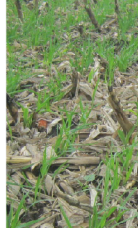


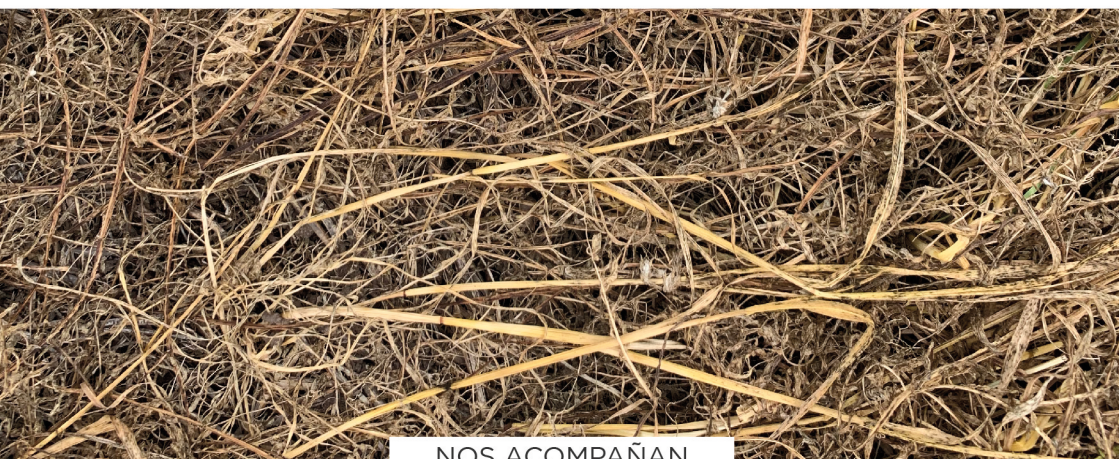


Aapresid
rem
red de manejo de plagas



Herbicidas en el suelo

en Sistemas de Siembra Directa



NOS ACOMPAÑAN

AGROFINA
INTELIGENCIA PRODUCTIVA

BAYER

CORTEVA
agriscience

FMC

Rizobacter

SUMITOMO
CHEMICAL

SUMMITAGRO

syngenta

UPL
OpenAg™

Herbicidas en el suelo

Autores: Francisco Bedmar¹, Valeria Gianelli^{1,2} y Hernán Panaggio²

¹Facultad de Ciencias Agrarias - Universidad Nacional de Mar del Plata

²Estación Experimental Agropecuaria Balcarce - INTA 2022

Septiembre de 2022

Editora responsable - REM - Aapresid

Dorrego 1639, piso 2, oficina 1, 2000, Rosario, Santa Fe, Argentina.

Advertencia

La información contenida en esta publicación está realizada con el mayor rigor científico posible, sobre la base de experimentos publicados y/o información brindada por los referentes consultados. Sin embargo, ni los autores ni la Institución asumen responsabilidad alguna acerca de riesgos o efectos, actuales o futuros que pudieran derivarse del uso o aplicación de su contenido.

Índice

Herbicidas en el suelo

Ventajas y riesgos del uso de herbicidas residuales	4
Criterios de uso de herbicidas residuales	7
Procesos que ocurren en la superficie del suelo	7
1. Retención en rastrojo	7
2. Fotodegradación	8
3. Volatilización	9
Formas de ingreso a la maleza según grupo químico	11
Comportamiento de los herbicidas en el suelo	15
Persistencia o residualidad de herbicidas en el suelo	17
Factores que afectan la persistencia y residualidad de los herbicidas	20
Factores del suelo	21
Factores climáticos y de ambiente	23
Propiedades del herbicida	26
Riesgo de Carryover	30
“Overlapping” o superposición de la actividad de herbicidas residuales para el control de malezas	31
Acumulación o “stacking” de residuos herbicidas en el suelo	31

» Ventajas y riesgos del uso de herbicidas residuales

Siempre que se aplique un herbicida al suelo, su comportamiento será función de la interacción entre sus propiedades, los factores ambientales del suelo y clima y las prácticas agrícolas. Como consecuencia, el herbicida tendrá indefectiblemente un efecto agronómico, así como también un efecto ambiental (**Figura 1**). El efecto agronómico será favorable o no dependiendo de la eficacia del herbicida

para controlar las malezas. Por otra parte, el efecto ambiental siempre se producirá, aunque puede ser minimizado si las condiciones de uso y aplicación son las adecuadas. Es aquí, por tanto, donde la sociedad ejerce presión para que el estado, los profesionales y los usuarios, controlen y realicen una utilización racional de los fitosanitarios.

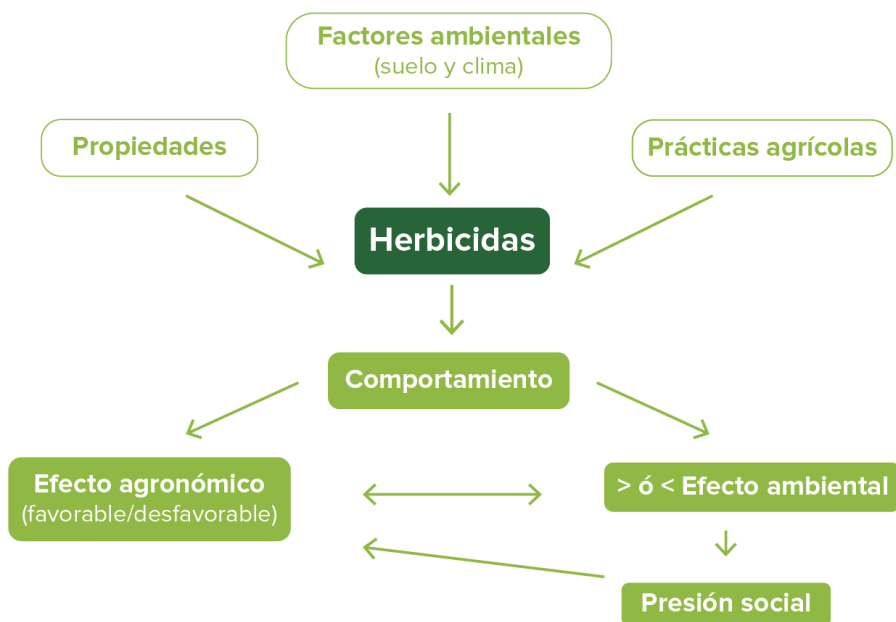


Figura 1
Factores que afectan el comportamiento de los herbicidas y tipos de efectos.

Todos los herbicidas luego de su aplicación, sea en forma directa o indirecta, alcanzan la superficie del suelo. Esto incluye tanto a los herbicidas aplicados en presiembra, en preemergencia y/o postemergencia.

Los herbicidas conocidos como residuales, deben su nombre a que sus residuos poseen actividad en el suelo durante un tiempo determinado. La mayoría se aplican al mismo antes de emerger las malezas y es por eso que se conocen también como preemergentes.

Estos herbicidas son absorbidos por raíz y/o tallos emergentes, actúan sobre malezas en la germinación, algunos tienen actividad foliar, necesitan agua para su activación, pueden movilizarse en el suelo dependiendo de sus propiedades y poseen residualidad en el suelo. La utilización de este tipo de herbicidas, posee diversos beneficios, así como desventajas (*Tabla 1*).

Beneficios/Ventajas	Desventajas
• Modos de acción alternativos a los de los herbicidas post-emergentes • Menor presión de selección respecto de los herbicidas postemergentes • Reducen en forma temprana la competencia de las malezas en los cultivos respecto de aplicaciones postemergentes • Disminuyen los costos y tiempos operativos de aplicación en cultivos y barbechos, y especialmente en los últimos en donde se suelen aplicar múltiples combinaciones de herbicidas en secuencia • Permiten controlar los flujos de emergencia de las malezas • En determinados cultivos, son una de las principales herramientas de control de malezas debido a la carencia de otras alternativas.	• Poseen restricciones de siembra posterior de algunos cultivos, reduciendo las opciones de rotación • Dependiendo de su solubilidad y grado de adsorción, algunos preemergentes pueden moverse en el suelo provocando daños a cultivos sensibles. • La mayoría de los herbicidas preemergentes requiere lluvia para su activación, si bien algunos pueden permanecer más tiempo sobre el suelo seco sin degradarse • El momento correcto de aplicación de un herbicida preemergente estará en función de la lluvia y de la germinación de las semillas de malezas • La actividad depende, además de sus propiedades, de las condiciones del suelo, cobertura de rastrojo, incorporación al suelo, temperatura y lluvia, entre otros factores

Tabla 1. Ventajas y desventajas de la utilización de herbicidas residuales (Zimdahl, 2007; Congreve y Cameron, 2014).

En los últimos tiempos, se ha incrementado el uso de este tipo de herbicidas en nuestro país, lo cual obedece a diferentes razones o causas (**Figura 2**). Algunas de las principales razones, además de las ventajas en su uso citadas, se relacionan con la adopción masiva de la siembra directa (SD), la elevada cantidad de arrendamientos como principal forma de producción de cultivos lo cual

implica elevada utilización de insumos, escaso monitoreo y planificación (“agricultura de insumos”), baja integración con otros métodos de control, presencia de malezas de difícil control y/o resistencia, vencimiento de sus patentes debido a que la mayoría fueron registrados hace muchos años lo cual produjo el abaratamiento de sus costos de producción, entre otros.



Figura 2.
Factores que incrementaron el uso de herbicidas residuales en los sistemas de producción actuales.

» Criterios de uso de herbicidas residuales

PRINCIPALES PROCESOS QUE OCURREN EN LA SUPERFICIE DEL SUELO

> 1. Retención en rastrojo

La presencia de rastrojo o plantas en superficie, constituye un factor que puede condicionar la efectividad de los herbicidas aplicados al suelo. Esto cobra singular importancia en nuestro país, debido a que gran parte de la superficie cultivada se encuentra bajo SD. Los herbicidas que poseen actividad en el suelo, una vez aplicados, deben atravesar la cobertura vegetal y el rastrojo en superficie y llegar a la solución del suelo para que puedan ser absorbidos por las malezas.

Una gran proporción de los herbicidas aplicados en los sistemas de SD es interceptada por las malezas, cultivos o los residuos de estos. La intensidad o fuerza con la que es retenido el herbicida depende de varios factores entre los que se cuentan las **propiedades del herbicida** (solubilidad, tipo de ionización, grado de adsorción, hidrofobicidad, entre otros) y la **formulación** del mismo, las **especies de plantas** presentes (estado de crecimiento de las plantas, distribución y cobertura), y el **residuo** (especie de origen, volumen y cobertura del mismo). Todos influyen en la cantidad de herbicida que será liberada posteriormente para ser depositada en el suelo, teniendo por lo tanto un efecto directo sobre el

control residual de malezas e indirecto sobre su impacto ambiental.

La interceptación por el material vivo y muerto presente en la superficie puede tener dos efectos negativos:

- 1) para algunos herbicidas, la retención en el rastrojo o cobertura verde puede impedir o reducir la incorporación al suelo y subsecuente control de malezas, y
- 2) la interceptación puede conducir a una irregular cobertura del herbicida sobre la superficie del suelo.

