

RETENCION Y DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO EN MEZCLAS DE RASTROJO DE MAÍZ Y SOJA CON SUELO

EDGAR ARIEL RAMPOLDI¹; SUSANA BEATRIZ HANG^{2*} & ENRIQUE BARRIUSO³

Recibido: 01-07-14

Recibido con revisiones: 16-09-14

Aceptado: 17-09-14

RESUMEN

Se estudió el comportamiento de ¹⁴C-glifosato en la zona de transición rastrojo-suelo, en cuatro sitios y dos secuencias de cultivo: monocultivo de soja (*Glycine max* (L) Merr), y rotación soja-maíz (*Zea mays* L). La adsorción-desorción se estudió mediante isotermas y se prepararon las mezclas suelo+rastrojo con 1,5% (p/p) de rastrojo (mezcla_{soja}, mezcla_{maíz}). La distribución entre las formas mineralizada (Min), extractable en agua (RE1) en hidróxido de amonio (RE2) y no extractable (RNE), se estudió mediante incubaciones en mezcla_{soja} que equivalió a 4,8 t ha⁻¹ y 8,8 t ha⁻¹ para mezcla_{maíz}. Los índices K_{fads} , K_d y K_{co} promedio de mezcla_{maíz} (39,1 L kg⁻¹; 39,9 L kg⁻¹; 1822 L kg⁻¹, respectivamente) superaron a los obtenidos en mezcla_{soja} (35,1 L kg⁻¹; 34,3 L kg⁻¹; 1630 L kg⁻¹). El K_{co} correlacionó significativamente con el C orgánico de las fracciones granulométricas del suelo, C_f <50µm (0,74, p<0,001), C orgánico de la fracción 2000-200 µm (-0,66, p<0,001) y 200-50µm (-0,59, p<0,001). La histéresis se incrementó con la adsorción. El porcentaje de ¹⁴C-CO₂ liberado varió entre 59% a 76% del ¹⁴C inicial aplicado, en promedio 69% (mezcla_{soja}) y 68% (mezcla_{maíz}). Se detectó variabilidad entre mezclas del mismo rastrojo, en las mezcla_{soja} (CV=10%) y en las mezcla_{maíz} (CV=6%). Los RE1 representaron el 1,5% (mezcla_{soja}) y 1,1% (mezcla_{maíz}), mientras que en mezcla_{soja} el CV=65% y en mezcla_{maíz} el CV= 34%. Los valores promedio y CV de los RE2 fueron respectivamente 22% y 31% (mezcla_{soja}) y 24% y 21% (mezcla_{maíz}). Los RNE representaron una pequeña fracción del total de la radioactividad, en promedio el 4,7% para ambas mezclas, con un CV_{soja} = 14% y CV_{maíz} = 17%. Nuestros resultados indican que la zona de transición rastrojo+suelo es una pequeña fracción, pero muy importante en el comportamiento de glifosato, y no debieran hacerse generalizaciones en base al tipo de rastrojo.

Palabras clave. Glifosato, mezcla suelo+rastrojo, adsorción-desorción, degradación.

ANAEROBICALLY INCUBATED NITROGEN AND ORGANIC CARBON IN CROPPED SOILS OF BUENOS AIRES PROVINCE

ABSTRACT

Glyphosate [(N-phosphonomethyl) glycine] behavior was examined in straw-soil mix. Four sites and two crop sequences were selected, continuous soybean (*Glycine max* (L) Merr) and soybean-maize (*Zea mays* L) rotation. Glyphosate sorption was characterized by isotherms on straw+soil mix with 1.5% (w/w) of straw. Distribution of ¹⁴C-glyphosate radioactivity among mineralized fraction, two extractable fractions (in water: ER1 and NH₄OH: ER2), and non-extractable fractions (NER) were assessed under laboratory conditions such that mix_{soybean} was equivalent to 4.8 t ha⁻¹ and 8.8 t ha⁻¹ for mix_{maize}. Adsorption indexes K_{fads} , K_d and K_{co} were 39.1 L kg⁻¹; 39.9 L kg⁻¹; 1822 L kg⁻¹, respectively for mix_{maize} and were higher than those obtained in mix_{soybean} (35.1 L kg⁻¹; 34.3 L kg⁻¹; 1630 L kg⁻¹). K_{co} significantly correlated (p<0.001) with organic C by soil size particle, being for C fraction <50µm (0.74), C fraction 2000-200 µm (-0.66) and C fraction 200-50µm (-0.59). Hysteresis increased with increase of adsorption. Cumulative ¹⁴C-CO₂ percentage evolved ranged between 59% and 76%. In average was 69% (mix_{soybean}) and 68% (mix_{maize}). High variability between mixes with the same straw type was detected. Variation coefficient (VC) was 10% for mix_{soybean} and 6% for mix_{maize}. The RE1 accounted 1.5% (mix_{soybean}) and 1.1% (mix_{maize}), while the VC was 65% for mix_{soybean} and 34% for mix_{maize}. Average values of RE2 and the corresponding VC were respectively, 22% and 31% (mix_{soybean}), 24% and 21% (mix_{maize}). NER represented a small fraction of the total radioactivity. In average 4.7% for both mixes, and again the high VC for the same straw type was detected:14% in mix_{soybean} and 17% in mix_{maize}. Our results indicated that the "mulch" is a small fraction but very important on glyphosate behavior, and it should not make generalizations based on the type of straw.

Key words. Glyphosate, soil+straw mix, adsorption-desorption, degradation.

¹ Laboratorio Suelos y Agua, INTA Manfredi; ² Facultad de Ciencias Agropecuarias, Universidad Nacional de Córdoba; ³ UMR INRA - AgroParisTech - Unité "Environnement et Grandes Cultures".

*Autor de contacto: shang@agro.unc.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Glifosato (N-phosphonomethylglycine) es un herbicida no selectivo usado en cultivos tolerantes tanto en preemergencia como en postemergencia. El uso de cultivos genéticamente modificados resistentes a glifosato incrementó notablemente su uso junto con la adopción de sistemas de siembra bajo cobertura donde las malezas se controlan químicamente. El comportamiento de glifosato en el ambiente está regulado por procesos de retención a la fase sólida y procesos de degradación. Los índices de adsorción y las tasas de degradación de glifosato reportadas muestran un amplio rango de variación. Los índices de retención de glifosato en suelo exhiben amplios valores de dispersión, $K_d = 3-1188 \text{ kg}^{-1} \text{ L}$ y K_{oc} entre 300-59.000 L kg^{-1} (Tomlin, 1997). Las tasas de degradación también presentan una amplia gama de variabilidad. La bibliografía presenta valores de tiempo de vida media de glifosato en suelos que oscilan entre 2 a 244 días (Eberbach, 1998; Grunewald *et al.*, 2001; Mamy, 2004), mientras que para la mineralización de glifosato se mencionan porcentajes respecto del inicial aplicado de 45% a 28 días a 81,3% a 140 días (Rueppel *et al.*, 1977; Mamy, 2004). Esta condición dificulta las interpretaciones y predicciones de su comportamiento medioambiental.

En parte esta dispersión se explica por los diversos mecanismos a través de los cuales glifosato puede retenerse a los componentes del suelo. Esta retención puede llevarse a cabo mediante enlaces de coordinación con cationes polivalentes (Al^{3+} , Fe^{3+}) adsorbidos a los planos basales de los minerales (de Jonge *et al.*, 2001), cationes adsorbidos en los espacios interlaminares de arcillas expandibles (Shoval & Yavi, 1979), cationes que forman parte de la estructura superficial de los minerales (McBridge & Kung, 1989) mediante quelación con metales en solución (McBridge & Kung, 1989; Gimsing & dos Santos, 2005) y por formación de puentes H con la fracción humificada de la materia orgánica del suelo (MOS) (Piccolo *et al.*, 1996; Albers *et al.*, 2009).

