

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

**ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERIA
AGRONÒMICA I DEL MEDI NATURAL**



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE BOGOTÁ



Efecto de la fertilización fosfórica sobre la lixiviación y mineralización del herbicida glifosato en suelos de cultivo de arroz.

Grado en Ingeniería Agroalimentaria y del Medio Rural

Trabajo Fin de Grado

Autor: Alejandro Muñoz Molina

Tutor: Diego Gómez de Barreda Ferraz

Cotutora externa: María José Martínez Cordon

Valencia, Marzo de 2018



Efecto de la fertilización fosfórica sobre la lixiviación y mineralización del herbicida glifosato en suelos de cultivo de arroz.

Resumen

Glifosato es un herbicida no selectivo, que actúa inhibiendo la ruta de acción del ácido shikímico en plantas. En el suelo, esta molécula se inmoviliza debido a que se adsorbe fuertemente a coloides del suelo, en donde persiste de modo variable, dependiendo del tipo de unión que forme con el adsorbente. Diversos autores han demostrado que el proceso de adsorción del herbicida en suelos es reversible y fuertemente influenciado por incrementos de carga aniónica en el sistema, por lo que en condiciones de producción agrícola, el uso de fertilizantes fosfatados favorecería la removilización de glifosato. Enmarcado en este contexto se planteó ejecutar un proyecto, que evaluase, la capacidad de adsorción, lixiviación y mineralización del herbicida glifosato comercial (RoundUp) en presencia y ausencia de fertilizantes fosfatados. Para la ejecución del proyecto se utilizaron columnas con suelos arroceros colombianos de propiedades fisicoquímicas contrastantes, un suelo proveniente de los Llanos (SLL) y otro suelo de Saldaña Tolima (SST). Para evaluar la lixiviación y mineralización, se realizaron dos tratamientos para cada tipo de suelo con tres repeticiones por tratamiento, un primer ensayo en presencia de compuestos fosfatados y otro en ausencia de estos, en total se establecieron 12 unidades experimentales (columnas de suelo). En cada columna se realizó un pulso que contenía Bromuro potásico (KBr), glifosato comercial (RoundUp) y ¹⁴C-glifosato (glifosato radiomarcado) a concentraciones de 22.434,3 ppm, 4 L RoundUp/ha y 479.656 dpm respectivamente. El Bromuro se emplea como elemento trazador de las columnas ya que no es retenido por las partículas del suelo. En el ensayo con compuestos fosfatados, este se incorporó a una concentración de 60 Kg P/ha en un volumen de 100 m L a las 24 horas después de haber realizado el pulso. Para el análisis de las muestras se emplearon técnicas radiológicas, cromatográficas y análisis de las propiedades fisicoquímicas de cada suelo.

Después de pasar por las columnas un volumen relativo de poro equivalente a 16,4 (78 días) se finalizó el ensayo ya que en la lixiviación de las columnas los valores del herbicida glifosato permanecían constantes y próximos a cero. Los resultados muestran que para el suelo SST el 26,5 % de glifosato es mineralizado en ausencia de fosfatos, siendo ligeramente mayor, 28,4 %, con fertilización fosfórica. Los porcentajes del herbicida lixiviado fueron pequeños, 2,0 % y 2,9 % en ausencia y presencia de

fosfatos respectivamente. Para el suelo SLL las tasas de mineralización fueron 14,1 % y 14,0 % y las de lixiviación 2,3 % y 2,6 % sin fosfatos y con fosfatos respectivamente. Se puede observar que la influencia del fosfato sobre el glifosato es prácticamente nula ya que las diferencias entre lixiviado y mineralizado son mínimas en presencia y ausencia de compuestos fosfatados, si se observa una diferencia de mineralización entre los distintos suelos.

Palabras clave: Glifosato. Adsorción. Columnas. Fosfato monopotásico, Bromuro de potasio.

Effect of the phosphoric fertilization about lixiviation and mineralization of herbicide glyphosate on rice cultivation grounds.

Summary

Glyphosate is an herbicide non selective, that actuates inhibiting shikimic acid route in plants. In the ground, this molecule gets immobilized due to its strong absorption by colloidal exchange locations, where it persist on a variable mode, depending on the union that it creates with adsorbate. Diverse authors have demonstrated that adsorption process of herbicide in grounds is reversible and strongly influenced by increases on anionic charge of the system. Due to this, in agricultural production conditions, the use of phosphating fertilizers would facilitate the remobilization of glyphosate. Based on this framework the base of the project has been to analyze the capacity of adsorption, lixiviation and mineralization of the commercial glyphosate herbicide (RoundUp) in presence and absence of phosphate compounds over these processes. For the execution of the project columns of Colombian rice-cultivation grounds with constant physic-chemical constant properties have been used, a ground sample from "Los Llanos" (SLL) and other ground sample from "Saldaña Tolima" (SST). In order to evaluate lixiviation and mineralization, two treatments for each type of ground were carried out, repeating the process three times for each treatment. A first essay with presence of phosphating compounds and other with absence of them, 12 experimental units (ground columns) in total has been carried out. On each of the columns a pulse containing potassium bromide (KBr), commercial glyphosate (RoundUp), ¹⁴C-glifosate as study element and bromide as column tracing element has been used. During a second essay, phosphating compounds were incorporated at a concentration of 60 Kg/ha at of volume of 100 m L, 24 hours after the pulse. For the analysis, radiologic techniques, chromatographic and physic-chemical analysis of the properties of the ground were employed.

After applying to the columns 16.4 relative volume of pore (78 days), the essay finishes due to the leaching of glyphosate herbicide gets reduced to values close to zero, staying constant. The results show that for the SST ground, 26,5 % of the glyphosate is mineralized with phosphate absence, being slightly higher with phosphoric fertilization (28,4 %). The percentages of herbicide lixiviated where low, 2,0 % and 2,9% in presence and absence of phosphate respectively. On grounds SLL, the

mineralization ratio were 14,1 % and 14,0 % and the lixiviation ratio was 2,3 % and 2,6 % in phosphate absence and presence respectively. It can be observed that the influence of the phosphate on the glyphosate is negligible when the results are analyzed as differences between lixivated and mineralized are very low in presence and absence of phosphating compounds, if the difference of mineralization between both grounds is observed.

Key words: Glyphosate. Adsorption. Columns. Monopotasasic phosphate. Potassium bromide.

Alumno: D. Alejandro Muñoz Molina

Tutor Académico: Prof. D. Diego Gómez de Barreda Ferraz

Cotutora Académica Externa: Prof. Dña. María José Martínez Cordón

Valencia, Marzo 2018

AGRADECIMIENTOS

Gracias,

A la Doc. María José Martínez Cordón por haberme brindado la oportunidad de formar parte del departamento, de haber aprendido muchísimo a nivel académico y por dedicarme su tiempo.

A Mónica por su paciencia a la hora de hacerme entender los distintos procesos que se han realizado a lo largo del proyecto, por su apoyo y por los paseos hasta la facultad de agronomía haciéndolo más ameno.

A Rocío por estar conmigo desde que empezó esta etapa, la paciencia y ayuda que me brinda en cada momento.

A mis compañeros de departamento quienes me han ayudado y con los que he compartido esta experiencia, gracias a ellos todo ha sido mucho más fácil.

A mis compañeros de convivencia Alex, Paula, Lina y Mici, por haber hecho de esta experiencia que sea inolvidable y por esas experiencias y recuerdos que siempre estarán en mi memoria.

A mi familia, por saber guiarme, por el apoyo incondicional en estos años de estudio, ya que sin la ayuda de ellos no podría haber emprendido este camino y haber vivido estas experiencias que nunca se podrán olvidar, sois mi ejemplo a seguir.

ÍNDICE

	Pág.
1. Introducción.....	1
1.1. Glifosato [<i>N</i> -(fosfometil) glicina].....	1
1.1.1. Histología.....	1
1.1.2. Características físico-químicas.....	1
1.1.3. Comportamiento en el suelo.....	3
1.1.3.1. Interacción entre fertilizantes fosfatados y glifosato.....	5
2. Objetivos.....	6
3. Material y métodos.....	7
3.1 Material.....	7
3.1.1. Reactivos.....	7
3.2. Metodología.....	7
3.2.1. Suelos.....	7
3.2.2. Columnas de suelo.....	9
3.2.3. Ensayo de infiltración.....	10
3.2.4. Cuantificación.....	12
4. Resultados y discusión de los resultados.....	14
4.1. Curvas de elución del bromuro de potasio (KBr).....	14
4.2. Curvas de elución de glifosato.....	17
4.3. Mineralización.....	21
5. Conclusiones.....	25
6. Referencias bibliográficas.....	26

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

FIGURAS

Figura 1: Esquema de mecanismos (interacción electrostática, fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno y enlace covalente) involucrados en la adsorción del glifosato en el suelo (Prata *et al.*, 2003).

Figura 2: Ruta de degradación del glifosato (Franz *et al.*, 1997)

Figura 3: Montaje final de las columnas utilizadas para el ensayo

Figura 4: Vial con 10 m L de NaOH utilizado para la captura del herbicida glifosato mineralizado; columna con los elementos utilizados (malla y papel de aluminio) para evitar la pérdida o degradación de los elementos de estudio; esquema de la columna para cada tipo de suelo.

Figura 5: Contador de Centelleo PerkinElmer Tri-Carb 2910TR

Figura 6: HPLC serie 1100 Agilent Technologies

Figura 7: Curva de calibración para la cuantificación de bromuro de potasio (KBr -)

Figura 8: Cuantificación promedio del bromuro potásico (KBr) (224,34 mg/columna) aplicado para las columnas 7, 8 y 9 del suelo SST en presencia de fosfato monopotásico (KH₂PO₄) (30,18 mg/columna). Cada valor representa la elución de bromuro para cada día de ensayo. Las barras verticales indican la desviación estándar

Figura 9: Cuantificación promedio del bromuro potásico (KBr) (224,34 mg/columna) aplicado para las columnas 10, 11, 12 del suelo SST en ausencia de fosfato monopotásico (KH₂PO₄). Cada valor representa la elución de bromuro para cada día de ensayo. Las barras verticales indican la desviación estándar

Figura 10: Cuantificación promedio del bromuro potásico (KBr) (224,34 mg/columna) aplicado para las columnas 13, 14, 15 del suelo SLL en presencia de fosfato monopotásico (KH₂PO₄) (30,18 mg/columna). Cada valor representa la elución de bromuro para cada día de ensayo. Las barras verticales indican la desviación estándar

Figura 11: Cuantificación promedio del bromuro potásico (KBr) (224,34 mg/col) aplicado para las columnas 16, 17, 18 del suelo SLL en ausencia de fosfato

monopotásico (KH_2PO_4). Cada valor representa la elución de bromuro para cada día de ensayo. Las barras verticales indican la desviación estándar.

