



FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

TESIS DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

MENCIÓN AMBIENTE

**COMPORTAMIENTO DE ATRAZINA Y SU RELACION CON LA PRACTICA DE
FERTILIZACION NITROGENADA EN UN SUELO DE LA PEDANÍA CAÑAS,
DEPARTAMENTO COLÓN, PROVINCIA DE CÓRDOBA**

Ingeniero Agrónomo RAUL ESTEBAN CANDELA

Director: Dr. Ing. Agr. Edgar Ariel Rampoldi

Co-Director: Mag. Biol. Raquel Murialdo

Córdoba, Argentina

Febrero, 2016

Indice

AGRADECIMIENTOS	7
RESUMEN	8
1-INTRODUCCION	9
1.1 – Atrazina: Características de la molécula, formulaciones y mecanismo de acción	10
1.2 – Atrazina en el suelo	15
1.2.1 - Adsorción de atrazina en el suelo	15
1.2.2 - Degradación de la atrazina	16
1.3 – Nitrógeno (N)	19
1.3.1 - Conceptos generales	19
1.3.2 - Fertilización nitrogenada en la producción agrícola	22
1.3.3 - Consideraciones ambientales	24
1.4 - Atrazina y nitrógeno.....	24
2 – OBJETIVOS	26
2.1 - Objetivo General	26
2.2 - Objetivos Específicos.....	26
3 - CARACTERIZACIÓN DEL AREA DE ESTUDIO	27
3.1 - Ubicación y caracterización	27
3.1.1 - Ubicación del establecimiento.....	27
3.1.2 - Características productivas del establecimiento	27
3.2 - Suelo.....	29
3.3 - Clima.....	29
3.3.2 - Precipitaciones	30
4 - MATERIALES Y METODOS.....	32

4.1- Ensayo	32
4.2 - Diseño experimental y muestreo.....	34
4.3 – Determinación de parámetros químicos del suelo	35
4.4 - Determinación de Atrazina, Desetilatrazina y Desisopropilatrazina.....	36
4.5 - Análisis estadístico de datos	36
5 - RESULTADOS y DISCUSION	37
5.1- Caracterización química del suelo	37
5.2- Caracterización de las precipitaciones en el período estudiado	37
5.3- Atrazina y metabolitos de degradación	38
5.4- Nitrógeno	45
6 – CONCLUSIONES.....	50
7 - RECOMENDACIONES.....	52
8 - BIBLIOGRAFIA	54

Índice de Figuras

Figura 1. Estructura química de la atrazina	11
Figura 2. Organización de los fotosistemas en la membrana interna de los cloroplastos	12
Figura 3. Áreas de capacidad diferencial de adsorción de atrazina	16
Figura 4. Vías de Mineralización de la atrazina.	18
Figura 5. Ciclo del nitrógeno.	21
Figura 6. Representación del ciclo del nitrógeno en ecosistema agrícola	22
Figura 7. Ubicación de la Estancia “El Arenal de San José”	27
Figura 8. Imagen lote de maíz del ensayo y lote de soja aledaño	28
Figura 9. Ubicación del ensayo en la Estancia El Arenal de San José.	32
Figura 10. Ubicación de los puntos de muestreo dentro del ensayo.	32
Figura 11. Cosecha de garbanzo, siembra de maíz y fertilización.	33
Figura 12. Esquema de la parcela del ensayo y sus tratamientos	34
Figura 13. Identificación de tratamientos con estacas numeradas (puntos georeferenciados)	35
Figura 14. Muestreador de suelo con pico y tachó	35

Índice de Tablas

Tabla 1. Marcas comerciales, empresas, números de inscripción en SENASA, formulación, concentración de la droga y clase toxicológica de la atrazina en Argentina.	13
Tabla 2. Promedio histórico de precipitaciones mensuales y anuales para Jesús María.	31
Tabla 3. Caracterización del suelo estudiado.	37
Tabla 4. Comparación de precipitaciones mensuales (mm) entre el promedio histórico la campaña 2013 en la localidad de Jesús María.	38
Tabla 5. Detalle de fechas y precipitaciones (mm) en relación a los muestreos (M) realizados.	38
Tabla 6. Concentración de atrazina en suelo ($\mu\text{g kg}^{-1}$) en el tiempo en cuatro tratamientos.	38
Tabla 7. Concentración de DEA en suelo ($\mu\text{g kg}^{-1}$) en el tiempo en cuatro tratamientos.	39
Tabla 8. Atrazina. Análisis de la Varianza (SC tipo III).	39
Tabla 9. DEA. Análisis de la Varianza (SC tipo III).	40
Tabla 10. Análisis de correlación de Pearson. Atrazina, desetilatrizina, nitratos y nitrógeno total.	43
Tabla 11. Test de Tuckey entre tratamientos con Atrazina.	44
Tabla 12. Concentración de nitratos ($\mu\text{g/kg}$) en el tiempo en cuatro tratamientos. Laboratorio de Suelos, INTA Manfredi.	46
Tabla 13. Nitratos. Análisis de la Varianza (SC tipo III).	46
Tabla 14. Nitrógeno total. Análisis de la Varianza (SC tipo III).	49

Índice de Gráficos

Gráfico 1. Precipitación anual para la localidad de Jesús María	30
Gráfico 2. Precipitación anual media para las décadas indicadas.	30
Gráfico 3. Balance hídrico para la localidad de Jesús María	31
Gráfico 4. Precipitaciones (mm) durante el desarrollo del ensayo.	37
Gráfico 5. Evolución de la atrazina en el tiempo en relación a las precipitaciones.	41
Gráfico 6. Evolución de la desetilatrizina en relación a las precipitaciones.	41
Gráfico 7. Evolución de los nitratos en el tiempo.	47
Gráfico 8. Evolución de los nitratos en el tiempo en relación a las precipitaciones.	47
Gráfico 9. Evolución de atrazina, desetilatrizina y nitratos en el tiempo.	48
Gráfico 10. Evolución de atrazina, desetilatrizina y nitratos en el tiempo.	48

AGRADECIMIENTOS

A Dios nuestro Señor y a la Santísima Virgen María, a mi querida familia, a Omar Candela, a Raquel Murialdo, a Ariel Rampoldi, a Arnaldo Mangeaud, a Gabriela Molina, a Gustavo Gudio, a Florencia y Guadalupe Romeu, a la Universidad Católica de Córdoba, a la Universidad Nacional del Litoral y al INTA.

RESUMEN

Se estudió la evolución en el tiempo post aplicación de la fracción extraíble de atrazina (A) y dos de sus metabolitos de degradación, desetilatrazina (DEA) y desisopropilatrazina (DIA), en la capa superficial (0- 5 cm) de un suelo Argiustol típico, con historia de aplicación de atrazina y con cultivo de maíz, bajo cuatro diferentes formas de manejo agrícola.

El objetivo de este trabajo fue evaluar en condiciones de manejo a campo, los niveles de atrazina en un suelo agrícola de la región centro norte de la provincia de Córdoba, en relación a diferentes formas de manejo del cultivo de maíz, y la influencia de la fertilización nitrogenada sobre la degradación biológica de la atrazina.

Se trabajó sobre una parcela experimental con 15 años de siembra directa, a la que se le aplicaron los siguientes tratamientos: sin atrazina ni fertilización nitrogenada (SNA); con fertilización nitrogenada (CN); con atrazina y fertilización nitrogenada (CNA); con atrazina (CA). Se tomaron muestras a lo largo de un ciclo de cultivo de *Zea mays*, en una profundidad de 0 - 5 cm., para la determinación de atrazina y dos de sus principales metabolitos de degradación, desetilatrazina y desisopropilatrazina, como así también para la determinación de los nitratos. Para la determinación de atrazina y sus metabolitos se utilizó el método de extracción con solvente y posterior limpieza por Extracción en Fase Sólida (SPE). La determinación se realizó por Cromatografía Líquida de Ultra Alta Resolución (UHPLC) con detección UV. Se determinó nitrógeno de nitratos por método colorimétrico del ácido fenildisulfónico y nitrógeno total utilizando el método Kjeldahl .

El ciclo del cultivo se desarrolló bajo condiciones de sequía. Considerando el diseño experimental desarrollado se detectaron Atrazina (A) y desetilatrazina (DEA) desde el día 0 al 180 fecha del último muestreo realizado. En tanto, no se detectaron residuos del metabolito desisopropilatrazina (DIA) en ninguno de los tratamientos en el período estudiado. Persisten niveles de base de atrazina y desetilatrazina luego de seis meses de la aplicación del herbicida. Se destaca que las concentraciones de ambos compuestos en los primeros 5 centímetros del suelo fueron similares antes de la aplicación de atrazina y luego de 180 días de su aplicación, por lo que se deduce que existen residuos del herbicida derivados de aplicaciones previas. En relación a la atrazina y desetilatrazina existen diferencias significativas que se asocian al tratamiento. También se presentaron diferencias significativas a lo largo del tiempo, en tanto que si se considera la interacción tratamiento y tiempo se observa que la máxima de concentración de atrazina y desetilatrazina ocurre en el tratamiento CA (con atrazina) en el día 14 después de aplicación. El factor más importante para la migración de la atrazina desde el rastrojo, donde estaría retenido de forma inicial, a los primeros 5 cm del suelo, explican el aumento de las concentraciones del herbicida luego de su incorporación a la capa superficial de suelo a 2 semanas de la aplicación del herbicida. No se detectó desisopropilatrazina en el período estudiado. Para nitrato se observan diferencias significativas relacionadas por el tratamiento considerado y a lo largo del tiempo. La interacción tratamiento tiempo muestra que la máxima concentración de nitratos ocurre en el tratamiento con atrazina y nitrógeno (CA, CNA y CN) a los 42 días post aplicación. Posteriormente, entre los 42 y 98 días post aplicación, los niveles de nitratos descendieron hasta valores encontrados previo a la fertilización.

Palabras claves: atrazina, degradación, nitrógeno, nitrato, maíz, manejo agrícola.

1-INTRODUCCION

La intensificación de la agricultura y el reemplazo del sistema de labranza convencional por la siembra directa, en la cual el control de malezas es exclusivamente químico, ha promovido la aplicación de diversos herbicidas (Viglizzo et al, 2002). Para este trabajo se ha seleccionado, dentro de los compuestos triazínicos, el herbicida atrazina (2-cloro-4-etilamino- 6- isopropilamino-s-triazina), el segundo herbicida más utilizado en nuestro país (Casafe 2010).

La atrazina, cuyo uso se difundió ampliamente durante los últimos 50 años, es considerada un potencial contaminante debido a sus características físico químicas: alta solubilidad y movilidad, persistencia moderada, con una vida media de varios días a meses dependiendo de las características del suelo y las prácticas agrícolas utilizadas (Kahn y Saidak, 1981; Winkelman and Klaine, 1991; Martinez Perez, 1996; Fuentes *et al.*, 2003). El compuesto original como sus metabolitos se han detectado en suelos y aguas superficiales y subterráneas, siendo prohibida en algunos países de Europa, y restringida en otros, considerándola altamente contaminante del agua potable (Sanchez Camazano *et al.*, 2005; Hansen *et al.*, 2013).

La atrazina, como otros plaguicidas, es susceptible a procesos de transformación química y biológica al estar expuesta al ambiente. En el proceso de transformación de la atrazina, una vez aplicada al suelo, la acción de microorganismos es tal vez el factor biótico más importante en la degradación de este herbicida, puesto que un grupo de microorganismos puede utilizar este compuesto como fuente de nitrógeno y energía (Mandelbaum *et al.*, 1995; Radosevich *et al.*, 1995; Abdelhafid, 1999; Sorenson *et al.*, 1994). La degradación microbiana conduce principalmente a la N-dealquilación, formando desetilatrazina (DEA), desisopropilatrazina (DIA), y desetildesisopropilatrazina (DEDIA); la posterior degradación de estos productos produce 4-amino-2-cloro-1,3,5-triazina (Sorenson *et al.*, 1994).

Aplicaciones sucesivas de atrazina a través del tiempo genera la existencia en el suelo de microorganismos adaptados, lo que se traduce en una mayor capacidad de degradación del herbicida denominando a estos suelos, "suelos adaptados" (Barriuso y Houot, 1996; Abdelhafid, 1999; Cheyns *et al.*, 2011). Estos microorganismos utilizan a la atrazina y sus derivados como fuente de carbono (C) y nitrógeno (N) (Mandelbaum *et al.*, 1995; Radosevich *et al.*, 1995; Abdelhafid *et al.*, 1999; Tafoya Garnica, 2008). En contrapartida, la adición de N mineral mediante la práctica de la fertilización podría inhibir la degradación microbiana de atrazina por ofrecer a dichos microorganismos una fuente alternativa de N (Radosevich *et al.*, 1995; Abdelhafid *et al.*, 2000; García Gonzalez *et al.*, 2003).

El desarrollo del cultivo de maíz (*Zea mays* L.), está asociado al uso de atrazina (Andriulo *et al.*, 2004) y en la región centro norte de Córdoba más específicamente, la aplicación del herbicida va acompañada de la fertilización nitrogenada debido a los bajos niveles de nitrógeno en el suelo que limitan la producción de maíz (Uhart y Andrade, 1995). Esta práctica ha permitido incrementar la producción de maíz a nivel nacional y provincial lo cual se evidencia en el aumento de la superficie

cultivada y los rendimientos por unidad de superficie a través de las sucesivas campañas agrícolas. En la campaña agrícola 2011/12 a nivel nacional se sembraron 4,4 millones de hectáreas (ha) y se obtuvo una producción de 19 millones de toneladas (tn). En la provincia de Córdoba, en la misma campaña se sembraron 1,2 millones de hectáreas y se cosecharon 5,6 millones de toneladas siendo el segundo cultivo en importancia luego de la soja (Ferreyra y Piatti, 2012). En la campaña 2014/2015 el rinde nacional promedio del cultivo de maíz fue de 7350 kilogramos por hectárea (kg ha^{-1}), con una producción a nivel nacional de 22,4 millones de tn. La superficie nacional sembrada fue de 3,67 millones de ha y la superficie sembrada de Córdoba fue de 1,06 millones de ha. Estos valores reflejan la importancia del cultivo de maíz en la provincia y en el país.

La fertilización nitrogenada favorece el aumento de los rendimientos del cultivo de maíz, cuyos híbridos comerciales actualmente tienen potenciales de rendimiento hasta de 14000 kg ha^{-1} en condiciones de secano. La mayor respuesta a la fertilización se observa en suelos de regiones donde los mismos contienen bajos niveles de nitrógeno. Fontanetto y Keller (2006) determinaron en suelos con 2,8% de materia orgánica rendimientos de 6000 a 7000 kg ha^{-1} sin fertilización nitrogenada y de 10000 kg ha^{-1} con el agregado de 100 kg ha^{-1} de nitrógeno como fertilizante.

Existe un sin número de estudios que proveen información sobre los procesos de degradación de atrazina y sus metabolitos en el suelo (Barriuso y Houot, 1996; Fuentes *et al.*, 2003; Hang *et al.*, 2003; Saavedra, 2012), como así también de la influencia del nitrógeno del suelo en estos procesos (Entry y Emmingham, 1995; Abdelhafid *et al.*, 1999; Guillén Garcés *et al.*, 2007). Sin embargo, el conocimiento específico de los procesos de degradación del herbicida en condiciones de campo en suelos de la región centro-norte de la provincia de Córdoba es escaso.

En relación con los antecedentes planteados y teniendo en cuenta las prácticas habituales que los productores agropecuarios realizan durante el cultivo de maíz en relación a la aplicación de atrazina y fertilizantes nitrogenados, y la posibilidad de encontrar residuos del herbicida y/o sus productos de degradación en medios más vulnerables (cuerpos de agua), se considera importante realizar el presente trabajo con el objetivo de generar información sobre la degradación de la atrazina en relación a la aplicación de nitrógeno en condiciones de campo en la región agrícola norte de la provincia de Córdoba.

1.1 – Atrazina: Características de la molécula, formulaciones y mecanismo de acción

La atrazina es un herbicida de la familia de las triazinas (1,3,5 triazina). Su nombre químico es 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina ó 6-cloro-N-etil-N-isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina.

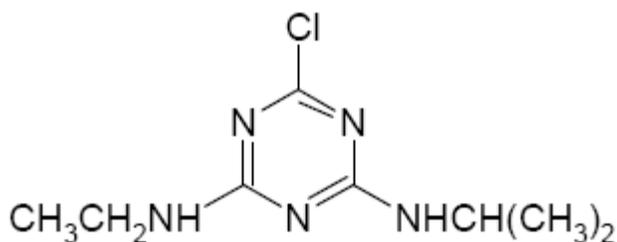


Figura 1. Estructura química de la atrazina.
Nota: (extraído de Sene *et al.*, 2010).

La atrazina es un herbicida sólido cristalino blanco que se caracteriza por tener: Peso Molecular: 215,72; Densidad: 1,187 g cm³⁻¹ (a 20°C); Solubilidad en agua: ~ 70 µg mL⁻¹ (a 25°C); Coeficiente de partición octanol/agua (log Kow): 2,7645; Solubilidad en disolventes orgánicos: de 360 a 183,000 mg L⁻¹; Presión de vapor: 2,89 x 10⁻⁷ mmHg a 25°C, 40µPa a 20°C; Punto de fusión: 172-175°C; Constante de Henry: 2,48 x 10⁻⁹ atm.m³ mol⁻¹; Coeficiente de absorción de suelo (Koc): 87,8 m Lg⁻¹ (http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/atrazine_ired.pdf). Su acción en la planta es sistémica y residual, se aplica al suelo para el control de las malezas fundamentalmente durante su germinación, al ser absorbido por dichas malezas se trasloca en sentido acrópeto por el xilema hacia otras zonas de la planta donde cumple su acción, como en los meristemas apicales y hojas, impidiendo la fotosíntesis y otros procesos enzimáticos. Es selectivo para maíz, sorgo granífero, té, caña de azúcar y lino. La Atrazina controla malezas de hoja ancha (dicotiledóneas) y algunas gramíneas e impide su crecimiento durante varios meses. Es absorbida por las raíces y en parte por las hojas de las plantas.

La atrazina actúa Inhibiendo la fotosíntesis a nivel del sitio “A” del fotosistema II (CASAFE 2013).