Los residuos de plantas, pueden interceptar herbicidas aplicados tanto al follaje como al suelo. Los residuos poseen en general mayor grado de retención que el suelo (Dao, 1991; Locke et al, 1995; Reddy et al, 1995a,b). Algunos autores han encontrado que los residuos de cultivos pueden tener capacidades de adsorción 10 a 60 veces superiores (Boyd et al, 1990; Reddy et al, 1995a,b), pudiendo modificar la disponibilidad de herbicida y generar una pérdida de eficacia, lo cual podría conducir al incremento de las dosis aplicadas.

El grado de retención del herbicida en el residuo está en relación inversa con el incremento de polaridad del herbicida (Locke et al, 1995). De esta manera, la acumulación de rastrojo en la superficie del suelo conlleva a un incremento en

la intercepción de herbicidas, especialmente de los apolares como así también de aquellos que tienen baja polaridad (Alletto et al, 2010). En la **Tabla 6**, se presenta una clasificación de los herbicidas según su polaridad en agua. Según la misma, los herbicidas no iónicos (no polares) constituyen una fracción importante del mercado argentino luego de los considerados ácidos débiles.

Los rastrosos en los sistemas de SD están formados principalmente por las malezas y los residuos del cultivo anterior. Por tal motivo, la calidad y cantidad de los residuos variarán de acuerdo al intervalo de tiempo que medie entre la desecación y la aplicación de los herbicidas preemergentes (Wagger, 1989), condicionando el grado de retención del herbicida (Locke y Bryson, 1997). Al penetrar dentro de los residuos, la mayoría de las moléculas son retenidas físicamente dentro de las estructuras de las paredes celulares, y, con gran frecuencia, pierden su actividad (Dao, 1991). En general, los herbicidas son atraídos más fuertemente por la vegetación viva o recientemente cosechada que por los residuos del año previo.

La intercepción depende de la cobertura, cantidad y tipo de residuos al momento de la aplicación de los herbicidas. Respecto de la cobertura, se puede establecer que la cantidad de herbicida interceptada será proporcional al porcentaje de cobertura del rastrojo, cultivo o malezas, que están presentes a la aplicación (Congreve y Cameron, 2014). En lo referente a las propiedades del herbicida que afectan su retención en el sistema rastrojo-planta, además de su grado de

ionización en agua, el herbicida estará sujeto a un cierto nivel de retención dependiendo de las características de los herbicidas (ver sección sobre adsorción). Algunos herbicidas se unen fuertemente al sistema rastrojo-plantas, lo que puede afectar su efectividad sobre las malezas aún con lluvias posteriores a su aplicación (Trifluralina por ejemplo). Otros herbicidas presentan uniones más débiles y/o poseen mayor solubilidad en agua por lo que pueden alcanzar el suelo si ocurren lluvias que los “laven” (lixivien) desde el rastrojo (Sulfonilureas por ejemplo) (Congreve y Cameron, 2014).

Para comprender el nivel potencial de unión de un herbicida al rastrojo o plantas, se deben considerar sus coeficientes de adsorción (K_d o K_{oc}) y de hidrofobicidad (K_{ow}), y su solubilidad. Sin embargo, incluso si un herbicida es débilmente retenido y disponible para ser lavado, aún puede ser propenso a perderse debido a la volatilidad y la fotodegradación, antes de que la lluvia lo incorpore al suelo (Congreve y Cameron, 2014).

> 2. Fotodegradación

La fotodegradación o fotólisis es el proceso por el cual la luz ultravioleta (UV) o luz visible de la luz solar produce la transformación de los compuestos (Wolfe et al, 1990). La luz solar conjuntamente con diversos reactivos ambientales, puede transformar químicamente a los herbicidas en sustancias con diferente actividad y comenzar su mineralización. La fotólisis puede ser el proceso de degradación primario de un herbicida, pero en otros puede no ser de significancia.

Este proceso de descomposición, comienza cuando la molécula herbicida absorbe energía lumínica, lo cual produce la excitación de los electrones, pudiendo resultar en la ruptura o formación de enlaces o uniones químicas.

Los herbicidas que permanecen en la superficie del suelo pueden degradarse por fotólisis especialmente si persisten durante largo tiempo sin ocurrencia de lluvias. Esto depende en gran medida de la susceptibilidad de la molécula para degradarse mediante este proceso. Otros factores que condicionan la fotodegradación incluyen características del suelo, tales como pH, contenido de materia orgánica, de arcilla, humedad (Bedmar y Gianelli, 2014).

Para la gran mayoría de los herbicidas residuales utilizados en Argentina, la fotólisis no es la principal forma de degradación debido a que en general, no poseen gran susceptibilidad frente a la luz solar, y a que la incorporación al suelo por lluvias posteriores a la aplicación suele ser eficiente para impedir pérdidas de significancia. Sin embargo en algunos casos, cuando un herbicida se aplica sobre suelo o rastrojo seco, especialmente en verano, y no ocurren lluvias posteriores, se pueden producir pérdidas de gran importancia que pueden comprometer el control de malezas actual y residual (Congreve y Cameron, 2014). Algunos herbicidas que pueden tener algún nivel de fotodegradación son Atrazina, Simazina, Terbutilazina, Diuron, Pendimetalin, Picloram, Metolaclo y S-Metolaclo.

> 3. Volatilización

La volatilización es un proceso físico-químico por el cual un herbicida es transferido a la atmósfera en estado gaseoso a partir de su estado puro. Generalmente, la volatilidad es medida a partir de la presión de vapor, definida como la cantidad de presión ejercida por una sustancia a una temperatura determinada (usualmente a 25°C). Los herbicidas con presión de vapor menor a 1.0 milipascuales (mPa) se categorizan como no volátiles, mientras que aquellos con una presión de vapor superior a 1 mPa pueden pasar a la fase gaseosa y perderse en la atmósfera a menos que sean incorporados de alguna manera al suelo (lluvia, riego, mecánicamente, etc.) luego de su aplicación. En la **Tabla 2** se presentan algunos ejemplos de los herbicidas más utilizados en Argentina de acuerdo a su presión de vapor.

La presión de vapor puede ser utilizada para calcular la constante de la ley de Henry (H) la cual describe la tendencia de un herbicida a volatilizarse desde el agua que está libre o en el suelo. De acuerdo a esta constante, los herbicidas utilizados en Argentina no se consideran volátiles desde el agua y solo Trifluralina y Pendimetalin son moderadamente volátiles. La magnitud de las pérdidas por volatilización es afectada por la naturaleza química del herbicida, formulación, condiciones climáticas, del suelo y método de aplicación. Los herbicidas con elevada presión de vapor, baja solubilidad, fotodegradables, y que presentan débil adsorción al suelo, presentan mayores pérdidas por volatilización (Taylor y Spencer, 1990). Asimismo, el contenido de ma-

tería orgánica, arcilla, textura y humedad del suelo afectan, una vez dentro del mismo, la adsorción de los herbicidas y en consecuencia su potencial para volatilizarse hacia la atmósfera (Shaw y Chadwick, 1999).

Por tanto, los herbicidas con tendencia a volatilizarse, deben ser incorporados lo más pronto posible después de la aplicación para impedir que una porción importante de los mismos se pierda hacia la atmósfera y de esta manera disminuya su eficacia.

Mecanismo / Modo de acción ²	Grupo químico	Herbicidas	Presión de vapor ³	Fotólisis	Degradación microbiana	Degradación química
ALS	Sulfonilureas	Metsulfuron	B	B	B - M	M - A
		Clorimuron	B	B	B - M	M - A
		Clorsulfuron	B	B	B - M	M - A
		Iodosulfuron	B	B	B - M	M - A
		Sulfometuron	B	B	B - M	M - A
	Imidazolinonas	Imazapir	B	B	A	B
		Imazetapir	B	B	A	B
	Triazopirimidinas	Diclosulam	B	B	A	B
FlI	Triazinas	Atrazina	B	B	M - A	B - M - A
	Triazinonas	Metribuzin	B	B	M - A	B
	Ureas	Diuron	B	B	A	B
PPO	Difeniléteres	Fomesafen	B	B	A	B
	Fenilftalimidas	Flumioxazin	B	B	A	B
	Triazolinonas	Sulfentrazone	B	B	A	B
Mimetizan Auxinas	Hormonales	2,4-D	B ⁴	B	A	B
		Clopiralid	B - M	B	A	B
		Dicamba	B - M	B	A	B
		Picloram	B	B - M ⁶	A	B
Síntesis de carotenos	Triketonas	Mesotrione	B	B	A	B
		Biciclopirona	B	M	A	B
	Pyrazoles	Topramezone	B	B	A	B
	Isoxazolidinonas	Clomazone	A	B	A	B
	Fenil heterociclos	Flurocloridona	B	B	A	B
Síntesis AGCML	Cloroacetamidas	Acetoclor	B	B	A	B
		S-Metolaclocloro	B - M ⁵	B - M ⁵	A	B
	Isoxazolininas	Pyroxasulfone	B	B	A	B
ACCASA	Ariloxi-fenoxi	Haloxifop	B	B	A	B - M
	Ciclohexanodionas	Cletodim				

Tabla 2. Presión de vapor, fotólisis y tipos de degradación en el suelo de los principales herbicidas con efecto residual según familia y mecanismo/modo de acción (MOA)¹ (B=baja, M=moderada, A=alta).

¹ University of Hertfordshire, 2022; Shaner, 2014; Congreve y Cameron, 2014.

² ALS: acetolactato sintetasa; FlI: fotosistema II; PPO: protoporfirinógeno oxidasa; AGCML: ácidos grasos de cadena muy larga; ACCASA: acetil CoA carboxilasa.

³ Presión de vapor: < 1 mPa = Baja, 1 – 5 = Moderada, > 5 Alta.

⁴ si bien el ingrediente activo de 2,4-D posee baja presión de vapor, la volatilidad varía con el tipo de formulación.

⁵ la volatilización y fotólisis pueden elevarse según las condiciones previas y posteriores a la aplicación.

⁶ Picloram: la volatilización puede ser de importancia si se aplica sobre suelo seco.

» Formas de ingreso a la maleza desde el suelo según grupo químico

Una vez que el herbicida se incorpora al suelo, puede ser retenido por los coloides del mismo o encontrarse en el agua de los poros. El agua del suelo, es el único lugar a partir del cual un herbicida puede ponerse en contacto e ingresar a diferentes órganos de las plantas, para posteriormente alcanzar las células en donde desarrollará su modo de acción. Distintos mecanismos permiten a las moléculas de los herbicidas ponerse en contacto con los órganos de absorción, entre los que se cuentan la **difusión**, el **flujo masal** y el **crecimiento de las estructuras subterráneas** de las plantas. La difusión es un proceso pasivo que involucra el movimiento del herbicida, desde zonas de mayor concentración a otras con menor concentración como por ejemplo las que están alrededor de las raíces. Por su parte, el flujo masal consiste en el movimiento simultáneo de las moléculas de los herbicidas conjuntamente con la masa de agua a través de los poros. Por último, el crecimiento de las plántulas y plantas permite que las raíces y otras estructuras subterráneas de las plantas intercepten las moléculas del herbicida debido al movimiento de las mismas.