Figura 12: Comparación promedio de las curvas de elución de Bromuro de potasio (KBr) con el lixiviado del herbicida Glifosato RoundUp y radiomarcado para las columnas 7, 8 y 9 del suelo SST en presencia de fosfato monopotásico (KH_2PO_4). Cada valor representa la elución de los compuestos para cada día de ensayo; (•) Cantidad de herbicida glifosato mineralizado para cada día de ensayo; (x) Cantidad de bromuro lixiviado para cada día de ensayo.

Figura 13: Comparación promedio de las curvas de elución de Bromuro de potasio (KBr) con el lixiviado del herbicida Glifosato RoundUp y radiomarcado para las columnas 10, 11 y 12 del suelo SST en ausencia de fosfato monopotásico (KH_2PO_4). Cada valor representa la elución de los compuestos para cada día de ensayo; (•) Cantidad de herbicida glifosato mineralizado para cada día de ensayo; (x) Cantidad de bromuro lixiviado para cada día de ensayo.

Figura 14: Comparación promedio de las curvas de elución de Bromuro de potasio (KBr) con el lixiviado del herbicida Glifosato RoundUp y radiomarcado para las columnas 13, 14 y 15 del suelo SLL en presencia de fosfato monopotásico (KH_2PO_4). Cada valor representa la elución de los compuestos para cada día de ensayo; (•) Cantidad de herbicida glifosato mineralizado para cada día de ensayo; (x) Cantidad de bromuro lixiviado para cada día de ensayo.

Figura 15: Comparación promedio de las curvas de elución de Bromuro de potasio (KBr) con el lixiviado del herbicida Glifosato RoundUp y radiomarcado para las columnas 16, 17 y 18 del suelo SLL en ausencia de fosfato monopotásico (KH_2PO_4). Cada valor representa la elución de los compuestos para cada día de ensayo; (•) Cantidad de herbicida glifosato mineralizado para cada día de ensayo; (x) Cantidad de bromuro lixiviado para cada día de ensayo.

Figura 16: Tendencia del glifosato mineralizado medido a partir de $^{14}\text{CO}_2$ para los suelo de estudio en presencia (columnas 7, 8, 9, 13, 14, 15) y ausencia (columnas 10, 11, 12, 16, 17, 18) de fosfato monopotásico en las diferentes columnas de ensayo hasta el día 85; (•): cantidad de glifosato mineralizado para cada día del ensayo; (–): línea de tendencia representada a partir de la ecuación exponencial ($y = ae^{-Kx}$).

TABLAS

Tabla 1: Características físico-químicas del herbicida glifosato.

Tabla 2: Análisis fisicoquímico de los suelos SST y SLL.

Tabla 3: Análisis mineralógico de los suelos SST y SLL.

Tabla 4: Porcentaje de bromuro de potasio (KBr) recuperado para cada repetición en presencia y ausencia de fosfato monopotásico (KH_2PO_4). Valores correspondientes al año 2017.

Tabla 5: Resultados obtenidos tras la realización del ensayo para la lixiviación de Bromuro y Gly en suelos de estudio SST y SLL en presencia y ausencia de fosfatos. Letras distintas indican diferencias significativas ($P \leq 0,05$). Valores correspondientes al año 2017.

Tabla 6: Resultados obtenidos de mineralización tras la realización del ensayo de lixiviación en presencia y ausencia de fosfatos. Letras distintas indican diferencias significativas ($P \leq 0,05$). Valores correspondientes al año 2017.

Tabla 7: Resultados de glifosato (RoundUp) adherido al suelo una vez finalizado el ensayo de columnas. Valores correspondientes al año 2017.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Glifosato [*N*-(fosfometil) glicina]

1.1.1. Histología

Este compuesto fue descubierto en 1.950 a partir del químico suizo, Dr. Henri Martin de la empresa farmacéutica Cilag. Pero no fue hasta la década de los 70 donde se descubrió su actividad como herbicida por J.E. Franz (Franz *et al.*, 1997).

La compañía de productos agrícolas Monsanto durante el periodo comprendido entre 1960 y 1972 testaron alrededor de 5.100 compuestos con actividad herbicida de los cuales menos de 150 se sometieron a pruebas de campo y menos de 50 fueron desarrollados como producto de los cuales únicamente 3 compuestos fueron comercializados como herbicidas, entre ellos se encontraba el glifosato (Franz *et al.*, 1997).

Glifosato es comúnmente vendido como herbicida RoundUp (marca registrada por Monsanto). Monsanto fue el primero en introducir RoundUp como un herbicida no selectivo de postemergencia en 1974. Después de los 90 la base del herbicida glifosato era vendida en 119 países. En 1994 la base del herbicida se podía encontrar en más de 150 marcas diferentes (Franz *et al.*, 1997).

En 1994, el uso agrícola a nivel global alcanzo los 43 millones de Kg de ingrediente activo. Posteriormente con el desarrollo de los OMG en 1996 el volumen total aplicado por los agricultores aumento 14,6 veces pasando de 51 millones de Kg en 1995 a 747 millones de Kg en 2014 estimándose a partir de las aproximadamente 1.400 millones de hectáreas de tierra cultivables en todo el mundo. En la última década se han aplicado 6,1 millones de Kg de glifosato, el 71,6 % del uso total en todo el mundo desde 1974-2014 (Benbrook., 2016).

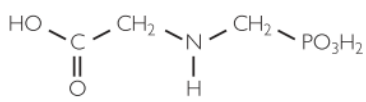
1.1.2. Características físico-químicas

El glifosato [*N*-(fosfometil)-glicina] es un herbicida clasificado dentro del grupo de los organofosforados, perteneciente a la familia de las glicinas (Souza *et al.*, 2006), unido a un ácido fosfórico y a un radical amino.

Las características físico-químicas más representativas del glifosato aparecen representadas en la tabla1.

Tabla 1: Características físico-químicas del herbicida glifosato.

Fuente: PPDB. Pesticides Properties DataBase (2018)

Herbicida	Propiedades
Glifosato ($C_3H_8NO_5P$) [N-(fosfonometil)-glicina]	Peso molecular (g/mol): 169,1
	Punto de fusión ($^{\circ}C$): 189,5
	Pka: 0,8 - 2,3 - 6,0 - 11
	Presión de vapor (mm Hg): $1,8 \times 10^{-7}$
	Indice de GUS: -0,25
Estructura	DT ₅₀ (días): 15-67
	BCF (Kg^{-1}): 0,5
	K _d (mg/L): 5-510
	K _{oc} (mg/L): 884-50660
	Solubilidad en agua (mg/l): 10500
	Estabilidad en agua: estable frente a la hidrólisis entre pH 5 y pH 9 (a 25 $^{\circ}C$)

Pka (fuerza de disociación), **Indice de GUS** (capacidad de lixiviación de un elemento), **DT₅₀** (Tasa de semidesintegración), **BCF** (Factor de bioacumulación), **K_d** (coeficiente de distribución), **K_{oc}** (coeficiente de sorción carbono orgánico).

El glifosato es en sí mismo es un ácido, pero también puede ser utilizado en forma de sal de isopropilamina. La marca comercial RoundUp contiene una parte ácida y una parte en forma de sal.

Este compuesto se disuelve fácilmente gracias a su forma en sal de isopropilamina en bases acuosas diluidas y ácidos acuosos fuertes para formar sales aniónicas y catiónicas las cuales son muy estables, sin embargo es poco soluble en ácidos orgánicos (Franz *et al.*, 1997).

El glifosato es un herbicida con un amplio espectro de acción ante malezas que junto con su inactivación en el suelo hacen de este compuesto uno de los más utilizado a nivel global.

Es utilizado en postemergencia, en las primeras fases de desarrollo vegetativo de malezas, es sistémico, es decir, es absorbido a través de la parte aérea de la planta moviéndose a través de los haces vasculares hasta llegar a la zona de acción.

En las plantas este herbicida actúa sobre la ruta del ácido shikímico inhibiendo la biosíntesis de aminoácidos aromáticos en las plantas (triptófano, fenilalanina y tirosina) mediante la inhibición de la enzima 5-enolpiruvil-shikimato-3-fosfato-sintetasa (EPSPS), reduciendo la producción de proteína y el desarrollo de la misma (Franz *et al.*, 1997).

1.1.3. Comportamiento en el suelo

En general los plaguicidas pueden ser adsorbidos por los componentes del suelo, lixiviados a través del movimiento del agua o descompuestos a través de diferentes factores ambientales y/o químicos.

El glifosato es un herbicida el cual tiene una gran afinidad a la adsorción en el suelo, esta adsorción es producida principalmente por tres fuerzas (Figura 1):

-Fuerzas de London-van der Waals: fuerzas físicas producidas por atracciones intermoleculares.

-Puentes de hidrógeno: al ser el agua un dipolo, la adsorción de agua sobre las superficies de las arcillas es dominado por enlaces de este tipo.

-Fuerzas debidas a los campos electrostáticos: Estas fuerzas interfieren en todo tipo de reacciones ya sean físicas o químicas destacando el intercambio iónico (Lopez *et al.*, 2008).

Debido a que la molécula del herbicida glifosato es fácilmente ionizable, como anión se produce la adsorción a través de diferentes mecanismos e interacciones (Franz *et al.*, 1997).

Glifosato es un compuesto orgánico dipolar, por esta razón existe una rápida y alta tasa de adsorción con óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio. Las arcillas también tienen un papel fundamental en este proceso ya que a través de estas se produce la capacidad de intercambio catiónico del suelo (Cuervo y Fuentes., 2014) (Figura 1).

Otro motivo para su elevada adsorción al suelo es debido al ácido fosfórico presente en la molécula de glifosato (Franz *et al.*, 1997), el cual es capaz de formar enlaces con compuestos arcillosos formando complejos estables (Huber y Jones., 2013) (Figura 1).

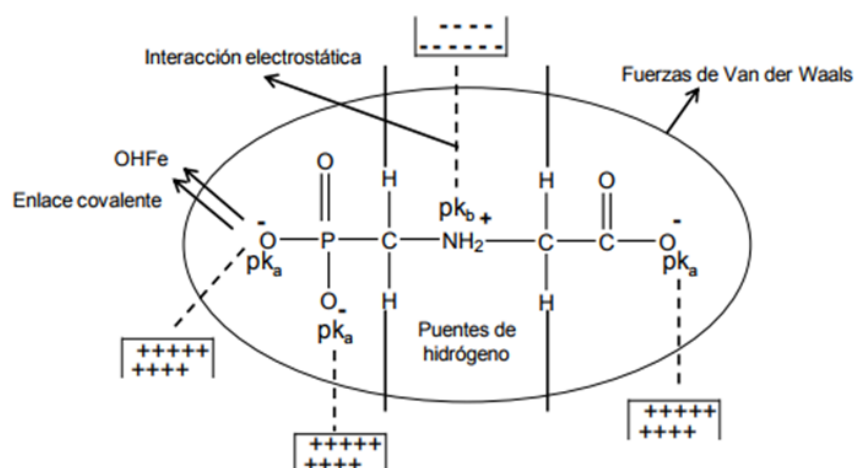


Figura 1: Esquema de mecanismos (interacción electrostática, fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno y enlace covalente) involucrados en la adsorción del glifosato en el suelo (Prata *et al.*, 2003).

