas utilizados en agricultura: el comportamiento de los pesticidas en el suelo como base para la interpretación y la previsión de los riesgos de contaminación. *Workshop Internacional sobre Contaminación de suelos y aguas por agroquímicos. XVII Congreso Argentino Ciencia del Suelo, Mar del Plata 11-14/4/00. Libro de resúmenes y Compact disk del Congreso.*
- Bates, L.D., and Watts, D.G. 1988. *Nonlinear regression analysis and its applications* (eds. D.M. Bates and D.G. Watts). John Wiley & Sons Inc. Wiley Series in Probability and Statistics.
- Bedmar, F., J. L. Costa, E. Suero, and D. Jiménez. 2004. Transport of atrazine and metribuzin in three soils of the humid pampas of Argentina. *Weed Technology* 18:1-8.
- Beigel, C., and Di Pietro, L. 1999. Transport of triticonazole in homogeneous soils columns: Influence of nonequilibrium sorption. *Soil Science Society of American Journal* 63:1077-1086.
- Böger, P., B. Matthes, and J. Schmalfuß J. 2000. Towards the primary target of chloroacetamides-new findings Inhibition of acyl-CoA elongation by chloroacetamide pave the way. *Pest Management Science* 56, 497-508
- Bollag, J.M., Myers, C.J., and Minard, R, D. 1992. Biological and chemical interactions of pesticides with soil organic matter. *The Science of the Total Environment*, 123/124:205-217.
- Bray, R.H., and Kurtz, L. 1945. Determination of total, organic, and available forms of phosphorus in soils. *Soil Science* 59: 38-45.
- Brusseau, M.L., and Rao, P.S.C. 1989. The influence of sorbate organic matter interaction on sorption nonequilibrium. *Chemosphere* 18:1691-1706.
- Burkart, M.R., and Kolpin, D.W. 1993. Hydrologic and land-use factors associated with herbicides and nitrate in near-surface aquifers. *Journal of Environmental Quality*, 22:646-656.
- Cambardella, C.A., and Elliott, E.T. 1992. Particulated soil organic-matter changes across a grassland cultivation sequence. *Bates D.M. & D.G. Watts* 56:777-783.
- Chappman, H.D. 1965 Cation exchange capacity. In: *Methods of soil analysis* (eds. C.A. Black). Agronomy Series Number 9, 891-900. American Society of Agronomy, Madison, WI, USA.
- Cheng, H.H. 1990. Pesticides in the soil environment-An Overview. Chapter 1: 1-5. In: *Pesticides in the soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling*. Ed. Cheng, H.H. SSSA, Inc. Madison, USA, 530p.
- Comfort, S.D., Shea, P.J., and F.W. Roeth. 1994 Understanding pesticides and water quality in Nebraska. *Nebraska Co-operative Extension EC 94-135, USA. 16p.*
- Costa, J.L. 1995. Transporte de solutos. *Actas de la Reunión Nacional del Comité de Física de suelos de la Asociación Argentina de la Ciencia del suelo*, 26-41. Paraná, 12-13/09/95..
- Costa, J.L., Knighton, R.E., and Prunty, L. 1994. Model comparison of unsaturated steady-state solute transport in a field plot. *Soil Science Society of America Journal*, 58:1277-1287.
- Crops, Agricultural, Environmental, Economic, Regulatory, and Technical Aspects.* Ed. Duke, S.O. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.
- Daniel, P. E., F. Bedmar, J. L. Costa, and V. C. Aparicio. 2002. Atrazine and metribuzin sorption in soils of the Argentinean humid pampas. *Environ. Toxicol. Chem.* 21:2567-2572.
- De Guzman, N.P., Hendley, P., Gustafson, D.I. van Wesenbeeck, I. Klein, A.J. Fuhrman, J.D., Travis, K. Simmons, N.D., Teskey, W.E., and Durham, R.B. 2005. The acetochlor registration partnership state ground water monitoring program. *Journal of Environmental Quality* 34:793-803.
- Delmonte, A., F. Bedmar, J. D. Mantecon, H. Echeverria and C. A. Barassi. 1997. Residual phytotoxicity and chemical persistence of Atrazine in soils of the southeast of Buenos Aires province, Argentina. *Journal of Environmental Biology* 18(3), 201-207.

- Flury, M. 1996. Experimental evidence of transport of pesticides through field soils-A review. *Journal of Environmental Quality*, 25:25-45.