La diversidad de mecanismos de retención explica también la diversidad de afinidad entre glifosato y los adsorbentes del suelo (Gimsing & Borggaard, 2001) lo cual modifica la energía de enlace y la magnitud de la desorción. Dado que la mayor parte de herbicida que se degrada proviene de la fracción que se encuentra en fase líquida, el acople entre la retención y la degradación contribuye a la alta dispersión en las tasas de degradación y mineralización antes mencionada.

Los residuos de cosecha que se acumulan en la superficie del suelo participan en las interacciones glifosato suelo. Hay autores que han propuesto un efecto estimulador de la adsorción de herbicidas por los rastrojos (Locke & Bryson, 1997), no obstante esta generalización está acotada por las características de la molécula y del material orgánico. Rampoldi *et al.* (2011) determinaron limitada adsorción de glifosato sobre distinto tipo de rastrojos y nula histéresis. La baja afinidad de glifosato sobre material orgánico poco transformado se lo relaciona con la condición polar del glifosato y la escasa capacidad de establecer uniones hidrofóbicas con materia orgánica poco transformada como los residuos de cosecha (Gerritse *et al.*, 1996; de Jonge *et al.*, 2001; Mamy, 2004). Se ha determinado que la mineralización de glifosato fue afectada por factores ambientales y factores propios del rastrojo tal como cultivo, tamaño de los fragmentos, edad. Rampoldi *et al.* (2008) determinaron que al cabo de 56 días de incubación la mineralización de glifosato en rastrojos de soja (9,9%) triplicó la mineralización de glifosato en rastrojos de maíz (3%).

Dado que hasta el momento no hay información que documente el comportamiento de glifosato en la zona de transición entre rastrojo y suelo, el propósito del trabajo fue evaluar la adsorción-desorción y degradación de ^{14}C -glifosato en mezclas de suelo y rastrojo, simulando la zona de transición de la superficie "mulch" en rastrojos de soja y de maíz, y diferentes suelos provenientes de distintas secuencias de cultivo, en rotación y monocultivo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Suelos y rastrojos

Se trabajó en cuatro sitios de estudio próximos a las localidades de Marcos Juárez (MJ), Manfredi (M), Pampa de Pocho (PP) y Chalacea (CH), provincia de Córdoba, Argentina. Los suelos fueron clasificados como Molisoles de acuerdo al Soil Suvery Staff (1998). Argiudol Típico (MJ), Haplustol Típico (M), Haplus-tol Entico (PP), y Argiustol Típico (CH).

Se tomaron muestras de los primeros 5 cm de suelo. En cada área se seleccionaron dos situaciones: monocultivo de soja (m) y rotación soja-maíz (r). Las muestras obtenidas se secaron al aire y se tamizaron por un tamiz de malla de 2 mm. Los suelos se caracterizaron por C orgánico total (COT) medido por el método de oxidación húmeda (Walkley y Black), nitrógeno total (Nt) por el método de Kjeldhal, el fósforo extractable (P_{ext}) por el método de Bray 1, y el pH fue medido en solución acuosa (1:1, p:v). A fin de caracterizar la materia orgánica del suelo (MOS) en sus formas humificada y no humificada, se realizó fraccionamiento de suelo por tamaño de partícula, de acuerdo al mé-

todo propuesto por Barriuso & Koskinen (1996). El fraccionamiento de suelo por tamaño de partícula fue realizado después de agitar por 24 h suspensiones de suelo:agua en relación 1:2 agregando 20 bolillas de vidrio de 0,5 cm de diámetro. Las suspensiones de suelo fueron agitadas en agitador vaivén durante 24 h, y a continuación las suspensiones fueron sucesivamente pasadas a través de tamices de 200 μm y 50 μm . Las fracciones de 2000-200 μm , 200-50 μm y < 50 μm fueron recuperadas y secadas a 50 °C. El contenido de C orgánico de cada fracción de suelo fue cuantificado por Walkley & Black. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 1.

En cada sitio de muestreo se tomaron muestras de rastrojos de soja y de maíz, obtenidos a la cosecha de cada cultivo. Los rastrojos fueron secados a 60 °C y molidos a un tamaño < 1 mm. Los rastrojos se caracterizaron por contenido de C orgánico (CO) por combustión a 580 °C, nitrógeno total (Nt) por el método de Kjeldhal, y pH en relación rastrojo:agua 1:10 (p/v) (Tabla 1).

La preparación de las mezclas suelo+rastrojo se realizó en laboratorio mezclando a los suelos bajo monocultivo rastrojo de soja del sitio correspondiente, y a los suelos bajo rotación el rastrojo de maíz correspondiente al sitio de estudio. La preparación de la mezcla en laboratorio se realizó con el propósito de evitar errores de muestreo debido al micro relieve propio de cada parcela.

Solución de glifosato

Por dilución isotópica se preparó la solución de ^{14}C -glifosato ([Metil- ^{14}C]glifosato 81 MBq mmol^{-1} y 99,2% de radio-pureza, Sigma, St. Louis, USA), con glifosato no marcado (pureza >99 %, Sigma) en agua Milli-Q (Millipore, Billerica, MA) y a partir de ésta se prepararon seis soluciones de trabajo de concentraciones: 10; 5; 2; 1; 0,5; 0,2 mg L^{-1} . La radioactividad final de cada solución fue de 0.166 MBq L^{-1} .

Isotermas de adsorción y de desorción

Las isotermas de adsorción y de desorción de glifosato fueron determinadas por la técnica de *batch equilibrium*. En tubos de centrifuga y por triplicado se pesaron 2 g de suelo y 30 mg de rastrojo, equivalente al 1,5% p/p de la mezcla (a suelos provenientes de monocultivo de soja se les adicionó rastrojo de soja y a los suelos provenientes de rotación soja-maíz se les adicionó rastrojo de maíz). A cada tubo se le adicionaron 10 mL de la solución de ^{14}C -glifosato. Los tubos fueron agitados en agitador rotativo por 24 h a 20 ± 2 °C en oscuridad, y después centrifugados 15 min a 1800 x g. Los blancos fueron preparados solo con agua Milli-Q sin adsorbato y manipulados de forma idéntica a la descripta. La cantidad de ^{14}C -glifosato en la solución sobrenadante fue determinado por centelleo líquido con un contador de centelleo Packard Tri-Carb 2100 TR (Packard Instruments). La cantidad de ^{14}C -glifosato adsorbido sobre la mezcla (x/m, mg glifosato kg^{-1} só-

Tabla 1. Propiedades de los suelos y rastrojos usados para las mezclas.

Table 1. Soil and straw properties.

Sitio	Secuencia de cultivos		Nt	COT	CO _{fracción} †			C/N	pH	P-Bray	CIC	ARC	Arena
					2000-200 μm	200-50 μm	<50 μm						
			g kg^{-1}		% del COT					g kg^{-1}	Cmol kg^{-1}	g kg^{-1}	
Marcos Juaréz (MJ)	SS	Suelo	1,6	17	3,9	7,3	88,7	11/1	5,2	58	19,6	278	142
		Rastrojo	9,4	445	-	-	-	47/1	6,2	-	-	-	-
	SM	Suelo	1,6	17	4,3	5,7	90,0	11/1	5,5	57	18,8	242	156
		Rastrojo	6,8	439	-	-	-	65/1	5,9	-	-	-	-
Manfredi (M)	SS	Suelo	1,3	14,3	11,6	11,3	77,1	11/1	6,1	53	18,9	200	216
		Rastrojo	9	406	-	-	-	45/1	6,1	-	-	-	-
	SM	Suelo	1,4	15,8	10,1	12,8	77,0	11/1	6,3	55	19,0	242	264
		Rastrojo	4,7	451	-	-	-	96/1	6,3	-	-	-	-
Pampa de Pocho (PP)	SS	Suelo	0,8	15	12,4	9,6	78,1	9/1	6,7	12,0	15	146	766
		Rastrojo	6,7	440	-	-	-	66/1	5,6	-	-	-	-
	SM	Suelo	0,9	9	6,5	11,6	81,9	11/1	6,2	45	9	170	562
		Rastrojo	5,5	327	-	-	-	59/1	6,1	-	-	-	-
Chalacea (CH)	SS	Suelo	1,4	20,5	9,3	10,1	80,6	13/1	5,9	89	18,2	200	240
		Rastrojo	6,6	482	-	-	-	73/1	6,5	-	-	-	-
	SM	Suelo	1,9	21,5	10,5	7,6	82,0	11/1	6,2	73	25,6	218	242
		Rastrojo	6,7	346	-	-	-	52/1	6,0	-	-	-	-

lido) fue calculado como la diferencia entre la concentración inicial y la concentración de equilibrio (C_e , mg glifosato L^{-1} solución sobrenadante) de ^{14}C -glifosato. Las isothermas de adsorción de ^{14}C -glifosato sobre las mezclas fueron ajustadas al modelo empírico de Freundlich:

$$x/m = K_{fads} C_e^{n_{ads}} \quad (Ec.1)$$

donde K_{fads} y n_{ads} son coeficientes de adsorción.