La transferencia de electrones del fotosistema II (PS II) al fotosistema I (PS I) es esencial para la producción de energía fotosintética (Figura 2). Una etapa crítica en esta cadena de transferencia de electrones es la reducción de la plastoquinona (PQ) por la proteína D1 en la membrana del tilacoide. La atrazina se enlaza a la proteína D1, con lo que se obstruye el enlace de la PQ. Al inhibirse el enlace de la PQ a la proteína D1, el proceso de transferencia fotosintética de electrones es interrumpido y por lo tanto la síntesis de ATP y NADPH en el cloroplasto es afectada. Este comportamiento da como resultado una incapacidad para la fijación de CO₂ necesaria para la producción de los carbohidratos indispensables para la sobrevivencia de la planta. La interrupción en la transferencia de electrones causa, además, estrés oxidativo debido a la generación de radicales libres, los cuales producen daños celulares rápidamente.

El modo de acción de los herbicidas inhibidores como la atrazina, involucran la competencia por un sitio de enlace dentro de una membrana. La efectividad de estos herbicidas es afectada por pequeños cambios en su estructura molecular. Por lo tanto, ligeras modificaciones en la estructura de un herbicida pueden causar una sensibilidad diferencial entre especies de plantas. Además, debido a que entre especies vegetales la proteína D1 puede presentar ligeras diferencias en su

secuencia de aminoácidos, una efectividad diferencial puede observarse aún con una misma molécula de herbicida. Asimismo, las plantas poseen también mecanismos de detoxificación que pueden afectar significativamente la respuesta de los cultivos a los herbicidas. Por ejemplo, el maíz es relativamente insensible a la atrazina debido a su eficiente sistema de detoxificación que involucra una reacción del herbicida con el glutatión (tripéptido protector) y posterior transporte a la vacuola de la célula (Markwell *et al.*, 2015).

La duración de la acción de este herbicida es de 2 a 6 meses, ya que es estable en condiciones neutras y levemente ácidas y alcalinas del suelo (CASAFE 2013).

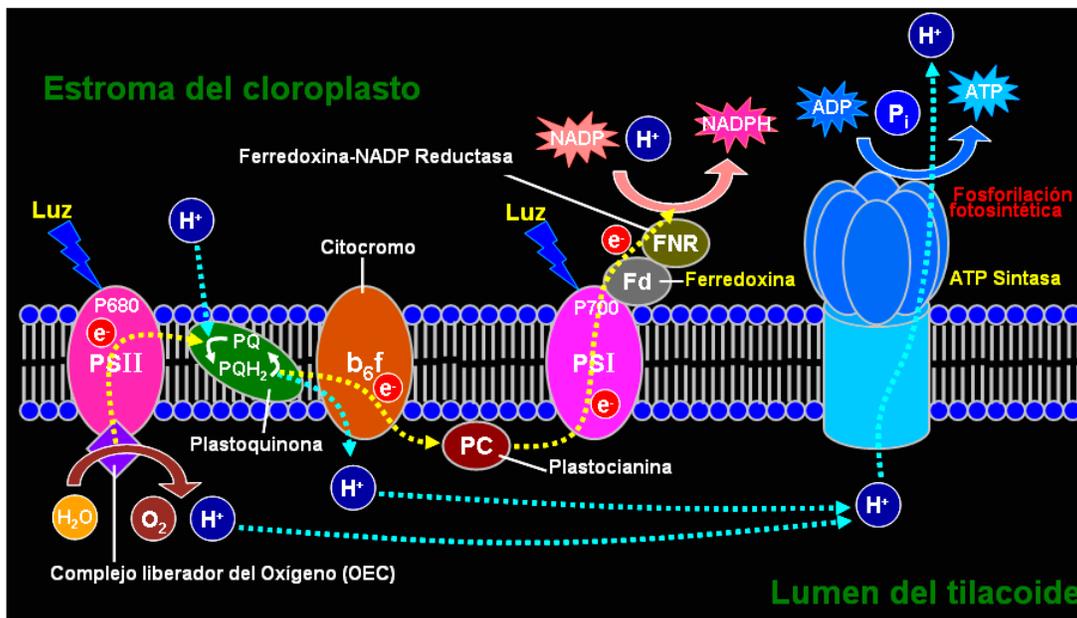


Figura 2. Organización de los fotosistemas en la membrana interna de los cloroplastos (McGraw Hill, 2007).

En nuestro país se comercializan dos formulaciones de atrazina, una suspensión acuosa concentrada (SC) con 50% de concentración de atrazina P/V (líquida), y otra de gránulos dispersables en agua (WG) con 90% de concentración de atrazina P/P (sólida) (Tabla 1).

En cuanto al uso de atrazina en nuestro país, datos publicados por CASAFE en 2010 indican que en 2009 el herbicida fue el segundo más utilizado con 7.602.180 litros, luego del glifosato con 186.471.062 litros. Numerosas empresas comercializan actualmente este producto con más de 15 marcas comerciales.

Tabla 1. Marcas comerciales, empresas, números de inscripción en SENASA, formulación, concentración de la droga y clase toxicológica de la atrazina en Argentina.

Marca	Empresa	N° Inscip.	Form.	Conc.	C.T.
ATRANEX 90 WG	MAGAN ARGENTINA	36762	WG	90%	IV
ATRAPLUS ZAMBA	NIDERA	36176	WG	90%	IV
ATRAZINA 50 NUFARM	NUFARM	34471	SC	50%	IV
ATRAZINA 90 WG NUFARM	NUFARM	37154	WG	90%	IV
ATRAZINA DOW AGROSCIENCES	DOW AGROSCIENCES	32957	SC	50%	IV
ATRAZINA ZAMBA	NIDERA	33712	SC	50%	III
GESAPRIM 90 WDG	SYNGENTA	31220	WG	90%	IV
H - ATRAZINA 50	YPF	36131	SC	50%	IV

Las dosis utilizadas según la formulación al 90% varían según el cultivo, la especie y estado fenológico de las malezas a controlar, tipo de suelo, manejo agrícola del lote y zona del país, fundamentalmente. Según estos factores las dosis varían entre 0,9 y 3,3 kg ha⁻¹. Esta formulación se mezcla con agua y se aplica con equipos convencionales de arrastre o autopropulsados, con un caudal no menor a 80 litros ha⁻¹ utilizando picos de abanico plano para lograr 30 a 40 gotas cm². Al momento de la aplicación es necesario que el suelo posea, en los primeros centímetros, un contenido de humedad próximo al 80% de la capacidad de campo. Las aplicaciones pueden realizarse sobre toda la superficie cultivada (tratamientos totales) o bien en bandas de ancho variable según el cultivo, centradas sobre la línea de siembra (tratamiento en bandas). Para todos los cultivos recomendados, entre la última aplicación y la cosecha deberán transcurrir 45 días (período de carencia) (CASAFE 2013; <http://www.syngenta.com.ar/>).

Debido a su persistencia la atrazina posee restricciones agronómicas de uso. En campos con cultivos tratados con dosis superiores a 2,7 kg ha⁻¹ (PC 90%) ó 4 l ha⁻¹ (PC 50%) es recomendable volver a cultivar solamente sorgo o maíz. Cuando las dosis empleadas han sido menor a 2,7 kg ha⁻¹ (PC 90%) ó 4 l ha⁻¹ (PC 50%), deberán transcurrir de 4 a 6 meses para implantar cualquier otro cultivo distinto de sorgo o maíz. Las personas no deben reingresar al área tratada hasta que el producto haya secado la superficie de las hojas (CASAFE 2013).

En cuanto a la información toxicológica del producto formulado al 90 %, utilizado en este estudio, se clasifica como un producto clase IV (producto que normalmente no ofrece peligro), según Clasificación Toxicológica de los Productos Fitosanitarios, resolución 302/2012, Artículo 8º (www.minagri.gob.ar); según CASAFE, la DL 50 oral aguda en ratas es mayor a 2000 mg kg⁻¹, y la DL 50 dermal aguda en conejos es mayor a 2000 mg kg⁻¹. Es moderadamente tóxico para peces: CL50 (96 hs) = 4,4 mg l⁻¹ ("Trucha arco iris"); moderadamente tóxico para aves: DL50 = 940 mg kg⁻¹ peso corporal, y virtualmente no tóxico para abejas. Los datos son concordantes con los publicados por la Organización Mundial de la Salud (OMS) en 1990. Es considerado no irritante dermal ni ocular y no sensibilizante dermal. No se reconoce antídoto específico y ante intoxicación se debe aplicar terapia sintomática (CASAFE 2013).

La atrazina es uno de los herbicidas más utilizados en el mundo, para la producción de distintos cultivos desde hace 50 años aproximadamente. Las características físico químicas del herbicida mencionadas con anterioridad como solubilidad, movilidad, persistencia, tiempo de vida media determinan que según sean las características de suelos donde se aplique y las prácticas agrícolas utilizadas, sea posible encontrar atrazina en cuerpos de agua superficiales o subterráneas por lo que se la considera, desde hace tiempo, un potencial contaminante (Kahn y Saidak, 1981; Winkelmann y Klaine, 1991; Gonzalez Márquez y Hansen, 2009; Saavedra, 2012).

En 1970, Kaufman y Kearney indicaron la importancia de conocer los mecanismos de degradación químico, físico y microbiano que actúan sobre los productos triazínicos y sus residuos por razones de salud pública y de índole ambiental.

La inactivación del producto herbicida original a través de la formación de varios metabolitos no siempre resulta en la pérdida de toxicidad de la molécula original. Ha sido demostrado que la persistencia y acumulación de metabolitos de atrazina puede ser causa de contaminación de suelos afectando cultivos, ya que tanto DEA (desetilatrizona) como DIA (desisopropilatrizona) pueden resultar fitotóxicos (Kaufman y Kearney, 1970; Khan y Saidak, 1981; Winkelmann y Klaine, 1991).

La degradación de la atrazina en agua ocurre en menor medida y de manera más lenta de la que se produce en el suelo (Guillén Garcés *et al.*, 2007), de allí la importancia de evitar que este producto como sus metabolitos lleguen a aguas superficiales y subterráneas. Se ha detectado, tanto su compuesto original como sus metabolitos, en suelos y aguas superficiales y subterráneas (Sánchez Camazano *et al.*, 2005), por lo que investigadores y organismos internacionales de gestión ambiental han comenzado a preocuparse por el riesgo de toxicidad que pudiera ocasionar a la población el consumo de agua potable con presencia de atrazina y/o sus metabolitos. Esto ha llevado a que el uso de este herbicida se haya restringido en Estados Unidos y haya sido prohibido en varios países de Europa (Winkelmann y Klaine, 1991; Martínez Pérez, 1996; Fuentes *et al.*, 2003; Sánchez Camazano *et al.*, 2005; Hansen *et al.*, 2013).

Sánchez Camazano *et al.* (2005) relevaron aguas superficiales y subsuperficiales de áreas maiceras bajo riego en la región de Castilla-León, España, y en la mayoría de los sitios encontraron concentraciones de atrazina que iban de 0,04 a 4,85 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Los daños que puede causar atrazina y sus metabolitos sobre la salud humana aún no están determinados fehacientemente. Sin embargo, diversos estudios realizados con animales en laboratorio dan cuenta de alteraciones generadas al estar expuestos a la atrazina. Algunos de ellos sugieren que atrazina es un disruptor endócrino; estos efectos se han observado en ratas de laboratorio y en altas dosis. Stoker *et al.* (2000 y 2002) confirmaron que tanto atrazina como sus metabolitos clorados generan retrasos en el inicio de la pubertad y alteraciones en órganos reproductivos de ratas Wistar (*Rattus norvegicus*). Por otra parte, a bajas dosis, también en

estudios de laboratorio, se han detectado alteraciones sexuales (gónadas anormales, hermafroditismo, etc.) en anfibios (Hayes *et al.*, 2002).

En referencia a la salud humana la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA) establece para un adulto de 70 kg de peso una ingesta diaria de 2 litros de agua, si la misma contiene hasta 0,003 mg L⁻¹ (3 µg L⁻¹). Si bien, no hay evidencias en humanos y existe una evidencia limitada en animales, la EPA califica a la atrazina como “posible carcinógeno humano” (categoría C) y ha comenzado a revisar diversos estudios epidemiológicos de cáncer relacionados con atrazina. También, la EPA sugiere que atrazina podría ser un agente causal de problemas cardiacos y reproductivos (EPA 816-F-09-004, 2009).

Por otra parte, las pruebas obtenidas en muy diversos estudios de genotoxicidad indican, en su conjunto, que la atrazina no es genotóxica. El Centro Internacional de Estudios sobre el Cáncer (CIIC) ha concluido que la atrazina no es clasificable con respecto a su capacidad cancerígena en el ser humano (Grupo 3). A partir de 1993 la Organización Mundial de la Salud (OMS) estableció un valor de referencia basado en efectos sobre la salud para la atrazina de 0,002 mg L⁻¹ (2 µg L⁻¹) (OMS, 2006).

1.2 – Atrazina en el suelo

1.2.1 - Adsorción de atrazina en el suelo

Una vez aplicada al suelo la atrazina se puede encontrar disponible, adsorbida, transformada o degradada a compuestos intermedios (metabolitos), o mineralizada.

En la zona donde se llevó a cabo este estudio, la vida media de este herbicida varía de 12 a 154 días, la velocidad de degradación decae con la profundidad y en consecuencia se incrementa el tiempo de vida media (Hang y Nasseta, 2003).

La retención de atrazina a la fracción sólida del suelo es un proceso clave que puede provocar una reducción de la disponibilidad y de la tasa de mineralización. Este proceso es favorecido por el contenido de carbono y arcillas del suelo (Fuentes *et al.*, 2003; Hang y Nasseta, 2003). El herbicida puede permanecer ligado al suelo en forma de residuos de baja disponibilidad. Sin embargo, este proceso es reversible y la fracción estabilizada de la molécula del herbicida puede ser liberada lentamente con el tiempo afectando a organismos no objetivos en distintos ambientes. Este comportamiento depende de la cantidad de compuesto que se va liberando a la solución del suelo y a la sensibilidad de los diferentes organismos. Si los cultivos en rotación son sensibles al herbicida es de esperar presencia de fitotoxicidad (Fuentes *et al.*, 2003).

Por otro lado, puede considerarse la adsorción como una forma de atenuar los riesgos de contaminación de aguas subterráneas (Hang y Nasseta, 2003). La formación de residuos no extraíbles también constituye un importante proceso abiótico de atenuación del impacto de la

atrazina, particularmente en suelos con elevado contenido de materia orgánica y de arcilla (Saavedra, 2012).

La estimación del índice de adsorción de atrazina (K_d) para los suelos de Córdoba fue realizado por Becerra et al. (2012). Estos autores encontraron valores de K_d que van de 0 a $4,42 \text{ L kg}^{-1}$ (Figura 5). Los valores de K_d más elevados se encuentran en la zona Este de la provincia asociados a contenidos moderados de materia orgánica y arcillas. En contraposición los valores de K_d más bajos se encuentran al Suroeste y Noroeste de la provincia asociados a contenidos de arcillas y materia orgánica relativamente bajos (Becerra *et al.*, 2012).

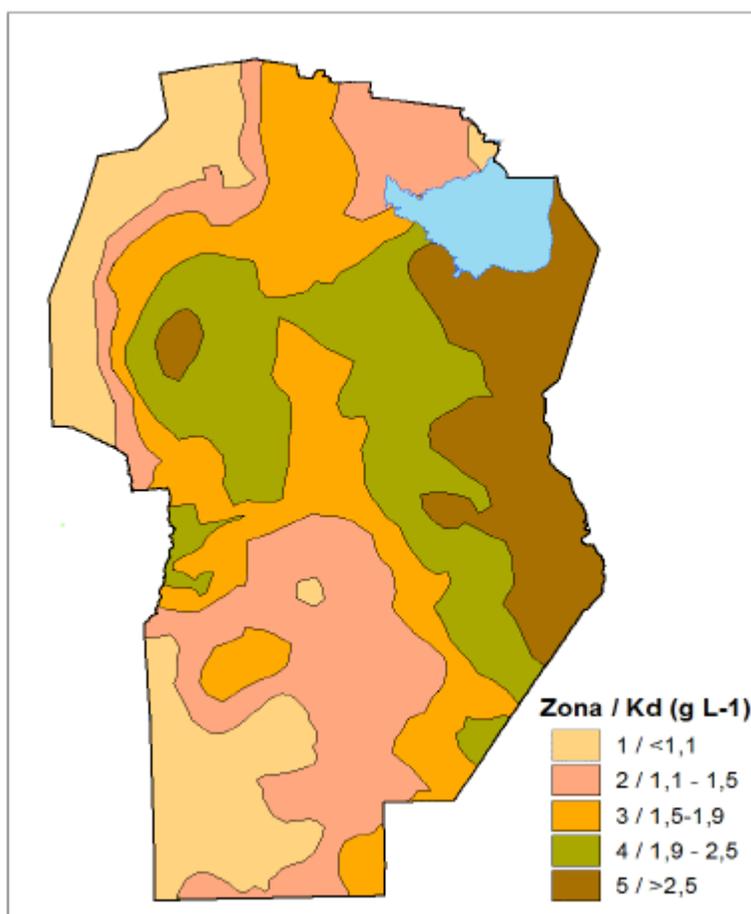


Figura 3. Áreas de capacidad diferencial de adsorción de atrazina (Becerra *et al.*, 2012).

1.2.2 - Degradación de la atrazina

La principal vía de degradación de atrazina es la microbiana a través de la ruptura del anillo s-triazínico, siendo los principales productos de degradación los metabolitos desetilatrazina y desisopropilatrazina. Esta vía predomina en aquellos suelos considerados “adaptados”, que son

aquellos suelos que han recibido repetidas aplicaciones del herbicida en el tiempo (Radosevich *et al.*, 1995; Saavedra, 2012). Otra vía de degradación es la degradación química, la cual se produce fundamentalmente por hidrólisis generando hydroxiatrazina como metabolito, sobre todo en aquellos suelos considerados “no adaptados”, o sea, sin historia de aplicación de atrazina (Khan y Saidak, 1981; Fuentes *et al.*, 2003; Saavedra 2012).

La mineralización microbiana contribuye significativamente a la degradación de los metabolitos de la atrazina reduciendo su disponibilidad para plantas y organismos (Winkelmann y Klaine, 1991).