El pH y la materia orgánica también ejercen un efecto en la adsorción del glifosato.

Dependiendo del pH el glifosato puede tener cuatro constantes de ionización ($pK_a = 2, 2,6, 5,8$ y $10,8$), un rango de pH entre 4 y 8 el glifosato se mantiene en su forma iónica produciendo una gran afinidad por los cationes trivalentes Al^{3+} y Fe^{3+} (Okada *et al.*, 2016).

Este herbicida tiene un DT_{50} de 24 días en campo (Tabla 1), esta degradación se realiza a través de diferentes factores ambientales ya sean químicos y/o físicos.

La degradación a través de la microfauna que se encuentra en el suelo se considera la principal ruta de descomposición de glifosato a través de la mineralización.

Dentro de las distintas vías de degradación de glifosato, la principal es a través de la ruptura del enlace C-N formándose AMPA y glioxilato. Otra ruta que también ocurre es la ruptura del enlace C-P dando lugar a fosfato y glicina (Torstensson., 1985) (Figura 2).

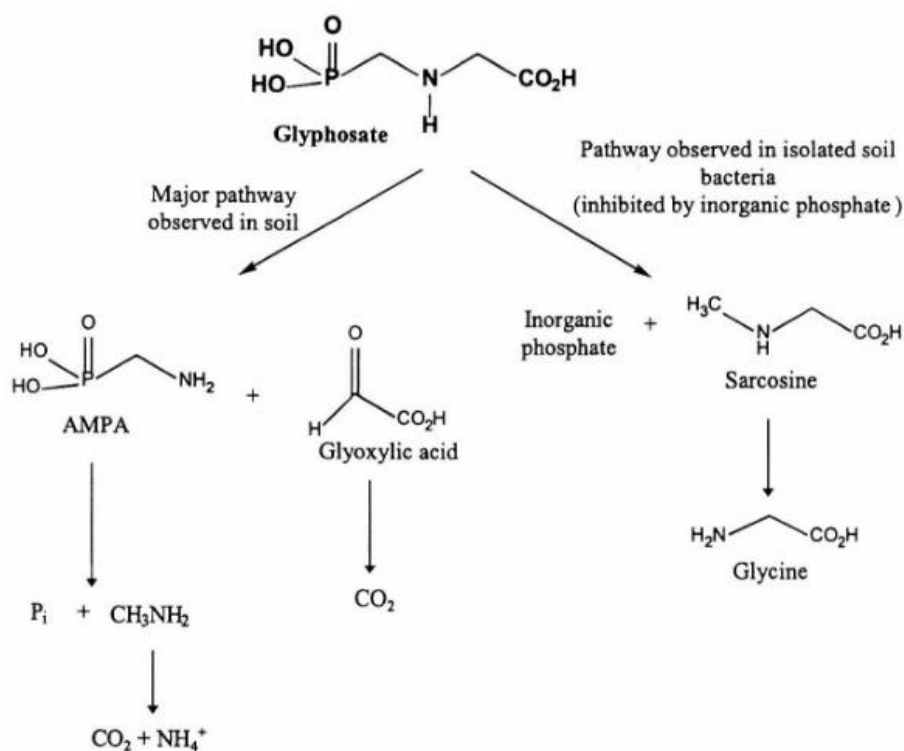


Figura 2: Ruta de degradación del glifosato (Franz *et al.*, 1997)

La tasa de degradación de glifosato se puede decir que está dividida en dos fases, una primera fase rápida debido a que existe glifosato en estado libre y fácilmente accesible para los microorganismos, mientras que en la segunda fase la degradación se

ralentiza debido a que el glifosato restante se encuentra adherido al suelo produciéndose una liberación más lenta (Franz *et al.*, 1997).

1.1.3.1. Interacción entre fertilizantes fosfatados y glifosato

Existen compuestos como pueden ser los formados a base de fosfatos que tienen la capacidad de competir con el glifosato por las mismas zonas de enlaces cuando este entra en contacto con el suelo.

La competencia entre el glifosato y los fertilizantes compuestos a base de fosfatos es debido a la relación que tienen con su mecanismo de adsorción al suelo a partir de su principal elemento, el fósforo, debido a que la molécula de glifosato tiene un grupo metilfosfónico que podría competir con los fosfatos inorgánicos por los sitios de adsorción (Hance., 1976; Glass., 1987; Miles y Moye., 1988; Gerritse y Hernandez., 1996).

De esta forma podría producirse una competencia entre las moléculas del glifosato con el fosfato por los distintos tipos de enlace con el suelo. Si la interacción del herbicida con el suelo no es muy intensa el fosfato podría ser capaz de romper esta interacción con el suelo y ser el fosfato quien lo sustituya quedando el glifosato de forma libre en el suelo. También puede ocurrir que el fosfato ya se encuentre presente en el suelo reduciendo la capacidad de adsorción del glifosato influyendo todo esto en la movilidad a través del suelo y en su degradación (Gimsing *et al.*, 2004).

Por ello se pretende realizar un trabajo con el fin de evaluar la competencia que existe entre el herbicida glifosato y el fosfato en dos tipos de suelos arroceros procedentes de Colombia con el fin de poder predecir el comportamiento y conocer su destino ambiental cuando este es aplicado en campo.

2. OBJETIVOS

De acuerdo con lo dicho anteriormente, el objetivo de estudio de este trabajo es el siguiente:

1. Comparar cantidad de herbicida comercial (RoundUp) lixiviado ya sea en presencia o ausencia de fosfatos.
2. Evaluar las tasas de mineralización de glifosato comercial (RoundUp) en los dos tipos de suelo tanto en presencia como ausencia de fertilizantes fosforados.

3. MATERIAL Y METODOS

Este ensayo se realizó en laboratorio entre agosto y noviembre de 2017 diseñando un experimento para determinar la capacidad de lixiviación y mineralización del herbicida glifosato en dos tipos de suelo en presencia y ausencia de una fertilización fosfórica.

Para ello se realizaron dos ensayos en cada tipo de suelo, uno en presencia de fosfato monopotásico (KH_2PO_4) y otro en ausencia de este, cada ensayo estaba compuesto por tres repeticiones por lo que en total fueron montadas 12 columnas de suelo en laboratorio.

3.1. Materiales

3.1.1. Reactivos

1. **Glifosato comercial (RoundUp):** Cuya formulación es de 375 g L^{-1} de ácido de glifosato equivalente a 446 g L^{-1} de sal potásica de glifosato, la dosis a agregar corresponde a 4 L/ha en formulación de 375 g/L de glifosato (RoundUp).
2. **Glifosato radiomarcado:** Marca comercial SIGMA, procedente de Alemania, concentración de $0,1 \text{ mCi/ mL}$ el ^{14}C se encuentra entre el grupo fosfato y el grupo amino de la molécula ($\text{HOOCCH}_2\text{NH}^{14}\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$).
3. **Fosfato monopotásico (KH_2PO_4):** Utilizado a dosis de campo 60 Kg/ha , el equivalente a $0,02 \text{ g}$ por columna de suelo.
4. **Hidróxido de sodio anhídrido (NaOH):** empleado una concentración de $0,1 \text{ M}$ utilizado para la captación de glifosato mineralizado.
5. **Coctel de centelleo Ultima Gold™:** Marca comercial Perkin-Elmer, con número de referencia 6013326, proveniente de Alemania.
6. **Bromuro de potasio (KBr):** elemento trazador utilizado a una concentración de $22.434,28 \text{ ppm (mg/L)}$, con una pureza de $99,5 \%$.

3.2. Metodología

3.2.1. Suelos

Los suelos de estudio en este trabajo se seleccionaron debido a sus diferencias físico-químicas y a que ambos son utilizados para el cultivo del arroz (*Oryza sativa* L). Se seleccionaron suelos de Colombia provenientes de las regiones de Villavicencio Llanos (SLL) al este y de Saldaña Tolima (SST) situado al oeste. Según la clasificación

climática de Köppen-Geiger para el suelo proveniente de SLL se tiene un clima tropical de sabana (Aw), y para el suelo SST su clasificación es tropical monzónico (Am).

En nuestro caso no era necesario mantener los horizontes ya que se considera que la profundidad de muestreo es zona arable.

Posteriormente en laboratorio se molió el suelo, fragmentando los elementos más gruesos y se comenzó con el montaje de las columnas manteniendo el mismo valor de densidad aparente que hay en campo.

Seguidamente se caracterizaron propiedades físicas como son: textura, capacidad de campo, humedad de campo, densidad aparente, y propiedades químicas: pH y porcentaje de materia orgánica (Tabla 2).

El análisis mineralógico fue realizado por el IGAC (Instituto Geográfico Agustín Codazzi) Laboratorio Nacional de Suelos de Colombia (Tabla 3).

Tabla 2: Análisis fisicoquímico de los suelos SST y SLL

Suelo	arena %	limo %	arcilla %	textura	pH	M.O %	H %	Vol. de poro (cm ³)	ρ_{ap} g/(cm ³)
SLL	20	48,1	31,9	arenoso	4,6	0,08	51,17	440	1,211
SST	31,6	19,5	48,9	arcillo-limoso	5,7	1,1	42,84	422,67	1,4035

Textura (método de Bouyoucus); **pH** (relación suelo-agua); **M.O** (Materia orgánica) por el método de Walkley-Black; **ρ_{ap}** (densidad aparente) por el método de picnómetro; **%H** (humedad higroscópica).

Tabla 3: Análisis mineralógico de los suelos SST y SLL.

Análisis Mineralógico (%)		
	SST	SLL
Cloritas	23,08	19,22
Micas	27,99	-
Anfiboles	-	-
Caolinita	30,55	54,29
Lepidocrocita	-	-
Cristobalita	2,23	9,24
Cuarzo	10,8	6
Feldespato	4,45	4,3
Halita	-	-
Hematita	-	-
Dolomita	0,9	-
pirofilita	-	4,39
Calcita	-	2,56

Características como densidad, humedad del suelo, volumen de poro, caracterización de textura, aportan información para poder definir qué tipo de porosidad es la que predomina en los suelos, la cual va a influir en la capacidad de retención del agua.