También se realizó el ajuste lineal de las isothermas según:

$$x/m = K_d C_e \quad (Ec.2)$$

donde K_d ($L\ kg^{-1}$) es el coeficiente de distribución o partición del glifosato entre la fase sólida y la solución con significado equivalente al índice K_{fads} en la medida que n_{ads} sea próximo a 1.

El coeficiente K_{co} ($L\ kg^{-1}$) fue calculado como:

$$K_{co} = \frac{K_d}{COT_{mezcla}} 100 \quad (Ec.3)$$

donde CO es el contenido total de C orgánico (%) de la mezcla suelo + rastrojo.

La desorción de ^{14}C -glifosato fue estudiada en las muestras tratadas con la concentración inicial de $10\ mg\ ^{14}C$ -glifosato L^{-1} en el estudio de adsorción. Después del experimento de adsorción se extrajo la mayor parte de sobrenadante y fue reemplazado por igual volumen (evaluado por peso con $0,1\ mg$ de precisión) de agua Milli-Q (Millipore, Billerica, MA). Las suspensiones agitadas durante $24\ h$ a $20 \pm 2\ ^\circ C$, centrifugadas $15\ min$ a $1800\ x\ g$, se recuperó el sobrenadante y se lo reemplazó por agua Milli-Q (Millipore, Billerica, MA). El tratamiento de desorción se repitió 5 veces sucesivas por cada muestra. Se cuantificó la radioactividad en cada sobrenadante a fin de calcular la cantidad de ^{14}C -glifosato desorbido. La cantidad de herbicida adsorbido después de cada paso de desorción fue calculada como la diferencia entre la cantidad inicial adsorbida y la cantidad desorbida. Las isothermas de desorción, al igual que las de adsorción se ajustaron al modelo empírico de Freundlich:

$$x/m = K_{fdes} C_e^{n_{des}} \quad (Ec.4)$$

donde x/m es la fracción de herbicida aún adsorbido ($mg\ kg^{-1}$), C_e es la concentración de equilibrio de herbicida ($mg\ L^{-1}$), y K_{fdes} y n_{des} son coeficientes empíricos de la desorción.

A partir de los valores de las pendientes de las isothermas de adsorción y de desorción de cada tratamiento se estimó la histéresis de la desorción, H , usando las pendientes de las isothermas de adsorción (n_{ads}) y de desorción (n_{des}) (Barriuso *et al.*, 1994).

$$H = n_{des} / n_{ads} \quad (Ec.5)$$

Mineralización de ^{14}C -Glifosato

La degradación de ^{14}C -glifosato fue seguida durante incubaciones de laboratorio de $49d$ a $28 \pm 1\ ^\circ C$ en oscuridad. Se realizaron incubaciones por triplicado en recipientes de cierre hermético. Un mililitro de solución de ^{14}C -glifosato ($41,5\ mg\ L^{-1}$ y $1,9\ 10^7\ Bq\ L^{-1}$) se agregó a $10\ g + 17,5\ mg$ de rastrojo de soja (equivalente a $4,8\ t$ de rastrojo ha^{-1}), y $10\ g$ de suelo + $37,0\ mg$ de rastrojo de maíz (equivalente a $8,8\ t$ de rastrojo ha^{-1}), para los suelos de soja continua y rotación respectivamente. El contenido de agua se ajustó al 85% de CC de cada suelo usando agua Milli-Q (Millipore, Bellerica, Ma) teniendo en cuenta en el cálculo en agua ya incorporada con la solución de glifosato. El ^{14}C - CO_2 liberado durante la incubación fue atrapado en $2\ mL$ de $NaOH\ 2\ M$. Los recipientes con el $NaOH$ fueron reemplazados a los $3, 7, 14, 21, 28, 35, 42$ y $49\ d$. La radioactividad total fue medida por centelleo líquido usando un contador TriCarb 2100 TR (Packard Instruments, Meriden, CT, USA). Como solución de centelleo se usó Ultima Gold XR (Packard Instruments).

Residuos extractables y no extractables de ^{14}C -glifosato

Al día 49 del período de incubación se realizaron 4 extracciones secuenciales a cada muestra. La fracción extractable de ^{14}C -glifosato fue obtenida en dos pasos. El primer paso se realizó con $50\ mL$ de agua MilliQ durante $24\ h$ de agitado, se recuperó el sobrenadante y la radioactividad se midió por conteo de centelleo (RE1). Después se realizaron tres extracciones sucesivas con $NH_4OH\ 0,5\ M$ a las $24\ h, 24\ h$ y 4 , respectivamente, agitando los precipitados con $50\ mL$ de extractante en tubos de centrifuga de vidrio. Los sobrenadantes fueron reunidos para cada muestra y se midió la radioactividad total extraída (RE2). La fracción sólida de las muestras conteniendo los residuos no extractables (RNE), fue secada a $40\ ^\circ C$ para medir la radioactividad remanente. La radioactividad se midió en submuestras de entre 100 a $200\ mg$ por conteo de centelleo después de quemar el sólido a $800\ ^\circ C$ bajo flujo de oxígeno en un oxidizer (Packard) y recuperar el ^{14}C - CO_2 atrapado en $8\ mL$ de Carbosorb E (Packard), mezclado con $12\ mL$ de Permafluor E + (Packard).

Análisis estadístico

Los índices de adsorción-desorción, porcentajes de glifosato en los RE1, RE2 y RNE y la fracción mineralizada se analizó según un diseño unifactorial (mezclas con ras-

trojo de soja y mezclas con rastrojo de maíz) para cada sitio de estudio (MJ, M, PP, y CH). Se realizaron comparación de medias usando como test de significancia el test de Tukey. El programa estadístico usado fue Infostat (Di Rienzo *et al.*, 2013).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Adsorción-desorción de ^{14}C -glifosato

Las isothermas de adsorción y de desorción de ^{14}C -glifosato sobre mezcla (suelo+rastrojo) se presentan en la Figura 1. Los datos experimentales se ajustaron según la ecuación de Freundlich (ec. 1), también se realizó el ajuste lineal para obtener el coeficiente de distribución K_d (ec.2) con el fin de calcular el índice K_{co} (ec.3). Todos los índices obtenidos se presentan en la Tabla 2.

La variación del porcentaje de ^{14}C -glifosato adsorbido en mezclas fue 80-92 % del ^{14}C -glifosato inicial aplicado. Los índices de adsorción de glifosato sobre los mismos suelos sin rastrojo, incluidos en la Tabla 2 corresponden al trabajo de Rampoldi *et al.* (2014) y los índices de adsorción de glifosato sobre rastrojos a Rampoldi *et al.* (2011) mostraron que la adsorción de glifosato sobre las mezclas estuvo en el orden de la adsorción obtenida sobre suelo, y en promedio, un orden de magnitud por encima de los índices de adsorción obtenidos para los rastrojos.