En el siguiente esquema (Figura 6) se pueden observar las diferentes vías de mineralización de la atrazina: vía hidrolítica, vía oxidativa-hidrolítica y vía del ácido cianúrico. Se pueden observar los pasos enzimáticos que catalizan la conversión de atrazina al intermediario común del ácido cianúrico. Las enzimas que participan en las vías son: AC, atrazina clorohidrolasa (AtzA, TrzN); HAEA, hidroxiatrazina etilaminohidrolasa (AtzB); IAIA, N-isopropilammelida isopropilamidohidrolasa (AtzC, TrzC); AM, atrazina monooxigenasa (ThcB, AtrA); TC, s-triazina clorohidrolasa (TrzA); DEAM, desetilatrazina monooxigenasa; DIHA, desisopropilhidroxilatrazina amidohidrolasa; EAA, N-etilammelida amidohidrolasa, TH, s-triazina hidrolasa (TriA); CAH, ácido cianúrico hidrolasa (AtzD, TrzD); BH, biuret hidrolasa (AtzE); AH, alofanato hidrolasa (AtzF, TrzF) (Hansen *et al.*, 2013).

La degradación de atrazina de origen microbiano está relacionada con la frecuencia de aplicación de la misma y se ha demostrado la posible adaptación de la microflora del suelo a la degradación de la atrazina después de sucesivas aplicaciones (suelos “adaptados”). La presión provocada al incorporar un determinado sustrato en forma reiterada sobre una fracción de la población microbiana estimula el desarrollo de un sistema enzimático que permite la degradación completa del sustrato generando mayor biodegradación o mineralización acelerada (Hang *et al.*, 2003; Saavedra, 2012). Las bacterias atacan los sustratos solubles de modo que cualquier proceso que reduzca la disponibilidad como lo es la adsorción reduce la mineralización (Hang y Nassetta, 2003).

La actividad microbiana varía durante el año y es sensible a las condiciones de temperatura y humedad del suelo (Barriuso y Houot, 1996; Abdelhafid *et al.*, 1999; Cheyns *et al.*, 2011; Saavedra 2012). Cuanto mayor es la temperatura y la humedad mayor es la velocidad de reacción y por tanto mayor es la constante de degradación y menor es la vida media del producto (Martínez Perez, 1996).

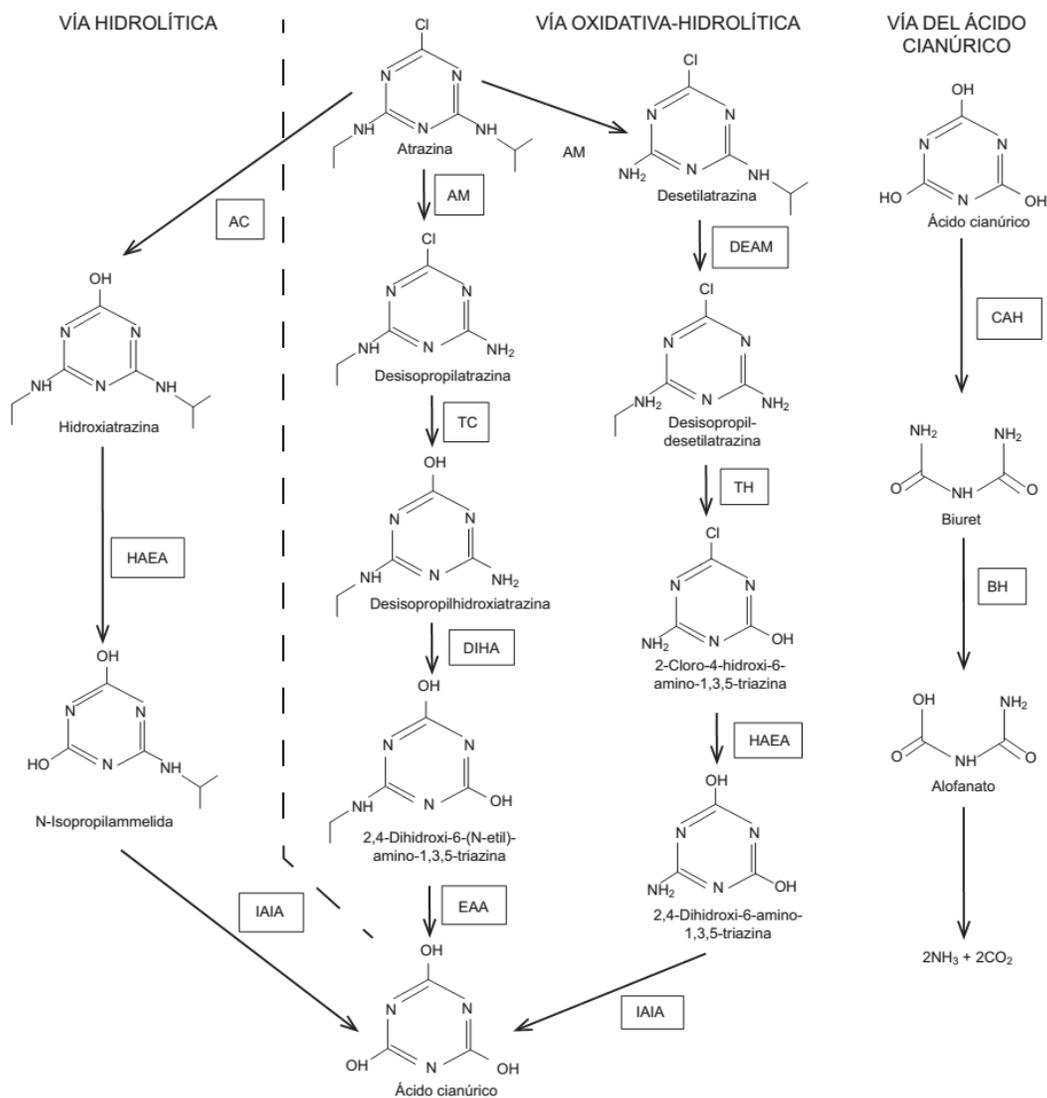


Figura 4. Vías de Mineralización de la atrazina.

Nota: AC, atrazina clorohidrolasa (AtzA, TrzN); HAEA, hidroxiatrazina etilaminohidrolasa (AtzB); IAIA, N-isopropilammelida isopropilamidohidrolasa (AtzC, TrzC); AM, atrazina monooxigenasa (ThcB, AtrA); TC, s-triazina clorohidrolasa (TrzA); DEAM, desetilatrazina monooxigenasa; DIHA, desisopropilhidroxilatrazina amidohidrolasa; EAA, N-etilammelida amidohidrolasa, TH, s-triazina hidrolasa (TriA); CAH, ácido cianúrico hidrolasa (AtzD, TrzD); BH, biuret hidrolasa (AtzE); AH, alofanato hidrolasa (AtzF, TrzF). (Hansen *et al.*, 2013).

La rápida mineralización del anillo de triazina pareciera suponer el desarrollo de microorganismos, fundamentalmente bacterias y hongos, que lo utilizan como fuente de nitrógeno (Entry *et al.*, 1995; Abdelhafid *et al.*, 1999). Radosevich *et al.* (1995) lograron aislar de un suelo enriquecido con atrazina una bacteria (M91-3, gram negativa), capaz de degradar este herbicida a través de la

escisión del anillo triazínico. Esta bacteria utilizó atrazina como única fuente de carbono y nitrógeno así como una variedad de derivados de la misma como fuentes de nitrógeno. El organismo era capaz de realizar la mineralización parcial del herbicida dando como resultado Cl^- , NH_4^+ , CO_2 , biuret, urea y un metabolito no identificado. Bajo condiciones aeróbicas, fuentes exógenas de NH_4^+ y NO_3^- no estaban directamente relacionadas en la regulación de los genes de degradación y mineralización de atrazina. Pero bajo condiciones anaeróbicas, el compuesto se degradó a tasas reducidas y la degradación era completamente inhibida cuando el medio se suplementó con NH_4^+ .

Mandelbaum *et al.* (1995) demuestran en su trabajo que *Pseudomonas sp.* metaboliza atrazina al utilizarla como fuente de nitrógeno durante su crecimiento. En tanto, Tafuya Garnica (2008) logró aislar en suelos con cultivo de maíz y aplicación de atrazina una comunidad microbiana capaz de utilizar eficientemente la atrazina como fuente de nitrógeno y carbono, logrando la mineralización casi total del herbicida. Esta comunidad estaba compuesta por distintas cepas pertenecientes a los géneros *Microbacterium*, *Xantomonas*, *Massilia*, *Klebsiella*, *Sphingomonas*, *Ornithinimicrobium*, *Stenotrophomonas* y *Ochrobactrum*. Esto es ambientalmente significativo en el contexto de aplicaciones potenciales de estos organismos para ser utilizados en la biorremediación de ambientes contaminados (Sene *et al.*, 2010).

En la superficie del suelo las condiciones favorecen la degradación y retención del herbicida, pero el comportamiento del subsuelo es más difícil de predecir y existen resultados controvertidos. Sin embargo, Hang y Nassetta (2003) determinaron que la degradación de la atrazina decrece con la profundidad en diferentes perfiles de suelo. Este comportamiento implicaría un riesgo de contaminación de aguas sub superficiales.

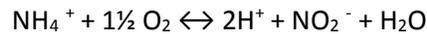
1.3 – Nitrógeno (N)

1.3.1 - Conceptos generales

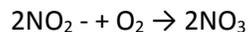
El nitrógeno (N) es un elemento químico y se encuentra en estado gaseoso (diatómico) a temperatura y presión ordinaria. El 78% del nitrógeno está presente en la atmósfera terrestre y en su forma elemental es relativamente inerte (Pacheco Avila *et al.*, 2002). La atmósfera sirve como un reservorio desde el cual el nitrógeno es constantemente removido por la acción de las descargas eléctricas y por la fijación de bacterias y cianobacterias (García, 1996).

El nitrógeno es el componente principal de la enzima *rubisco* responsable del proceso fotosintético en las plantas, por lo que es central en los procesos de crecimiento y desarrollo de los cultivos. Es esencial para la formación de aminoácidos, proteínas, enzimas, nucleoproteínas, ácidos nucleicos, así como también de las paredes celulares y clorofila en los vegetales. Las proteínas del cuerpo de los animales muertos y las plantas son convertidas en el suelo en gran medida a amonio por la acción de las bacterias saprófitas bajo condiciones aeróbicas o anaeróbicas. Sin embargo, algo de

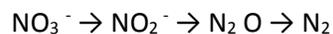
nitrógeno permanece como materia no digerible y pasa a ser parte del del humus (fracción estable de la materia orgánica del suelo). El amonio liberado, puede ser usado por las plantas para producir proteínas, pero si se libera en exceso es oxidado por bacterias nitrificantes autótrofas del grupo nitrosomonas y lo convierten a nitrito. Los nitritos son oxidados a nitratos por bacterias del grupo nitrobacter (García, 1996; Pacheco *et al.*, 2002; Antonini *et al.*, 2008). Los microorganismos juegan un rol importante en el ciclo del nitrógeno en el suelo. Alrededor del 90% del nitrógeno total de los suelos está en forma orgánica no disponible. El nitrógeno orgánico en el suelo puede ser convertido por actividad microbiana a ion amonio por el proceso de amonificación. La amonificación depende de la temperatura, aireación y el pH del suelo. El siguiente paso en la reacción del nitrógeno es la nitrificación, que es un proceso de oxidación microbiológica del ion amonio a la forma de nitrato. Esto ocurre rápidamente bajo condiciones aireadas con una temperatura entre 15 a 30°C y un pH de 6,5 a 7,5. Entre las numerosas reacciones de oxidación y de reducción la nitrificación por bacterias, hongos y organismos autótrofos se puede expresar como:



Las bacterias nitrificantes capaces de oxidar el NH_4^+ a NO_2^- , son principalmente del género Nitrosomonas (*Nitrosobacteriaceae*, orden *Pseudomonadales*), aunque se conocen otros géneros que pueden realizar este proceso. Estas bacterias son mesófilas y toleran un amplio rango de temperaturas (1 a 37°C), y muestran un crecimiento óptimo a un pH próximo a la neutralidad. Posteriormente el nitrito se oxida a nitrato:



En los suelos el movimiento de los nitratos depende de la cantidad de agua que infiltra en ellos y el contenido de humedad depende de la precipitación, porosidad y permeabilidad. Así también, los nitratos pueden ser reducidos a nitrógeno gaseoso por microorganismos mediante el proceso llamado desnitrificación. La desnitrificación bacteriana consiste en la reducción bioquímica de los aniones de nitrógeno oxidados (NO_3^- y NO_2^-). Los pasos generales de este proceso son los siguientes:



Por otra parte, bacterias anaeróbicas facultativas, de los géneros *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Escherichia*, *Bacillus* y *Micrococcus*, pueden usar el nitrato como aceptor exógeno terminal de H^+ en la oxidación de los substratos orgánicos (Pacheco *et al.*, 2002).

Como se observa la principal fuente de nitrógeno (N) para las plantas es a través de la mineralización de la materia orgánica del suelo, a partir de la cual se genera amonio (NH_4^+) y nitrato (NO_3^-). El N llega a las raíces de la planta a través del proceso denominado “flujo masal” o transporte en la solución del suelo siguiendo un gradiente hídrico. La planta puede absorber N tanto bajo la forma de nitrato como de amonio. La absorción del nitrato se realiza contra un

gradiente electroquímico, lo cual implica un gasto de energía metabólica (ATP). La absorción de amonio se realiza a través de mecanismos pasivos sin gasto de energía (Uhart y Echeverría, 1997).

En el siguiente esquema se representan las principales vías que sigue el nitrógeno en su ciclo:

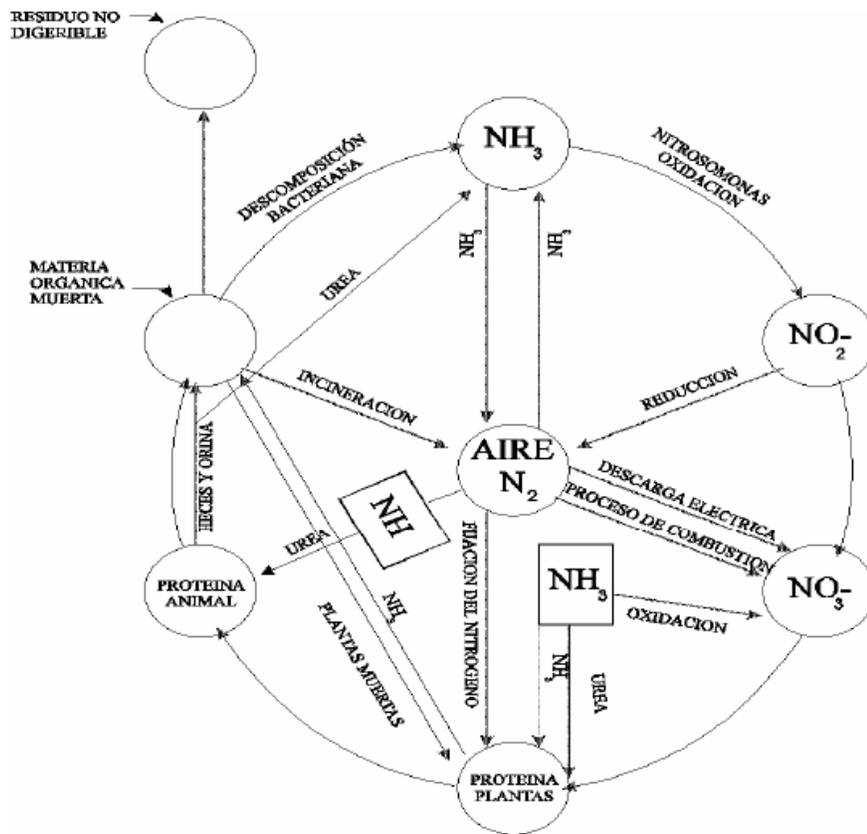


Figura 5. Ciclo del nitrógeno.
Nota: Extraído de Sawyer y McCarty, 1978.

Desde la perspectiva agrícola el ciclo del nitrógeno se puede esquematizar de la siguiente forma:

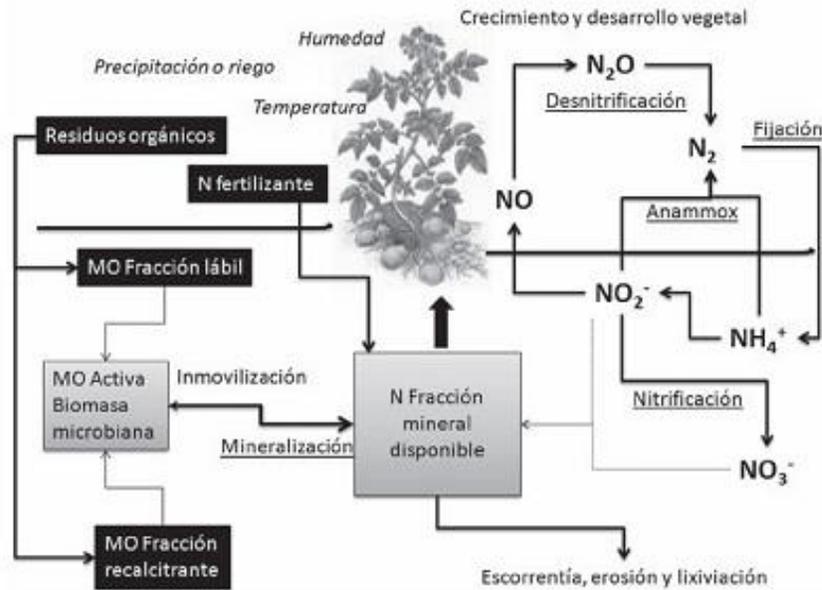


Figura 6. Representación del ciclo del nitrógeno en ecosistema agrícola
 Nota: Aristizábal Gutiérrez *et al.*, 2012

Los residuos orgánicos en el suelo son descompuestos por la biomasa microbiana presente en el suelo y/o los residuos. Parte del carbono (C) en la descomposición de residuos es liberado como dióxido de carbono (CO_2) y otra parte es asimilada por la biomasa microbiana involucrada en el proceso de descomposición. Para que ocurra la asimilación del carbono, el nitrógeno también debe ser asimilado en cantidades determinadas por la relación C:N de la biomasa microbiana. Si la cantidad de N presente en la descomposición de residuos orgánicos es superior a la requerida por los microorganismos existirá mineralización neta con liberación de N inorgánico. Si la cantidad de N en el residuo es igual a la cantidad requerida existirá un equilibrio entre las tasas de mineralización e inmovilización de N. Por el contrario, si la cantidad de N presente en el residuo es menor que la requerida por la biomasa microbiana, el N inorgánico adicional será inmovilizado y se obtendrá a partir del N presente en forma inorgánica en el suelo para poder completar el proceso de descomposición. El punto de equilibrio entre la mineralización y la inmovilización neta de N puede ser encontrado con valores entre 20-40 de C:N (Cabrera, 2007).