Ya que la textura que se presenta en mayor parte es la arcilla se deduce que existe una mayor cantidad de microporos que de macroporos presentes en los suelos.

A partir de estos datos se obtuvo el porcentaje de contenido sólido y de espacio poroso para ambos tipos de suelo, siendo de 78,3 % y 21,7 % respectivamente para el suelo SST y de 76 % y 24 % para el suelo SLL.

La cantidad de M.O, el porcentaje de arcillas, clasificación mineralógica de las cuales predominan las caolinitas y cloritas y pH (Tabla 2 y 3) proporciona información sobre los tipos de interacciones que se pueden producir en los suelos de estudio. Debido a estas características fisicoquímicas las interacciones pueden ser principalmente físicas a través de Fuerzas de Vander-Waals y químicas mediante capacidad de intercambio catiónico (CIC) y aniónico (CIA).

Debido al alto porcentaje de arcillas y el tipo de pH vamos a tener ambos tipos de interacciones, por lo que en nuestro caso la molécula del herbicida glifosato lo más probable es que tenga una alta interacción con los suelos.

3.2.2. Columnas de suelo

Para las columnas se emplearon cilindros de policloruro de vinilo (PVC) de 35 cm de largo y 6 cm de diámetro. En la parte inferior se colocó una malla de 30 micras y fibra de vidrio para impedir que las partículas más pequeñas fuesen arrastradas en el ensayo de lixiviación. Seguidamente se pesaron para conocer el peso neto de suelo que posteriormente se introduciría en las columnas. Una vez realizado esta parte del montaje se introdujeron los dos tipos de suelo (SST y SLL) de tal forma que la altura de estos fuese de 25 cm.

El suelo se empacó en las columnas manteniendo su densidad aparente obtenida a partir del análisis físico (Tabla 2).

Una vez finalizada esta parte del montaje las columnas se introdujeron durante 24 horas en una disolución de cloruro de calcio anhídrido (CaCl_2) 0,01 M. Mediante capilaridad estas llegaron a su punto máximo de saturación. Este proceso se realizó para obtener una humedad uniforme en todo el suelo.

El cloruro de calcio anhidrido es utilizado con el fin de evitar la lixiviación de sales que puedan alterar el pH del suelo debido al incremento en la concentración de los electrolitos. La neutralización de los iones de hidrogeno (H^+) en la solución del suelo se produce por medio de los iones de hidróxido (OH^-) ya que al entrar la cal en contacto con el agua del suelo los óxidos reaccionan con el agua transformándose en hidróxidos neutralizando la acidez a través de su OH^- ya que este es una base fuerte evitando el movimiento de cationes a capas inferiores del suelo impidiendo la acidificación del suelo (Espinosa., 1993).

Una vez saturadas las columnas se dejaron drenar eliminando el exceso de agua llegando así a su capacidad de campo, posteriormente se pesaron para la obtención del contenido de agua volumétrico en las columnas y el cálculo del volumen de poro resumido en la tabla 2. Una vez finalizado el pesado de las columnas se procedió al montaje final (Figura 3). Para la sujeción de las columnas se utilizaron soportes universales y pinzas.



Figura 3: Montaje final de las columnas utilizadas para el ensayo.

3.2.3. Ensayo de infiltración

En cada columna se realizó un pulso de 10 m L de una solución que contenía KBr, RoundUp y ^{14}C glifosato a concentraciones de 22,434 g/L, 4 L Gly/ha (0,375 mg de Gly/L, equivalente a 62,5 mg de RoundUp /L) y 479.656 dpm respectivamente, posteriormente se incorporaron los 90 m L de agua (100 m L en total).

En los ensayos con solución de fosfato monopotásico este se incorporó en las columnas 24 horas después del pulso a una concentración de 60 kg/ha (0,017 g/columna) en un volumen de 100 m L.

La aplicación de fosfato monopotásico se realizó 24 horas después del pulso simulando el método de aplicación que se realiza en campo ya que en los cultivos de arroz primero se utiliza el herbicida glifosato en presiembra eliminando las hierbas adventicias para posteriormente realizar la aplicación de los fertilizantes, incluyendo los formados a base de fosfatos, ya sea antes de la implantación del cultivo (abonado de fondo) o posterior a la implantación (abonado de cobertera).

Se simuló una lluvia artificial sobre las columnas de 100 m L de agua/día. La lixiviación se realizó en condiciones de laboratorio a una temperatura de 20 ± 2 °C y a presión atmosférica (760 mm Hg). La cantidad de solución lixiviada de cada columna se recogió diariamente en frascos de propileno de 150 m L (Figura 3).

Para capturar el glifosato mineralizado ($^{14}\text{CO}_2$) se utilizaron viales con hidróxido de sodio anhídrido (NaOH) con un volumen de 10 m L y a una concentración de 0,01 M, estos eran colocados en el interior de la columna sobre la superficie del suelo (Figura 4). Las columnas se mantuvieron selladas para impedir que otros factores de degradación como la radiación solar influyeran en las columnas, de esta manera también se conseguía que no hubiese pérdida de $^{14}\text{CO}_2$.

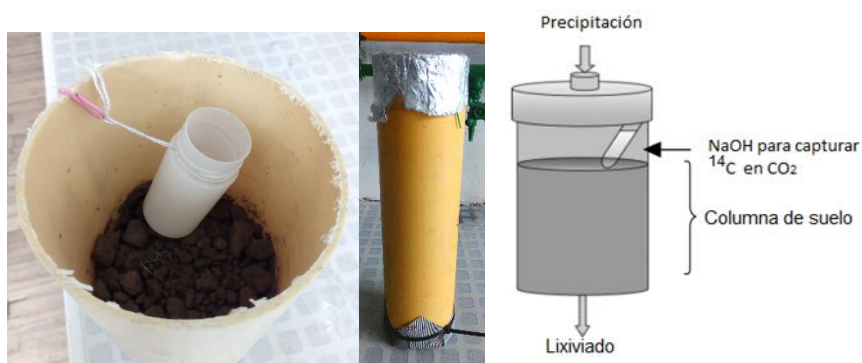


Figura 4: Vial con 10 m L de NaOH utilizado para la captura del herbicida glifosato mineralizado; columna con los elementos utilizados (malla y papel de aluminio) para evitar la pérdida o degradación de los elementos de estudio; esquema de la columna para cada tipo de suelo.

Una vez realizada la preparación del ensayo, se simuló una lluvia artificial de 100 m L cada 24 horas y se sustituían los viales de NaOH.

El pH se cuantificaba cada cinco días como método de control para verificar que las condiciones del suelo se mantuvieran estables.

3.2.4. Cuantificación

De las muestras diarias de los lixiviados y viales de NaOH se tomaba 1 mL de disolución para incorporarlos a viales con 10 mL de líquido de centelleo Ultima Gold™. Las muestras se homogeneizaron en un vortex para finalmente cuantificar la cantidad de ^{14}C -glifosato con un contador de centelleo Tri-Carb modelo Perkin Elmer 29010TR (Figura 5) equipado con multiparametro lineal MCA (Analizador multicanal) con una resolución de 1/10 keV. Se seleccionó un programa de conteo normal donde la eficiencia para el ^{14}C se encontraba entre 0 y 156 keV.



Figura 5: Contador de Centelleo PerkinElmer Tri-Carb 29010TR.

La concentración del elemento traza, bromuro de potasio (KBr), fue cuantificado empleando un HPLC (High Performance Liquid Chromatography) (Figura 6), serie 1100 Agilent Technologies (Palo Alto, CA, EUA), equipado con bomba cuaternaria, inyector manual (20 μL Loop), y detector de arreglo de diodos (DAD) según la metodología descrita por Pot *et al.*, (2005). La columna analítica empleada para el bromuro fue una Alltech Alsep (100 x 4.6 mm, 7 μm) y como fase móvil se empleó un buffer acuoso 100% $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 2.8/2.2 mM, en modalidad isocrática, con un flujo 1,3 mL min^{-1} . El tiempo de retención para bromuro fue de 4.3 min y la longitud de onda de la determinación de 299 nm.



Figura 6: HPLC serie 1100 Agilent Technologies.

Previamente las muestras se filtraron con filtros de acetato de celulosa para jeringa de 0,2 μm de diámetro de poro eliminado posibles impurezas que pudiesen obstruir el HPLC.

El ion Br^- se utiliza como elemento trazador ya que la interacción con los suelos es mínima y por lo tanto el porcentaje de recuperación esperado se va a encontrar dentro de un rango próximo al 100 %, de esta forma se puede conocer cuánto tarda un determinado elemento con una cantidad también determinada en lixiviar a lo largo de toda la columna y ver si este interacciona con el suelo o por el contrario lixiviar rápidamente.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Curvas de elución del bromuro de potasio (KBr)

Como se nombró en el punto 3.2.4 para la cuantificación del bromuro se utilizó Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC). Para ello primero se realizó una curva de calibración (Figura 7) con 6 niveles a concentraciones de 20, 40, 50, 5.000, 10.000, 15.000 mg de Br/L con una única repetición para cada nivel.

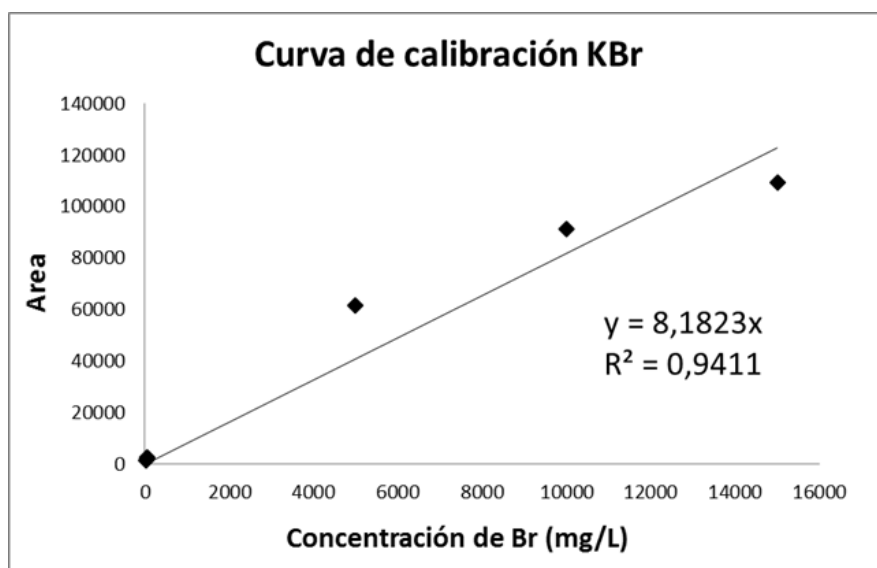


Figura 7: Curva de calibración para la cuantificación de bromuro de potasio (KBr).