El efecto del rastrojo adicionado mostró que las mezclas con rastrojo de maíz adsorbieron más que las mezclas enriquecidas con rastrojo de soja ($p < 0,01$), indicando que hubo un acoplamiento entre tipo de rastrojo y suelo asociado a la secuencia de cultivos. Rampoldi *et al.* (2014) determinaron que el mismo tipo de suelo presentaba mayor adsorción de glifosato cuando la secuencia de cultivos era soja-maíz (K_{fads} promedio de $40,4 \text{ L kg}^{-1}$) respecto al que provenía de monocultivo de soja (K_{fads} promedio de $32,1 \text{ L kg}^{-1}$).

Para evaluar la contribución de las mezclas sobre la adsorción de glifosato, como componente de los sucesivos estratos que atraviesa la molécula, se comparó la adsorción de glifosato con la obtenida en suelo. El promedio general de K_{fads} mostró que las mezclas ($37,1 \text{ L kg}^{-1}$) superaron significativamente ($p < 0,05$) al suelo ($36,3 \text{ L kg}^{-1}$). Sin embargo, el análisis por sitio reveló que la tendencia general se repitió en los sitios CH y PP (Mezclas: $42,3 \text{ L kg}^{-1}$; $21,9 \text{ L kg}^{-1}$, respectivamente y Suelos: $36,1 \text{ L kg}^{-1}$; $18,2 \text{ L kg}^{-1}$) mientras que para los sitios MJ y M, presentaron mayor adsorción de glifosato los suelos ($54,7 \text{ L kg}^{-1}$; $35,9 \text{ L kg}^{-1}$,

respectivamente) que las mezclas ($49,5 \text{ L kg}^{-1}$; $34,6 \text{ L kg}^{-1}$). Las diferencias fueron significativas ($p < 0,01$) sólo para MJ y PP, los sitios con más alta y más baja adsorción de glifosato. El incremento de la adsorción en algunas mezclas podría asociarse a aporte de cationes divalentes, Ca y Mg, característicos de la pared celular, y que podrían explicar en parte, el incremento de adsorción de glifosato en algunas mezclas, a través de la formación de puentes catiónicos (Gimsing & dos Santos, 2005).

Accinelli *et al.* (2005) trabajaron adicionando cantidades crecientes de rastrojo a un mismo suelo y determinaron que de 2-4% de residuos de maíz no modificaron la sorción de glifosato mientras que adiciones de 8% equivalente a 70-80% del carbono orgánico de la mezcla, causaron una reducción significativa de la cantidad de herbicida sorbido. Estos autores hipotetizaron que la disminución de la adsorción podría ser explicada en parte, debido a la cobertura de los sitios de adsorción por los rastrojos, si bien esto no explicaría por qué a valores inferiores a 4% el efecto de bloqueo no se habría manifestado. En este estudio el porcentaje de rastrojo adicionado equivalió a 1,5% (p/p) y en términos de C aportado por el rastrojo respecto al COT de la mezcla los valores fueron 28% (MJm y MJr); 30% (Mm y Mr); 48% (PPm); 33% (PPr); 28% (CHm); y 20% (CHr).

Nuestros resultados muestran que el comportamiento de la mezcla sobre la adsorción de glifosato depende del tipo y propiedades del rastrojo, y de la interacción que el rastrojo tenga con el suelo. En este sentido, Dao (1991) señaló que el efecto del rastrojo mezclado al suelo, sobre la adsorción de herbicidas es influenciado por las características y el grado de descomposición de los rastrojos. Excluyendo el sitio Manfredi, se determinó que PPr, CHr y MJr tuvieron menor contenido de C orgánico aportado por el rastrojo (327 mg kg^{-1} ; 346 mg kg^{-1} ; 439 mg kg^{-1} , respectivamente) que los correspondientes sitios bajo monocultivo (440 mg kg^{-1} ; 445 mg kg^{-1} ; 482 mg kg^{-1} , para PPm, MJm, y CHm, respectivamente).

Estudios previos mostraron baja afinidad de glifosato por los residuos orgánicos frescos (Rampoldi *et al.*, 2008), lo que en parte explicaría la menor adsorción de las mezclas enriquecidas con rastrojo de soja. Por otra parte, la variabilidad en la capacidad de adsorción de glifosato por rastrojos de un mismo tipo, también puede explicar parcialmente esta disparidad entre distintas mezclas. Rampoldi *et al.* (2011) calcularon coeficientes de variación de los índices de adsorción de glifosato de 45% sobre rastrojos

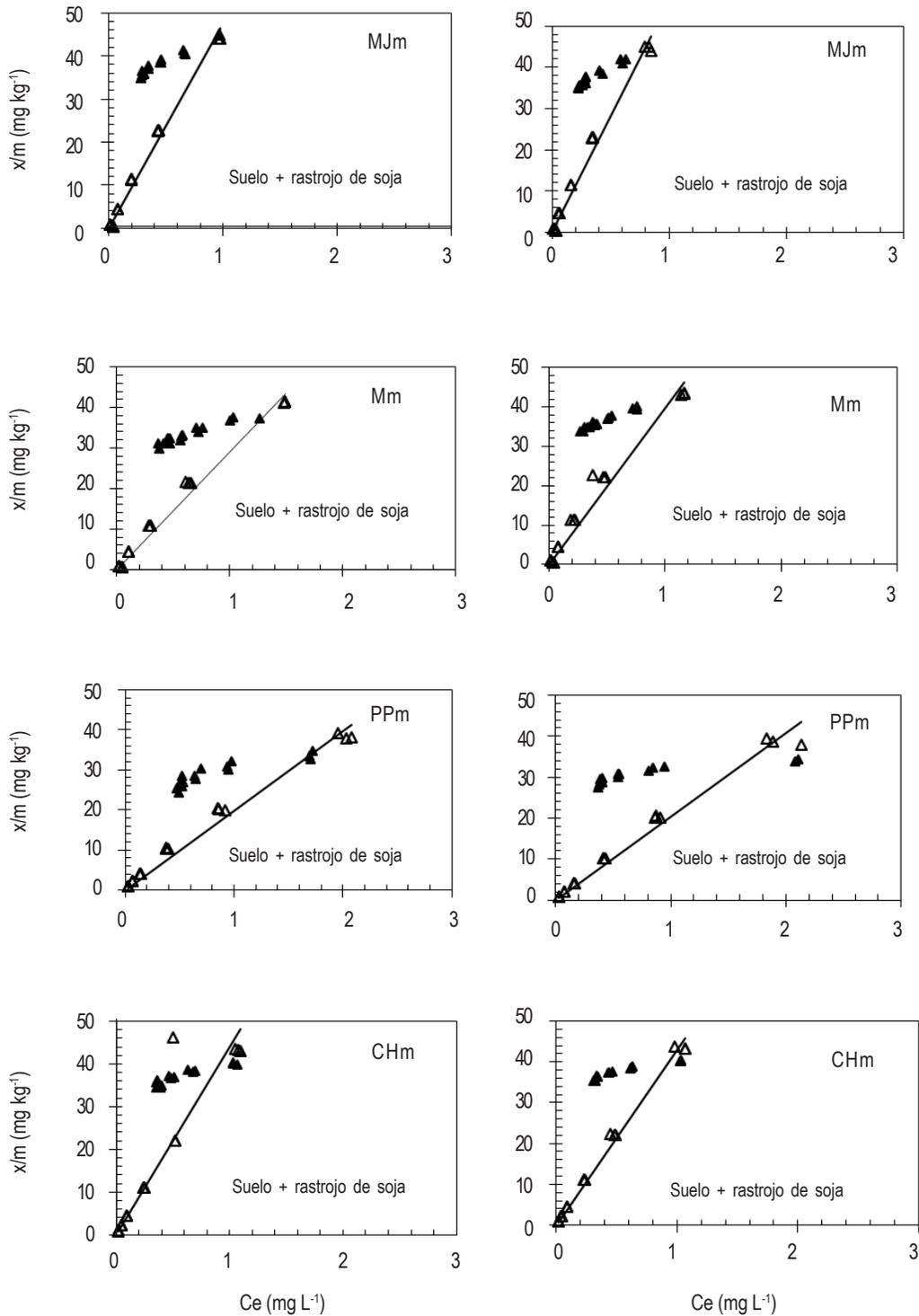


Figura. 1. Isothermas de adsorción (símbolo vacío) e isothermas de desorción (símbolo lleno) de ^{14}C -glifosato sobre mezclas de suelo+rastrojo, para 4 sitios con suelos en monocultivo (m) + rastrojo de soja; y suelos en rotación (r) + rastrojo de maíz.