1.3.2 - Fertilización nitrogenada en la producción agrícola

Los altos requerimientos de N por las plantas cultivadas convierten a este nutriente en un factor limitante. Los suelos de las regiones semiárida y sub húmeda pampeana Argentina se caracterizan por su bajo contenido de nitrógeno. El avance de la agricultura y los procesos de degradación originados por el excesivo laboreo del suelo acentúan esta deficiencia dado que los primeros centímetros son los más fértiles. En la dinámica de este nutriente en el suelo, el nitrógeno

orgánico y los nitratos son las formas más importantes a tener en cuenta en la productividad de los cultivos (Antonini, 2008).

La fertilización nitrogenada es una práctica agrícola habitual en la producción de maíz debido a los altos requerimientos del cultivo. En condiciones de riego y fertilización, el cultivo de maíz absorbe entre 240 y 320 kg ha⁻¹ de N. Las tasas máximas de absorción de N en el período de rápido crecimiento pueden variar entre 2,7 y 3,7 kg ha⁻¹ por día, y ocurre en el período comprendido entre V5 y R4-R5, o sea entre los 25 y los 120 días después de la emergencia (Uhart y Andrade, 1995; Uhart y Echeverría, 1997). La fertilización nitrogenada favorece el aumento de los rendimientos del cultivo de maíz, cuyos híbridos comerciales actualmente tienen potenciales de rendimiento hasta de 14000 kg ha⁻¹ en condiciones de secano, con mayor respuesta a la fertilización en las regiones cuyos suelos contienen bajos niveles de nitrógeno (Alvarez *et al.*, 2009). Fontanetto y Keller, (2006) determinaron en suelos con 2,8% de materia orgánica rendimientos de entre 6000 y 7000 kg ha⁻¹ sin fertilización nitrogenada, mientras que el agregado de 100 kg ha⁻¹ produjo un incremento de rendimiento de 3000 kg ha⁻¹. La fertilización nitrogenada produce incrementos sobre el rendimiento a través de sus componentes: peso de 1000 granos, tamaño de espiga, granos por metro cuadrado y peso hectolítrico (Copperi *et al.*, 2010).

El N es un elemento soluble, por ello en sistemas de siembra directa es conveniente realizar su aplicación cercana al momento de mayor requerimiento y determinación de los componentes del rendimiento. Este momento depende del cultivo. El cultivo de maíz comienza a definir su rendimiento alrededor de 4-6 hojas, estado fenológico V4 a V6, coincidentemente con el comienzo de gran demanda del nutriente. La fertilización a la siembra es más riesgosa ya que está sujeta a la posibilidad de pérdidas antes del momento de mayor demanda de N por el cultivo. Por lo tanto, la fertilización posterior a la siembra e inmediatamente antes de que comience el consumo es una práctica recomendada (Below, 2002; Barbieri *et al.*, 2003).

Las fuentes nitrogenadas disponibles actualmente en el mercado argentino incluyen la urea (46% de N), el amoníaco anhidro (82% N), el nitrato de amonio (34% N), el nitrato de amonio calcáreo o CAN (27% N), el líquido UAN (30% N) y el sulfato de amonio (21% N), entre otros. También se debe tener en cuenta que fertilizantes fosfatados como el fosfato di amónico o mono amónico aportan nitrógeno, aunque en menor proporción. Los fertilizantes nitrogenados son en su mayoría solubles, y una vez aplicados al suelo se incorporan a la fracción de nitratos y/o amonio (García, 1996).

La respuesta del cultivo a la fertilización nitrogenada en siembra directa (SD) depende de una serie de factores como son: nivel de nitrógeno orgánico y mineral del suelo, relación C:N del suelo, actividad de la microflora que interviene en la mineralización, cultivos antecesores (rotación), duración de los barbechos, abastecimiento de aire, agua y nutrientes no nitrogenados, problemáticas físicas por salinidad o sodicidad, características climáticas, niveles de humedad y temperatura, técnicas culturales correctas como fecha y densidad de siembra, control de malezas y enfermedades, y labores culturales en general; potencial genético del cultivo, adaptabilidad del

híbrido seleccionado a las condiciones ambientales del lugar; dosis, momento, fuente y forma de aplicación (Antonini *et al.*, 2008; Rimski Korsakov *et al.*, 2010; Romano y Bono, 2011; García *et al.*, 2013).

1.3.3 - Consideraciones ambientales

El consumo de fertilizantes nitrogenados en Argentina se ha incrementado en los últimos años. En 1993 el consumo de fertilizantes nitrogenados era de 117 mil tn de N mientras que en el año 2012 fue de 727 mil tn. De la información disponible sobre el consumo de fertilizantes, se deduce que los cultivos de trigo, cebada, maíz y sorgo son los más fertilizados. Las dosis promedio oscilan entre los 43 y 76 kg de N ha⁻¹. A pesar del incremento observado en el consumo de fertilizantes nitrogenados, en maíz la relación aplicación/remoción muestra un balance negativo, lo cual indica que el cultivo se abastece del N disponible en el suelo incrementando el balance negativo del nutriente (Antonini *et al.*, 2008; García *et al.*, 2013).

De acuerdo con la Segunda Comunicación Nacional del Gobierno Argentino a la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre Cambio Climático en el año 2000, el uso de fertilizantes nitrogenados contribuyó en un 12 % de la emisión de N₂O según estimaciones considerando las directrices del Panel Intergubernamental para el Cambio Climático (IPCC). Este porcentaje se habría mantenido estable hacia 2012 dadas las compensaciones de aumento de uso de fertilizantes nitrogenados y los cambios en las directrices del IPCC. Para disminuir el balance negativo de N del suelo por la producción de cultivos Argentina debe incrementar el uso de fertilizantes nitrogenados para alcanzar las metas de producción. No obstante, el incremento de la fertilización nitrogenada debe asegurar un uso eficiente del N bajo condiciones actuales de trabajo y a futuro una disminución de las emisiones de N₂O por unidad de producto. Desde el punto de vista ambiental el N está involucrado tanto en la emisión de N₂O como también en la contaminación de aguas superficiales y subterráneas debido al lavado y escurrimiento de nitratos. La elección correcta de la dosis, fuente, momento y ubicación permitirá maximizar la producción, aumentar la eficiencia de uso de los fertilizantes nitrogenados por los cultivos, mantener y/o mejorar la fertilidad de los suelos y evitar problemas de contaminación de aguas, suelos y aire (García *et al.*, 2013).

1.4 - Atrazina y nitrógeno

La aplicación de atrazina y de fertilizantes nitrogenados en forma conjunta en el tiempo, son prácticas agrícolas habituales en el cultivo de maíz bajo siembra directa en la región pampeana Argentina (Ferreyra y Piatti, 2012; Ferreyra, 2015). A su vez, la degradación de atrazina por parte de los microorganismos del suelo está regulada por la disponibilidad de nutrientes (García Gonzalez *et al.*, 2003). En suelos adaptados la mineralización de atrazina tiene una correlación negativa con el contenido de nitrógeno mineral del suelo (Abdelhafid *et al.*, 2000) y la aplicación de N como fertilizante provocaría la inhibición de la mineralización de atrazina, afectando la

constante de degradación y la proporción de herbicida mineralizado (Guillén Garcés *et al.*, 2007), ya que los microorganismos del suelo utilizan los fertilizantes como fuentes de carbono y nitrógeno más disponibles en lugar de emplear los mismos elementos contenidos en la molécula de atrazina (Abdelhafid *et al.*, 2000; García Gonzalez *et al.*, 2003). Esta inhibición no es absoluta en concentraciones agronómicas del fertilizante nitrogenado, y la vida media del herbicida se incrementa a medida que aumentan las concentraciones de nitrógeno de fertilizantes y si estas son excesivas la mineralización puede ser anulada totalmente (Guillén Garcés *et al.*, 2007). Al analizar los resultados de degradación de atrazina en el suelo y en el agua, Guillén Garcés *et al.* (2007) observaron que la degradación de atrazina es inversamente proporcional a la cantidad de fertilizante nitrogenado aplicado, y que esa degradación es menor aún en medio líquido en relación al suelo, ya que en el medio líquido el nitrógeno se disuelve totalmente y está más disponible para los microorganismos, lo que explicaría la mayor persistencia de atrazina en agua y el riesgo de contaminación que esto significa.

Abdelhafid *et al.* (2000) observaron el efecto de la disponibilidad de nitrógeno en la degradación de atrazina en dos suelos diferentes (adaptado y no adaptado), utilizando distintas fuentes de nitrógeno, donde la dosis de nitrógeno mineral fue de 2500 ppm y una dosis agronómica de atrazina. La degradación de atrazina en este estudio decayó con la adición de nitrógeno y el efecto fue mayor cuando se emplearon fuentes con nitrógeno mineral.

Por otra parte, el riesgo que de por sí representa la presencia de atrazina en agua, fundamentalmente de consumo humano, se ve aumentado cuando simultáneamente esas aguas presentan un alto nivel de N proveniente del uso de fertilizantes (Radosevich *et al.*, 1995; Abdelhafid *et al.*, 2000; García Gonzalez *et al.*, 2003; Guillén Garcés *et al.*, 2007).

2 – OBJETIVOS

2.1 - Objetivo General

Estudiar la evolución temporal de atrazina y sus metabolitos de degradación en relación a la fertilización nitrogenada en el cultivo de maíz, en un suelo argiustol típico del departamento Colón, provincia de Córdoba, Argentina.

2.2 - Objetivos Específicos

1. Determinar las características del suelo donde se realizará el estudio.
2. Cuantificar la degradación de la atrazina y sus metabolitos, desetilatrazina y desisopropilatrazina, durante el ciclo de cultivo de maíz (*Zea mays* L.) en relación a la aplicación de nitrógeno como fertilizante.

3 - CARACTERIZACIÓN DEL AREA DE ESTUDIO

3.1 - Ubicación y caracterización

3.1.1 - Ubicación del establecimiento

La estancia “El Arenal de San José” se halla en la pedanía Cañas, del departamento Colón, provincia de Córdoba, Argentina (Figura 7), a 10 km al Este de la localidad de Jesús María, sobre el denominado “camino a Nintes”, a una altura sobre el nivel de mar de 530 m. Se encuentra atravesada de Oeste a Este por el Río Jesús María. Sus coordenadas son 30° 59’12.29” Sur y 64° 00’20.97” Oeste.

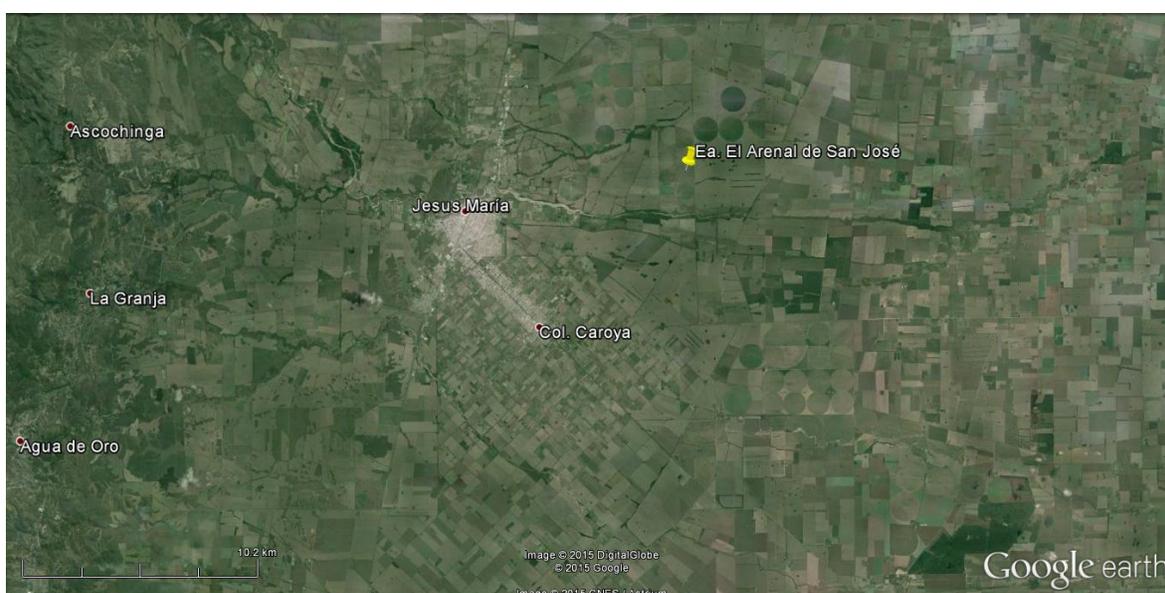


Figura 7. Ubicación de la Estancia “El Arenal de San José”.

3.1.2 - Características productivas del establecimiento

El establecimiento está dedicado a la producción agrícola de granos y semillas de maíz (*Zea mays* (L.)), soja (*Glycine max* (L.) Merr.), sorgo (*Sorghum* spp.), garbanzo (*Cicer arietinum* (L.)), trigo (*Triticum aestivum* (L.)) y distintas variedades de porotos (*Phaseolus* spp., *Vigna* spp., etc). La superficie total del predio es de 790 has con 730 has aprovechables. El 60 % de la superficie aprovechable tiene posibilidad de ser regada por aspersión mediante equipos de pivot central trasladables para regar distintas posiciones de los diferentes lotes. Sin embargo, el ensayo de la tesis se llevó a cabo bajo condiciones de secano. El campo se encuentra bajo siembra directa desde 19 años con rotación de cultivos y aplicación de agroquímicos para el control de plagas,

malezas y enfermedades como también de fertilizantes de síntesis química fundamentalmente aquellos que aportan nitrógeno y fósforo.



Figura 8. Imagen lote de maíz del ensayo y lote de soja aledaño

En cuanto a los productos fitosanitarios, los principios activos más comúnmente utilizados en el establecimiento son:

HERBICIDAS

- Glifosato en sus diferentes formulaciones
- Atrazina
- Matolacloro
- 2,4-D Salamina (no volátil)
- Picloram
- Metsulfurón
- Flumioxazín
- Sulfentazone
- Imazetapir

INSETICIDAS

- Piretroides varios
- Tiametoxam
- Lufenuron
- Profenofos
- Metoxifenocide
- Rynaxypyr

FUNGICIDAS

- Azoxistrobin
- Ciproconazol
- Pyraclostrobin
- Epoxiconazole
- Boscalid

En los últimos años el establecimiento ha sufrido las consecuencias del mal manejo de la cuenca media del Río Jesús María aguas arriba y por tal motivo se produjeron desbordes del río, anegamientos, acumulación de capas superficiales de arena y greda, erosión hídrica y formación de cárcavas, además de la pérdida de cultivos implantados y por consiguiente pérdida de productividad de los suelos.

3.2 - Suelo

El suelo donde se realizó el presente trabajo corresponde a la serie Barranca Yaco, según estudios realizados por el Plan Mapas de Suelos de la Provincia de Córdoba, Convenio INTA-SEAG (2003).

La parcela se encuentra 1700 metros al norte del Río Jesús María, el suelo está clasificado como Argiustol típico. Son suelos de origen aluvial que se desarrollaron a partir de materiales que han sido depositados por una multiplicidad de vías de escurrimiento con carácter esporádico y estacionario (Carta de suelos de la República Argentina, 2003). Se trata de un suelo bien drenado, con buena retención de humedad y con un horizonte superficial Ap de 22 cm de espesor, franco limoso y con buena estructura original. Continúa hacia abajo el horizonte Bt enriquecido en arcillas iluviales que se extiende hasta 40 cm de profundidad de textura franco arcillo limosa, estructurado en prismas de expresión moderada. Luego continúa el horizonte de transición BC y C y posteriormente a los 78 cm de profundidad aparece el horizonte Ck franco limoso masivo con carbonato de calcio.

3.3 - Clima

El clima de la zona de estudio es de tipo continental con régimen hídrico monzónico, es decir que la mayor cantidad de precipitaciones ocurren durante la estación más cálida, concentradas en verano y escasas en invierno. Según Thornthwaite el área de estudio posee un clima subhúmedo seco, mesotermal, sin exceso de agua y baja concentración estival de la eficiencia térmica. La temperatura media anual es de 15,8°C, mientras que la temperatura media del mes más cálido (enero) es de 22°C y la del mes más frío (julio) es de 8°C. Las temperaturas mínimas oscilan entre -3°C y -10°C, y las máximas entre 40°C y 43°C.

3.3.2 - Precipitaciones

De acuerdo a información provista por INTA Jesús María según datos de la última década y comparándolos con el promedio histórico existe un aumento de la precipitación media mensual, tendencia que se mantiene hasta la actualidad y es uno de los principales factores que ha propiciado la expansión de la agricultura en la región norte de la provincia de Córdoba en los últimos 20 años. En los Gráficos 1 y 2 y la Tabla 2 se presentan los datos de precipitaciones anuales y mensuales promedio de la localidad de Jesús María situada a 530 m.s.n.m., 31º Lat. Sur, 64º 10' Long. Oeste.

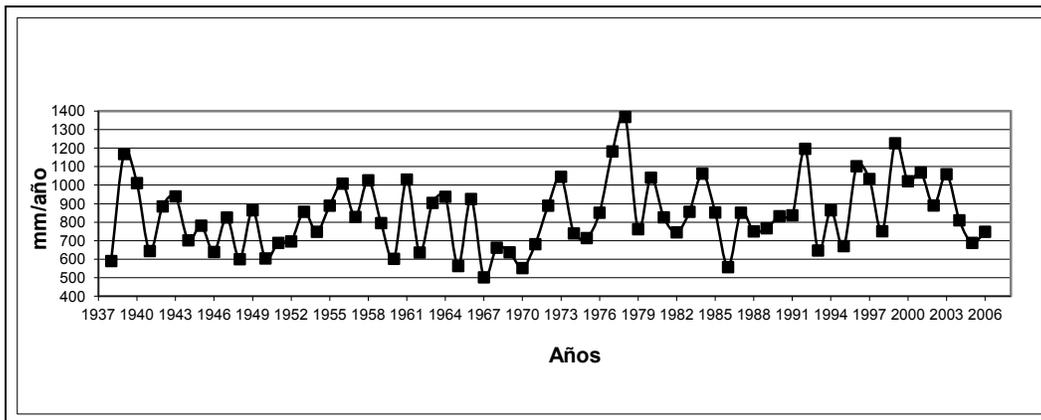


Gráfico 1. Precipitación anual para la localidad de Jesús María (Murúa, L., 2008).