Luego del contacto entre el herbicida y las partes subterráneas, tiene lugar la entrada del mismo a la planta. En este sentido, además de las raíces, otras estructuras subterráneas tienen capacidad para absorber herbicidas desde el suelo y, en algunos casos, esto es de importancia para

la selectividad de los herbicidas en ciertas especies de plantas (Anderson, 1996).

La absorción de los herbicidas en el suelo se puede producir en etapas tempranas, intermedias o tardías del ciclo de las plantas. Dependiendo del estado de crecimiento, las estructuras de las plantas jóvenes (plántulas) que pueden absorber herbicidas del agua del suelo antes de la emergencia de la plántula son las semillas en germinación, brotes y primeras raíces de las plántulas. Durante la emergencia de la plántula, las principales estructuras absorbentes son las raíces (pelos absorbentes y zonas no lignificadas), coleoptilo, mesocótilo o hipocótilo. Luego de que las plántulas se desarrollan en plantas adultas, en etapas intermedias o tardías, sólo las raíces, a través de los pelos radicales, son por lo general las principales estructuras en absorber herbicidas desde la solución del suelo (Anderson, 1996).

En cuanto a la absorción de herbicidas por los brotes subterráneos de las plántulas, se presentan diferencias entre especies de monocotiledóneas y dicotiledóneas. En las gramíneas (poáceas), el nudo coleoptilar y el nudo de la corona son los sitios de absorción más importantes (Anzalone, 2007). Por esta razón, en algunas gramíneas la absorción de herbicidas por los brotes subterráneos es más importante para la efectividad del herbicida que la absorción realizada por las raíces.

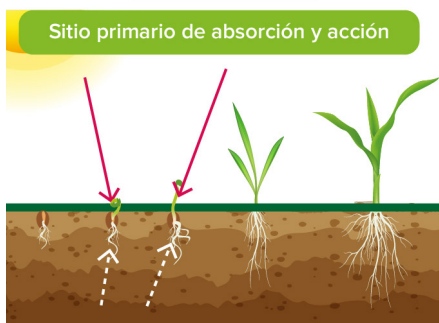
En las plantas dicotiledóneas, la absorción de herbicidas por los brotes subterráneos sucede, pero en general tiene poca importancia, ya que es limitada. En

este grupo de plantas la mayoría de los herbicidas son absorbidos principalmente por las raíces (Anzalone, 2007).

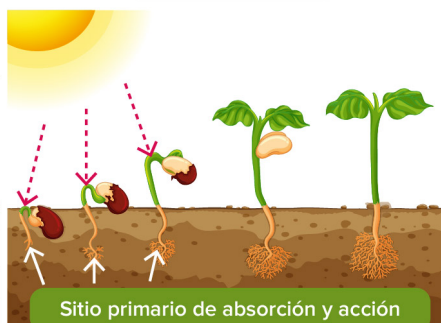
¡Algunos NO controlan plantas emergidas!

Ejemplo: Metolacoloro y Pyroxasulfone

Monocotiledóneas



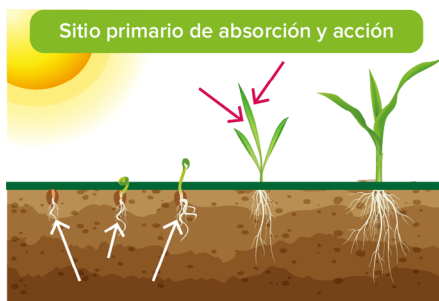
Dicotiledóneas



Otros CONTROLAN plantas emergidas pero SOLO EN ESTADÍOS INICIALES

Ejemplo: Flumioxazin y Flazasulfuron

Monocotiledóneas



Dicotiledóneas

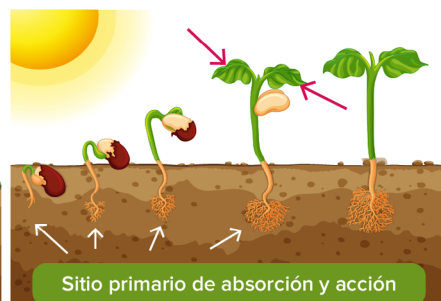


Figura 3.

Lugar de absorción de herbicidas residuales en gramíneas y latifoliadas (Flechas en trazo continuo indican el sitio primario de absorción y acción; flechas en trazo discontinuo indican un sitio secundario).

En lo referente a los herbicidas, estos pueden clasificarse en **4 categorías de acuerdo a su lugar de absorción (Tabla 3)** (Monaco et al, 2002):

1) Herbicidas que son absorbidos por las raíces y tienen actividad en los meristemas radiculares. No controlan plántulas o plantas emergidas. Tienen muy poca movilidad en el suelo, por lo que las semillas de malezas deben germinar en la capa de suelo a fin de que sean controladas. Por ejemplo; las Dinitroanilinas como Trifluralina y Pendimetalin. La siembra de cultivos por debajo de la capa tratada, es una forma de lograr selectividad en los mismos dado que no se producirá absorción.

2) Herbicidas que son absorbidos tanto por raíces como por brotes subterráneos y que pueden traslocarse en forma restringida en las plántulas en desarrollo. La absorción se realiza principalmente por los tallos emergentes (coleoptile y nudo coleoptilar) en las gramíneas, mientras que en las latifolias se produce a través de las raíces. No detienen la germinación, pero matan a las plántulas antes que emerjan, sin controlar plántulas o plantas emergidas. Aquí se encuentran las Cloroacetamidas (Acetoclor, Metolaclor y S-Metolacloro) y las Isoxazolinás (Pyroxasulfone).

3) Herbicidas que son absorbidos por los brotes subterráneos en fase de vapo y tienen algún movimiento en las plántulas en desarrollo. No controlan plántulas o plantas emergidas. Se encuentran los herbicidas Tiocarbamatos

(EPTC, Butilato) que no se comercializan actualmente en Argentina.

4) Se pueden encontrar dos tipos de absorción, por un lado, los herbicidas que son absorbidos por las raíces (4a), pero que por lo general no tienen actividad en el sistema radicular. Estos requieren la translocación al brote en desarrollo sobre el suelo para tener actividad. Diferentes familias químicas se encuentran en esta categoría, cuyo modo de acción implica la energía lumínica (Fotosistema II, PPO, síntesis carotenos), y, por lo tanto, requiere el movimiento a las partes de la planta por encima del suelo. También están aquí las familias químicas que actúan inhibiendo la ALS así como los herbicidas de acción hormonal. En este tipo de absorción, se encuentran también **grupos químicos o ingredientes activos (tipo 4b)** que se pueden absorber principalmente por raíces pero también a través de brotes de tallos emergentes como las Triketonas, Clomazone y Topramezone, y que al igual que el tipo 4a, no tienen actividad en las raíces.

Familia química	Tipo de absorción	Principal lugar de absorción	Control de plántulas /plantas emergidas
Dinitroanilinas	1	Raíces	No
Cloroacetamidas, Isoxazolinonas	2	Coleoptile y nudo coleoptilar (gramíneas); Raíces (latifoliadas)	No
Tiocarbamatos	3	Coleoptile, nudo coleoptilar (gramíneas); Hipocótilo (latifoliadas)	No
Triazinas, Triazinonas, Ureas, Uracilos, Sulfonilureas, Imidazolinonas, Triazolpirimidinas, Triazolinonas, Fenilftalimidas, Difenileteres (Fomesafen), Hormonales	4a	Raíces	Si
Triketonas, Isoxazolidinonas (Clomazone), Pirazoles (Topramezone)	4b	Principalmente raíces; aunque también por tallos emergentes (coleoptile en gramíneas; hipocótilo en latifoliadas)	Si

Tabla 3.
Clasificación de los herbicidas residuales según su lugar de absorción en las plántulas (adaptado de Monaco et al, 2002).

» Comportamiento de los herbicidas en el suelo

Luego de superar los procesos que suceden en la superficie del suelo, que reducen la dosis aplicada, las moléculas de herbicida ingresan al suelo y sobrellevan diferentes interacciones dependientes en gran medida del contenido de materia orgánica, arcilla y el pH, así como de los procesos de degradación (microbiológica o química), regulados por las condiciones ambientales (mayormente humedad y temperatura). De tal manera, luego de la aplicación de un herbicida, su disponibilidad y su concentración, variará en el tiempo incidiendo en su efectividad y en sus efectos residuales sobre los cultivos sembrados con posterioridad.

El comportamiento de los herbicidas en el suelo es un proceso complejo que depende de interacciones entre factores del herbicida, el suelo y las condiciones ambientales. Las principales reacciones que ocurren en la matriz edáfica (**Figura 4**), se pueden agrupar en aquellas que producen su **Transformación** (biótica o abiótica), **Retención** (adsorción a coloides) y **Transporte** (lixiviación principalmente).

En lo referente a la **transformación**, la mayoría de los herbicidas son principalmente degradados por microorganismos, siendo muy pocos los herbicidas en donde la reacción principal es de tipo abiótico (**Tabla 2**). Todos los factores que disminuyan la cinética de degrada-

ción tanto biótica como abiótica, provocarán una mayor persistencia en el suelo de los residuos de herbicidas, incrementando los períodos de control como así los riesgos sobre cultivos en rotación.

En cuanto a la **retención**, esta se refiere al proceso conocido como adsorción. Es un proceso físico de atracción a los coloides del suelo sin cambio en la naturaleza o propiedades químicas de la molécula. Los coloides del suelo están representados por las arcillas y materia orgánica los cuales poseen cargas eléctricas, por lo general negativas, que pueden ser intercambiadas con los cationes y/o herbicidas presentes en la solución (agua) del suelo. Debido a que el grado de adsorción depende de la cantidad de cargas disponibles, es que el tipo y contenido de arcillas y materia orgánica presentes en un suelo determinado regularán las proporciones de moléculas de herbicidas que quedarán retenidas o disponibles en el agua del suelo para ser absorbidas por las malezas o cultivos. En el caso de la materia orgánica, debido a que posee porciones o zonas con cargas (hidrofílicas) como así también sin cargas (hidrofóbicas), este coloide resultará de mayor importancia para los herbicidas de tipo no iónico (**Tabla 6**), que no poseen carga eléctrica los cuales se unirán a la porción sin carga de la misma.

Por último, el **transporte** del herbicida en el suelo implica el movimiento del

mismo en forma predominantemente vertical con el agua en el perfil del suelo. Este proceso, también conocido como lixiviación, es de particular importancia porque puede afectar la efectividad del herbicida al desalojarlo de la capa superficial y conducirlo más profundamente, así como también puede transportarlo hasta el agua subterránea provocando su contaminación.