Figure. 1. Adsorption (empty symbols) and desorption (full symbols) isotherms of ^{14}C -glyphosate on soil + straw mix coming from four sites. Monoculture soil (m) + soybean straw; b) Rotation soil (r) + maize straw.

de soja y de 76% sobre rastrojos de maíz (Tabla 2). Esta variación se relaciona con las condiciones agroclimáticas donde creció el cultivo, y los autores antes mencionados destacaron la importancia de considerar aspectos agroclimáticos y no generalizar por tipo de rastrojo cuando se analiza la capacidad de adsorción de glifosato.

El índice K_{co} (ec.3) considerando el total de C orgánico de la mezcla se presenta en la Tabla 2. Los K_{co} de todas las mezclas fueron inferiores a los correspondientes a suelo puro ($p < 0,01$) y por tipo de rastrojo se mantuvo la tendencia que mezclas con rastrojo de maíz presentaron mayor adsorción (K_{co} promedio = 1822 L kg⁻¹) que mezclas con rastrojo de soja (K_{co} promedio = 1630 L kg⁻¹). La contribución de las distintas formas orgánicas presentes en las mezclas, dadas por el C orgánico del rastrojo, y el C orgánico presente en cada una de las tres fracciones de suelo por tamaño de partícula (200-200 µm, 200-50 µm, y < 50 µm) se analizó con respecto al índice K_{co} (Fig. 2). Se determinó relación significativa y negativa con el carbono orgánico de las fracciones mayores (2000-200 µm y 200-

50 µm) Figura 2a y 2b. La relación fue positiva y significativa entre K_{co} con la fracción orgánica asociada a partículas de suelo de tamaño de partículas < 50 µm (Fig. 2 c). Ésta constituye la fracción orgánica más estable de la MOS considerada la materia orgánica humificada del suelo (Christensen, 1992) y la más abundante. En la Tabla 1 se presenta la proporción del C orgánico de cada fracción respecto al COT del suelo. De los 4 sitios estudiados, los suelos de MJ presentaron 89% y 90% de la MOS en forma humificada para MJm y MJr, respectivamente. Esta fracción se considera que es la que aporta sitios de adsorción polares donde glifosato puede ser retenido. Picolo *et al.* (1996) estudiaron la adsorción de glifosato sobre sustancias húmicas de distinto peso molecular y distinto grado de alifaticidad. Estos autores determinaron que era mayor la adsorción de glifosato sobre sustancias húmicas más alifáticas y de mayor peso molecular, y explicaron este comportamiento por el incremento de puentes H el cual es uno de los mecanismos que explican la adsorción de glifosato. Respecto al C orgánico aportado por rastrojo y el COT de

Tabla 2. Índices de adsorción-desorción de ¹⁴C-glifosato en mezclas «suelo+rastrojo», en suelo¹ y en rastrojo²
Table 2. Adsorption-desorption indexes of ¹⁴C-glyphosate on «soil+straw» mix, on soil¹, and on straw².

Sitio			Adsorción					Desorción e Histéresis de la desorción				
			K_{ads} L kg ⁻¹	n_{ads}	R ²	Kd L kg ⁻¹	R ²	K_{des} L kg ⁻¹	n_{des} L kg ⁻¹	R ²	H	
Marcos Juaráz (MJ)	SS	Suelo+Rastrojo	45,9 ± 0,6 a*	0,88 ± 0,02	0,88	47,3 ± 0,8	0,99	2004 ± 43	43,9 ± 0,5 a	0,17 ± 0,01	0,92	0,19 ± 0,03 a
		Suelo ¹	48,8 ± 0,3	0,91 ± 0,01	0,99	50,1 ± 0,5-	0,98	2915 ± 27	44,9 ± 0,6	0,17 ± 0,01	0,90	0,19 ± 0,02
		Rastrojo de soja ²	2,6 ± 0,2	0,92 ± 0,03	0,99	-	-		proc. rev.			
	SM	Suelo+Rastrojo	53,2 ± 1,0 b	0,85 ± 0,03	0,87	56,6 ± 1,3	0,98	2436 ± 38	40,5 ± 0,5 b	0,16 ± 0,01	0,94	0,19 ± 0,04 a
		Suelo	60,6 ± 0,8	0,90 ± 0,02	0,99	64,1 ± 0,9-	0,95	3772 ± 51	45,2 ± 0,5	0,11 ± 0,01	0,93	0,12 ± 0,03
		Rastrojo de maíz	2,7 ± 0,3	0,80 ± 0,05	0,98	-	-		proc. rev.			
Manfredi (M)	SS	Suelo+Rastrojo	30,1 ± 0,4 a	0,83 ± 0,02	0,88	29,1 ± 0,6	0,98	1449 ± 2	36,6 ± 0,3 a	0,18 ± 0,01	0,93	0,22 ± 0,03 a
		Suelo	29,3 ± 0,1	0,84 ± 0,01	0,99	28,4 ± 0,5	0,97	1983 ± 32	36,3 ± 0,3	0,23 ± 0,01	0,95	0,27 ± 0,02
		Rastrojo de soja	7,4 ± 0,3	-0,79 ± 0,02	0,99	-	-		proc. rev.			
	SM	Suelo+Rastrojo	39,1 ± 0,7 b	0,79 ± 0,03	0,88	39,6 ± 1,2	0,97	1781 ± 9	41,6 ± 0,3 b	0,16 ± 0,01	0,96	0,20 ± 0,04 a
		Suelo	42,6 ± 0,4	0,86 ± 0,02	0,99	43,7 ± 0,7-	0,88	2765 ± 47	43,1 ± 0,5	0,16 ± 0,01	0,85	0,19 ± 0,03
		Rastrojo de maíz	1,5 ± 0,3	1,1 ± 0,09	0,97	-	-		proc. rev.			
Pampa de Pocho (PP)	SS	Suelo+Rastrojo	22,0 ± 0,2 a	0,80 ± 0,02	0,99	19,9 ± 0,4	0,97	1467 ± 68	30,7 ± 0,3 a	0,20 ± 0,02	0,85	0,25 ± 0,04 a
		Suelo	16,2 ± 0,2	0,77 ± 0,01	0,99	13,4 ± 0,3-	0,96	1838 ± 48	24,7 ± 0,3	0,30 ± 0,02	0,90	0,39 ± 0,03
		Rastrojo de soja	3,2 ± 0,3	0,88 ± 0,04	0,98	-	-		proc. rev.			
	SM	Suelo+Rastrojo	21,9 ± 0,5 a	0,85 ± 0,03	0,99	20,5 ± 0,5	0,98	1406 ± 8	32,0 ± 0,2 b	0,10 ± 0,01	0,90	0,12 ± 0,04 b
		Suelo	20,3 ± 0,1	0,85 ± 0,01	0,99	18,7 ± 0,3-	0,98	1889 ± 30	26,5 ± 0,3	0,16 ± 0,01	0,87	0,19 ± 0,02
		Rastrojo de maíz	8,5 ± 0,7	0,81 ± 0,04	0,97	-	-		proc. rev.			
Chalacea (CH)	SS	Suelo+Rastrojo	42,5 ± 0,2 a	0,92 ± 0,01	0,99	40,9 ± 0,3	0,99	1599 ± 100	40,0 ± 0,3 a	0,12 ± 0,01	0,91	0,13 ± 0,02 a
		Suelo	34,2 ± 1,2	0,94 ± 0,08	0,9	34,2 ± 1,2-	0,99	1800 ± 62	38,3 ± 0,4	0,17 ± 0,01	0,95	0,18 ± 0,09
		Rastrojo de soja	4,1 ± 0,2	1,0 ± 0,03	0,97	-	-		proc. rev.			
	SM	Suelo+Rastrojo	42,1 ± 0,5 a	0,88 ± 0,02	0,99	43,0 ± 0,7	0,99	1667 ± 273	40,3 ± 0,2 a	0,10 ± 0,01	0,95	0,11 ± 0,03 a
		Suelo	38,1 ± 0,1	0,87 ± 0,01	0,99	38,5 ± 0,5	0,99	1789 ± 23	38,7 ± 0,2	0,14 ± 0,01	0,90	0,16 ± 0,01
		Rastrojo de maíz	8,3 ± 0,2	0,88 ± 0,02	0,97	-	-		proc. rev.			