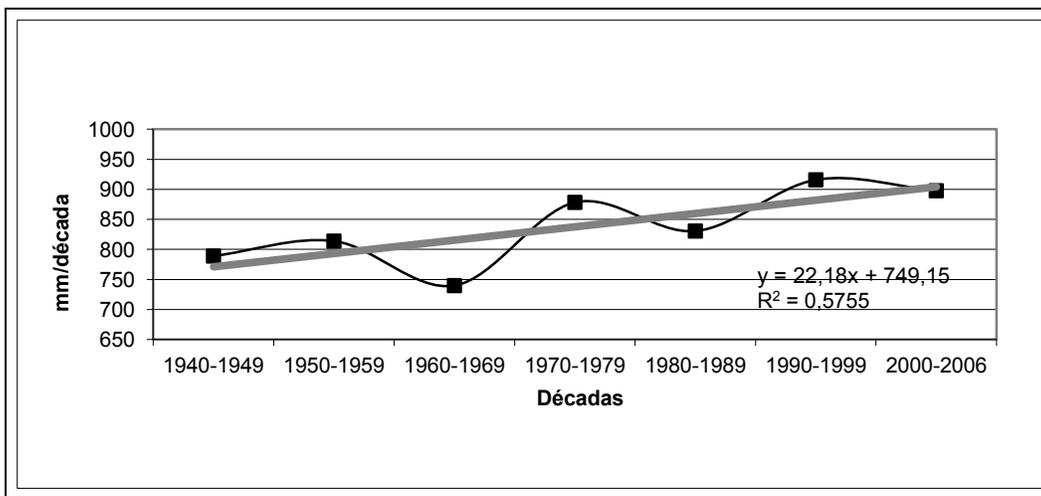


Gráfico 2. Precipitación anual media para las décadas indicadas.

Nota: Línea, ecuación y R2 de la tendencia pluviométrica para la localidad de Jesús María (Murúa, L., 2008).

Tabla 2. Promedio histórico de precipitaciones mensuales y anuales para Jesús María.

Datos	ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SET	OCT	NOV	DIC	TOTAL ANUAL
Promedio histórico	142,2	106,1	120,8	62,8	23,9	11,0	9,3	10,0	29,5	74,9	108,8	137,2	836,5

El balance hídrico (Gráfico 3) muestra un balance positivo acentuado a partir del año 1997 durante el mes de diciembre y primeros días de enero, y luego en el mes de marzo.

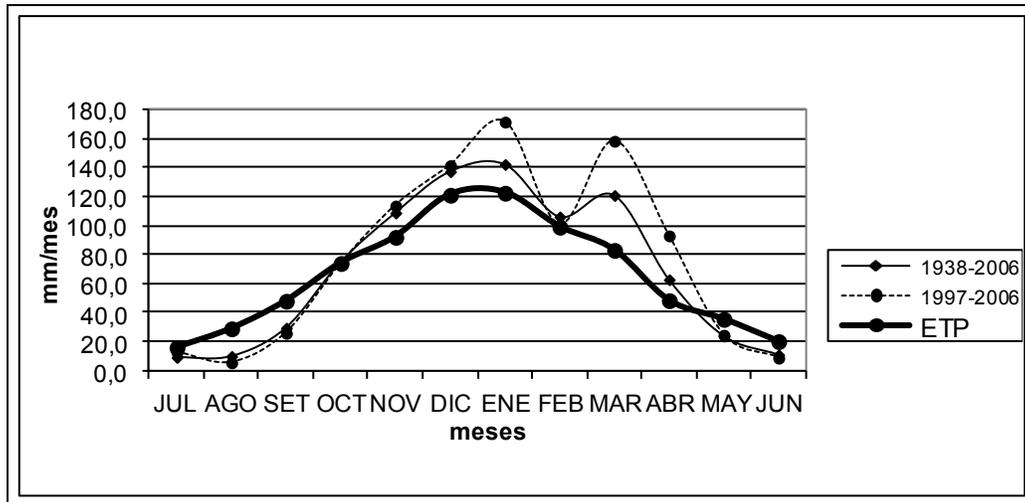


Gráfico 3. Balance hídrico para la localidad de Jesús María (Murúa, L., 2008).

4 - MATERIALES Y METODOS

4.1- Ensayo

El ensayo desarrollado se encuentra en el sector noreste del campo, a los 30°57'26.28" latitud Sur y 63°59'31.68" longitud Oeste (Figura 9).



Figura 9. Ubicación del ensayo en la Estancia El Arenal de San José.

Los puntos de muestreo dentro del lote del ensayo tuvieron las siguientes coordenadas (Figura 10):

Puntos de muestreo:	1.1: 30°57'26.34"S - 63°59'31.22"O	1.2: 30°57'26.10"S - 63°59'30.60"O
	1.3: 30°57'26.22"S - 63°59'30.18"O	2.1: 30°57'26.10"S - 63°59'29.46"O
	2.2: 30°57'25.92"S - 63°59'28.80"O	2.3: 30°57'26.04"S - 63°59'28.44"O
	3.1: 30°57'25.98"S - 63°59'27.72"O	3.2: 30°57'25.74"S - 63°59'27.00"O
	3.3: 30°57'25.86"S - 63°59'26.58"O	4.1: 30°57'25.74"S - 63°59'25.98"O
	4.2: 30°57'25.62"S - 63°59'25.32"O	4.3: 30°57'25.68"S - 63°59'24.96"O



Figura 10. Ubicación de los puntos de muestreo dentro del ensayo.

El ensayo se realizó durante la campaña 2012-2013 y se tomaron muestras de suelo obtenidas de los primeros 5 cm de una parcela experimental con cultivo de maíz bajo siembra directa con garbanzo como cultivo antecesor.

El sector donde se realizó el ensayo se caracteriza por su homogeneidad. Cada dos años se siembra maíz sobre la misma superficie debido al esquema de rotación de cultivos. Cada vez que se siembra maíz se realiza la aplicación de atrazina por lo tanto es un suelo con historia de aplicación del herbicida. La dosis de atrazina en el ensayo como en el resto de la superficie destinada al cultivo de maíz fue de 1 kg de producto comercial al 90% por hectárea.

El día 9 de enero del 2013 se sembró el híbrido de maíz SPS 2736 TDMax con una sembradora Agrometal de 14 surcos a 52,5 cm de distancia entre surcos, inmediatamente después de la cosecha del garbanzo, cultivo antecesor (Figura 11). Junto a la siembra del cultivo de maíz se aplicó fertilizante *Nitrocomplex* en dosis de 70 kg ha⁻¹. Este fertilizante contiene 20 % de nitrógeno del cual 8,5% es nítrico y 11,5% es amoniacal, también posee 17% de polifosfato, 3% de potasio, 4% de azufre y 1% de magnesio. Por consiguiente, la dosis de N aplicada es equivalente a 21,5 ppm (21500 µg kg⁻¹). Cuatro días después de la siembra, se realizó la aplicación de *Atrazina Gesaprim 90* en dosis de 1 kg ha⁻¹. Este producto posee 90% de atrazina y 10% de materiales inertes. Para su aplicación se utilizó una pulverizadora de arrastre Agrinmetal con tanque de 3000 litros empleando un caudal de 80 litros por hectárea, con picos de abanico plano. La dosis de atrazina aplicada fue de 1,3 ppm (1300 µg kg⁻¹) de ingrediente activo.



Figura 11. Cosecha de garbanzo, siembra de maíz y fertilización.

4.2 - Diseño experimental y muestreo

El diseño experimental fue de dos factores aleatorizados. Los factores fueron:

- Factor 1 “tratamiento”: 4 niveles: “Atrazina” (A), “Nitrógeno” (CN), “Nitrógeno y Atrazina” (CNA) y T “Testigo” (SNA) que no recibió aplicación ni de nitrógeno ni atrazina.
- Factor 2 “tiempo”: 0 – 3 – 7 – 14 – 42 – 98 – 180 días

En cada una de las combinaciones de los factores se tomaron tres repeticiones de manera aleatoria. Se consideraron como variables respuesta de los ensayos:

- Concentración de Atrazina, desetilatarzina y desisopropilatrazina.
- Concentración de nitratos y nitrógeno total

El ensayo se llevó a cabo en una parcela de 3000 m² sobre un lote con historia de aplicación de atrazina (última aplicación: finales de 2011), destinado a maíz en seco, con garbanzo como cultivo antecesor, dividida en 4 sub parcelas de 750 m² cada una (tratamientos), especialmente destinadas a la realización de este trabajo (Figura 12).

Testigo T rep* 2	Tratamiento Nitrógeno (N) rep 2	Tratamiento Nitrógeno + Atrazina (NA) rep 2	Tratamiento Atrazina (A) rep 2
rep 1	rep 1	rep 1	rep 1
rep 3	rep 3	rep 3	rep 3

Figura 12. Esquema de la parcela del ensayo y sus tratamientos. **rep***: repetición.

En la parcela del ensayo se tomaron muestras simples por triplicado en cada uno de los tratamientos identificados con estacas numeradas y georeferenciados (Figura 13). Las muestras se tomaron con muestreador de suelos (Figura 14), a una profundidad de 0 a 5 cm quitando previamente el rastrojo. El procedimiento de muestreo que se aplicó fue el muestreo aleatorio sistemático.

Los muestreos se realizaron durante todo el ciclo del cultivo previo a la aplicación de atrazina (considerado día 0), a los 3, 7, 14, 21, 42, 98 y a los 180 días después de la aplicación (DDA), cuando ya se había realizado la cosecha.

Los muestreos se realizaron de igual forma en cada una de las 4 sub parcelas en las que se dividió el lote: Testigo: **T**

Tratamiento Nitrógeno: **CN**

Tratamiento Nitrógeno + Atrazina: **CNA**

Tratamiento Atrazina : **CA**

4.3 – Determinación de parámetros químicos del suelo

El suelo del lote sobre el que se realizaron los ensayos, fue caracterizado en sus propiedades químicas en el Laboratorio de Suelos y Agua de INTA Manfredi. Las muestras obtenidas se secaron al aire y se tamizaron por un tamiz de malla de 2 mm. El carbono orgánico (CO) fue medido por el método de Walkley y Black, (1934), nitrógeno total por el método Kjeldahl (Bremner y Mulvaney, 1982), nitrógeno de nitratos por el método del fenoldisulfónico (Bremner, 1965), fósforo



Figura 13. Identificación de tratamientos con estacas numeradas (puntos georeferenciados).



Figura 14. Muestreador de suelo con pico y tacho.

extractible (Bray y Kurtz, 1945), conductividad eléctrica (relación suelo/agua: 1/2, 5) y pH. Para la caracterización se realizó un promedio de los resultados obtenidos de los análisis de doce muestras de suelo tomadas en el tiempo 0 (cero).

4.4 - Determinación de Atrazina, Desetilatrazina y Desisopropilatrazina

Para la determinación de atrazina, DIA y DEA se utilizó el método de extracción con metanol seguido por una extracción en fase sólida, limpieza y posterior determinación con UHPLC MS/MS con detección UV. Se tomaron 5 gramos de suelo y se realizó la extracción con solvente (agua:metanol). El volumen final fue de 15 mL. Una alícuota se llevó a ultracentrífuga para obtener una solución más límpida y luego a sequedad; la determinación final se realizó por UHPLC-MS/MS. Se realizó con un protocolo validado (Olarie *et al.*, 1999; Acevedo Buitrago *et al.*, 2000; Fuentes *et al.*, 2003; Da Cunha *et al.*, 2012). Los límites de detección (LD) y cuantificación (LC) para estas determinaciones se establecieron en 0,02 y 0,09 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para atrazina, 0,3 y 1 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para DIA, y 0,1 y 0,4 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para DEA (Repetti *et al.*, 2013). Los análisis de atrazina y sus metabolitos se realizaron en el Laboratorio de Química de la Universidad Nacional de Santa Fe.

4.5 - Análisis estadístico de datos

Para determinar la relación de las variables estudiadas, de acuerdo al diseño experimental planteado y las posibles diferencias entre los distintos tratamientos se realizó el análisis de la varianza (ANOVA). El estudio de diferencias entre medias se analizó aplicando Test de Tukey. Por otra parte, el análisis de correlación lineal de Pearson se aplicó para observar la relación entre las concentraciones de atrazina y nitrógeno. En todos los casos se trabajó con un nivel de significación del 5%. Se utilizó para este análisis el programa Infostat versión 2014.

5 - RESULTADOS y DISCUSION

5.1- Caracterización química del suelo

En Tabla 3 se presentan los resultados obtenidas de las determinaciones de las variables químicas que caracterizan el suelo ensayado.

Tabla 3. Caracterización del suelo estudiado.

Profundidad	C. Org.	Mat. Org.	Nt	pH	CE	N-NO ₃ ⁻
Cm	g 100 g ⁻¹ suelo				dS m ⁻¹	mg kg ⁻¹
0-5 cm	2,01	3,47	0,24	6,62	1,89	23,8

De acuerdo a los valores de referencia que para dichas variables posee el Laboratorio de Suelos y Agua de la Estación Experimental Agropecuaria de INTA Manfredi: el suelo posee buen contenido de materia orgánica, muy buen contenido de nitrógeno total, pH neutro, conductividad eléctrica baja, lo cual indica un suelo no salino y buena disponibilidad de nitrógeno de nitratos.

5.2- Caracterización de las precipitaciones en el período estudiado

La campaña agrícola 2013, se caracterizó por ser un período de escasas precipitaciones, al estar debajo del promedio histórico (Gráfico 4 y Tabla 4). En el período comprendido entre enero y julio el promedio histórico acumulado es de 476,1 mm, en tanto el registrado en igual período del año 2013 fue de 219 mm, es decir un déficit hídrico de 257 mm (54% menos de precipitaciones).

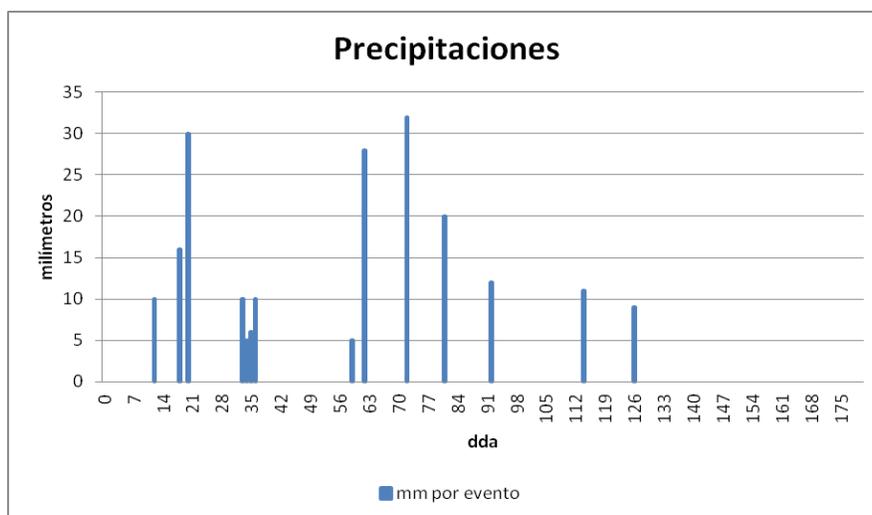


Gráfico 4. Precipitaciones (mm) durante el desarrollo del ensayo.

Nota: dda: días después de la aplicación de atrazina.

Tabla 7. Concentración promedio de DEA en suelo ($\mu\text{g kg}^{-1}$) en el tiempo en los cuatro tratamientos.

DEA	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
Día	0	3	7	14	42	98	180
CA	0,00	0,77	0,64	7,71	0,45	1,09	0,51
CN	0,47	0,81	0,66	0,68	0,92	1,15	0,73
CNA	0,29	0,41	2,44	2,19	0,55	0,73	0,48
SNA	0,66	0,67	0,69	1,19	0,89	0,69	0,48

Nota: **DEA:** desetilatrazina, **M:** muestreo, **Día:** días después de aplicación, **CN:** con nitrógeno, **CA:** con atrazina, **CNA:** con nitrógeno y atrazina, **SNA:** sin nitrógeno ni atrazina.

Como se puede observar se detectaron atrazina (A) y desetilatrazina (DEA) en todos los muestreos (Tablas 6 y 7). En tanto no se detectaron residuos del metabolito desisopropilatrazina (DIA) en ninguno de los tratamientos durante el período estudiado, esta situación fue descrita en los trabajos de Olarte *et al.* (1999) y Acevedo Buitrago *et al.* (2000), quienes demuestran en sus resultados que esto puede deberse a una elevada adsorción de estos compuestos al suelo, reduciendo así su biodisponibilidad, para lo cual podrían evaluarse otros métodos de extracción de dicho metabolito, distintos al empleado en el presente estudio.

En relación a la atrazina, como se puede observar en la Tabla 8, del análisis estadístico realizado surgen diferencias significativas que se asocian al tratamiento ($F=65,33$; $P<0,001$, $DMS= 2,79292$). Se presentaron también diferencias significativas a lo largo del tiempo ($F=113,66$; $p<0,001$, $DMS= 4,72556$). La interacción tratamiento y tiempo muestra que el pico máximo de concentración de atrazina ocurre en el tratamiento CA (con atrazina) en el día 14 después de aplicación ($F= 53,11$; $p<0,001$, $DMS= 12,03957$).

Tabla 8. Atrazina. Análisis de la Varianza (SC tipo III).

F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo.	26868,00	31	866,71	68,32	<0,0001
DIA	10093,62	7	1441,95	113,66	<0,0001
TRATAMIENTO	2486,17	3	828,72	65,33	<0,0001
DIA*TRATAMIENTO1	14149,79	21	673,80	53,11	<0,0001
Error	748,48	59	12,69		
Total	27616,49	90			

Respecto a la desetilatrazina (DEA), como se observa en la Tabla 9 obtenida del análisis varianza, surgen diferencias significativas relacionadas por el tratamiento ($F=2,83$; $P=0,0460$, $DMS=0,76915$). Se presentaron también diferencias significativas a lo largo del tiempo ($F=7,92$; $p<0,0001$, $DMS=1,30139$). La interacción tratamiento tiempo muestra que el mayor valor de DEA se observa en el día 14 después de la aplicación en el tratamiento CA ($F=5,12$; $p<0,0001$, $DMS=3,31562$).

Tabla 9. DEA. Análisis de la Varianza (SC tipo III).