Mediante la curva de calibración se obtuvo la cantidad real de Bromuro de potasio (KBr) incorporado en las columnas (2.243,38 ppm) a partir de la solución que se utilizó en la realización del pulso descrito en el punto 3.2.3.

Posteriormente el lixiviado almacenado de cada día de ensayo se cuantificó mediante HPLC obteniendo de esta forma la cantidad de bromuro lixiviado en cada columna. En total se cuantificaron los 15 primeros días de ensayo ya que el bromuro no es un elemento que tenga una gran interacción con el suelo, por lo que se produce una rápida lixiviación hacia zonas inferiores de las columnas recolectándose en pocos días la mayoría del bromuro potásico incorporado mediante el pulso. Esta cuantificación aparece representado en las figuras 8, 9, 10 y 11.

Las curvas de elución obtenidas de bromuro y del herbicida glifosato mineralizado y lixiviado se representaron mediante la concentración relativa en solución (cociente entre la concentración en el efluente y la concentración inicial aplicada en la solución, C/C_0) frente al volumen de elución relativo (cociente entre el volumen de elución en el

tiempo y el volumen de poro, V/V_0). Para cada punto de concentración se consideró como tiempo real, el tiempo medio del intervalo de colecta ya que la concentración final en cada facción es la media de las concentraciones del efluente registradas en ese intervalo de tiempo (Martínez., 2015).

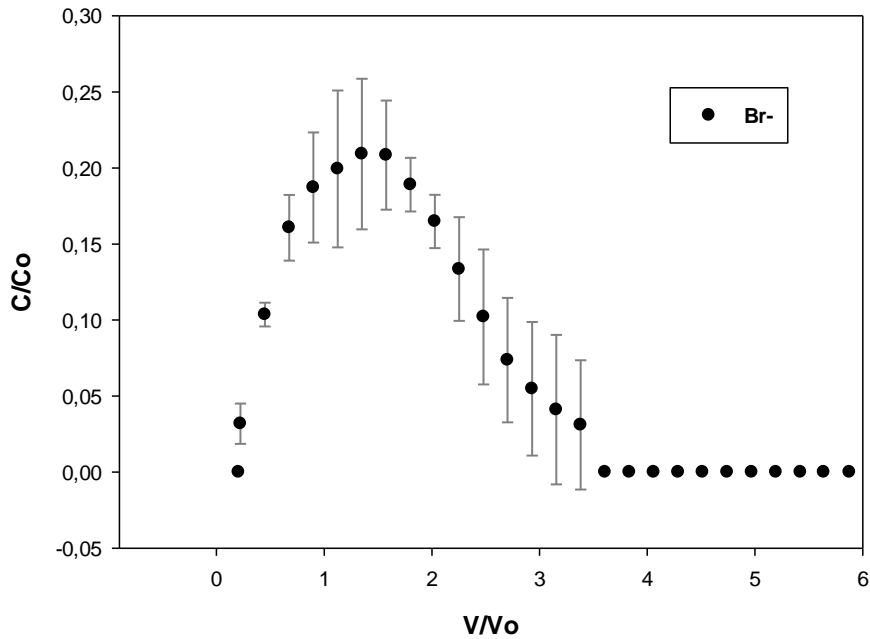


Figura 8: Cuantificación promedio del bromuro potásico (KBr) (224,34 mg/col) aplicado para las columnas 7, 8 y 9 del suelo SST en presencia de fosfato monopotásico (KH_2PO_4) (30,18 mg/columna). Cada valor representa la lixiviación de bromuro para cada día de ensayo. Las barras verticales indican la desviación estándar.

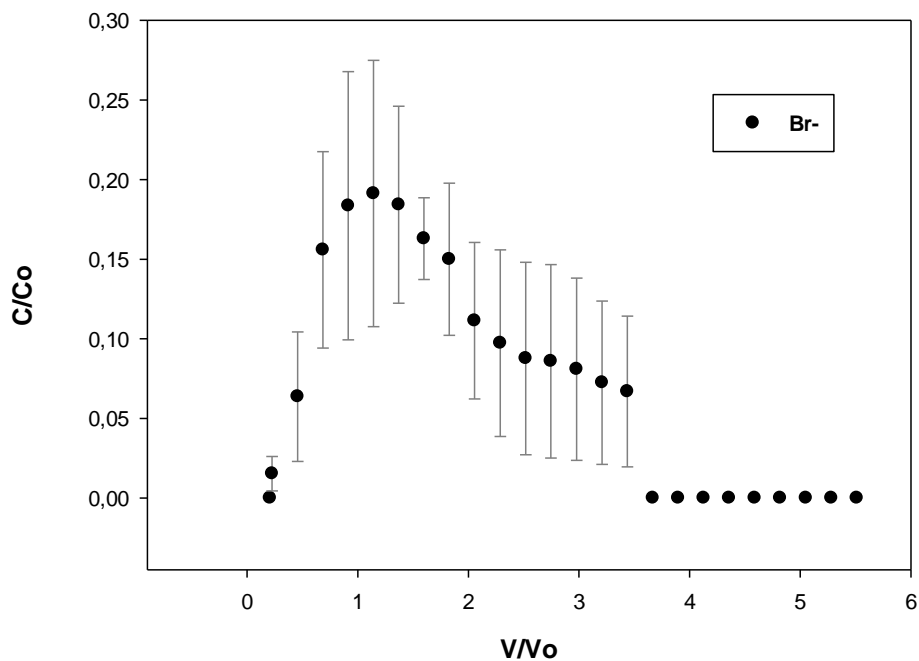


Figura 9: Cuantificación promedio del bromuro potásico (KBr) (224,34 mg/col) aplicado para las columnas 10, 11, 12 del suelo SST en ausencia de fosfato monopotásico (KH_2PO_4). Cada valor representa la lixiviación de bromuro para cada día de ensayo. Las barras verticales indican la desviación estándar.

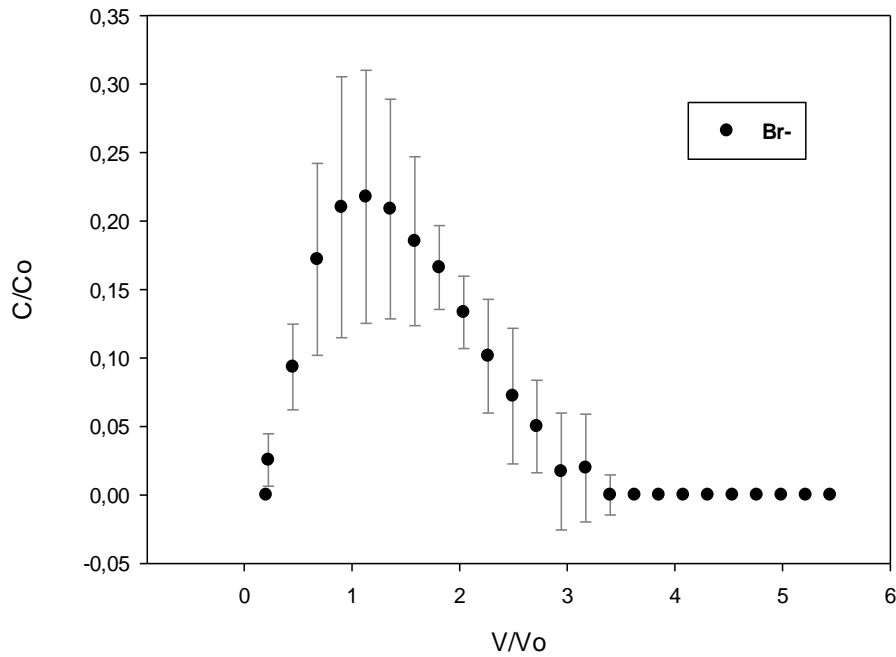


Figura 10: Cuantificación promedio del bromuro potásico (KBr) (224,34 mg/col) aplicado para las columnas 13, 14, 15 del suelo SLL en presencia de fosfato monopotásico (KH_2PO_4) (30,18 mg/columna). Cada valor representa la lixiviación de bromuro para cada día de ensayo. Las barras verticales indican la desviación estándar.

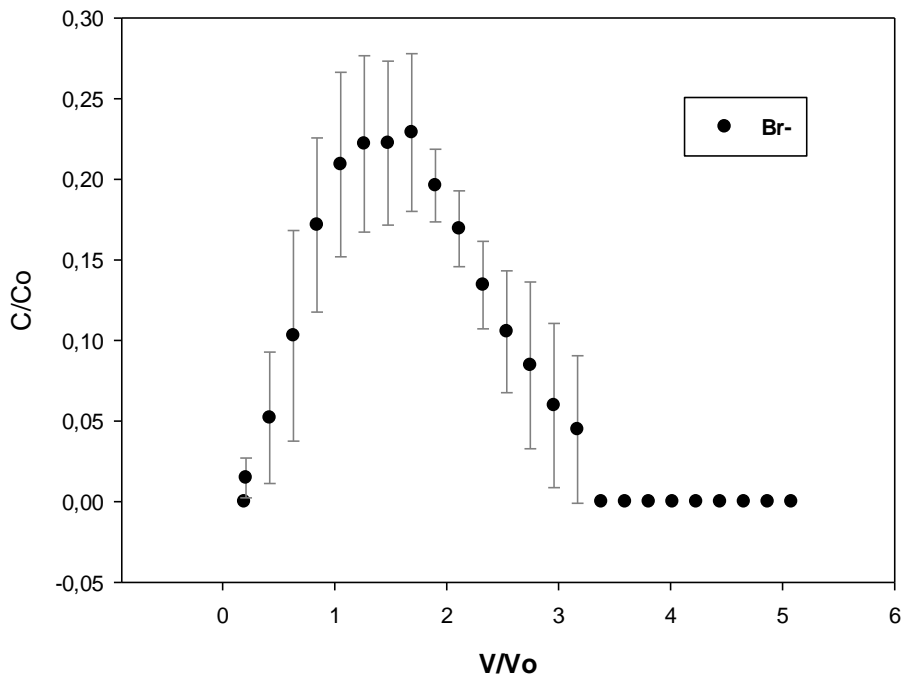


Figura 11: Cuantificación promedio del bromuro potásico (KBr) (224,34 mg/col) aplicado para las columnas 16, 17, 18 del suelo SLL en ausencia de fosfato monopotásico (KH_2PO_4). Cada valor representa la lixiviación de bromuro para cada día de ensayo. Las barras verticales indican la desviación estándar.