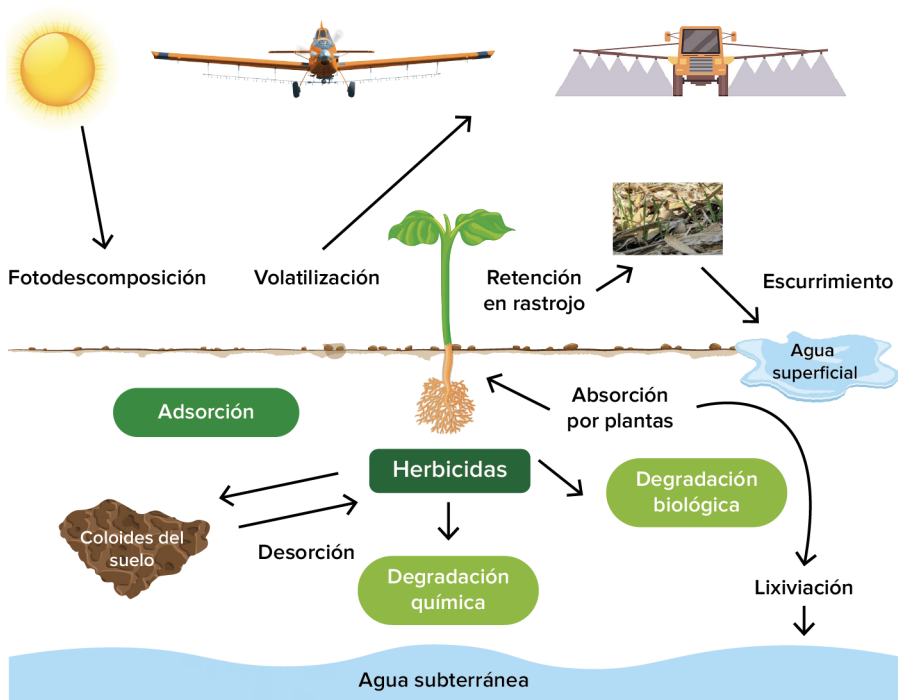


Figura 4.
Reacciones en la superficie y suelo
que afectan el comportamiento
de los herbicidas residuales.

» Persistencia o residualidad de herbicidas en el suelo

La persistencia o residualidad es el ***tiempo que un herbicida permanece en el suelo a concentraciones con efecto agronómico y/o ambiental***. Este período determina el tiempo que puede esperarse control de malezas. No obstante, también puede provocar efectos de fitotoxicidad en los cultivos que siguen en la rotación, e incrementar el riesgo de contaminación del agua subterránea.

Es necesario diferenciar los conceptos de persistencia química y persistencia fitotóxica, residualidad o carryover. La ***química*** indica el período de tiempo durante el cual un herbicida puede detectarse mediante metodologías químicas. Es importante en estudios ambientales y puede determinarse a campo o en laboratorio. Se expresa a través de la vida media. En la ***Tabla 4*** se presentan la vida media en laboratorio a 20°C y la vida media a campo (disipación a campo) de herbicidas seleccionados.

Un herbicida puede persistir en el suelo y ser detectable, sin embargo, esto no significa necesariamente que esté disponible para causar daño a cultivos sensibles.

Por su parte, la ***persistencia fitotóxica, residualidad fitotóxica y el carryover***, representan el ***tiempo que un herbicida permanece en el suelo a concentraciones fitotóxicas para las plantas***. El término carryover, está más orientado hacia los efectos sobre cultivos en rotación e ***indica el efecto residual de***

los herbicidas en el suelo sobre cultivos subsiguientes sensibles. Es por lo tanto un valor variable según la distinta selectividad que posee cada especie respecto de un herbicida determinado. En este caso también puede determinarse a campo o mediante bioensayos y se expresa en días necesarios para alcanzar el 90-100% del crecimiento o el rendimiento potencial de un cultivo que creció sin la presencia del herbicida. Diversas estrategias impiden o atenúan los efectos negativos del carryover.

- La primera consiste en respetar las recomendaciones que el fabricante enumera en la etiqueta. Por ejemplo, las dosis, tipos de suelos en donde se puede aplicar y restricciones sobre rotaciones de cultivos.

- Es muy importante efectuar una rotación de los modos de acción de los mismos, a fin de impedir potenciales incrementos de sus residuos en el suelo, dado que puede generar riesgo de acumulación (stacking; se desarrolla más adelante).

- El laboreo es otra estrategia que ha sido mencionada para atenuar los efectos residuales sobre cultivos en rotación. Solo sería factible si se espera que los residuos del herbicida se encuentren localizados en una capa superficial, por lo cual el laboreo permitiría efectuar la “dilución” de los residuos en profundidad en el suelo.

● La siembra de cultivos tolerantes a los mismos modos de acción de los herbicidas residuales aplicados previamente y cuyos residuos pueden permanecer en el suelo. En tal sentido, se han efectuado trabajos con cultivares de maíz CL (Clearfield) resistentes a Imidazolinonas que presentaron tolerancia a residuos de Diclosulam en el suelo (Bailey y Wilcut, 2003). También se han evaluado cultivares de girasol CL, los cuales han mostrado tolerancia a residuos de Met-sulfuron (Listorti et al, 2018) y Diclosulam (Divita et al, 2022; Bernabé et al, 2021). Además de las estrategias citadas, existen metodologías de diagnóstico que

pueden ser utilizadas como herramientas en la toma de decisiones a la hora de sembrar un cultivo sensible en rotación: a) los bioensayos en laboratorio o invernáculo, b) realizar la siembra de un cultivo sensible directamente en el lote donde se sospecha la presencia de un herbicidas residual, o c) realizar un análisis de laboratorio con el fin de determinar la presencia de residuos de un herbicida en el suelo.

Mecanismo / Modo de acción ²	Grupo químico	Herbicidas	Vida media en laboratorio a 20°C (días)	Vida media a campo (días)
ALS	Sulfonilureas	Metsulfuron	23 ³	13
		Clorimuron	40	28
		Clorsulfuron	51	36
		Iodosulfuron	3	3
		Sulfometuron	24	79
	Imidazolinonas	Imazapir Imazetapir	90 90	84 51
	Triazolpirimidinas	Diclosulam	49	20
FII	Triazinas	Atrazina	66	29
	Triazinonas	Metribuzin	7	19
	Ureas	Diuron	147	90
PPO	Difeniléteres	Fomesafen	86	86
	Fenilftalimidias	Flumioxazin	22	18
	Triazolinonas	Sulfentrazone	400	212
Mimetizan Auxinas	Hormonales	2,4-D	4	29
		Clopiralid	23	8
		Dicamba	10	4
		Picloram	90	34
Síntesis de carotenos	Triketonas	Mesotrione	20	5
		Biciclopirona	213	-
	Pyrazoles	Topramezone	218	26
	Isoxazolidinonas	Clomazone	23	27
	Fenil heterociclos	Flurocloridona	53	41
Síntesis AGCML	Cloroacetamidas	Acetoclor	11	12
		S-Metolacoloro	15	23
	Isoxazolininas	Pyroxasulfone	22	22
ACCASA	Ariloxi-fenoxi	Haloxifop	9	18
	Ciclohexanodionas	Cletodim	1	3

Tabla 4.
Persistencia en el suelo, en laboratorio y a campo, de los principales herbicidas, con efecto residual según familia y MOA¹

1 University of Hertfordshire, 2022; Shaner, 2014; Congreve y Cameron, 2014.

2 ALS: acetolactato sintetasa; FII: fotosistema II; PPO: protoporfirinógeno oxidasa; AGCML: ácidos grasos de cadena muy larga; ACCASA: acetil CoA carboxilasa

3 Clasificación de riesgos según Congreve y Cameron, 2014:

Celdas en verde (0-30 días); improbable que posean riesgos para cultivos sembrados el año siguiente.

Celdas en amarillo (30-100 días); baja-intermedia probabilidad de riesgo para cultivos sembrados al año siguiente, dependiente de condiciones

Celdas en fucsia (> 100 días); por lo general poseen restricciones de siembra, con largos intervalos para cultivos sensibles.

» Factores que afectan la persistencia y residualidad de los herbicidas

La persistencia o residualidad de un herbicida es un proceso complejo, muy difícil de predecir o modelar, debido a que está controlado o regulado por múltiples

interacciones entre las características de los suelos, las propiedades del herbicida y las condiciones del ambiente (Figura 5).

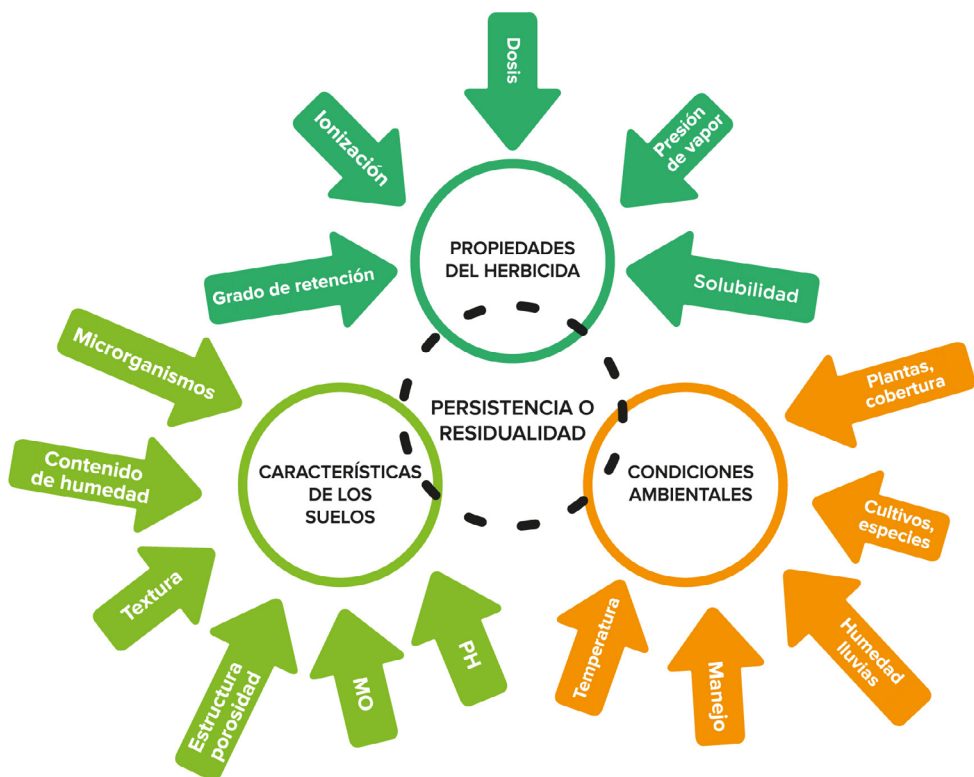


Figura 5.
Factores que afectan la persistencia en el suelo de los herbicidas residuales.

FACTORES DEL SUELO

El suelo es un sistema heterogéneo y dinámico en el cual los herbicidas pueden ser retenidos, degradados y acumulados. Entre las principales propiedades del suelo que afectan la disponibilidad de los herbicidas, se destacan la textura, el contenido de materia orgánica, el contenido de humedad y el pH.