¹Rampoldi, Hang, Barriuso, 2011. SSSAJ, 75:553-559; ²Rampoldi, Hang, Barriuso, 2014, JEQ, 42:558-567; *Comparación entre sistemas para igual sitio sólo para el tratamiento suelo+rastrojo, letras distintas indican diferencias significativas al 5% - sin datos; proc. rev.: proceso reversible.

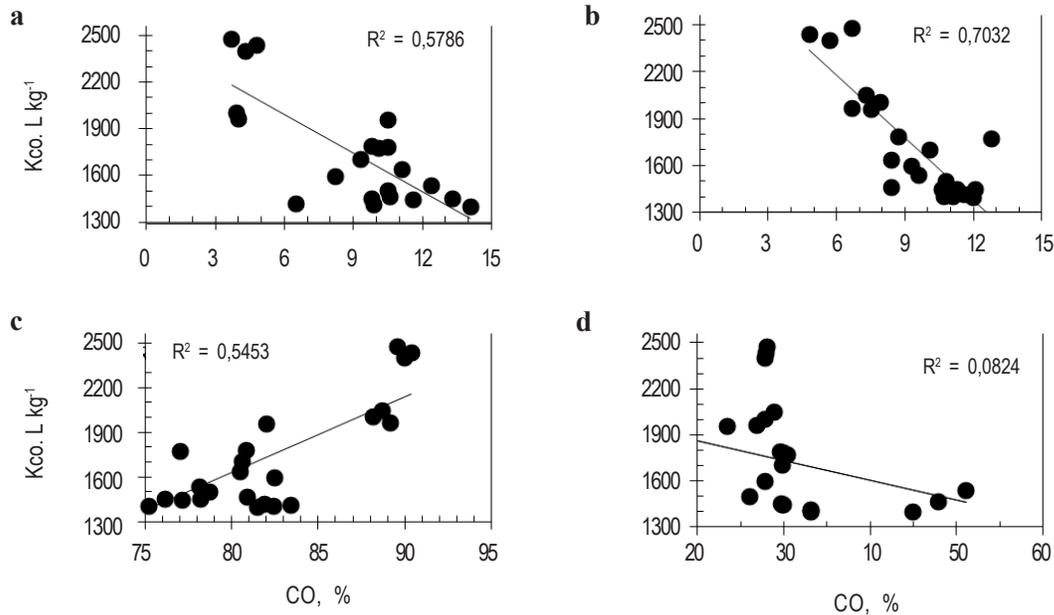


Figura 2. Relación entre el K_{co} de glifosato y el C orgánico contenido en las distintas fracciones granulométricas de suelo a) CO fracción 2000-200 μm , b) CO fracción 200-50 μm , c) CO fracción <50 μm d) CO aportado por el rastrojo.

Figure 2. Relations between K_{co} index and organic C content from different soil size fractions a) OC fraction 2000-200 μm , b) OC fraction 200-50 μm , c) OC fraction <50 μm d) Straw OC content.

la mezcla las correlaciones con el índice K_{co} fueron negativa y positiva, respectivamente, aunque no significativas.

Las isothermas de desorción de glifosato en las mezclas (Fig. 1) y los índices de Freundlich (ec. 4) e índice H (ec. 5) (Tabla 2) mostraron que la histéresis de la desorción de glifosato fue mayor cuanto mayor fue la adsorción, confirmando que simultáneamente y asociado al incremento de adsorción de glifosato, ocurre incremento de la energía de retención limitando la desorción (Mamy & Barriuso, 2005). El porcentaje de glifosato desorbido en los sucesivos pasos entre mezclas enriquecidas con rastrojo de soja o con rastrojo de maíz, fue similar. Para la 1^{ra} y 5^{ta} desorción los valores fueron 38% y 11%, respectivamente para las mezclas con rastrojo de maíz; y 37% y 11,5% para las mezclas con rastrojo de soja. Sin embargo, el coeficiente de variación (CV) del porcentaje de glifosato desorbido entre mezclas enriquecidas con rastrojo de maíz fue marcadamente superior (12% y 10% en 1^{ra} y 5^{ta} desorción, respectivamente) a la observada entre mezclas enriquecidas con rastrojo de soja (2,4% y 3,8% en 1^{ra} y 5^{ta} desorción, respectivamente). Consideramos que esta variación se asocia al efecto de las condiciones agroclimáticas sobre características del rastrojo de maíz, y que participan en la

capacidad de retención de glifosato. La influencia de las condiciones ambientales sobre la composición de los rastrojos y su efecto en la retención de agroquímicos es un aspecto que tendrá que abordarse con mayor profundidad.

Mineralización

La cinética y las tasas de mineralización del ^{14}C -glifosato en las mezclas se muestran en la Figura 3. El proceso no presentó fase de espera y al día 3 de incubación, en promedio, la cantidad de ^{14}C -glifosato mineralizado fue próximo al 30% de la radioactividad inicial aplicada. Al final del período de incubación, el porcentaje de ^{14}C - CO_2 liberado varió entre 59% a 76% del ^{14}C aplicado.

El tipo de rastrojo no influyó en la cantidad total de ^{14}C -glifosato mineralizado, en promedio del ^{14}C -glifosato inicial aplicado el 69% se mineralizó en las mezclas con rastrojo de soja, y el 68% en las mezclas con rastrojo de maíz. Por otra parte, nuevamente se registró alta variabilidad dentro de un mismo tipo de rastrojo, que en este caso correspondió a las mezclas enriquecidas con rastrojo de soja (CV=10%) mientras que las enriquecidas con rastrojo de maíz la dispersión fue menor (CV=6%).

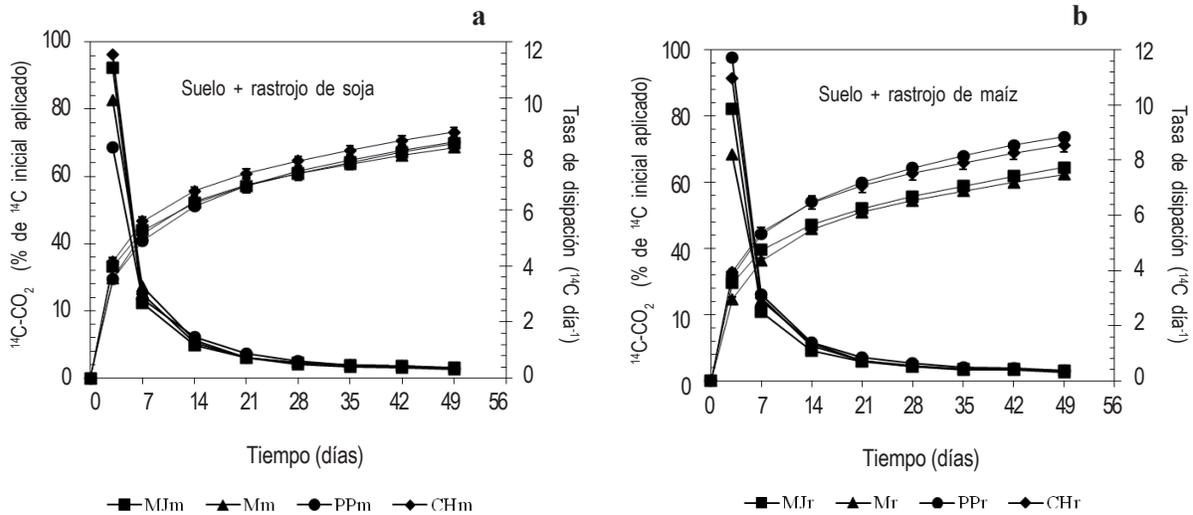


Figura 3. Mineralización acumulada de ^{14}C -glifosato y evolución de la tasa de mineralización durante la incubación de ^{14}C -glifosato en mezclas de suelo bajo monocultivo + rastrojo de soja (a) y mezclas de suelo bajo rotación + rastrojo de maíz (b).