Como se observa en las figuras 8, 9, 10, 11 la desviación estándar para cada día de ensayo es muy amplia indicando una diferencia en la lixiviación de bromuro en cada repetición de los ensayos realizados, sin embargo el pico máximo de bromuro se presenta en los cuatro casos a un volumen de poro de $1,44 \pm 0,36$ V/Vo, equivalente a $6,5 \pm 1,6$ días.

El tiempo de elución del bromuro incorporado en las columnas fue de $3,35 \pm 0,22$ V/Vo equivalente a 15 días de ensayo.

En el ensayo se establece que un grado de recuperado ubicado entre 70 – 120% es aceptado. En nuestro caso se acepta el porcentaje de bromuro recuperado de los dos suelos de estudio.

Los resultados de recuperación se encuentran entre los valores esperados (Tabla 4), verificando la alta capacidad de lixiviación del elemento traza, en nuestro caso el bromuro, y su baja retención en el suelo.

Tabla 4: Porcentaje de bromuro de potasio (KBr) recuperado para cada repetición en presencia y ausencia de fosfato monopotásico (KH₂PO₄). Valores correspondientes al año 2017

	STT		SLL	
	Gly + KH ₂ PO ₄	Gly	Gly + KH ₂ PO ₄	Gly
	col 7,8, 9	col 10, 11, 12	col 13, 14, 15	col 16, 17, 18
% RBr	81,09 ± 3,57	73,07 ± 5,20	86,01 ± 2,43	72,81 ± 10,73

% RBr (porcentaje de recuperación de bromuro); SST (suelo Saldaña Tolima); SLL (suelo Los Llanos); Gly (glifosato técnico + radiomarcado); KH₂PO₄ (fosfato monopotásico).

En el ensayo realizado el pico máximo durante la elución del bromuro se produce entre 1,50 y 1,84 V/Vo, en ensayos realizados por otros autores la totalidad del bromuro lixiviado aparece a 1 V/Vo (Martínez., 2015; Campos., 2002) estos resultados indican que existe algún tipo de interferencia en los suelos de estudio, por este motivo no se puede realizar una modelación matemática que se ajuste a estos resultados ya que teóricamente el bromuro es un elemento no reactivo con el suelo.

4.2. Curvas de elución de glifosato

Este apartado se centra en la evaluación de los resultados de elución del herbicida glifosato incorporado en el pulso (62,5 mg/L) tras haber agregado un total de 6,1 L de agua en 64 días, equivalente a $14,31 \pm 0,91$ V/Vo.

Una vez realizada esta evaluación se observó que no existen diferencias entre los suelos con aplicación de fosfato monopotásico y sin aplicación de este. De igual manera entre los suelos SST y SLL tampoco existen diferencias significativas en la cantidad de herbicida glifosato recuperado (Tabla 5).

Del mismo modo que ocurre con el porcentaje de herbicida, el volumen de poro donde la cantidad de herbicida lixiviado es máxima es igual en los cuatro ensayos realizados ya que no existen diferencias significativas entre ellos. También ocurre lo mismo con el factor de retardo (R) ya que en todos los ensayos la diferencia de elución entre el pico máximo de la curva que realizan ambos elementos (Br y glifosato) es muy similar para los distintos ensayos. También ocurre con el tiempo de inicio en el cual comienza a eluir el herbicida glifosato ya que es igual para los cuatro ensayos realizados (Tabla5).

Estas muestras se compararon mediante el programa estadístico Statgraphics XVII Centurion mediante una prueba de múltiples rangos para determinar cuál de estas medidas son significativamente diferentes de otras, el método empleado para este procedimiento es el de (LSD) de Fisher.

El factor de retardo (R) se obtiene a partir de división realizada entre el volumen de poro donde la elución del herbicida glifosato alcanza su punto máximo (T.pico Gly) y el volumen de poro de elución máxima del bromuro (T.pico Br).

Tabla 5: Resultados obtenidos tras la realización del ensayo para la lixiviación de Bromuro y Gly en suelos de estudio SST y SLL en presencia y ausencia de fosfatos. Letras distintas indican diferencias significativas (P ≤ 0,05). Valores correspondientes al año 2017.

Suelo	Columnas	q (cm ³ /h)	θ (cm ³ /cm ³)	% RBr	% R Gly lixiviado	T. inicio (V/V ₀)	T.pico (Gly) (V/V ₀)	T.pico (Br-) (V/V ₀)	R (V/V ₀)
SST + KH ₂ PO ₄	7,8,9	0,15	0,43 ± 0,01	81,09 ± 3,57	2,96 ± 0,55 a	0,45 ± 0,22 a	6,28 ± 2,23 a	1,50 ± 0,35 a	4,46 ± 2,25 a
SST	10, 11, 12	0,15	0,43 ± 0,03	73,07 ± 5,20	2,01 ± 0,16 a	1,06 ± 0,76 a	7,99 ± 0,75 a	1,84 ± 0,50 a	4,52 ± 1,0 a
SLL + KH ₂ PO ₄	13, 14, 15	0,15	0,54 ± 0,05	86,01 ± 2,43	2,56 ± 0,70 a	0,51 ± 0,53 a	7,21 ± 0,74 a	1,75 ± 0,45 a	4,33 ± 1,36 a
SLL	16, 17, 18	0,15	0,53 ± 0,04	72,81 ± 10,73	2,35 ± 0,45 a	0,45 ± 0,02 a	7,80 ± 0,20 a	1,65 ± 0,45 a	4,97 ± 1,2 a

q (flujo de la columna); θ (Contenido de humedad); % RBr (porcentaje de recuperación de bromuro); % R Gly lixiviado (glifosato lixiviado de las columnas); T. inicio (momento de inicio en que empieza eluir el Gly lixiviado); T.pico (Gly) (volumen de poro donde la elución del herbicida glifosato alcanza su punto máximo); T.pico (Br) (volumen de poro donde la elución del bromuro alcanza su punto máximo); R (factor de retardo).

Por otro lado sí que se observa que existe una interacción del herbicida glifosato y los suelos de estudio, ya que a diferencia del bromuro, se consigue recuperar un porcentaje muy pequeño de glifosato lixiviado. Del mismo modo la elución de glifosato

es más lenta en comparación con el elemento traza (Figuras 12, 13, 14, 15), esto también se puede observar a través del factor de retardo, por la diferencia en el volumen de poro para momento máximo de elución de ambos elementos (Tabla 5).

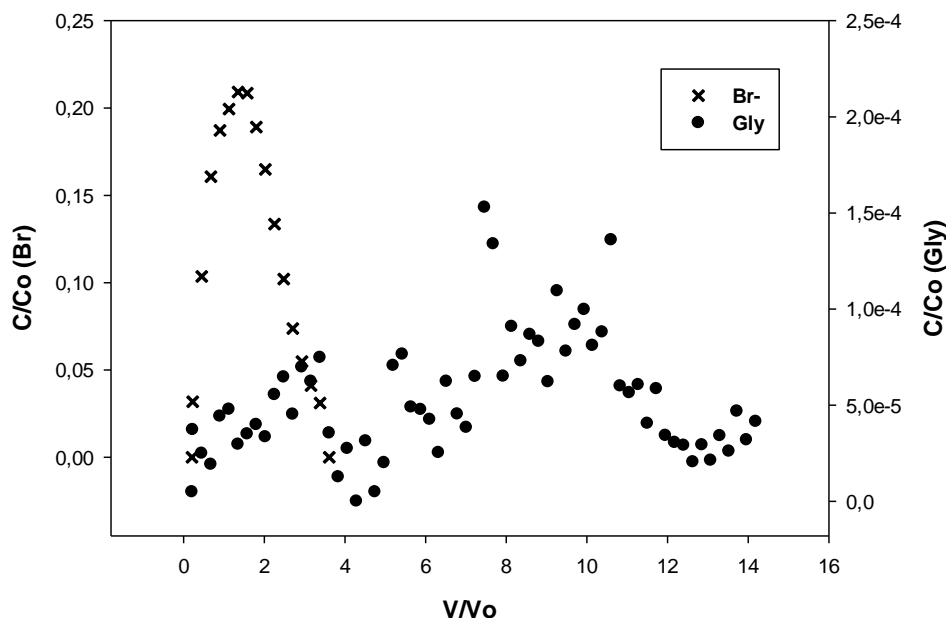


Figura 12: Comparación promedio de las curvas de elución de Bromuro de potasio (KBr) con el lixiviado del herbicida Glifosato RoundUp y radiomarcado para las columnas 7, 8 y 9 del suelo SST en presencia de fosfato monopotásico (KH₂PO₄). Cada valor representa la elución de los compuestos para cada día de ensayo; (•) Cantidad de herbicida glifosato mineralizado para cada día de ensayo; (x) Cantidad de bromuro lixiviado para cada día de ensayo.

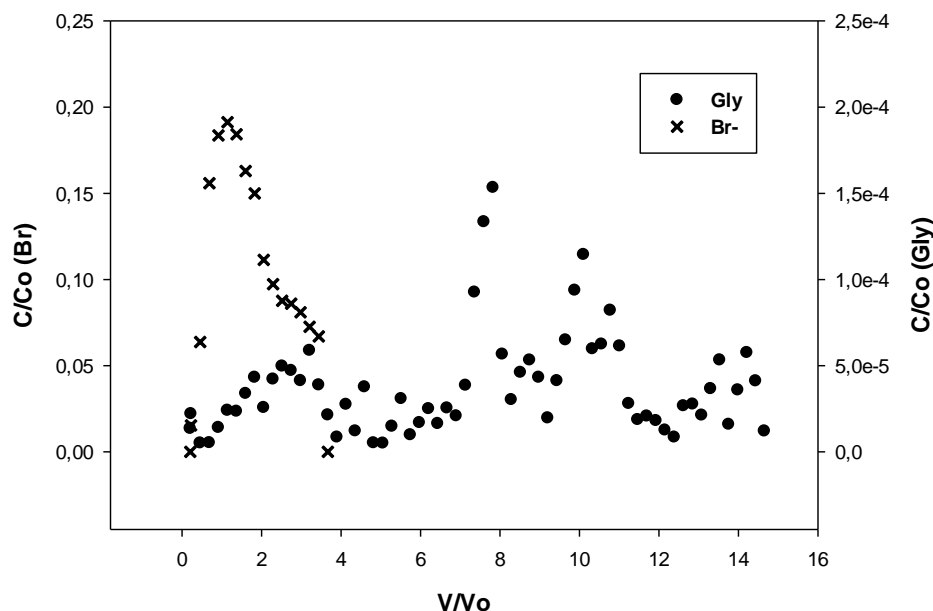


Figura 13: Comparación promedio de las curvas de elución de Bromuro de potasio (KBr) con el lixiviado del herbicida Glifosato RoundUp y radiomarcado para las columnas 10, 11 y 12 del suelo SST en ausencia de fosfato monopotásico (KH₂PO₄). Cada valor representa la elución de los compuestos para cada día de ensayo; (•) Cantidad de herbicida glifosato mineralizado para cada día de ensayo; (x) Cantidad de bromuro lixiviado para cada día de ensayo.