Los coloides del suelo (principalmente arcillas y materia orgánica) son importantes componentes que adsorben moléculas de herbicidas impidiendo que estén disponibles en la solución (agua) del suelo. El grado de adsorción dependerá del contenido y tipo de arcillas y materia orgánica. Generalmente, los suelos con mayor contenido de arcilla y materia

orgánica poseen mayor potencial para retener a los herbicidas en las partículas del mismo, incrementándose la adsorción por los coloides del suelo con la consecuente disminución de la residualidad y la lixiviación (Ashton y Monaco, 1991; Hager et al, 2000) (**Figura 6**).

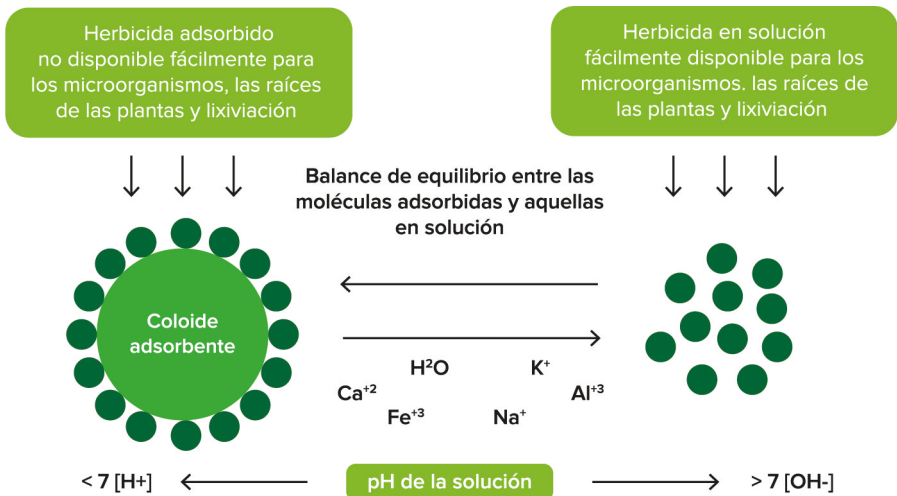


Figura 6.
Dinámica de los herbicidas entre la solución del suelo y los coloides.

El contenido de humedad del suelo es un factor muy importante que regula la persistencia de los herbicidas y su disponibilidad. El agua del suelo posee un rol polifuncional y regulador de diferentes reacciones y procesos: la absorción por las plantas, la adsorción, la lixiviación, el escurrimiento superficial, la volatilización y la actividad microbiana (**Figura 7**).

En el caso de los herbicidas residuales, el contenido de humedad del suelo incide principalmente en el control de malezas y persistencia de los mismos. Esto se debe a 4 razones principales:

1. El agua del suelo permite que los herbicidas residuales se absorban por las estructuras subterráneas de las malezas, dado que sólo los pueden absorber cuando están disueltos.
2. Permite que los herbicidas residuales se incorporen y distribuyan en una capa de suelo más profunda de pocos cm (2-3 cm). Esto se debe a que luego de su aplicación, se forma una película superficial

que posee nulo o mínimo alcance de las estructuras subterráneas (pelos radiculares y/o tallos emergentes, semillas) de las malezas. Por lo cual, el agua en forma de riego o lluvia permite que la película original profundice y genere una capa de mayor espesor.

3. Permite que los herbicidas residuales puedan ser desorbidos de los coloides del suelo y estén disponibles en el agua de los poros (solución del suelo). El agua del suelo compite por los lugares de adsorción de los coloides liberando parte de las moléculas de herbicida que quedarán disponibles.
4. Afecta la actividad microbiológica y bioquímica del suelo, lo cual incide en la degradación de los herbicidas.



Figura 7.
La solución del suelo (agua del suelo) y su relación con diferentes procesos del suelo (Adaptado de Sparks, 2003).

Algunos herbicidas conocidos como iónicos (**Tabla 6**), son particularmente afectados por el pH del suelo. En suelos con pH elevado (por lo general mayor a 7), menores concentraciones de los herbicidas se adsorben a las partículas del mismo, debido a que en el caso de los ácidos débiles son repelidos por las cargas negativas de los suelos y en el de las bases débiles pasan a una forma molecular, estando por lo tanto más disponibles (**Figura 6**). Por el contrario, con pH bajos (por lo general menores a 7), los herbicidas iónicos suelen estar más adsorbidos a los coloides del suelo y por lo tanto no están fácilmente disponibles.

El pH del suelo puede influir en la persistencia de algunos herbicidas, especialmente en las Triazinas y Sulfonilureas. La degradación química y microbiana de los herbicidas es por lo general más lenta a pH del suelo elevados. La tasa de degradación química de las Triazinas y Sulfonilureas disminuye cuando el pH aumenta, especialmente por encima de 6.0-7.0. Por el contrario, un pH del suelo bajo incrementa la persistencia de Imidazolinonas como Imazaquin e Imazetapir. Cuando el pH cae por debajo de 6.0, Imazaquin e Imazetapir se adsorben fuertemente a las partículas del suelo, reduciendo su disponibilidad para los microorganismos, que representan su mecanismo primario de degradación.

Los principales microorganismos del suelo, bacterias, hongos, y actinomicetes, son responsables de la descomposición de la gran mayoría de los herbicidas, debido a que los utilizan como

fuentes de energía. Los microorganismos requieren ciertas condiciones ambientales para alcanzar un óptimo crecimiento, tales como humedad, temperatura, pH, oxígeno y nutrientes (Borowik y Wyszowska, 2016). Usualmente los suelos cálidos, bien aireados, fértiles, con pH neutro, son los más favorables para el crecimiento microbiano y por lo tanto para la degradación de los herbicidas (Bedmar, 2004).

FACTORES CLIMÁTICOS Y DEL AMBIENTE

Las variables climáticas involucradas en la degradación de los herbicidas son la temperatura, las lluvias, la humedad y la luz solar. La luz solar algunas veces es un factor de cierta importancia en la degradación de los herbicidas. La absorción de energía lumínica aumenta el nivel de energía de la molécula, resultando en alteraciones estructurales de la misma, sin embargo para la mayoría de los herbicidas más persistentes en el suelo, son escasas las pérdidas debidas a fotodescomposición (Kerle et al, 1996).

La degradación por lo general se incrementa cuando aumentan la temperatura, las lluvias y la humedad, debido a que tanto las tasas de degradación química como microbiana aumentan con mayores niveles de ambas variables (Hager et al, 2000). Sin embargo, cuando se presentan ciclos de baja temperatura y/u ocurrencia de lluvias, se reduce la degradación microbiana y química y, por ende, se extienden los períodos de espera para la siembra de cultivos sen-

sibles. Por este motivo, los fabricantes en varios casos, especifican además del período de tiempo, la cantidad de lluvia

acumulada luego de la aplicación de un herbicida, necesaria para reducir el riesgo de fitotoxicidad de un cultivo sensible (ver *Tabla 5*).

Herbicida	Cultivo	Lluvia acumulada	Días de espera
Imazapir (+Imazamox)	Trigo, pan, avena, cebada	300mm en 90 DDA	Ciclo siguiente
Imazapir	Alpiste, pan, avena, cebada, trigo, pan	400mm	Ciclo siguiente
Imazapir	Colza	650mm	Ciclo siguiente
Prosulfuron + Triasulfuron	Soja	> 150mm	100
Closulfuron + Metsulfuron	Soja	250mm	21 STS - 150 no STS
Imazapic	Soja y maíz	600mm	10 meses
Imazaquin, Imazapir + Imazapic	Maíz	600mm	10 meses
Thiencarbazono + Isoxaflutole	Soja	150mm	100
Topramezone	Soja	300mm en 90 DDA	9 meses

Tabla 5.

Recomendaciones de lluvias acumuladas y período de espera, para la siembra de cultivos luego de la aplicación de algunos herbicidas residuales.

Además del clima, otras variables propias de los ambientes en donde se aplican los herbicidas pueden afectar su disipación y por tanto el efecto de carryover y los períodos de espera para sembrar cultivos sensibles. Se pueden mencionar los sistemas de labranza, la cobertura vegetal o de residuos al momento de la aplicación del herbicida y los tipos de cultivos y/o sus cultivares que se siembran en las rotaciones.

En cuanto a los sistemas de labranza, la siembra directa (SD) es el predominante

en Argentina con un 91% de la superficie sembrada para el ciclo 2019/20 (ReTAA, 2021). El resto de la superficie sembrada corresponde mayormente a la labranza convencional (LC). En cuanto a la SD, debe tenerse en cuenta que por el solo hecho de no roturar el suelo y presentar residuos de malezas y cultivos en superficie, genera un gran impacto en las propiedades químicas, físicas y biológicas del suelo. Tal situación, provoca diferentes efectos sobre los procesos que condicionan el comportamiento de los herbicidas en el suelo. Según Alletto

et al (2010), la SD modifica diversas propiedades del suelo como la temperatura, el contenido de agua, el pH, la materia orgánica (tipo, distribución y cantidad), los microorganismos (localización, abundancia y actividad), la macroporosidad a través de la presencia de raíces y macrofauna, y la estructura (poros y estabilidad). A raíz de tales efectos, se modifican las reacciones de degradación, adsorción, volatilización, lixiviación y escurrimiento

de los herbicidas, además de producirse su interceptación en la superficie del suelo por el rastreo al momento de su aplicación (**Figura 8**). A pesar de los efectos que provoca la SD, no se han encontrado grandes diferencias en la persistencia de los herbicidas en comparación con la LC. Tal resultado fue observado para diversos herbicidas como Atrazina, Clorimuron, Clomazone, Imazaquin e Imazetapir (Locke y Bryson, 1997).