F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo.	164,80	31	5,32	5,53	<0,0001
DIA	53,35	7	7,62	7,92	<0,0001
TRATAMIENTO1	8,17	3	2,72	2,83	0,0460
DIA*TRATAMIENTO1	103,41	21	4,92	5,12	<0,0001
Error	56,77	59	0,96		
Total	221,57	90			

El valor de las propiedades y condiciones edáficas es importante en los distintos procesos que ocurren en el suelo. La mineralización del anillo triazínico atribuido a los microorganismos del suelo varía durante el año y es sensible a las condiciones de temperatura y humedad del suelo, ya que estas condiciones afectan la actividad de los microorganismos los cuales son poco competitivos y el mayor contenido de agua en el suelo aumenta la velocidad de degradación de atrazina y la formación y desaparición de desetilatrastina (Marínez Perez, 1996; Barriuso y Houot, 1996; Saavedra, 2012).

Con respecto a la adsorción de atrazina, según Hang y Sereno (2000) el K_d de la porción superficial del suelo donde se desarrolló el ensayo es de $1,54 \text{ l kg}^{-1}$ y se correlaciona positivamente con el contenido de carbono orgánico total, considerándose estos suelos con una capacidad intermedia de adsorción de atrazina. Teniendo en cuenta que en este estudio se aplicó el equivalente a $1300 \mu\text{g kg}^{-1}$ de ingrediente activo de atrazina, los bajos niveles encontrados del herbicida a lo largo del período de estudio (Tabla 7 y Gráfico 5), podría deberse a una alta adsorción de atrazina en el horizonte superficial potenciada por el manejo realizado, ya que desde hace 19 años se encuentra bajo siembra directa.

En ensayos realizados en la EEA INTA Manfredi bajo siembra directa y en coincidencia con lo comúnmente observado, la porción del horizonte superficial (0-10 cm) de los suelos incrementaron el contenido de C y N siendo esa ganancia claramente mayor con más años bajo siembra directa (Abril *et al.*, 2005). La mayor capacidad de adsorción de atrazina de los horizontes de superficie se correlaciona con el mayor contenido de materia orgánica y específicamente con la mayor proporción de materia orgánica de poca transformación, considerada con alta capacidad de retener atrazina (Hang y Sereno, 2000; Saavedra, 2012). De este modo, la dinámica de la atrazina en los primeros centímetros podría estar asociada al sistema de labranza.

En relación a los resultados obtenidos en este estudio y a trabajos previos (Hang *et al.*, 2004) podría afirmarse que aquellas prácticas agronómicas que favorecen la acumulación de materia orgánica constituyen una forma efectiva de reducir el transporte de atrazina a los restantes horizontes. Este comportamiento sugiere que el horizonte A es una barrera eficaz para reducir la movilidad de la atrazina en este tipo de suelo.

La evolución en el tiempo de atrazina y su metabolito de degradación DEA (Gráficos 5, 6, 9 y 10), presentó bajos niveles de concentración durante la primera semana después de la aplicación del

herbicida. A los 3 y 7 días post aplicación, se detectaron 2 y 6 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ de atrazina, respectivamente en el tratamiento CA y 1 y 15,7 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ en el tratamiento CNA. En tanto se detectaron 0,8 y 0,6 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ de desetilatrastina en el tratamiento CA y 0,4 y 2,4 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ en el tratamiento CNA (Gráfico 6) a los 3 y 7 días post aplicación, respectivamente.

La evolución de las concentraciones de atrazina y desetilatrastina en el suelo obtenidas en el presente trabajo coincide con estudios previos de ensayos a campo (Winkelman y Klaine, 1991; Entry *et al.*, 1995; Martínez Perez, 1996; Abdelhafid *et al.*, 2000; Fuentes *et al.*, 2003; Hang *et al.*, 2003; Guillén Garcés *et al.*, 2007; Saavedra, 2012).

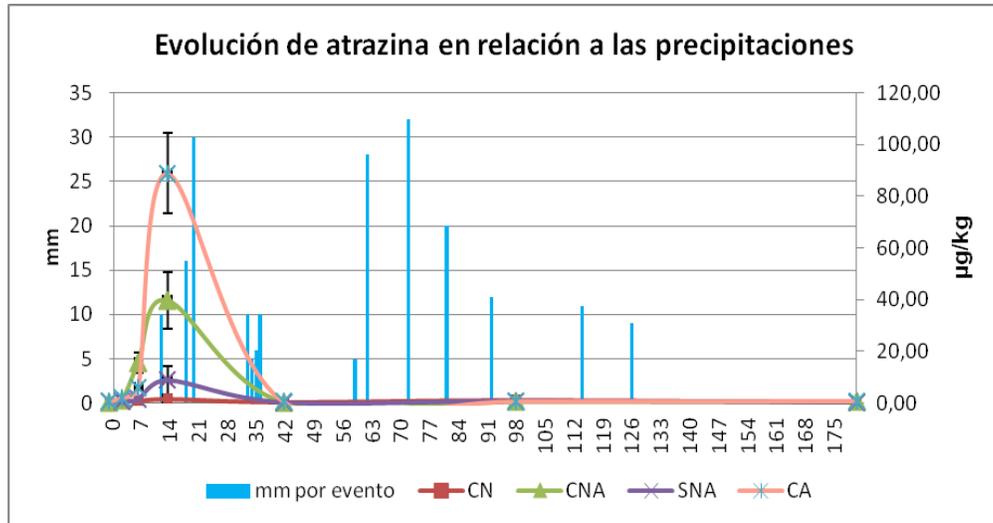


Gráfico 5. Evolución de la atrazina en el tiempo en relación a las precipitaciones.
Nota: N: nitrógeno; A: atrazina; NA: nitrógeno y atrazina.

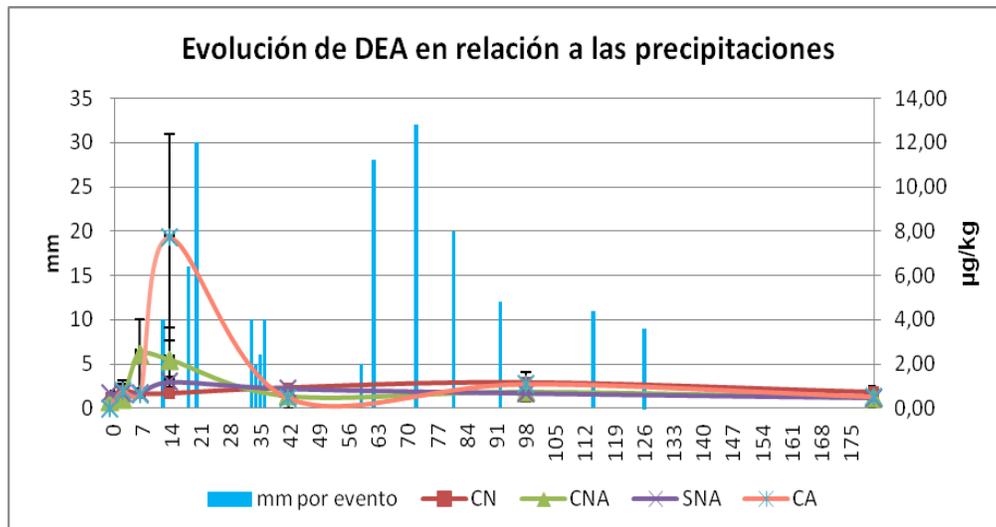


Gráfico 6. Evolución de la desetilatrastina en relación a las precipitaciones.

Como se mencionara anteriormente el suelo sobre el que se realizó este ensayo se encuentra bajo siembra directa desde hace 19 años, con el consiguiente aumento de la cobertura de rastrojos y materia orgánica que influyen positivamente sobre la retención inicial del herbicida que comienza a ser liberado a la superficie del suelo inmediatamente después de precipitaciones aún con pocos milímetros en el perfil, tal como lo plantean Ghadiri *et al.* (1984) y Saavedra (2012).

Por otra parte, Hang *et al.* (2007) compararon los cambios en los residuos extraíbles de atrazina en la capa superficial (0-5 cm) de dos suelos con siembra directa. Los compuestos orgánicos de mayor tamaño, tienen influencia en la disminución de la atrazina disponible en la solución del suelo por formación de residuos ligados. Una menor eficacia de la atrazina para el control de malezas en sistemas de siembra directa no sólo puede ser atribuida a la intercepción por parte de los residuos vegetales o rastrojo, sino también a la retención de los compuestos de atrazina dentro de las fracciones orgánicas de las capas superiores del suelo. Esta alta capacidad de retención de atrazina no sólo reduce la eficacia del herbicida, sino que también representa un riesgo ambiental potencial. Esto explicaría las concentraciones encontradas en este ensayo, previo a la aplicación, de atrazina y desetilatraxina y las halladas a los 180 días post aplicación, que varían entre $0,28 \mu\text{g kg}^{-1}$ y $0,79 \mu\text{g kg}^{-1}$.

A los 14 días posteriores a la aplicación del herbicida, se observó un aumento en las concentraciones de atrazina en la capa superficial del suelo generándose el pico máximo de $89 \mu\text{g kg}^{-1}$ en el tratamiento con atrazina (Gráfico 5), lo cual coincide con precipitaciones de 10 mm. Según Ghadiri *et al.* (1984) la precipitación es el factor más importante, ya que influye en la migración de atrazina desde el rastrojo a la superficie del suelo, por lo tanto las precipitaciones ocurridas en dicho período explican el aumento de las concentraciones del herbicida luego de su incorporación a la capa superficial de suelo.

Las concentraciones máximas de atrazina observadas (Tabla 6 y Gráfico 5), comparando el tratamiento con atrazina (CA) y el tratamiento con nitrógeno y atrazina (CNA), no coinciden con conclusiones de investigaciones previas (Radosevich *et al.*, 1995; Abdelhafid *et al.*, 2000; Gracia Gonzalez *et al.*, 2003; Guillén Garcés *et al.*, 2007) que indican que el nitrógeno mineral de fertilizantes adicionados al suelo inhibe la degradación biológica de atrazina por parte de los microorganismos del suelo, debido al uso preferencial que estos hacen del nitrógeno del fertilizante afectando la constante de degradación como así también la cantidad de herbicida mineralizado. Los resultados obtenidos a campo con dosis agronómicas recomendadas para la región pampeana de 1 kg ha^{-1} de atrazina al 90% y 70 kilogramos por hectárea de fertilizante indican que, a los 14 días post aplicación donde se observan los picos máximos de herbicida aplicado, en el tratamiento con atrazina (CA) se encontraron aproximadamente $90 \mu\text{g kg}^{-1}$, mientras que en el tratamiento con atrazina y nitrógeno (CNA) se encontraron $40 \mu\text{g kg}^{-1}$ es decir un 55% menos en este tratamiento con respecto al tratamiento anterior.

Según el análisis de correlación de Pearson no resultaron significativas las asociaciones de entre atrazina y desetilatraxina con los nitratos y el nitrógeno total. N total versus atrazina: $r=-0,201$,

p=0,054; N total vs DEA: r=-0,182, p=0,083; Nitrato vs atrazina, r= -0,04, p=0,651; Nitrato vs DEA, r=-0,074, p=0,482 (Tabla 10).

Tabla 10. Análisis de correlación de Pearson. Atrazina, desetilatrastina, nitratos y nitrógeno total.

	ATRAZINA	DEA	%Nt	N-NO3-
ATRAZINA	1,00000	0,00000	0,05499	0,65171
DEA	0,82178	1,00000	0,08374	0,48263
%Nt	-0,20187	-0,18229	1,00000	0,02600
N-NO3-	-0,04795	-0,07453	0,23337	1,00000

Las diferencias con investigaciones previas podrían explicarse debido a las dosis de los compuestos utilizados en este trabajo. Guillén Garcés *et al.* (2007), en un suelo con similar contenido de nitratos (24 mg kg⁻¹) y aplicando una dosis superior de nitrógeno al suelo (33 mg kg⁻¹) determinó curvas de degradación de atrazina, en suelo sin fertilizar y fertilizado, con similares resultados a los obtenidos en este trabajo; pero cuando la dosis de nitrógeno fue de 3650 mg kg⁻¹ los resultados fueron diferentes, concluyendo que dicha diferencia se presenta cuando se utilizan altas dosis de nitrógeno como fertilizante.

También se ha demostrado, que las cepas de bacterias degradantes de xenobióticos se desempeñan con mejor respuesta en los medios de laboratorio pero resultan ser degradadores pobres en un entorno natural, y a su vez que ciertos microorganismos no ven deprimida su acción degradante de atrazina al estar en un medio enriquecido con nitratos. En este sentido García González *et al.* (2003) al analizar la degradación de la atrazina por *Pseudomonas* sp encontró que el mutante MPO102 no se ve afectado por la presencia de nitrato en el suelo ya que la tasa de mineralización de atrazina por parte de este último en el suelo con y sin nitrato añadido fue similar a la observada con el tipo salvaje de *Pseudomonas* sp cepa ADP en suelo sin agregado de nitrato. Una posible explicación de estos fenómenos es la presencia de rasgos ambientales que tienen un impacto negativo en la expresión de la vía de degradación (García González *et al.*, 2003).

Se destaca también que luego de su incorporación al suelo, la atrazina disminuye su concentración y aumenta simultáneamente la de DEA y luego de alcanzar picos máximos de concentración el metabolito disminuye hasta lograr, al igual que la atrazina, una estabilización en el tiempo. Este proceso es importante en aquellos suelos denominados adaptados y puede deberse a que la atrazina comienza a degradarse biológicamente a compuestos más simples y disminuye su concentración al continuar procesos de mineralización (Winkelmann y Klaine, 1991).

En aquellos tratamientos que recibieron atrazina (CA y CNA) se observó un aumento de la concentración de desetilatrastina en la capa superficial del suelo. La máxima concentración del metabolito ocurrió a los 14 días después de la aplicación del herbicida con 7,7 µg Kg⁻¹, lo que equivale a un 0,6% del total de atrazina aplicada inicialmente. Este resultado coincide con lo aportado por Saavedra (2012), en cuyo trabajo, después de la aplicación de atrazina, registró

marcadas fluctuaciones en el contenido del herbicida y de sus metabolitos de degradación, los cuales disminuían durante el período de incubación de 12 semanas.

La concentración de desetilatrazina (Tabla 7 y Gráfico 6) presenta una evolución concordante con la descrita en estudios previos (Khan y Saidak, 1981; Fuentes *et al.*, 2003; Saavedra 2012). La concentración máxima del metabolito desetilatrazina, en el tratamiento con atrazina (CA), ($8 \mu\text{g kg}^{-1}$ a los 14 días post aplicación), fue mayor y significativamente diferente a la concentración máxima observada en el tratamiento con nitrógeno y atrazina (CNA) que fue de $2,2 \mu\text{g Kg}^{-1}$ (Gráficos 5 y 6, Tabla 11). En este sentido se destaca que la principal vía de degradación de atrazina que predomina en suelos “adaptados” es la microbiana y uno de los principales productos de degradación es la desetilatrazina (Radosevich *et al.*, 1995; Saavedra, 2012). En suelos adaptados la mineralización de atrazina tiene una correlación negativa con el contenido de nitrógeno mineral del suelo (Abdelhafid *et al.*, 2000).

Tabla 11. Test: Tukey Alfa= 0,05 DMS=3,31562

DIA	TRATAMIENTO	Medias	n	E. E.	
14	CNA	2,19	3	0,57	A
14	CA	7,71	3	0,57	B

CNA: con nitrógeno y atrazina; CA: con atrazina. Letras diferentes indican diferencias significativas.

Luego de producirse las máximas concentraciones de atrazina y desetilatrazina en la capa superficial de suelo estudiada a los 14 días después de la aplicación, se producen descensos en el contenido de estos compuestos lo cual coincide con la ocurrencia de precipitaciones; este comportamiento se observó en todos los tratamientos el día 42 post aplicación.

La precipitación acumulada entre los 14 y los 98 días post aplicación, momento de estabilización de las concentraciones de los compuestos, fue de 174 mm. En el tratamiento con atrazina (CA) las concentraciones del herbicida fueron de $89 \mu\text{g Kg}^{-1}$ (día 14) y menos de $1 \mu\text{g Kg}^{-1}$ (a los días 42, 98 y 180 considerados en el ensayo); las concentraciones de la desetilatrazina fueron de 8; 0,5; 1,1 y $0,5 \mu\text{g kg}^{-1}$ a los 14, 42, 98 y 180 días post aplicación, respectivamente.

En el caso del tratamiento con nitrógeno y atrazina (CNA) las concentraciones del herbicida fueron de 40; 0,4 y $0,7 \mu\text{g kg}^{-1}$ a los 14, 42, 98 y 180 días post aplicación respectivamente, en tanto las concentraciones de desetilatrazina fueron de 2,2; 0,5; 0,7 y $0,5 \mu\text{g kg}^{-1}$ a los 14, 42, 98 y 180 días post aplicación respectivamente. Se observó en ambos casos persistencia del herbicida y su metabolito de degradación biológica inclusive seis meses después de la aplicación, en concordancia con lo observado por Saavedra (2012), donde sus resultados sugieren la existencia de una importante fracción residual de la atrazina y, por tanto, de una vía latente de contaminación, debido a varios factores que pueden causar su movilización y paso a la solución del suelo.

Los descensos en las concentraciones de atrazina y desetilatrazina en la capa superficial de suelo pudieron deberse a la degradación biológica y química de atrazina con formación de metabolitos distintos de la desetilatrazina (Abdelhafid *et al.*, 2000; Fuentes *et al.*, 2003; Saavedra, 2012) y a la formación de residuos no extractables (Gahdiri *et al.*, 1984; Hang *et al.*, 2007), parámetros no medidos en el presente trabajo.

Otra posible causa de la disminución en las concentraciones de atrazina y desetilatrazina en la capa superficial de suelo podría explicarse en relación al transporte de estos compuestos a capas de suelo más profundas, en este sentido Hang *et al.* (2010) determinaron que la mayor parte del drenaje de atrazina, 81 a 85% del total recuperado en la capa superficial del suelo (0-5 cm), se produjo durante los primeros 30 días posteriores a la aplicación de atrazina, y luego estos porcentajes disminuyeron considerablemente. Las concentraciones de atrazina recuperada en el agua de drenaje sugieren la incidencia de varios factores sobre el transporte de este herbicida, como el estado hídrico del suelo, el estado fenológico del cultivo, cantidad de lluvia y su proximidad a la aplicación del herbicida.