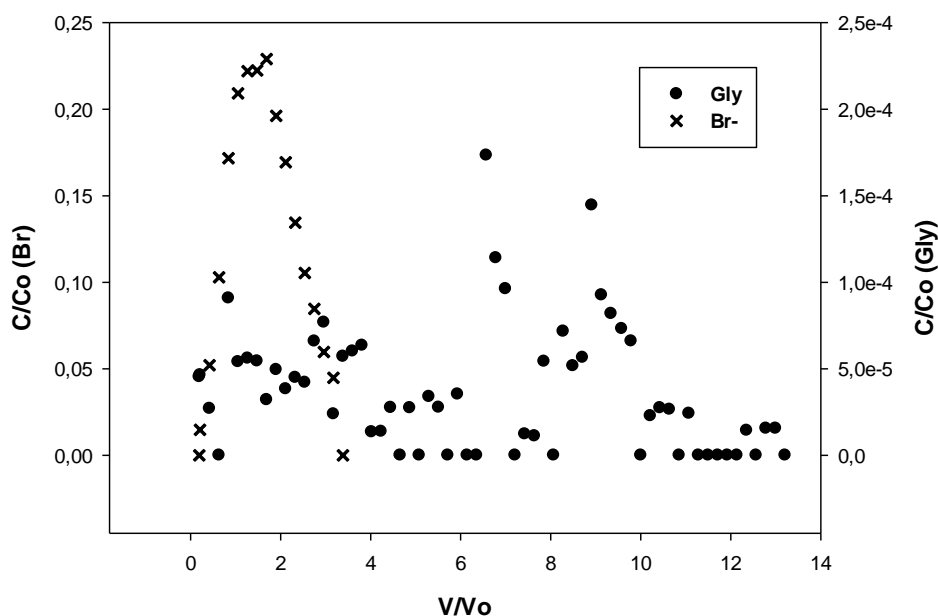


Figura 14: Comparación promedio de las curvas de elución de Bromuro de potasio (KBr) con el lixiviado del herbicida Glifosato RoundUp y radiomarcado para las columnas 13, 14 y 15 del suelo SLL en presencia de fosfato monopotásico (KH_2PO_4). Cada valor representa la elución de los compuestos para cada día de ensayo; (●) Cantidad de herbicida glifosato mineralizado para cada día de ensayo; (x) Cantidad de bromuro lixiviado para cada día de ensayo.

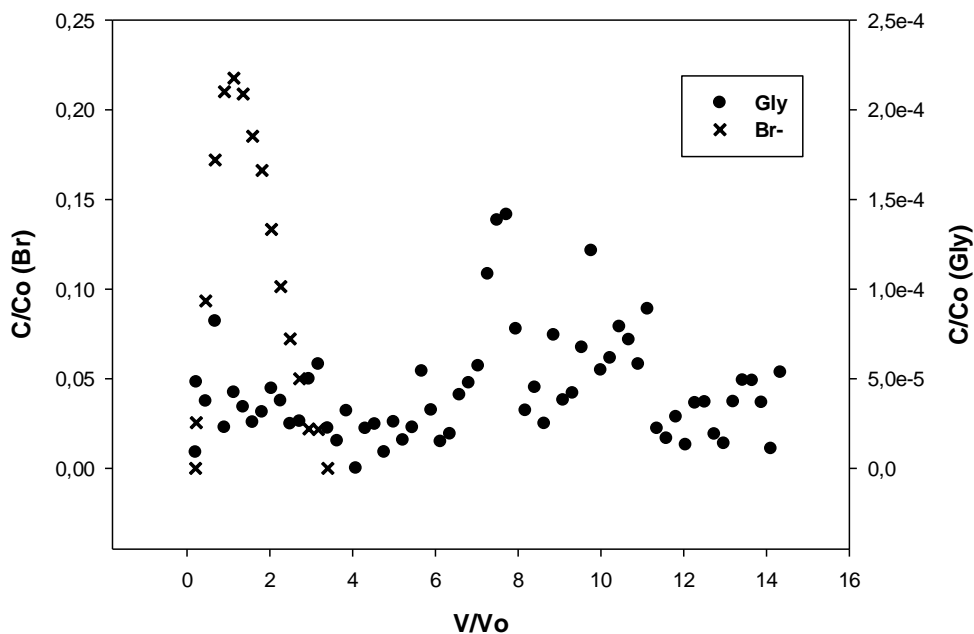


Figura 15: Comparación promedio de las curvas de elución de Bromuro de potasio (KBr) con el lixiviado del herbicida Glifosato RoundUp y radiomarcado para las columnas 16, 17 y 18 del suelo SLL en ausencia de fosfato monopotásico (KH_2PO_4). Cada valor representa la elución de los compuestos para cada día de ensayo; (●) Cantidad de herbicida glifosato mineralizado para cada día de ensayo; (x) Cantidad de bromuro lixiviado para cada día de ensayo.

El hecho de que no existan diferencias entre los suelos en presencia y ausencia de fosfato monopotásico puede ser debido al elevado porcentaje de arcillas que contienen ambos tipos de suelos (Tabla 2), de tal manera que los elementos minerales como pueden ser la caolinita y cloritas, las cuales aparecen como elemento predominante de las arcillas (Tabla 3), pueden producir una gran capacidad de intercambio catiónico (CIC) al igual que una atracción física de las moléculas, también puede haber influencia del pH, por el rango en el cual se encuentran los suelos (Tabla 2), en la capacidad de intercambio aniónico (CIA).

Debido a estas condiciones el glifosato queda fuertemente adsorbido en los suelos impidiendo su lixiviación durante el ensayo.

En ensayos realizados por otros autores como Zhao *et al.* (2009) en suelos clasificados como arcillosos con un pH de suelo similar y dosis de glifosato también similares o incluso mayores ya que utilizan diferentes cantidades, los resultados son equivalentes, es decir, al igual que en nuestro ensayo, no se produce prácticamente lixiviación del herbicida glifosato quedando adsorbido en el suelo sin existir diferencias entre suelos con adición de fosfato o sin fosfato. Por el contrario, en suelo clasificados como arenosos y francos arenosos, sí que se existe una mayor cantidad de herbicida glifosato lixivado al igual que también se produce diferencias entre suelos con fosfato y sin este, siendo los suelos con fosfato aquellos que menos glifosato lixivian por la disminución del pH produciéndose una mayor adsorción en los suelos. En los ensayos realizados por Okada *et al.* (2016) y Calderón *et al.* (2005) en suelos también con alto porcentaje de arcillas pero menores a los suelos de este ensayo, también se obtuvieron valores muy pequeños de glifosato lixivado siendo aproximadamente de un 4 % en los ensayos realizados por Calderón *et al.* (2005) y de $0,045 \pm 0,05$ % en el ensayo de Okada *et al.* (2016).

Una forma de ver si realmente podría existir competencia entre el glifosato y el fosfato sería aumentar la dosis de fosfato monopotásico produciéndose una saturación en los suelos impidiendo que todas las moléculas de fosfato fuesen capaces de adherirse al suelo creando esa competencia que se busca con el herbicida glifosato.

4.3. Mineralización

Como ya se comentó con anterioridad el glifosato radiomarcado que se degrada totalmente hasta CO₂ debido principalmente a la mineralización realizada por los distintos microorganismos presentes en los suelos de estudio era capturado con viales que contenían una disolución de 10 mL de NaOH a concentración de 0,1 M.

Una vez cuantificadas la alícuotas de los viales de NaOH que se fueron recolectando durante cada día de ensayo se obtuvo, para cada repetición, un mayor volumen de glifosato mineralizado en los primeros días, reduciéndose conforme avanzaba el ensayo hasta llegar a concentraciones próximas a cero, manteniéndose constantes hasta la finalización del experimento. (Figura 16).

El periodo que transcurre entre el pulso realizado en el día uno y el día nueve de ensayo, equivalente a 2 V/V₀, es cuando se produce la mayor cantidad de glifosato radiomarcado transferido a la atmosfera.

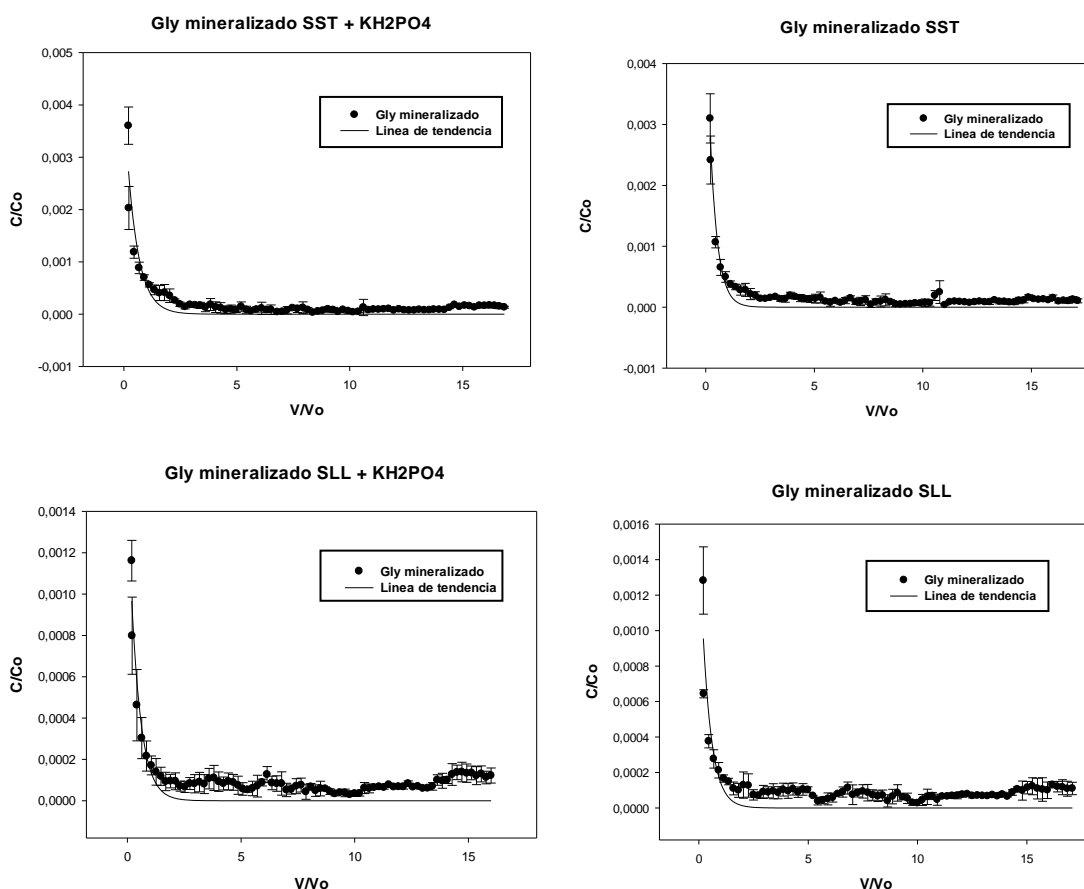


Figura 16: Tendencia del glifosato mineralizado medido a partir de ¹⁴CO₂ para los suelo de estudio en presencia (columnas 7, 8, 9, 13, 14, 15) y ausencia (columnas 10, 11, 12, 16, 17, 18) de fosfato monopotásico en las diferentes columnas de ensayo hasta el día 85; (•): cantidad de glifosato mineralizado para cada día del ensayo; (—): línea de tendencia representada a partir de la ecuación exponencial ($y = ae^{-Kx}$).