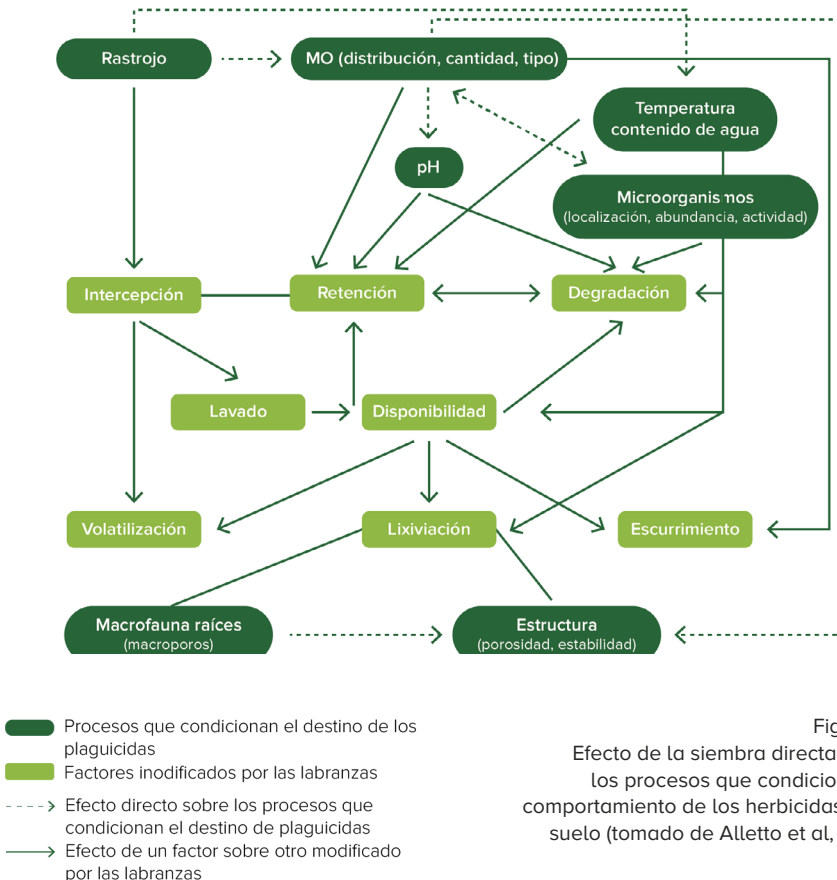


Figura 8.
Efecto de la siembra directa sobre los procesos que condicionan el comportamiento de los herbicidas en el suelo (tomado de Alletto et al, 2010).

En lo referente a los cultivos o tipo de cultivos sembrados, se puede destacar que poseen una marcada influencia sobre los períodos de espera necesarios para sembrar sin riesgos de fitotoxicidad luego de la aplicación de un determinado herbicida. Esto se debe a que cada especie y/o cultivar, posee una sensibilidad o susceptibilidad característica a ciertas concentraciones de los herbicidas en el suelo. Por lo tanto, ante la presencia de residuos en el suelo del mismo herbicida, las plantas menos sensibles tolerarán mayores concentraciones por lo cual podrán sembrarse anticipadamente respecto de plantas muy sensibles.

PROPIEDADES DEL HERBICIDA

Las principales propiedades del herbicida, que influyen sobre su persistencia son la adsorción al suelo, la solubilidad en agua, el potencial de ionización, la dosis, la formulación, la presión de vapor, las propiedades químicas y la susceptibilidad de la molécula a la alteración o degradación química o microbiana (Hager et al, 2000; Bedmar y Gianelli, 2014).

La capacidad de adsorberse a los coloides del suelo de un herbicida es usualmente caracterizada a través del coeficiente de distribución de adsorción (K_d), el cual es definido como la relación entre la cantidad de sustancia adsorbida y la cantidad en solución, para una situación de equilibrio (Weber et al, 2004).

En tal sentido, altos valores de K_d indican que los plaguicidas son fuertemente adsorbidos a los componentes del suelo,

presentando en consecuencia poca movilidad, y resistencia a la degradación microbiana. Del mismo modo, indica que el plaguicida es probablemente bioconcentrado, hidrofóbico e insoluble en agua, existiendo sin embargo algunas excepciones (Wauchope et al, 2002). En contraste, herbicidas con bajos valores de K_d son débilmente adsorbidos y poseen en consecuencia, mayor probabilidad de lixiviar hacia el agua subterránea (Tiryaki y Temur, 2010).

Los coeficientes de adsorción (K_d) de un herbicida son específicos para cada suelo, pudiendo variar entre suelos o con la profundidad en un perfil de suelo. De esta manera, se prefiere la utilización de un índice más universal que permita comparar las características de adsorción de los fitosanitarios en una forma relativamente independientemente de los suelos. Así el K_d se suele dividir por el % de carbono orgánico en el suelo, conociéndose esta conversión como coeficiente de partición en carbono orgánico (K_{oc}), siendo ésta la constante de adsorción más utilizada.

La solubilidad es una medida de cuánto herbicida se puede disolver en agua y se relaciona con la potencialidad para ser incorporado al suelo por la lluvia o riego y con la absorción por las malezas en germinación (Congreve y Cameron, 2014). Se expresa en mg/L (ppm) o en microgramos/L (ppb) de agua a 20°C. Los herbicidas con baja solubilidad por lo general requieren mayor volumen de lluvia para que puedan incorporarse al suelo, y tienden a estar menos disponibles en la

solución del suelo que los herbicidas más solubles. Aquellos herbicidas con alta solubilidad se incorporan más fácilmente al suelo con escenarios de lluvias limitadas, así como también se facilita su biodegradación. Según la clasificación en vigencia (Universidad de Hertfordshire, 2022), la solubilidad se considera baja si es < 50 ppm, moderada 50-100 ppm y alta > 500 ppm (**Tabla 7**).

Este factor también puede asociarse con el potencial para lixiviar de un herbicida. En general los herbicidas de alta solubilidad, al tener mayor afinidad por el agua, pueden transportarse solubilizados por lixiviación a capas más profundas del suelo, o causar efectos indeseables al ser absorbidos por las raíces de cultivos sensibles.

El potencial de ionización se refiere a la capacidad de un herbicida de ionizarse o disociarse en una solución acuosa. Esto regula el grado de retención a los coloides y la disponibilidad para plantas y microorganismos, la solubilidad y movilidad de los herbicidas, así como la penetración y la translocabilidad en las plantas (Anzalone, 2007). Depende de la polaridad (cantidad de cargas) de la sustancia y el pH de la solución del suelo (Starcks, 2003). Se mide a través del pK que es el logaritmo negativo de la constante de disociación. El valor de esta constante indica la posibilidad que tiene una molécula de presentarse en forma molecular o iónica en un medio con un pH determinado, además de brindarnos una clara idea del grado de acidez o basicidad de la molécula (Anzalone, 2007).

Según el grado de ionización, los herbicidas pueden clasificarse en:

- 1) no iónicos: no poseen cargas a ningún pH de la solución del suelo;
- 2) catiónicos (bases fuertes): están cargados positivamente a todos los pH;
- 3) bases débiles: poseen predominantemente cargas positivas a $\text{pH} < \text{pK}$;
- 4) ácidos débiles: poseen cargas predominantemente negativas a $\text{pH} > \text{pK}$.

En la **Tabla 6**, se presenta una clasificación de los grupos químicos y herbicidas de uso en Argentina según su grado de ionización.

Los herbicidas fuertemente básicos (catiónicos) son rápidamente inactivados dado que son enérgicamente adsorbidos por los coloides del suelo, los cuales poseen cargas negativas. Muchos herbicidas que son bases débiles se adsorben a la materia orgánica y a la fracción arcillosa del suelo, sin embargo, la adsorción es dependiente del pH. Los herbicidas ácidos son poco adsorbidos, especialmente cuando el pH del suelo es superior a su pK, debido a que son repelidos por las cargas negativas del suelo. Sin embargo, pequeñas cantidades pueden adsorberse a la materia orgánica y a los coloides positivamente cargados como los óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio. Los herbicidas neutros se adsorben muy poco, aunque si la solubilidad en agua es baja, pueden hacerlo a través de fuerzas físicas (Alexander y Scow, 1989). Estos últimos herbicidas se retienen principalmente en la fracción no iónica de la materia orgánica del suelo.

Ácidos débiles	Bases débiles	Catiónicos	No iónicos
Hormonales	Triazinas	Bipiridilos	Cloroacetamidas
Cicloexanodionas: Cletodim, Setoxidim AriloxiFenoxi: Fenoxaprop, Quizalofop-p-tefuril, Haloxyfop	Triazinas		Difenileteres: Lactofen, Fluoroglicofen, Oxifluorfen
Sulfonilureas			Dinitroanilinas
Imidazolinonas			Tiocarbamatos
Triazolpimidinas			Ureas
Sulfonil-aminocarbonil-triazolinonas (Thien carbazone)			Varios: Flumioxazin, Pyroxasulfone, Tolpyralate, Pyraflufen, Carfentrazone, Clomazone, Flurocloridona, Diflufenican, Isoxaflutole, Amicarbazone
Difenileteres: Acifluorfen, Aclonifen, Fomesafen			Ariloxi-fenoxi: Propaquizafop* Fenilpirazolinás: Pinoxaden *(no disocia entre pH 4 - 9)
Varios: Glifosato, Sulfentazone, Bentazon, Saflufenacil, Mesotrione, Tembotrione, Bispyribac sodio, Topramezone, Biciclopirona, Glufosinato de amonio			

Tabla 6.
Clasificación de los herbicidas utilizados en Argentina según su potencial de ionización en agua.

La presión de vapor de un herbicida determina su volatilidad (**Tabla 2**). Los herbicidas que tienen elevada presión de vapor, generalmente tienen mayor probabilidad de volatilizarse (Ashton y Mónaco, 1991).

La estructura química del herbicida determinará como se degradará en el suelo. Algunos herbicidas son rápidamente descompuestos por los microorganismos, mientras que otros son resistentes a la descomposición. Varios herbicidas son

degradados a través de reacciones químicas, que involucran hidrólisis, oxidación y reducción. La descomposición química depende no sólo de la estructura química, sino también de factores edáficos y climáticos (Hager et al, 2000).

La potencialidad de lixiviación de un herbicida hacia el agua subterránea puede estimarse por medio del coeficiente GUS (Grounwater Ubiquity Score; Gustafson, 1989), que resulta de la integración en una ecuación de la vida media y el coe-

ficiente de adsorción en carbono orgánico del herbicida (Koc). En la (Tabla 7), se presentan los valores del índice GUS de herbicidas que pueden causar efectos residuales perjudiciales sobre cultivos según diversos reportes (AAPRESID). Los

herbicidas con mayor riesgo de movilización desde la superficie hacia capas más profundas del suelo son las Sulfonilureas, Imidazolinonas, Metribuzin, Fomesafen, sulfentrazone, herbicidas hormonales, Biciclopirona y Topramezone.

Mecanismo / Modo de acción ²	Grupo químico	Herbicidas	Adsorción Koc/ Kfoc ³	Solubilidad en agua (ppm) ⁴	Lixiviación (GUS) ⁵
ALS	Sulfonilureas	Metsulfuron	35	M	A
		Clorimuron	106	A	A
		Clorsulfuron	36.3	A	A
		Iodosulfuron	50	A	B
		Sulfometuron	85	M	A
	Imidazolinonas	Imazapir Imazetapir	125 52	A A	M A
FII	Triazolpirimidinas	Diclosulam	90	B	M
	Triazinas	Atrazina	100	B	M
	Triazinonas	Metribuzin	48.3	A	A
	Ureas	Diuron	680	B	M
PPO	Difeniléteres	Fomesafen	50	B - M	A
	Fenilftalimidas	Flumioxazin	889	B	B
	Triazolinonas	Sulfentrazone	43	A	A
Mimetizan Auxinas	Hormonales	2,4-D	39.3	A	A
		Clopiralid	5	A	A
		Dicamba	5.3	A	M
		Picloram	13	A	A
Síntesis de carotenos	Triketonas	Mesotrione	122	A	B
		Biciclopirona	13	A	A
	Pyrazoles	Topramezone	171	A	A
	Isoxazolidinonas	Clomazone	300	A	M
	Fenil heterociclos	Flurocloridona	700	B	M
Síntesis AGCML	Cloroacetamidas	Acetoclor	156	M	B
		S-Metolaclo	200.2	M	M
	Isoxazolininas	Pyroxasulfone	57	B	M
ACCASA	Arioxi-fenoxi	Haloxifop	75	B	B
	Ciclohexanodlonas	Cletodim	22.7	A	B

Tabla 7. Adsorción, solubilidad y lixiviación potencial en el suelo de los principales herbicidas con efecto residual según familia y MOA¹. (B=baja, M=moderada, A= alta).