Gahdiri *et al.* (1984), también estudiaron el comportamiento de la atrazina y su movimiento vertical con respecto a las precipitaciones, donde demostraron que la precipitación fue el factor de mayor influencia en la migración de la atrazina y que luego de una retención inicial la atrazina aplicada, comenzó a ser liberada desde el rastrojo a la superficie del suelo inmediatamente después de precipitaciones inclusive con pocos milímetros, es así que en la superficie del suelo se incrementó más del doble la concentración del herbicida, pasadas tres semanas migró hacia capas más profundas del suelo, en coincidencia a los resultados obtenidos en este trabajo.

Al final del período de evaluación (180 días post aplicación), las concentraciones de desetilatrazina en ambos tratamientos se estabilizaron alrededor de $0,5 \mu\text{g Kg}^{-1}$, mostrando persistencia, al igual que en el tratamiento con nitrógeno (CN), donde a pesar de no haberse aplicado atrazina, existían residuos de aplicaciones anteriores. En el tratamiento sin nitrógeno y sin atrazina, no se detectó desetilatrazina a los 180 posteriores a la aplicación. Los microorganismos pueden degradar los residuos existentes de aplicaciones previas al ser fuente de nitrógeno y no tener influencia de nitrógeno mineral exógeno de fertilizantes (Winkelmann y Klaine, 1991; Hansen *et al.*, 2013).

5.4- Nitrógeno

Los resultados de las concentraciones de nitratos y las curvas de evolución de los nitratos se presentan la tabla 12 y en los gráficos 7, 8, 9 y 10.

Tabla 12. Concentración de nitratos ($\mu\text{g}/\text{kg}$) en el tiempo en los cuatro tratamientos. Laboratorio de Suelos, INTA Manfredi.

NITRATOS	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
Día	0	3	7	14	42	98	180
CN	25275	26510	28255	26255	45808	4373	11980
CA	29118	23255	30725	24373	20725	6863	28216
CNA	22020	23451	23843	26098	35000	10686	16475
SNA	17255	20549	27588	21353	18788	13588	16353

Como resultado del análisis de varianza realizado (Tabla 13) se observaron diferencias significativas relacionadas por el tratamiento considerado ($F=12,42$; $P<0,001$; $DMS= 5, 01472$). También se presentaron diferencias significativas a lo largo del tiempo ($F=56,22$; $p<0,001$; $DMS= 8,48479$). La interacción tratamiento tiempo muestra que el pico máximo de nitratos ocurre en el tratamiento CA, CNA y CN a los 42 días post aplicación ($F=7,67$; $p<0,001$; $DMS= 21,61715$).

Tabla 13. Nitratos. Análisis de la Varianza (SC tipo III).

F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo.	24362,93	31	785,90	19,22	<0,0001
DIA	16096,05	7	2299,44	56,22	<0,0001
TRATAMIENTO1	1524,39	3	508,13	12,42	<0,0001
DIA*TRATAMIENTO1	6588,18	21	313,72	7,67	<0,0001
Error	2412,99	59	40,90		
Total	26775,92	90			

Las máximas concentraciones de nitratos se observan en todos los tratamientos (CA, CNA, CN) a los 42 días después de la aplicación de atrazina (Gráfico 7 y 8). Previamente a esto, y luego de condiciones climáticas de sequía, se sucedieron precipitaciones con 77 mm acumulados entre los 14 y 42 días post aplicación. El contenido de nitratos es mayor en aquellos tratamientos fertilizados luego de repetidas precipitaciones. Abril *et al.*, (2005) encontraron diferencias en el contenido de nitratos, de biomasa y de la actividad microbiana según se muestreara el suelo con posterioridad a precipitaciones o en momentos de sequía. Esto sucede debido a que el aumento de la humedad del suelo es propicio para que se desencadenen procesos de formación y liberación de nitratos (Cabrera, 2007), y procesos de incorporación del fertilizante al suelo para ser tomados por la planta (Antonini *et al.*, 2008; Rimski Korsakov *et al.*, 2010; Romano y Bono, 2011).

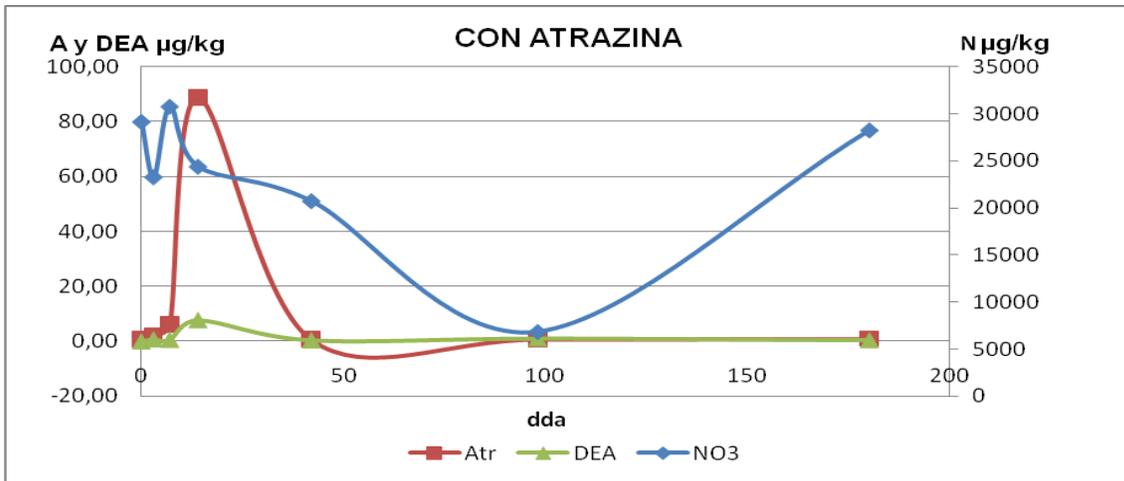


Gráfico 7. Evolución de atrazina, desetilatrazina y nitratos en el tiempo.
Nota: Tratamiento Con atrazina (CA).

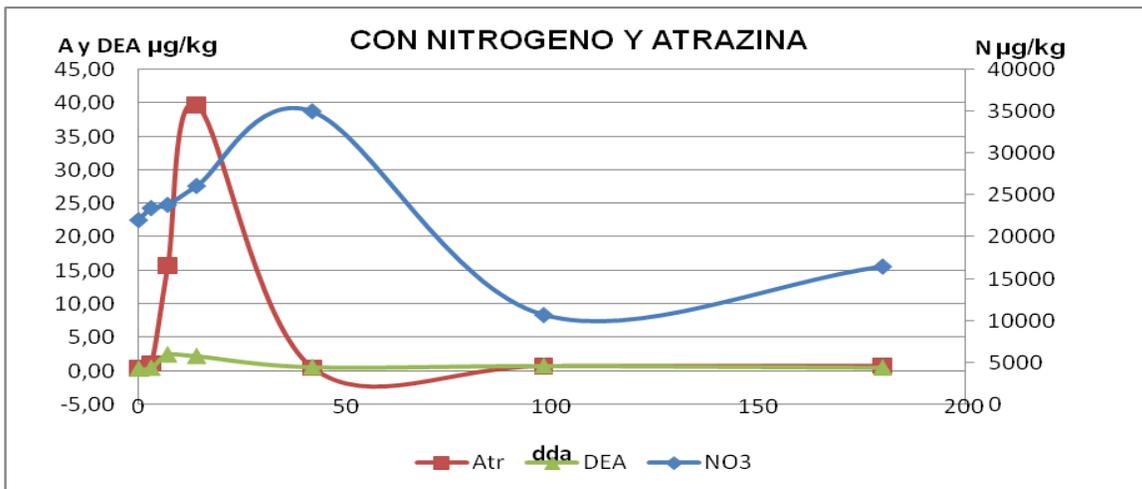


Gráfico 8. Evolución de atrazina, desetilatrazina y nitratos en el tiempo.
Nota: Tratamiento Con nitrógeno y atrazina (CNA).

La mineralización de la materia orgánica y la nitrificación están altamente controladas por las condiciones del suelo, entre ellas, la humedad. En general la nitrificación tiende a disminuir tanto en condiciones de sequía como de excesiva humedad, y cada suelo posee un rango óptimo de humedad (Alexander, 1980; Navarro Blaya, 2003; Cabrera, 2007).

Cuando la humedad edáfica se halla por debajo del 18-20% predominan los procesos de inmovilización de N, se produce una significativa disminución en la tasa de mineralización, con mineralización neta negativa y acumulación de amonio por disminución en la actividad de los microorganismos nitrificadores, mientras que a valores superiores de humedad edáfica se genera una mineralización neta positiva asociada a contenidos de humedad crecientes, señalando una mayor actividad microbiana cuando existe más agua disponible (Rollán *et al.*, 1999). Esto explica lo

observado en el presente trabajo en relación a la incidencia de las precipitaciones sobre la concentración de nitratos en suelo (Gráfico 9).

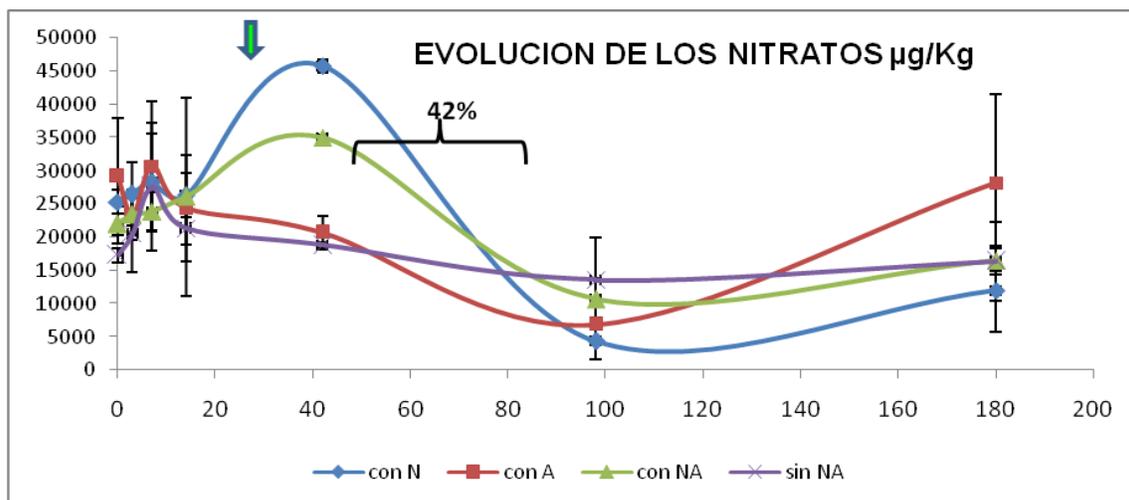


Gráfico 9. Evolución de los nitratos en el tiempo.

Nota: La flecha indica el momento de concentración de precipitaciones. N: nitrógeno; A: atrazina; NA: nitrógeno y atrazina.

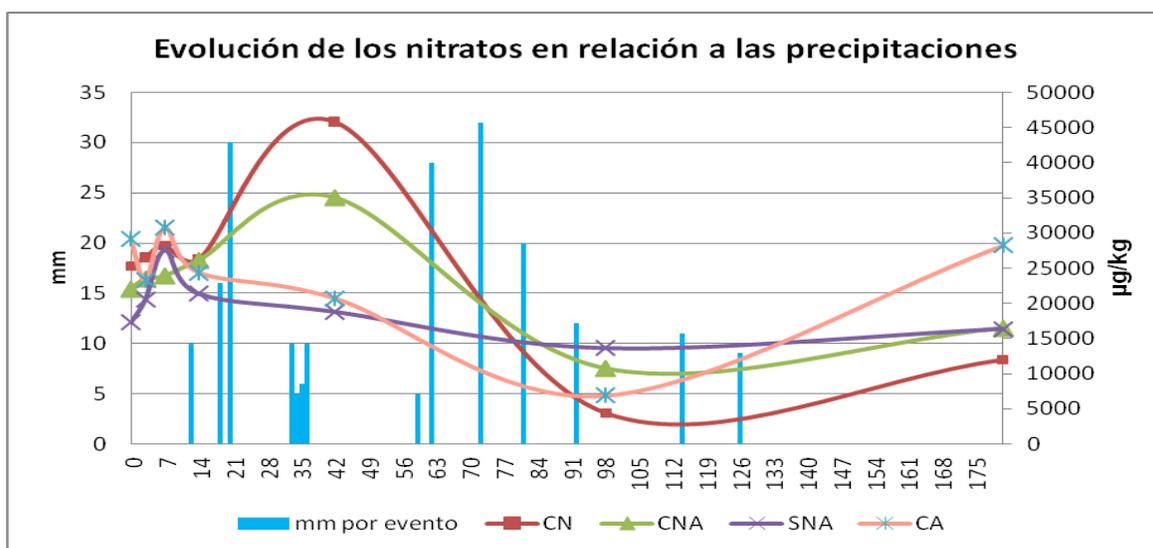


Gráfico 10. Evolución de los nitratos en el tiempo en relación a las precipitaciones.

Posteriormente, entre los 42 y 98 días post aplicación, los niveles de nitratos descendieron, hasta valores encontrados previos de realizada la fertilización, en los primeros 5 cm de suelo en todos los tratamientos. En ese periodo en donde el consumo de N por parte del cultivo es elevado (Uhart y Andrade, 1995; Uhart y Echeverría, 1997), se produjeron repetidas precipitaciones, 97 mm acumulados, que significaron el 42% del total de lluvias correspondiente al período del ensayo (Gráfico 10). A partir de aproximadamente los 40 días después de la emergencia del cultivo de maíz, se produce una gran acumulación de nitrógeno en la biomasa del cultivo (Andrade et al.,

1996), para lo cual se requiere un gran consumo de nitrógeno del suelo, lo que podría explicar la disminución de nitratos a partir de este momento, en todos los tratamientos y particularmente en el tratamiento Con Nitrógeno (CN).

La tasa de máxima absorción de nitrógeno por parte del cultivo de maíz ocurre en el período entre V5 y R4-R5, o sea entre los 25 y los 120 días después de la emergencia, aproximadamente. Las tasas máximas de absorción de nitrógeno en el período de rápido crecimiento pueden variar entre 2,7 y 3,7 kg ha⁻¹ día⁻¹ (Uhart y Andrade, 1995; Uhart y Echeverría, 1997).

Con respecto al nitrógeno total se obtuvieron diferencias significativas (Tabla 14) causadas por el tratamiento (F=6,70; p<0,001; DMS=0,02341). También presentaron diferencias significativas a lo largo del tiempo (F=15,21; p<0,001; DMS=0,03961). En tanto la interacción tratamiento tiempo no presenta diferencia significativa (F=1,30; p= 0,215).

Tabla 14. Nitrógeno total. Análisis de la Varianza (SC tipo III).

F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo.	0,14	31	4,7E-03	5,24	<0,0001
DIA	0,09	7	0,01	15,21	<0,0001
TRATAMIENTO1	0,02	3	0,01	6,70	0,0006
DIA*TRATAMIENTO1	0,02	21	1,2E-03	1,30	0,2156
Error	0,05	59	8,9E-04		
Total	0,20	90			

6 – CONCLUSIONES

El suelo del área de estudio fue caracterizado según sus parámetros químicos se caracterizó en sus factores químicos y considerando los valores obtenidos en relación a los de referencia que para dichas variables posee el Laboratorio de Suelos y Agua de la Estación Experimental Agropecuaria de INTA Manfredi), se concluye que el suelo posee buen contenido de materia orgánica, muy buen contenido de nitrógeno total, pH neutro y conductividad eléctrica baja, lo cual indica que un suelo no salino y con buena disponibilidad de nitrógeno de nitratos.

Considerando el diseño experimental desarrollado se detectaron Atrazina (A) y desetilatrastina (DEA) desde el día 0 al 180, fecha del último muestreo realizado. En tanto, no se detectaron residuos del metabolito desisopropilatrastina (DIA) en ninguno de los tratamientos en el período estudiado. En el nivel superficial estudiado, persisten niveles de base de atrastina y desetilatrastina luego de seis meses de la aplicación del herbicida. Se destaca que las concentraciones de ambos compuestos en los primeros 5 centímetros del suelo fueron similares antes de la aplicación de atrastina y luego de 180 días de su aplicación, por lo que se deduce que existen residuos del herbicida derivados de aplicaciones previas.

En relación a la atrastina existen diferencias significativas que se asocian al tratamiento. Se presentaron también diferencias significativas a lo largo del tiempo, en tanto si se considera la interacción tratamiento y tiempo se observa que la máxima concentración de atrastina ocurre en el tratamiento CA (con atrastina) en el día 14 después de aplicación.

Similares resultados se obtienen al considerar el matabolito desetilatrastina (DEA), para el que se observan diferencias significativas relacionadas a los tratamientos y a lo largo del tiempo. La interacción tratamiento tiempo, al igual que para atrastina, el mayor valor de DEA se observa en el día 14 después de la aplicación en el tratamiento CA. Esto permite inferir la presencia de procesos de degradación biológica de la atrastina. Por otra parte, en el tratamiento sin nitrógeno y sin atrastina (SNA), no se detectó desetilatrastina a los 180 posteriores a la aplicación. Los microorganismos pueden degradar los residuos existentes de aplicaciones previas al ser fuente de nitrógeno y no tener influencia de nitrógeno mineral exógeno de fertilizantes.

El aumento en las concentraciones de atrastina en la capa superficial del suelo, observado a los 14 días posteriores a la aplicación del herbicida ($89 \mu\text{g Kg}^{-1}$) en el tratamiento con atrastina coincide con precipitaciones de 10 mm, por lo que se concluye que el nivel de precipitaciones ocurridas en ese período sería el factor más importante para determinar la migración de la atrastina desde el rastrojo, donde estaría retenido de forma inicial, a los primeros 5 cm del suelo, y explican el aumento de las concentraciones del herbicida luego de su incorporación a la capa superficial de suelo a 2 semanas de la aplicación del herbicida.

Respecto al comportamiento del nitrato en este trabajo se observaron diferencias significativas relacionadas por el tratamiento considerado y también se encontraron diferencias significativas a lo largo del tiempo. La interacción tratamiento tiempo muestra que la máxima concentración de

nitratos ocurre en el tratamiento con atrazina y nitrógeno (CA, CNA y CN) a los 42 días post aplicación. Posteriormente, entre los 42 y 98 días post aplicación, los niveles de nitratos descendieron hasta valores encontrados previos a realizar la fertilización.

En tanto para el caso del nitrógeno total se obtuvieron diferencias significativas causadas por el tratamiento. También presentaron diferencias significativas a lo largo del tiempo. En tanto la interacción tratamiento tiempo no presenta diferencia significativa.