- Foster SSD, RA Hirata. 1998 Determinación de riesgos de Contaminación de aguas subterráneas. CEPIS – PPS – OMS. Lima.
- Funari, E. 1995. Human health implications associated with the presence of pesticides in drinking water. Chapter 5: 121-130. In: *Pesticide risk in groundwater*. Editors : Vighi, M., and Funari, E. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, USA, 275p.
- Funari, E., Donati, L., Sandroni, D., and Vighi, M. 1995. Pesticide levels in groundwater : Value and limitations of monitoring. Chapter 1: 3-44. In: *Pesticide risk in groundwater*. Editors : Vighi, M., and Funari, E. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, USA, 275p.
- Gee, G.W. and J.W. Bauder. 1986. Particle-size analysis. In: *Methods of soil analysis, Part 1-Physical and mineralogical methods* (ed. A. Klute). Agronomy Series Number 9, Part 1. Second Edition. 383-411. American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, Madison, WI, USA.
- Gerstl, Z. 2000. An update on the Koc concept in regard to regional scale management. *Crop Protection*, 19:643-648.
- Giuliano, G. 1995. Groundwater vulnerability to pesticides: An overview of approaches and methods of evaluation. Chapter 4: 101-118. In: *Pesticide risk in groundwater*. Editors : Vighi, M., and Funari, E. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, USA, 275p.
- Goss, D.W. 1992. Screening procedure for soils and pesticides for potential water quality impacts. *Weed Technology*, 6:701-708.
- Green, R.E., and S.W. Karickhoff. 1990. Sorption estimates for modelling. In: *Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modelling* (ed. Cheng H.H.), 79-101. Soil Science Society of America book series; no. 2, Madison, Wis., USA.
- Green, T.W. Paydar, Z., Cresswell, H.P., and Drinkwater, R.J. 1998. Laboratory outflow technique for measurement of soil water diffusivity and hydraulic conductivity. Technical Report No. 12/98. CSIRO, Australia. 29p.
- Gustafson, D.I. 1995. Development of novel active ingredients. Chapter 7: 153-161. In: *Pesticide risk in groundwater*. Editors: Vighi, M., and Funari, E. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, USA, 275p.
- Gustafson, D.I. 1989. Ground-Water ubiquity score: A simple method for assessing pesticide ubiquity. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 8:339-357.
- Hang, S.B. 2002. Adsorción y degradación de atrazina en suelos de superficie y subsuelo de la provincia de Córdoba, Argentina. Tesis de Doctorado, Universidad nacional de Córdoba, 140p.
- Harper, S.S. 1988. Sorption of Metribuzin in surface and subsurface soils of the Mississippi Delta region. *Weed Science*, 36:84-89.
- Hiltbold, A.E. 1974. Persistence of pesticides in soil. In: *Pesticides in soil & water* (ed. Guenzi, W.D.), 203-222. Soil Science Society of America, Madison, Wis., USA.
- Hornsby, A.G. 1992. Site-specific pesticide recommendations : the final step in environmental impact prevention.. *Weed Technology*, 6 :736-742.
- Hutson, J.L., and Wagenet, R.J. 1992 LEACHM. Leaching Estimation and Chemistry Model: A process based model of water and solute movement, transformations, plant uptake and chemical reactions in the unsaturated zone. Version 3. Dep. of Agronomy, Cornell University, Ithaca, New York.
- Jarvis, N.J. 1994. The MACRO model (Version 3.1). Technical description and sample simulations. Reports and Dissertations 19, Dept. Soil Sci., Swedish Univ. Agric. Sci., Upsala, 51 pp.
- Jenks, B.M., Roeth, F.W., Martin, A.R., and Mccallister, D.L. 1998. Influence of surface and subsurface soil properties on atrazine sorption and degradation. *Weed Science*, 46:132-138.
- Khakural, B.R., Robert, P.C., Koskinen, W.C., Sorenson, B.A., Buhler, D.D., and Wyse, D.L. 1995. Test of the LEACHP model for predicting atrazine movement in three Minnesota soils. *Journal of Environmental Quality*, 24:644-655.
- Kolpin, D.W., Goolsby, D.A., and Thurman, E.M. 1995. Pesticides in near-surface aquifers : An assessment using highly sensitive analytical methods and tritium. *Journal of Environmental Quality*, 24:1125-1132.