¹ University of Hertfordshire, 2022; Shaner, 2014; Congreve y Cameron, 2014

² ALS: acetolactato sintetasa; FII: fotosistema II; PPO: protoporfirinógeno oxidasa; AGCML: ácidos grasos de cadena muy larga; ACCASA: acetil CoA carboxilasa

³ Koc/ Kfoc : < 15 = Débilmente retenido/muy móvil, 15-75 = Poco retenido/móvil, 75-500 = moderadamente

retenido/moderadamente móvil, 500 4000 = muy retenido/levemente móvil, > 4000 = fuertemente retenido/no móvil

⁴ Solubilidad: < 50 = Baja, 50 - 500 = Moderada, > 500 = Alta

⁵ GUS: > 2.8 = Alta lixiviación, 2.8 - 1.8 = Moderada o de Transición, < 1.8 = Baja lixiviación

» Riesgo de Carryover

Considerando las principales propiedades del suelo que regulan el comportamiento de los herbicidas residuales (contenido de humedad, pH, contenido de materia orgánica y contenido de arena), en la **Tabla 8** se presenta en forma esquemática el riesgo de carryover que muestran los herbicidas según su tipo de ionización, si son aplicados en suelos que poseen diferentes condiciones.

Para todos los tipos de herbicidas residuales (iónicos o no iónicos), los mayores riesgos de carryover, se asocian, por lo general, con aplicaciones en suelos con baja humedad (<40-50% de capacidad de campo), bajo contenido de ma-

teria orgánica (<2%) y elevado contenido de arena (>60-70%). Por su parte, el pH del suelo posee gran importancia solo en el caso de los herbicidas iónicos, sean ácidos o bases débiles, incrementándose los riesgos cuando se aplican en suelos con pH cercanos o superiores a 7.

Todas estas propiedades, como se explicó anteriormente, regulan la disponibilidad del herbicida en el suelo para las plantas y microorganismos, y conjuntamente con las temperaturas y lluvias previas y posteriores a la aplicación, afectan la persistencia y disipación de los residuos y por ende el riesgo de carryover.

Tipo de herbicida según su ionización	Propiedad del suelo							
	Contenido de humedad (% de capacidad de campo)		pH		MO (%)		Arena (%)	
	< 40-50	> 50	< 7	> 7	< 2	> 2	< 50-60	> 60-70
No iónicos								
Iónicos (ácidos y bases débiles)								

 Alto riesgo  Moderado a bajo riesgo  Bajo riesgo

Tabla 8.
Riesgo de carryover de herbicidas iónicos y no iónicos según diversas propiedades del suelo.

» “Overlapping” o superposición de la actividad de herbicidas residuales para el control de malezas

Una estrategia de manejo que ha sido desarrollada para promover el control de malezas en el tiempo, es la superposición de la actividad de herbicidas residuales, también conocida como “overlapping”. Se basa en la aplicación secuencial de herbicidas en el tiempo, a fin de superponer la acción de herbicidas residuales con diferente mecanismo de acción, lo cual permite mantener y extender la concentración activa de los mismos y lograr una elevada eficacia de control (Papa y Tiesca, 2016).

El lapso entre la primera y segunda aplicación es variable porque depende de

numerosas y complejas interacciones entre el herbicida, la maleza y el ambiente. Los tratamientos con herbicidas residuales aplicados en secuencia han demostrado ser más eficaces en el control de malezas, respecto de tratamientos simples, debido a la obtención de mayores controles iniciales y una residualidad más prolongada (Papa y Tiesca, 2016; Chahal et al, 2018; Sarangi y Jhala, 2019).

Esta estrategia, permite combinar diferentes mecanismos de acción a lo largo del tiempo, logrando reducir la presión de selección y ayudando a mantener la sustentabilidad de los sistemas.

» Acumulación o “stacking” de residuos herbicidas en el suelo

Debido a que la aplicación en secuencia de herbicidas residuales es una estrategia de uso frecuente, ha cobrado importancia la potencial acumulación o apilamiento (“stacking”) de herbicidas en el suelo. Este apilamiento puede incrementar paulatinamente los problemas de persistencia de los herbicidas utilizados, resultando en situaciones de

fitotoxicidad aditiva (el efecto fitotóxico de dos o más herbicidas es similar a la suma de sus efectos fitotóxicos individuales) o sinérgica (el efecto fitotóxico de dos o más herbicidas es superior a la suma de sus efectos fitotóxicos individuales) sobre los cultivos de la rotación (Nash, 1981; Johnson et al, 2005).

En Argentina, los herbicidas inhibidores de la Acetolactato Sintetasa (ALS) suelen estar en gran medida asociados a los problemas de residualidad. Esta enzima es clave en la formación de aminoácidos esenciales para el crecimiento de las plantas (leucina, isoleucina y valina) (Arregui y Puricelli, 2008; Shaner, 2014). Este mecanismo de acción cuenta con ingredientes activos que son ampliamente utilizados en los sistemas productivos y que se caracterizan por su alta persistencia en el suelo (**Tabla 4**). La dinámica de disipación (degradación) que presentan ciertos herbicidas inhibidores de la ALS (ej: Metsulfuron, Clorimuron, Imazetapir, Diclosulam y Clorsulfuron) (Paul et al, 2009; Zabick et al, 2001), sumado a las aplicaciones en secuencia, pueden causar un incremento potencial de los residuos de herbicidas y de la fitotoxicidad sobre cultivos sensibles (Szmi-gielski et al, 2011).

Los efectos fitotóxicos observables en cultivos sensibles pueden ser estructurales (clorosis, necrosis) o pueden ser daños fisiológicos que causen reducciones de la tasa de crecimiento o del ciclo productivo (Pinto de Carvalho et al, 2009; Panaggio, 2017). Efectos negativos sobre la tasa de crecimiento en el período crítico del cultivo, implican efectos negativos sobre variables reproductivas como el número de espigas y granos y el peso de granos. Sin embargo, la fitotoxicidad depende de complejas interacciones entre la intensidad de uso de herbicidas (Papa y Masaro, 2005), la persistencia e interacción en el suelo (Geisel, 2007), la sensibilidad de los cultivos (Helling,

2005) y las condiciones ambientales post aplicación (Maurice, 2005).

Las sequías o períodos con déficit hídrico en el suelo pueden conducir a la acumulación de residuos de herbicidas. También puede existir efecto acumulativo en suelos con bajo contenido de materia orgánica, alto contenido de arena y/o pH neutro-básico. Asimismo, la aplicación previa de un herbicida ALS, puede predisponer al cultivo en rotación a manifestar mayores niveles de fitotoxicidad por aplicaciones de herbicidas ALS en post-emergencia.

En el sudeste de la provincia de Buenos Aires se comprobaron efectos fitotóxicos sobre cultivos invernales como trigo y cebada (rotación soja/cultivos invernales), durante dos ciclos productivos (2014-2015 y 2016-2017), debido a las aplicaciones secuenciales de herbicidas inhibidores de la ALS (Panaggio, 2017). Los síntomas observados incluyeron clorosis, disminución de producción de biomasa y de la tasa de crecimiento del cultivo en el período crítico de definición del rendimiento, disminución del número de espigas m^{-2} , disminución del peso y número de granos. El efecto negativo de stacking o de acumulación de residuos herbicidas sobre cebada y trigo se intensificó en la medida que se aplicaron mayor cantidad de herbicidas inhibidores de la ALS a lo largo de un año experimental (**Figura 9**).

Sin embargo, en la región noroeste de Buenos Aires, Principiano (2018) no observó efectos negativos por acumulación de herbicidas sobre colza (rotación

soja/colza). Los resultados disímiles encontrados, fueron debidos a que en dichos estudios existieron diferencias en el ambiente climático-productivo, en las secuencias herbicidas (los activos y en la

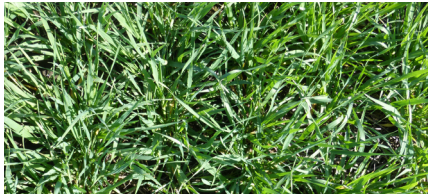
intensidad de uso de herbicidas) y en los cultivos empleados.



Testigo



Metsulfuron



Metsulfuron / Metsulfuron



Metsulfuron/Diclosulam/Metsulfuron



Metsulfuron/Diclosulam/Imazetapir/Metsulfuron



Metsulfuron / Diclosulam / Imazetapir /
(Metsulfuron+Clorsulfuron) / Metsulfuron



Figura 9.

Efectos fitotóxicos por apilamiento o “stacking” herbicida causados por secuencias de aplicación de herbicidas inhibidores de la acetolactato sintetasa en cebada cervecera (cv Andreia). Fotos de ensayos de experimentación de “stacking”. Balcarce, sudeste de Buenos Aires. Período 2014-2015. Las imágenes muestran 6 tratamientos que varían en la cantidad total de herbicidas inhibidores de la ALS aplicados (desde 0 hasta 5 herbicidas) a lo largo de un año experimental en una rotación soja/cebada.

Bibliografía

ALEXANDER, M.; SCOW, K. 1989. Kinetics of biodegradation in soil. In: Sawhney, B.L. and Brown, K. (eds). Reactions and movement of organic chemicals in soils. Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA. pp. 243-269.

ALLETTO, L.; COQUET, Y.; BENOIT, P.; HEDDADJ, D.; BARRIUSO, E. 2010. Tillage management effects on pesticide fate in soils. A review. *Agronomy for sustainable development*, 30(2), 367-400.

ANDERSON, W.P. 1996. *Weed Science: principles and applications*. Third Edition. West Publishing Company, St. Paul, MN. 388p.

ANZALONE, A. 2007. *Herbicidas. Modos y mecanismos de acción en plantas*. Universidad Centro Occidental Lisandro Alvarado, UCLA. Venezuela. 72p.

ASHTON, F.M.; MONACO, T. 1991. *Weed science. Principles and Practices*. 3° ed. A Wiley-interscience publication. John Wiley & Sons, inc. New York. Chichester. Brisbane. Toronto. Singapore. 466 p.

BAILEY, W. A.; WILCUT, J.W. 2003. Tolerance of imidazolinone-resistant corn (*Zea mays*) to diclosulam. *Weed Technology*, 17 (1), 60-64.

BEDMAR, F. 2004. Residualidad de herbicidas en el suelo. 21° Jornada de actualización profesional en cosecha gruesa. Argentina, Buenos Aires, Mar del Plata.