Figure 3. Cumulative ^{14}C -glyphosate mineralization and mineralization rate during incubation period in soil + straw mix. (a) monoculture soil + soybean straw; b) rotation soil + maize straw).

La evolución del proceso de mineralización de ^{14}C -glifosato en mezclas mostró similar comportamiento al previamente observado sobre los mismos suelos pero sin rastrojo (Rampoldi *et al.*, 2014); si bien para PP, M y CH el agregado de rastrojos incrementó significativamente la mineralización de glifosato ($p < 0,05$) respecto a los correspondientes suelos. El aumento de la mineralización de glifosato por la adición de sustratos carbonados de fácil degradación ha sido mostrado en estudios previos (Sprankle *et al.*, 1975b; Accinelli *et al.*, 2005) sugiriendo que el estímulo de la actividad microbiana favoreció la actividad microbiana y redundó en mayor mineralización de glifosato. La mineralización de glifosato, inicialmente fue descrita como un proceso cometabólico e inespecífico (Torstenson, 1985) y se asoció la tasa de mineralización de glifosato con la actividad microbiana total, tal que a mayor contenido de carbono incrementaría la AMT y la mineralización de glifosato.

Estudios posteriores, debido al incremento en la cantidad y frecuencia de uso de glifosato, demostraron que suelos expuestos a uso frecuente de glifosato incrementaban su habilidad de mineralizar glifosato (Haney *et al.*, 2002; Araújo *et al.*, 2003; Gimsing *et al.*, 2004; Ratcliff *et al.*, 2006; Zabaloy *et al.*, 2008). También se ha demostrado que ciertas bacterias usan glifosato como fuente de fósforo (Dick & Quinn, 1995; Obojska *et al.*, 2002;

Sorensen *et al.*, 2006). En nuestro estudio, para cada sitio se determinó que las mezclas enriquecidas con rastrojo de soja y que a su vez provienen de monocultivo de soja, con 4 veces más de glifosato aplicado por año que para el caso de suelos en rotación, presentaron mayor mineralización de glifosato que las mezclas de rastrojo de maíz (suelo de rotación) ($p < 0,05$). Este comportamiento no se observó para los suelos de PP, donde ocurrió lo opuesto, pero dado las diferencias edáficas entre PPM y PPr no se los incluyó en este análisis dado la importancia de mantener constante las propiedades del suelo. En síntesis, la mineralización de glifosato en las mezclas habría sido favorecida por el aporte del sustrato carbonado y en adición el uso del suelo podría haber favorecido cierta adaptación microbiana en los suelos bajo soja continua.

Distribución de ^{14}C -glifosato entre mineralizado, residuos extractables y no extractables

La distribución entre las fracciones mineralizada, residuos extractables (RE1 y RE2), y residuos no extractables (RNE) al final del período de incubación se muestra en la Figura 4. Los ocho casos analizados difirieron en la distribución de la radioactividad inicial aplicada, si bien sólo los residuos extractables, en agua e hidróxido de amonio, las diferencias fueron significativas.

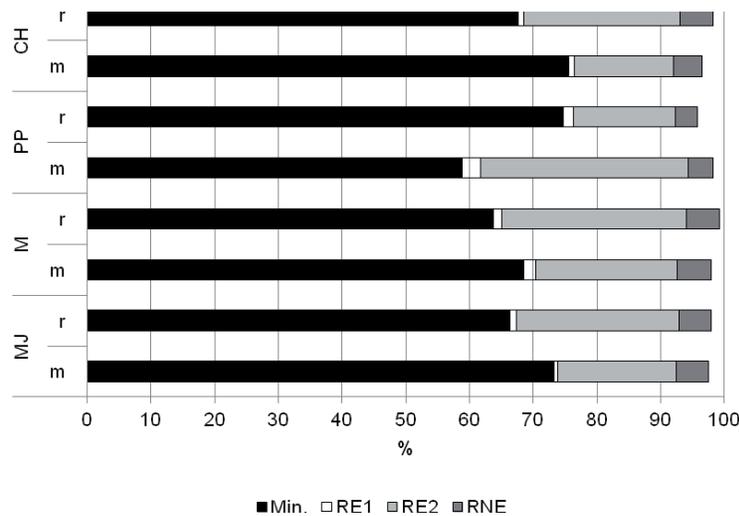


Figura.4. Distribución del ^{14}C -glifosato en las fracciones glifosato mineralizado (Min.), residuos extractables con agua (RE1), residuos extractables con hidróxido de amonio (RE2) y residuos no extractable (RNE), obtenidas en dos tipos de mezclas suelo + rastrojo después de 49 días de incubación (m= suelo bajo monocultivo + rastrojo de soja; r= suelo en rotación + rastrojo de maíz).

Figure.4. Distribution of ^{14}C -glyphosate among mineralized fraction (Min.), water extractable fraction (RE1), ammonium hydroxide extractable fraction (RE2), and non-extractable fraction (RNE) after 49 days of incubation in soil+straw mix (m= monoculture soil + soybean straw; r= rotation soil + maize straw).

Los RE1 representaron la fracción menor del total recuperado al cabo de 49 días de incubación compatible con la condición de mayor susceptibilidad a la mineralización por ser la fracción menos protegida al ataque microbiano. Entre tipo de rastrojo se determinó que difirieron significativamente, las mezclas enriquecidas con soja presentaron mayor cantidad de RE1 (1,5%) que las mezclas enriquecidas con maíz (1,1%) ($p < 0,05$). Al mismo tiempo, se determinó fuerte dispersión entre los RE1 provenientes de igual tipo de rastrojo, siendo mayor para mezclas con rastrojo de soja ($CV = 65\%$) que para mezclas con rastrojo de maíz ($CV = 34\%$), confirmando la variabilidad dentro de un mismo tipo de rastrojo como factor involucrado en el comportamiento de glifosato.

Los RE2 representaron en promedio el 22% para las mezclas enriquecidas con rastrojo de soja y el 24% para las mezclas enriquecidas con rastrojo de maíz. Estas diferencias fueron significativas ($p < 0,05$), y al igual que para los RE1 la dispersión fue alta en ambos tipos de rastrojos, pero mayor en las mezclas enriquecidas con soja ($CV = 31\%$) que las mezclas enriquecidas con maíz ($CV = 21\%$).

Los RNE representaron una pequeña fracción del total de la radioactividad inicial aplicada. Entre ambos tipos de mezclas fueron muy similares y representaron en prome-

dio de sitios el 4,7% tanto para los tratamientos con rastrojo de soja como los tratamientos con rastrojo de maíz. En esta fracción las mezclas enriquecidas con rastrojo de soja presentaron menor dispersión ($CV = 14\%$) que las mezclas enriquecidas con rastrojo de maíz ($CV = 17\%$).

CONCLUSIONES

En los estudios realizados sobre la interfaz rastrojo-suelo para evaluar el comportamiento de glifosato se observó que la adsorción, la desorción, la mineralización, y las formas extractables y no extractables tuvieron un patrón de comportamiento similar al previamente determinado para suelos. Estos resultados guardan relación con la participación de ambos componentes en la mezcla (suelo $> 98,5\%$; rastrojo: 0,17% a 0,38% en el estudio de degradación y 1,5% en el estudio de retención). La desorción de glifosato fue similar entre los dos tipos de mezclas, con rastrojo de soja y con rastrojo de maíz, sin embargo, la dispersión de los porcentajes de glifosato desorbido en las mezclas enriquecidas con rastrojo de maíz fue marcadamente superior, 12% y 10% en 1^{ra} y 5^{ta} desorción, respectivamente a la observada entre mezclas enriquecidas con rastrojo de soja, 2,4% y 3,8% en 1^{ra} y 5^{ta} desorción, respectivamente.