- Kolpin, D.W., Sneck-Fahrer, D., Hallberg, G.R., and Libra, R.D. 1997. Temporal trends of selected agricultural chemicals in Iowa's groundwater, 1982-1995 : Are things getting better ?. *Journal of Environmental Quality*, 26:1007-1017.

- Koskinen, W.C., and Harper, S.S. 1990. The retention process: mechanisms. Chapter 3: 51-77. In : Pesticides in the soil Environment : Processes, Impacts, and Modeling. Ed. Cheng, H.H. SSSA, Inc. Madison, USA, 530p.
- Leeds-Harrison, P.B. 1995. Movement of water and solutes to surface and ground waters, 3-12. Proceedings of a Symposium held at The University of Warwick, Coventry, 3-5/05/95. Edited by Walker, A., Allen, R., Bailey, S.W., Blair, A.M., Brown, C.D., Günther, P., Leake, C.R. and Nicholls, P.H. BCPC, Monograph No 62, 414p.
- Loague, K.M., Green, R.E., and Mulkey, L.A. 1988. Evaluation of mathematical models of solute migration and transformation: An overview and an example. , p.31-248. In : Validation of flow and transport models for the unsaturated zone, Editors, Wierenga, P.J. and Bachelet, D., Conf. Proc. Ruidoso, NM 23-26 May 1988. Dep. Of Agron. And Hortic., New Mexico State Univ., Las Cruces, NM.
- Moorman, T.B., and Keller, K.E. 1996. Crop resistance to herbicides : effects on soil and water quality. Chapter 19: 283-302. In: Herbicide-Resistant
- Needelman, B.A., Wander M.M., Bollero, G.A., Boast, C.W., Sims, G.K., Bullock, D.G. 1999. Interaction of tillage and soil texture: biologically active soil organic matter in Illinois. Soil Science Society of America 63:1326-34.
- Nemeth-Konda, L., Füleky, Gy. Morovjan, Gy., and Csokan, P. 2002. Sorption behaviour of acetochlor, atrazine, carbendazim, diazinon, imidacloprid and isoproturon on Hungarian agricultural soil. Chemosphere 48: 545-552.
- Nkeddi-Kizza, P., Biggar J.W. Selim H.M., van Genuchten M.Th., Wierenga, P.J., Davidson, J.M., and Nielsen, D.R. 1984. On the equivalent of two conceptual models for describing ion exchange during transport through and aggregated oxisol. Water Resources Research 20:1123-1130.
- O'CONNELL, P. J., HARMS, C. T., ALLEN, J. R. F. 1998. Metolachlor, s-metolachlor and their role within sustainable weed-management. Crop Protection , Surrey, v. 17, n. 3, p. 207-212.
- Parker, J.C., and vanGenuchten, MTh. 1984. Determining transport parameters from laboratory and field tracers experiments. Virginia Agriculture Experiment Station. Virginia Polytechnic Institute and State University. Bulletin 84-3. 97pp.
- Pasquarell, G.C., and Boyer, D.G. 1996. Herbicides in Karst groundwater in Southeast West Virginia. Journal of Environmental Quality, 25:755-765.
- Pignatello, J.J. 2000. The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media. Advances in Agronomy 69:1-73.
- Pons, N., and Barriuso, E. 1998. Fate of metsulfuron-methyl in soils in relation to pedo-climatic conditions. Pesticide Science, 53:311-323.
- Pórfido, O.D. 2005. Guía de productos fitosanitarios para la república Argentina. Cámara de sanidad agropecuaria y fertilizantes. Tomo 1, p.992.
- Quiroga A., Buschiazzi, D., Peinemann, N. 1996. Soil Organic matter particle size fractions in soils of the semiarid argentinian pampas. Soil Science 161 (2):1-5.
- Richter, O., Dieckrüger, B., and Nörtersheuser, P. 1996. Environmental fate modelling of pesticides. From the laboratory to the field scale. Editor KRAUS, H.J. VCH, Federal Republic of Germany, 281p.
- Ritter, W.F. 1990. Pesticide contamination of ground water in the United States-A review. Journal of Environmental Science of Health, B25:1-29.
- Seelig, B.D. 1995. Best management practices for groundwater protection from agricultural pesticides : Technical paper. ER-25, 39p., NDSU Extension Service, Fargo, ND.