BEDMAR, F.; GIANELLI, V. 2014. Comportamiento de los herbicidas en el suelo. En: Fernández, O. A., Leguizamón, E. S. y Acciaresi, H. A. (Eds.). *Malezas en invasoras de la Argentina*. (pp. 361-390). Bahía Blanca, Argentina: EdiUNS.

BERNABÉ, M., BEDMAR, F., GIANELLI, V., QUIROZ, F. 2021. Tolerancia de girasoles CL y CL plus a residuos de diclosulam en suelo. III Congreso Argentino de Malezas. ASACIM 2021.

BOROWIK, A.; WYSZKOWSKA, J. 2016. Soil Moisture as a Factor Affecting the Microbiological and Biochemical Activity of Soil. *Plant, Soil and Environment*, 62, 250-255.

BOYD, S.A.; XIANGCAN, J.; LEE, J.F. 1990. Sorption of Nonionic Organic Compounds by Corn Residues from a No-Tillage Field. *Journal of Environmental Quality*. Volume19, Issue4: 734-738.

CONGREVE, M.; CAMERON, J. (eds). (2014). Soil behaviour of pre-emergent herbicides in Australian farming systems – reference manual for advisers. GRDC publication, Australia. 40p.

CHAHAL, P.S.; GANIE, Z.A.; JHALA, A.J. 2018. Overlapping residual herbicides for control of photosystem (PS) II- and 4-Hydroxyphenylpyruvate dioxygenase (HPPD)-inhibitor-resistant Palmer amaranth (*Amaranthus palmeri* S. Watson) in glyphosate-resistant Maize. *Plant Sci.* 8:2231.

DAO, T.H. 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.

DIVITA, I.F.; BEDMAR, F.; GIANELLI, V.; QUIROZ, F.; MONTERUBBIANESI, M.G.; MEDICI, S. 2022. Sensibilidad de cultivares de girasol con y sin tecnología clearfield a la presencia de residuos de diclosulam en el suelo. *Agronomía&Ambiente. Revista de la Facultad de Agronomía (UBA)*, 42 (2): 66-81.

GEISEL, B. 2007. The phytotoxic effect of ALS inhibiting herbicide combinations in prairie soils. Magister Scientiae thesis, Department of Plant Sciences, University of Saskatchewan. Canadá. 67p.

GUSTAFSON, D.I. 1989. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 8: 339–357.

HAGER, A.; SPRAGUE, C.; MC GLAMERY, M. 2000. Factors affecting herbicide persistence. *Agricultural pest management handbook*. Illinois. 323-326.

HELLING, S.C. 2005. The science of soil residual herbicides. In: Van Acker, R.C. (ed). *Soil Residual Herbicides: Science and Management*. Topics in Canadian Weed Science, Volume 3. Sainte-Anne-de Bellevue, Québec: Canadian Weed Science Society – Société canadienne de malherbologie. pp 3-22.

JOHNSON, E.N.; MOYER, J.R.; GORDON THOMAS, A.; LEESON, J.Y.; HOLM, F.; SAPSFORD, K.L.; CHOENEAU J.J.; SZMIEGIELSKI, A.M.; HALL, L.M.; KUCHURAN, M.E.; HORNFOR, R.G. 2005. Do repeated applications of residual herbicides result in herbicide stacking?. In: Van Acker, R.C. (eds). *The science of soil residual herbicide*. *Soil Residual Herbicides: Science and Management*. Topics in Canadian Weed Science, Volume 3. Sainte-Anne-de Bellevue, Québec: Canadian Weed Science Society – Société canadienne de malherbologie. 53-70 p.

KERLE, E. A.; JENKINS, J.J.; VOGUE, P.A. 1996. Understanding pesticide persistence and mobility for groundwater and surface water protection. Oregon State University Extension Service. EM 8561. [en línea] <http://wellwater.orst.edu/documents/Understanding_Pesticide_Persistence.pdf

LISTORTI, L.; BEDMAR, F.; GIANELLI, V.; QUIROZ, F. 2018. Tolerancia de girasoles CL y CL Plus a residuos del herbicida Metsulfuron en el suelo. XVI Jornadas Fitosanitarias Argentinas, San Miguel de Tucumán Página 88, libro de resúmenes.

LOCKE, M.A.; ZABLOTOWICZ, R.M.; GASTON, L.A.; SMEDA, E.J. 1994. Sorption of herbicides to cover crop residues. In: Agronomy Abstract. Madison, WI:ASA, 50p.

LOCKE, M.A.; ZABLOTOWICZ, R.M.; GASTON, L.A. 1995. Fluometuron interactions in crop residue-managed soils. In: Conservation Farming: A focus on Water Quality, Eds. Kingery, W.L., and Buehring, N. MAFES Special Bulletin 88-7. Mississippi State, MS: Mississippi Agricultural Forest Experiment Station, 55-58.

LOCKE, M.A.; BRYSON, C.T. 1997. Herbicide-soil interactions in reduced tillage and plant residue management systems. *Weed Science*, 45:307-320.

MAURICE, D.C. 2005. Managing soil residual herbicide use in western Canada. In: Van Acker, R.C. 2005. Soil Residual Herbicides: Science and Management. Topics in Canadian Weed Science, Volume 3. Sainte-Anne-de Bellevue, Québec: Canadian Weed Science Society – Société canadienne de malherbologie. 125 p.

MONACO, T.J.; WELLER, S.C.; ASHTON, F.M. 2002. *Weed Science. Principles and practices*. Fourth Edition. John Wiley & Sons, Inc., New York. 671p.

NASH, R.G. 1981. Phytotoxic interaction studies – techniques for evaluation and presentation of results. *Weed Science*, 29: 147-155.

NPIC (National Pesticide InformationCenter) USA. <http://npic.orst.edu/HPT/table.html>

PANAGGIO, N.H. 2017. Efecto de aplicaciones secuenciales de herbicidas inhibidores de la acetolactato sintetasa sobre soja, trigo y cebada. Tesis Magister Producción Vegetal. FCA, UNMdP, 83 p.

PAPA, J.C.; MASSARO, R. 2005. Herbicida Metsulfuron metil en barbechos químicos. Información técnica de trigo, campaña 2005. INTA, Estación Experimental Agropecuaria Rafaela. Publicación miscelánea N° 103, pp 54-56.

PAPA, J.C.; TUESCA, D. 2016. Manejo de *Amaranthus palmeri* S. Watson con herbicidas residuales selectivos para el cultivo de soja. INTA Oliveros. Para mejorar la producción, Vol 54: 155-158.

PAUL, R.; SHARMA, R.; KULSHRESTHAA, G.; BALA SINGHA, S. 2009. Analysis of metsulfuron-methyl residues in wheat field soil: a comparison of HPLC and bioassay techniques. *Pest Management Science*. 65(9): 963–968.

PINTO DE CARVALHO, S.J.; NICOLAI, M.; ROFRIGUES FERREIRA, R.; VARGAS DE OLIVEIRA FIGUEIRA, A.; CHRISTOFFOLETI, P. J. 2009. Herbicide selectivity by differential metabolism: considerations for reducing crop damages. *Science Agriculture*. 66(1):136-142.

REDDY, K.N.; LOCKE, M.A.; WAGNER, S.C.; ZABLOTOWICZ, R.M.; GASTON, L.A.; SMEDA, E.J. 1995a. Chlorimuron ethyl sorption and desorption kinetics in soils and herbicide-desiccated cover crop residues. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 43:2752-2757.

REDDY, K.N.; ZABLOTOWICZ, R.M.; LOCKE, M.A. 1995b. Chlorimuron adsorption, desorption, and degradation in soils from conventional and no-tillage systems. *Journal of Environmental Quality*, 24:760-767.

ReTAA (Relevamiento de Tecnología Agrícola Aplicada). 2021. Prácticas ambientales en la producción agrícola argentina. Informe mensual N°41. 13p.

SARANGI, D.; JHALA, A.J. 2019. Palmer Amaranth (*Amaranthus palmeri*) and Velvetleaf (*Abutilon theophrasti*) control in No-Tillage conventional (Non–genetically engineered) soybean using overlapping residual herbicide programs. *Weed Technology*, 3 (1): 95-105.

SHANER, D.L. 2014. *Herbicide Handbook*. 10th Edition, Weed Science Society of America, Lawrence, 513 p.

SHAW, I.C.; CHADWICK, J. 1999. *Principles of environmental toxicology*. Taylor & Francis Inc, Philadelphia, USA. 216 p.

SPARKS, D.L. 2003. *Environmental Soil Chemistry*. Second Edition. Academic Press, Elsevier Science, Cambridge, MA. 352p.

SZMIGIELSKI, A; GEISEL, B; HOLM, F; JOHNSON, E; SCHOENAU, J. 2011. Application of a Laboratory Bioassay for Assessment of Bioactivity of ALS-Inhibiting Herbicides in Soil, *Herbicides and Environment*, Dr Andreas KORTEKAMP (Ed.), ISBN: 978-953-307-476-4, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/herbicides-and-environment/application-of-a-laboratory-bioassay-forassessment-of-bioactivity-of-als-inhibiting-herbicides-in-s>

TAYLOR, A.W.; SPENCER, W.F. 1990. Volatilization and vapor transport processes. In: Cheng, H.H. (Ed.), *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling*. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, pp. 213-269.

TIRYAKI, O.; TEMUR, C. 2010. The Fate of Pesticide in the Environment. *J. Biol. Environmental Science*, 4(10):29-38.

UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE. 2022. The Pesticide Properties DataBase (PPDB) developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU), University of Hertfordshire. https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz_herb.htm

WAGGER, M.G. 1989. Time of desiccation effects on plant composition and subsequent nitrogen release from several winter annual cover crops. *Agronomy Journal*, 81:236-241.

WAUCHOPE, R.D.; YEH, S.; LINDERS, J.; KLOSKOWSKI, R.; TANAKA, K.; RUBIN, B.; KATAYAMA, A.; KORDEL, W.; GERSTL, Z.; LANE, M.; UNSWORTH, J.B. 2002. Review Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest Management Science*, 58: 419-445.

WEBER, J.B.; WILKERSON, G.G.; REINHARDT, C.F. 2004. Calculating pesticide sorption coefficients (K_d) using selected soil properties. *Chemosphere*. 55:157-166.

WOLFE, N.L.; MINGELGRIN, U.; MILLER, G.C. 1990. Abiotic transformations in water, sediments, and soils. In: CHENG, H.H. (Ed.), *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling*. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, pp. 103–168.

ZABIK, J.M.; VAN WESENBEECK, I.J.; PEACOCK, A.; KENNARD, L.M.; ROBERTS, D.W. 2001. Terrestrial field dissipation of Diclosulam at four sites in the United States. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 49(7): 3284–3290.

ZIMDAHL, R.L. 2007. *Fundamentals of Weed Science*. Third Edition. Academic Press, San Diego California, USA. 666pp.



Herbicidas en el suelo

en Sistemas de Siembra Directa



Aapresid
rem
red de manejo de plagas

NOS ACOMPAÑAN