El comportamiento de glifosato fue afectado por las características del rastrojo incorporado a la mezcla. La elevada dispersión dentro de las mezclas enriquecidas con igual tipo de rastrojo proveniente de distinto sitio geográfico sugiere que las condiciones ambientales podrían afectar atributos de los rastrojos que intervienen en la interacción con glifosato. En estudios futuros de dinámica de glifosato sobre rastrojos sería importante incluir información de composición mineral debido al tipo de uniones fisico-químicas que glifosato establece con las superficies adsorbentes.

Agradecimientos

Este trabajo se realizó con el apoyo económico de la SECYT (Argentina) e INRA (Francia).

BIBLIOGRAFÍA

- Accinelli, C; WC Koskinen; JD Seebinger; A Vicari & J Sadowsky. 2005. Effects of incorporated corn residues on glyphosate mineralization and sorption in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53: 4110-4117.
- Albers, CN; GT Banta; PE Hansen & OS Jacobsen. 2009. The influence of organic matter on sorption and fate of glyphosate in soil-Comparing different soils and humic substances. *Environmental Pollution* 157: 2865-2870.
- Araújo, ASF; RTR Monteiro & RB Abarkeli. 2003. Effect of glyphosate on the microbial activity of two Brazilian soils. *Chemosphere* 52: 799-804.
- Barriuso, E; DA Laird; WC Koskinen & RH Dowdy. 1994. Atrazine desorption from smectites. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58: 1632-1638.
- Barriuso, E & WC Koskinen. 1996. Incorporating non-extractable atrazine residues into soil size fractions as a function of time. *Soil Science Society of American Journal* 60: 150-157.
- Christensen, B. 1992. Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates. *Advances of Soil Science* 20: 1-90.
- Dao, TH. 1991. Field decay of wheat straw and its effects on metribuzin and S-ethyl metribuzin sorption and elution from crop residues. *Journal of Environmental Quality* 20: 203-208.
- de Jonge, H; LW de Jonge; OH Jacobsen; T Yamaguchi & P Moldrup. 2001. Glyphosate sorption in soils of different pH and phosphorus content. *Soil Science* 166: 230-238.
- Di Rienzo, JA; F Casanoves; MG Balzarini; L Gonzalez; M Tablada & CW Robledo. 2013. Grupo InfoStat, FCA, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina. URL <http://www.infostat.com.ar>.
- Dick, RE & JP Quinn. 1995. Glyphosate-degrading isolates from environmental samples: occurrence and pathways of degradation. *Applied Microbiology and Biotechnology* 43: 545-550.
- Eberbach, P. 1998. Applying non-steady-state compartmental analysis to investigate the simultaneous degradation of soluble and sorbed glyphosate (N-(phosphonomethyl)glycine) in four soils. *Pesticide Science* 52: 229-240.
- Gerritse, RG; J Beltran & F Hernandez. 1996. Adsorption of atrazina, simazine and glyphosate in soils of the Gngara Mound, Western Australia. *Australian Journal of Soil Research* 34: 599-607.
- Gimsing, AL; OK Borggaard; OS Jacobsen; J Aamand & J Sørensen. 2004. Chemical and microbiological soil characteristics controlling glyphosate mineralization in Danish surface soils. *Applied Soil Ecology* 27: 233-242.
- Gimsing, AL & AM dos Santos. 2005. Glyphosate. Biogeochemistry of Chelating Agents. Chapter 16: 263-277. American Chemical Society.
- Gimsing, AL & OK Borggaard. 2001. Effect of KCl and CaCl₂ background electrolytes on the competitive adsorption of glyphosate and phosphate on goethite. *Clays and Clay Minerals* 49: 270-275.
- Grunewald, K; W Schmidt; C Unger & G Hansmann. 2001. Behavior of glyphosate and AMPA in soils and water or reservoir Radebourg II catchment. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 164: 65-70.
- Haney, RL; SA Senseman; FM Hons & DA Zuberer. 2002. Effect of Roundup Ultra on microbial activity and biomass from selected soils. *Journal of Environmental Quality* 31: 730-735.
- Locke, MA & CT Bryson. 1997. Herbicide-soil interactions in reduced tillage and plant residue management systems. *Weed Science* 45: 307-320.
- Mamy, L & E Barriuso. 2005. Glyphosate adsorption in soils compared to herbicides replaced with the introduction of glyphosate resistant crops. *Chemosphere* 61: 844-855.
- Mamy, L. 2004. Comparaison des impacts environnementaux des herbicides à large spectre et des herbicides sélectifs: Caractérisation de leur devenir dans le sol et modélisation. [In French.] Ph.D. thesis. Institut National Agronomique Paris-Grignon.
- McBride M & KH Kung. 1989. Complexation of glyphosate and related ligands with iron (II). *Soil Science Society of American Journal* 53: 1668-1673.
- Obojska, A; NG Ternana; B Lejczak; P Kafarski & P McMullan. 2002. Organophosphate utilization by the thermophile *Geobacillus caldxylosilyticus* T20. *Applied Environmental Microbiology* 68: 2081-2084.
- Piccolo, A; G Celano & P Conte. 1996. Adsorption of glyphosate by humic substances. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 44: 2442-2446.
- Rampoldi, EA; S Hang & E Barriuso. 2008. Glyphosate mineralization: Effect of Temperature and soybean and corn crop residues. *Chilean Journal of Agricultural Research* 68: 13-20.
- Rampoldi, EA; S Hang & E Barriuso. 2011. Fate of Glyphosate in Crop Residues. *Soil Science Society American Journal* 75: 553-559.
- Rampoldi, EA; S Hang & E Barriuso. 2014. «¹⁴C-Glyphosate Behavior in Relationship to a Pedoclimatic conditions and Crop Sequence». *Journal of Environmental Quality* 42: 558-567.
- Ratcliff, AW; MD Busse & CJ Shestak. 2006. Changes in microbial community structure following herbicide (glyphosate) additions to forest soils. *Applied Soil Ecology* 34: 114-124.
- Rueppel, ML; BB Brightwell; J Schaefer & JT Marvel. 1977. Metabolism and degradation of glyphosate in soil and water. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 25: 517-528.

- Shoval, S & S Yariv. 1979. The interactions between Roundup (Glyphosate) and montmorillonite. Part I Infrared study of the sorption of glyphosate by montmorillonite. *Clay and Clay Minerals* 27: 19-28.
- Soil Survey Manual. 1998. Keys to soil taxonomy. 8th ed. USDA Natural Resource Conservation Service, Washington, DC.
- Sørensen, SR; A Schultz; OS Jacobsen & J Aamand. 2006. Sorption, desorption and mineralization of the herbicides glyphosate and MCPA in samples from two Danish soil and subsurface profiles. *Environmental Pollution* 141: 184-194.
- Sprinkle, P; WF Meggitt & D Penner. 1975. Adsorption, mobility and microbial degradation of glyphosate in the soil. *Weed Science* 23: 229-234.
- Tomlin, C (ed). 1997. The Pesticide Manual. 1606 pp. Eleventh edition. British Crop Protection Council, UK.
- Torstensson, L. 1985. Behaviour of glyphosate in soils and its degradation. *In* The Herbicide Glyphosate. Grossbard, E & D Atkinson, eds, Butterworth: London, 137-150.
- Weber JB & DM Whitacre. 1982. Mobility of herbicides in soil columns under saturated and unsaturated flow conditions. *Weed Science* 30: 579-584.
- Zabaloy, MC; J Garland & M Gomez. 2008. An integrated approach to evaluate the impacts of the herbicides glyphosate, 2,4-D and metsulfuron-methyl on soil microbial communities in the pampas region, Argentina. *Applied Soil Ecology* 40: 1-12.