- Skipper, H.D., Wollum, A.G., Turco, R.F., and Wolf, D.C. 1996. Microbiological aspects of environmental fate studies of pesticides. Weed Technology, 10:174-190.
- Smith, A.E., and Walker, A. 1989. Prediction of the persistence of the triazine herbicides atrazine, cyanazine, and metribuzin in Regina heavy clay. Canadian Journal of Soil Science, 69:587-595.
- Sonon, L.S. 1992. Persistence and transport of atrazine, alachlor and nitrate in soils. PhD thesis, Dep. of Agron., Kansas State University, Manhattan, Kansas, 209p.
- Sonon L.S., and A.P. Schwab. 1995. Adsorption characteristics of atrazine and alachlor in Kansas soils. Weed Sci. 43:461-466.
- Toride, N., F.J. Leij, and M.Th. van Genuchten. 1999. The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments, Version 2.1. Research report No.137, U.S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, CA.

- Townsend, I. 1999. Application 1524. HPLC. Application Note. Varian. CP-SCANVIEW for Windows. Version 5.00. Varian Analytical Instruments. Middelburg, The Netherlands.
- Trevisan, M., Capri, E., Del Re, A.A.M., Vischetti, C., Marini, M. Businelli, M., Donnarumma, L., Conte, E., and Imbrogliani, G. 1995. Evaluation of pesticide leaching models using three italian data-sets. Proceedings of a Symposium held at The University of Warwick, 269-274, Coventry, 3-5/05/95. Edited by Walker, A., Allen, R., Bailey, S.W., Blair, A.M., Brown, C.D., Günther, P., Leake, C.R. and Nicholls, P.H. BCPC, Monograph No 62, 414p.
- USEPA (U.S. Environment Protection Agency). 1990. National survey of pesticides in drinking water wells, phase I report. USEPA Rep. 570/9-90-015.
- Vencill, W.K. 2002. Herbicide Handbook, 8th Edition. Lawrence, KS: Weed Science of America. 493 p.
- Viglizzo, E.F., Pordomingo, A.J., Castro, M.G., y Lértora, F.A. 2002. La sustentabilidad ambiental del agro pampeano. Ediciones INTA, 84p.
- Wagenet, R.J., and Hutson, J.L. 1989. LEACHM: A process-based model of water and solute movement, transformations, plant uptake and chemical reactions in the unsaturated zone. Continuum Vol 2., Version 2. Water Resources Inst., Cornell University, Ithaca, New York.
- Wagenet, R.J., and Rao, P.S.C. 1990. Modeling pesticide fate in soils. Chapter 10: 351-398. In: Pesticides in the soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling. Ed. Cheng, H.H. SSSA Bopk Ser. 2. SSSA Inc. Madison, WI, 530p.
- Walker, A., and Zimdahl, R.L. 1981. Simulation of the persistence of atrazine, linuron and metolachlor in soil at different sites in the U.S.A. Weed Research, 21:255-265.
- Walker, A., E.G. Cotterill, and S.J. Welch. 1989. Adsorption and degradation of chlorsulfuron and metsulfuron methyl in soils from different depths. Weed Research, 29:281-287.
- Walkley, A., and A.I. Black. 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. Soil Science 37:29-37.
- Weber, J.B. 1994. Properties and behavior of pesticides in soil. Chapter 2:15-41. In: Mechanisms of pesticide movement into groundwater. Ed. Honeycutt, R.C., and Schabacker, D.J. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 189p.
- Weber, J.B., Best, J.A., and Gonese, J.U. 1993. Bioavailability and bioactivity of sorbed organic chemical. Chapter 10:153-196. In: Sorption and degradation of pesticides and organic chemicals in soil. Proceedings of a symposium sponsored by Divisions S-3, S-1, S-2, and A-5 of the Soil Science Society of America and American Society of Agronomy in Denver, Colorado, 30 Oct. 1991/ editorial committee, D.M. Linn (chair) et al. SSSA Special Publication Number 32. SSSA Inc. Madison, WI, 260p.
- Weber, J.B., Wilkerson, G.G., Linker, H.M., Wilcut, J.W., Leidy, R.B. Senseman, S., Witt, W.W., Barrett, M., Vencill, W.K., Shaw, D.R., Mueller, T.C., Miller, D.K., Becke, B.J., Talbert, R.E., and Peeper, T.F. 2000. A proposal to standardize soil/solution herbicide distribution coefficients. Weed Science, 48:75-88.