7 - RECOMENDACIONES

Considerando los resultados obtenidos en este trabajo surgen recomendaciones de manejo y futuras líneas de trabajo de investigación para profundizar el conocimiento:

- La aplicación de atrazina debería realizarse con condiciones de humedad edáfica suficiente para lograr su pronta incorporación al suelo y que de esta manera su acción sea inmediata, evitando degradación química del herbicida y disminuyendo el riesgo de retención por parte del rastrojo. En el mismo sentido es de suma importancia la aplicación con los máximos caudales posibles y/o contar con información de los pronósticos del tiempo para aprovechar posibles precipitaciones que favorezcan la incorporación del herbicida.
- Respetar las recomendaciones agronómicas habituales: aplicar la dosis mínima de atrazina en el momento oportuno y con las condiciones ambientales apropiadas para que cumpla correctamente su acción herbicida sin aplicar altas dosis de fertilizante a la siembra y dividir la fertilización nitrogenada en dos momentos realizando lo que se denomina comúnmente "refertilización del cultivo" de maíz en V4 a V6, momento a partir del cual el cultivo aumenta su demanda. De esta manera se podrían controlar malezas, se produciría una degradación de atrazina sin interferencia por parte del nitrógeno y se cubrirían las necesidades de nitrógeno del cultivo en los momentos de mayor demanda, realizando de esta manera un óptimo manejo agronómico y ambiental del cultivo y los insumos.
- Los bajos porcentajes detectados de atrazina y su metabolito, sugieren realizar nuevas investigaciones para determinar de manera ajustada el destino del herbicida una vez aplicado: a) retención efectiva en el rastrojo; b) retención en el suelo formando residuos no extraíbles como otro tipo de metabolitos; c) migración a capas más profundas del perfil del suelo y d) escurrimiento superficial. De esta manera se obtendrá un balance de masa en condiciones de campo, de la atrazina y fertilizantes nitrogenados utilizados. Esto permitirá generar recomendaciones para evitar contaminación de suelo, de aguas subterráneas y superficiales, y optimizar el uso de atrazina y fertilizantes nitrogenados. Esto adquiere importancia porque la persistencia de atrazina y desetilatrazina en la capa superficial del suelo luego de seis meses de aplicada, representa un riesgo potencial de contaminación por acumulación de residuos, tanto de atrazina como de sus metabolitos. El transporte de estas sustancias a capas más profundas de suelo es un riesgo de contaminación de aguas subterráneas. El arrastre de atrazina y desetilatrazina por escurrimiento superficial representa un riesgo de contaminación de aguas superficiales, más aún considerando la cercanía del río Jesús María.
- Sería importante realizar a campo, sin aumentar la dosis agronómica de atrazina utilizada y en suelos "adaptados", aplicaciones de dosis crecientes de fertilizante nitrogenado para

conocer cuál es la dosis de fertilizante mínimo a partir de la cual dicha concentración comienza a interferir con la degradación de atrazina aplicada.

- Profundizar el conocimiento de la diversidad y actividad de los microorganismos involucrados en la degradación de atrazina, el impacto de las prácticas agronómicas sobre ellos, el comportamiento de la atrazina, sus metabolitos de degradación biológica, los nitratos y la interrelación entre ellos bajo distintas condiciones climáticas.

8 - BIBLIOGRAFIA

Abdelhafid, R.; Houot, S.; Barriuso, E. (2000). Dependence of atrazine degradation on C and N availability in adapted and non-adapted soils. *Soil Biology & Biochemistry* 32, 389-401.

Abril, A.; Salas, P.; Lovera, E.; Kopp, S.; Casado Murillo, N. (2005). Efecto acumulativo de la siembra directa sobre algunas características del suelo en la región semiárida central de Argentina. *Ciencia del suelo versión On-line* ISSN 1850-2067

Acevedo Buitrago, B.; Guerrero, J.; Lozano, A.; Fuentes, C. (2000). Evaluación del efecto de la temperatura y humedad en la degradación de atrazina en un suelo de Saldaña (Tolima) por cromatografía líquida de alta resolución. *Revista Colombiana de Química*, Volumen 29, Número 1.

Alexander, M. (1980). *Introducción a la microbiología del suelo*. AGT Editor, S.A. Pp 492.

Alvarez, C.; Molino, J.; Capuccino, V.; Giubergia, J.; Salinas, A. (2009). Respuesta del cultivo de maíz a la fertilización nitrogenada en la región semiárida pampeana. *Boletín de divulgación técnica*, 7. ISSN: 18514081

Andrade, F.; Cirilo, A.; Uhart, S.; Otegui, M. (1996). *Ecofisiología del cultivo de maíz*. CERBAS – EEA INTA, Balcarce, FCA-UNMP. Dekalb Press. Argentina.

Andriulo, A.; Sasal, C.; Portela, S. (2004). *Impacto Ambiental de la Agricultura Pampeana*. IDIA XXI. Buenos Aires. Año 4, N° 6.

Antonini, C. (2008). *Manual de fertilidad y evaluación de suelos*. EEA INTA Anguil.

Aristizábal Gutiérrez, F., Cerón Rincón, L. (2012). Dinámica del ciclo del nitrógeno y fósforo en suelos. *Revista Colombiana de Biotecnología*, 14(1), 285-295. Recuperado de <http://www.revistas.unal.edu.co/index.php/biotecnologia/article/view/32889/38347>

Barbieri, P. A.; Echeverría, H. E.; Sáinz Rozas, H. R. (2003). Respuesta del cultivo de maíz bajo siembra directa a la fuente y al método de aplicación de nitrógeno. *Ciencia del suelo*, 21(1), 18-23.

Barriuso, E.; Houot, S. (1996). Rapid mineralization of the S-triazine ring of atrazine in soils in relation to soil management. *Soil Biology & Biochemistry* 28,1341-1348.

Becerra, M.; Hang, S.; Mercuri, P.; Díaz-Zorita, M. (2012) Zonificación de la capacidad de adsorción de atrazina en la Provincia de Córdoba (Argentina). Conference paper. XIX Congreso Latinoamericano de la Ciencia del Suelo - XXIII Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo, Mar del Plata, Argentina.

Below, F. E. (2002). Fisiología, nutrición y fertilización nitrogenada de maíz. Instituto de la Potasa y el Fósforo. Informaciones. Agronómicas, (54), 3-9.

Bray, R.H. & Kurtz, L.T. (1945). Determination of total, organic and available forms of phosphorus in soil. Soil Sci. 59: 39-45.

Bremner, J.M. & Mulvaney C. (1982). Nitrogen total. In: Page, A. L., R. H. Miller, and D. R. Keeney (eds). Methods of Soil Analysis. Part II. Am. Soc. Agron. No 9 in Agronomy Series. Madison, Wisconsin. USA. pp: 595-624.

Cabrera, M. (2007). Mineralización y nitrificación: procesos claves en el ciclo del nitrógeno. Departamento de Ciencias de Suelos y Cultivos. Instituto de Ecología, Universidad de Giorgia, Athens, Giorgia, EE.UU.

Carta de Suelos de la República Argentina. Mapa de Suelos Córdoba (2003). Hoja 3163-13 Jesús María, Hoja 3163-7-4 Avellaneda (parcial).

CASAFE. 2010. Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes. <http://www.casafe.org.ar>

Cheyns, K.; Martin Laurent, F.; Bru, D., Aamand, J.; Vanhaeke, L.; Diels, J.; Merckx, R.; Smolders, E.; Springaeld, D. (2011). Long-term dynamics of the atrazine mineralization potential in surface and subsurface soil in an agricultural field as a response to atrazine applications. Chemosphere 86, 1028-1024.

De la Vega, M. (2005). La Atrazina: Características y su utilización en barbecho químico para maíz en mezcla de tanque con glifosato. Trabajo de recopilación. INTA- EEA Cuenca del Salado, Azul (PBA).

Dominguez, G.; Studdert, G.; Echeverria, H.; Andrade, F. (2001). Sistemas de cultivo y nutrición nitrogenada en maíz. Ciencia del Suelo 19:47-56.

Entry, J.; Emmingham, W. (1995). The Influence of dairy manure on atrazine and 2,4' dichlorophenoxyacetic acid mineralization in pasture soils. Canadian Journal of Soil Science 75, 379-383.

Fundación Ambiente y Recursos Naturales, Banco Mundial (2005). Marco legal aplicable al manejo integral de pesticidas en Argentina. www.farn.org.ar

Ferreira, L.; Piatti, F. (2012). INTA EEA Manfredi – Área Mejoramiento Vegetal. Rendimiento y comportamiento agronómico de híbridos de maíz en INTA Manfredi, campaña 2011/12. ISSN On line 1851-7994.

Ferreira, L. (2015). INTA EEA Manfredi – Área Mejoramiento Vegetal. Rendimiento y comportamiento agronómico de híbridos de maíz en INTA Manfredi, campaña 2014/15. ISSN On line 1851-7994

Fontanetto, H.; Keller, O. (2006). Información técnica de cultivos de verano. Campaña 2006. Manejo de la fertilización en maíz. Experiencias en la región pampeana argentina . INTA, EEA Rafaela. Publicación 106.

Fuentes, C.; Lozano de Yunda, A.; Guerrero-Dallos, J.; Pérez, L.; Olarte, I.; Acevedo, B. (2003). Comportamiento y destino ambiental de la atrazina en el suelo: detección por HPLC y ^{14}C de las concentraciones ambientales bajo condiciones controladas y de campo en Saldaña - Tolima, Colombia. *Agronomía Colombiana* 21, 29-48.

García, F. (1996). El ciclo del nitrógeno en sistemas agrícolas. Area Agronomía EEA INTA-Facultad de Ciencias Agrarias C.C. 276 - (7620) Balcarce. Adaptado de Boletín Técnico No. 140. ISSN 0522-0548. EEA INTA Balcarce. 1996.

García, F.; Taboada, M.; Gonzales Sanjuan, M.; Picone, (2013). El nitrógeno en la agricultura argentina. Alternativas para incrementar la eficiencia de uso en los cultivos de grano y mitigar las emisiones de óxido nitroso. <http://lacs.ipni.net/article/LACS-1210>

Ghadiri, H.; Shea, P.; Wicks, G. (1984). Interception and retention of atrazine by wheat stubble. *Weed Science*. Volume 32: 24-27.

González Márquez, L., Hansen, A. (2009). Adsorción y mineralización de atrazina y relación con parámetros de suelos del DR 063 Guasave, Sinaloa. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 26, 587-599.

Guillen Garces, R.; Hansen, A.; Van Afferden, M. (2007). Mineralization of atrazine in agricultural soil: inhibition by nitrogen. *Environmental Toxicology and Chemistry* 26, 5, 844–850.

Hang, S.; Sereno, R. (2002). Adsorción de atrazina y su relación con las características sedimentológicas y el desarrollo del perfil de dos suelos de la provincia de Córdoba. *RIA*, 31 (3): 73-87 ISSN 0325 – 8718 INTA, Argentina.

Hang, S.; Nassetta, M. (2003). Evolución de la degradación de atrazina en dos perfiles de suelo de la provincia de Córdoba. *Revista de Investigaciones Agropecuarias* 32, 1, 57-69.

Hang, S., Houot, S., Barriuso, E. (2007). Vertical variation of atrazine mineralization capacity in soils. *Agriscientia* 24, 2, 87-95.

Hang, S.; Rampoldi, A.; Nassetta, M.; Cañas, A.; Fernandez Canigia, M.; Díaz Zorita, M. (2007). Changes in the atrazine extractable residues in no-tilled Mollisols. [Soil and Tillage Research, volume 96, issues 1–2](#), pages 243–249.

Hang, S., Andriulo, A., Sasal, C., Nassetta, M., Portela, S., Cañas, A. (2010). Integral Study of atrazine behavior in field lysimeters in Argentinean humid pampas soils. *Chilean Journal of Agricultural Research* 70, 1, 104-112.

Hansen, M.; Treviño Quintanilla, M.; Marquez Pacheco, H.; Villada Canela, M.; Gonzalea Marquez, M.; Guillen Garces, R.; Hernandez Antonio, A. (2013). Atrazina: un herbicida polémico. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 29, 65-84.

Hayes, T.; Collins, A.; Lee, M.; Mendoza, M.; Noriega, n.; Stuart, A.; Vonk, A. (2002). Hermaphroditic, demasculinized frogs after exposure to the herbicide atrazine at low ecologically relevant doses. *PNAS*, 9, 88, 5476-5480.

Jarsún, B. (2003). *Los suelos*. Agencia Córdoba Ambiente , INTA. Córdoba. Argentina.

Kaufman, D.; Kearney, P. (1970). Microbial degradation of s-triazine herbicides. *Single Pesticide Volume: The Triazine Herbicides Residue Reviews*, 32, 235-265.

Khan, S.; Saidak, J. (1981). Residues of atrazine and its metabolites after prolonged usage. *Weed Research* 21, 9-12.

Lagos Caballero, J.; Campos, R.; Fuentes, C. (2005). Efecto del herbicida atrazina sobre el metabolismo del suelo y su relación con propiedades químicas (edáficas y de tejido radical) en un suelo del municipio de Saldaña Tolima. *Revista Epsilon* 5, 61-97.

Mandelbaum, R.; Allan, D.; Wakett, W. (1995). Isolation and characterization of a *Pseudomonas* sp. that mineralizes the s-triazine herbicide atrazine. *Applied and Environmental Microbiology* 61, 4, 1451-1457.

McGraw Hill Encyclopedia of Science and Technology. (2007). *Photosynthesis*. Décima edición. Vol. 13 p. 469.

Markwell, J.; Namuth, D.; Hernández Rios, I. (2015). *Herbicidas que Actúan A través de la Fotosíntesis*. Plant and Soil Sciences eLibrary Pro.

Martínez Perez, L., (1996). *Estudio del comportamiento en el medioambiente de los herbicidas empleados en el maíz*. Universidad Complutense de Madrid. Servicio de Publicaciones., <http://eprints.ucm.es/tesis/19911996/X/0/X0028801.pdf>

Murua, L. (2008). *Las lluvias en el norte de Córdoba. Su evolución hasta el presente*. Última actualización 2013. Publicación INTA Jesús María.

Navarro Blaya, R.; Navarro Garcia, G. (2003). *Química agrícola: el suelo y los elementos químicos esenciales para la vida vegetal*. Mundi Prensa Libros, 487 páginas.

Olarte, I.; Guerrero, J.; Fuentes, C. (1999). Detreminación de atrazina y algunos de sus productos de degradación en suelos ya gua por medio de cromatografía líquida de alta resolución. *Revista Colombiana de Químca*, Volúmen 28, Número 2.

Organización Mundial de la Salud (2006). *Guías para la calidad del agua potable*. Primer apéndice a la tercera edición. Versión electrónica para la web. ISBN 9241546964.

Pacheco, J.; Pat Canul, R.; Cabrera Sansores, A. (2002). Análisis del ciclo del nitrógeno en el medio ambiente con relación al agua subterránea y su efecto en los seres vivos. Artículo de Divulgación Ingeniería 6-3 (2002) 73-81

Plan Estratégico Agroalimentario 2. Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca. www.minagri.gob.ar/site/abreas/PEA2/index.php

Radosevich, M.; Traina, S.; Hao, Y.; Touvinen, O. (1995). Degradation and mineralization of atrazine by a soil bacterial isolate. Applied and Environmental Microbiology 61, 1, 297–302.

Repetti M.R., Regaldo L., Murialdo R., Magni, F., Ruiz Moreno D., García S.R. y Beldoménico. H. (2013). Determination of atrazine in environmental samples (soil and water) by UHPLC-MS/MS. LAPRW 2013. Bogotá, Colombia.

Rimski-Korsakov, H.; Zubillaga, M.; Landriscini, M.; Pino, I.; Etchegaray, S.; Baldassini, N.; Lavado, R. (2010). XXII Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. Rosario. Argentina.

Rollan, A.; Bachmeier, O.; Sereno, R. (1999). Mineralización de nitrógeno in situ en un cultivo estival: efecto de la humedad edáfica y forma nitrogenada presente. Agriscientia. Volúmen XVI: 11-6.

Romano, N.; Bono, A. (2011). Volatilización del nitrógeno en distintas fuentes aplicadas en cobertura total sobre el cultivo de maíz tardío. Simposio Fertilidad 2011. Rosario. Argentina. ISBN978-987-24977-2-9.

Saavedra, J. (2012). Dinámica de la atrazina y efectos de su aplicación en suelos agrícolas de Galicia. <http://hdl.handle.net/10347/6255>

Sanchez Camazano, M.; Lorenzo, L.; Sanchez Martin, M. (2005). Atrazine and alachlor inputs to surface and ground waters in irrigated corn cultivation areas of Castilla-Leon region, Spain. Environmental Monitoring and Assessment 105, 11–24.

Sene, L.; Converti, A.; Ribeiro Secchi, G.; García Simao, R. (2010). New aspects on atrazine biodegradation. Brazilian Archives of Biology and Technology 53, 2, 487-496.

Uhart, S.; Andrade, F. (1995). Nitrogen Deficiency in maize: Effects on crop growth, development, dry matter partitioning and kernel set. Crop Science 36, 1376-1383.

Uhart, S.; Echeverria, H. (1997). El rol del nitrógeno en la producción del cultivo de maíz. Diagnóstico de la fertilización nitrogenada. Fertilizar 6, 27-35.

U.S.E.P.A. National Primary Drinking Water Regulations (2009) 816-F-09-004, 2009

U.S. E.P.A. <http://www.epa.gov/dwstandardsregulations> (2015).

Vázquez, M. Manejo y Conservación de suelos: Manejo de nutrientes. Universidad Nacional de La Plata. Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales.
<http://aulavirtual.agro.unlp.edu.ar/mod/resource/view.php?id=12816>

Viglizzo, E.; Pordomingo, A.; Castro, M.; Lertora, F. (2002). La sustentabilidad ambiental del agro pampeano. Ediciones INTA, 84p.

Walkley, A. & Black I.A. (1934). An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.* 37:29-38.

Winkelman, D.; Klaine; S. (1991). Degradation and bound residue formation of four atrazine metabolites, deethylatrazine, desisopropylatrazine, dealkylatrazine and hydroxyatrazine, in a western Tennessee soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10, 347-354.

2ª Comunicación Nacional de la República Argentina a la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre Cambio Climático. Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable.
<http://www.ambiente.gov.ar/archivos/web/UCC/File/Segunda%20Comunicacion%20Nacional.p>