Una de estas causas puede ser la concentración inicial, teniendo en este periodo de tiempo la mayor concentración de este elemento, de tal forma que van a existir moléculas de glifosato que no estén interaccionando con el suelo quedando libres y por lo tanto disponibles para ser descompuestas por los microorganismos presentes en cada tipo de suelo, posteriormente la capacidad de mineralización del glifosato se reduce ya que las moléculas restantes están en menor cantidad y se encuentran

interaccionando fuertemente con los suelos de estudio quedando no biodisponibles (Strange *et al.*, 2004; Franz *et al.*, 1997).

Esta capacidad de mineralización en los primeros días de ensayo también se podría producir debido a que en campo, estos microorganismos han estado en contacto con la molécula de glifosato durante más de 30 años (Cuervo y Fuentes, 2014) adaptándose para realizar la descomposición acelerada de la molécula y obtener energía en forma de fosfato o de carbono, dependiendo del tipo de microorganismo que se encuentre presente en los suelos, adquiriendo la capacidad de descomponer la molécula de glifosato al momento en el cual entran en contacto con ella. (Martinez *et al.*, 2012; Rampoldi *et al.*, 2014).

Finalmente la cantidad de glifosato mineralizado fue distinta para cada tipo de suelo pero la aplicación de fosfato monopotásico aplicado al principio del ensayo no tuvo ningún efecto en ninguno de los suelos ya que no aparecen diferencias entre las columnas con y sin fosfato monopotásico (Tabla 6). Como se nombró en el apartado 4.2 esto puede ser debido a la gran cantidad de arcillas y al pH en el cual se encuentran nuestros suelos de estudio.

Tabla 6: Resultados obtenidos de mineralización tras la realización del ensayo de lixiviación en presencia y ausencia de fosfatos. Letras distintas indican diferencias significativas ($P \leq 0,05$). Valores correspondientes al año.

Columna	% Mineralizado	K	DT ₅₀ (días)	R ²
SST + KH ₂ PO ₄	28,39 ± 1,79 a	0,0108 ± 0,003	304,66 ± 90,85 a	0,92 ± 0,03
SST	26,46 ± 1,19 a	0,0104 ± 0,002	302,42 ± 66,91 a	0,95 ± 0,01
SLL + KH ₂ PO ₄	14 ± 2,58 b	0,0063 ± 0,002	540,82 ± 136,83 b	0,83 ± 0,04
SLL	14,08 ± 2,31 b	0,0061 ± 0,001	506,15 ± 88,25 b	0,78 ± 0,07

% **Mineralizado** (Cantidad total de mineralizado); **K** (Constante de desintegración); **DT50** (Tasa de semidesintegración); **R²** (ajuste de la línea de tendencia representando en la figura 16).

Comparando el tipo de mineralización con otros autores como Cuervo y Fuentes (2014), Alexa *et al.* (2009) también se observa que el proceso de mineralización es el mismo apareciendo una primera fase donde hay una elevada capacidad de mineralización para posteriormente estabilizarse y mantenerse constante.

Los tiempos de vida media (Tabla 6) se calcularon a partir de la ecuación exponencial de decaimiento de la mineralización (1).

$$C = C_0 e^{-K t} \quad (1)$$

Donde:

C es la concentración total mineralizada (%)

Co es la concentración inicial (C/Co)

K es igual a la constante de degradación (V/Vo) (Tabla 6)

t es igual al tiempo (V/Vo)

A partir de los resultados en la tasa de mineralización se obtiene K, el cual es aplicado en la ecuación de semidesintegración (2).

$$DT_{50} = \frac{\ln(0,5)}{-K} \quad (2)$$

El tiempo de vida media (DT₅₀) adquiere importancia en el ensayo ya que observando la tasa tanto de lixiviación como de mineralización se puede observar que la mayoría del herbicida se queda adherido al suelo (Tabla 7) por lo que es importante conocer la persistencia que puede tener el glifosato en los suelos de estudio.

Tabla 7: Resultados de glifosato (Roundup) adherido al suelo una vez finalizado el ensayo de columnas. Valores correspondientes al año 2017.

Columna	% Gly en
SST + KH₂PO₄	68,65 ± 1,13
SST	71,58 ± 1,13
SLL + KH₂PO₄	83,43 ± 2,86
SLL	83,57 ± 2,76

Terminada esta parte del ensayo el siguiente proceso sería conocer la movilidad que ha tenido el herbicida glifosato retenido en las columnas (Tabla 7) a partir del análisis de suelo a diferentes alturas y posteriormente realizar un ensayo de germinación con semillas de arroz para conocer si estas son afectadas por el glifosato retenido en el suelo o por el contrario no se produce la desorción de este.

5. CONCLUSIONES

El herbicida glifosato es lentamente retenido en los suelos de estudio ya que durante los primeros volúmenes de poro se tiene una alta capacidad de mineralización, reduciéndose posteriormente llegando a valores de mineralización constantes y bajas.

Tanto la adsorción como la mineralización del herbicida glifosato no se ven afectados por la adición de fertilizantes fosforados a dosis de campo en las condiciones de ensayo para ningún tipo de suelo, probablemente debido a las altas cantidades de arcillas que se encuentran en ellos teniendo una gran capacidad de intercambio.

Por el contrario si se han encontrado diferencias de mineralización entre los dos suelos siendo mayor en el suelo de Saldaña Tolima (SST) que en el suelo de Los Llanos (SLL).

6. BIBLIOGRAFÍA

- Alexa, E., Bragea, M., Sumalan, R., Lăzureanu, A., Negrea, M., & Iancu, S. (2009). Dynamic of glyphosate mineralization in different soil types. *Rom Agric Res*, 26(5), 57-60.
- Benbrook, C. M. (2016). Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally. *Environmental Sciences Europe*, 28(1), 3.
- Calderón, M. J., Quintana, M. A., Lopez-Piñeiro, A., Hermosín, M. C., & Cornejo, J. (2005). Estudio preliminar sobre el comportamiento del herbicida glifosato en dos suelos de Extremadura.
- Campos, H., & Andrés, J. (2002). Lixiviación en columna de suelo de los herbicidas metsulfurón metilo y 2, 4-d en suelos arroceros de los municipios de Espinal y Prado (Tolima) (Doctoral dissertation, Universidad Nacional de Colombia).
- Cuervo, J. L., & Fuentes, C. L. (2014). Mineralization and sorption of ¹⁴C-glyphosate in samples from three soil types collected in El Espinal, Colombia. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 38(148), 287-297.
- Espinosa, J. (1993). Acidez y encalado de los suelos.
- Franz, J. E., Mao, M. K., & Sikorski, J. A. (1997). *Glyphosate: a unique global herbicide*. American Chemical Society.
- Gerritse, R. G., Beltran, J., & Hernandez, F. (1996). Adsorption of atrazine, simazine, and glyphosate in soils of the Gngangara Mound, Western Australia. *Soil Research*, 34(4), 599-607.
- Gimsing, A. L., Borggaard, O. K., & Sestoft, P. (2004). Modeling the kinetics of the competitive adsorption and desorption of glyphosate and phosphate on goethite and gibbsite and in soils. *Environmental science & technology*, 38(6), 1718-1722.
- Glass, R. L. (1987). Adsorption of glyphosate by soils and clay minerals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 35(4), 497-500.
- Hance, R. J. (1976). Adsorption of glyphosate by soils. *Pest Management Science*, 7(4), 363-366.
- Huber, D. M., & Jones, J. B. (2013). The role of magnesium in plant disease. *Plant and Soil*, 368(1-2), 73-85.

Lapidus, L., & Amundson, N. R. (1952). Mathematics of adsorption in beds. VI. The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns. *The Journal of Physical Chemistry*, 56(8), 984-988.

López-Acevedo, M., & Poch, R. (2008). Introducción a la edafología: uso y protección del suelo. *Madrid, ES, Ediciones Mundi-Prensa*, 241.

Martínez Cordón, M. J., Aldana Castañeda, M. I., & Guerrero Dallos, J. A. (2015). Modelación matemática del transporte de oxadixyl en suelos de cultivo de cebolla. *Ambiente & Água-An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 10(2).

Martínez-Nieto, P., Bernal-Castillo, J., Agudelo-Fonseca, E., & Bernier-López, S. (2012). Tolerancia y Degradación del glifosato por bacterias aisladas de suelos con aplicaciones frecuentes de Roundup sl®. *Revista Pilquen• Sección Agronomía*, 14(12).

Miles, C. J., & Moye, H. A. (1988). Extraction of glyphosate herbicide from soil and clay minerals and determination of residues in soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 36(3), 486-491.

Observaciones en el trámite 3 del anteproyecto de directrices sobre criterios de rendimiento para métodos de análisis para la determinación de residuos de plaguicidas. (2016); Programa conjunto FAO/OMS sobre normas alimentarias comité del Codex sobre residuos de plaguicidas.

Okada, E., Costa, J. L., & Bedmar, F. (2016). Adsorption and mobility of glyphosate in different soils under no-till and conventional tillage. *Geoderma*, 263, 78-85.

PPDB. Pesticides Properties DataBase. *University of Hertfordshire*. (2017): <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/>

Prata, F., Cardinali, V. C. D. B., Lavorenti, A., Tornisielo, V. L., & Regitano, J. B. (2003). Glyphosate sorption and desorption in soils with distinct phosphorus levels. *Scientia Agricola*, 60(1), 175-180.

Rampoldi, E. A., Hang, S. B., & Barriuso, E. (2014). Retención y degradación de glifosato en mezclas de rastrojo mde maíz y soja con suelo. *Ciencia del suelo*V. 32, no. 2.

Rodríguez, H. A., Guerrero, J., & Castro, R. (2002). Determinación de residuos de glifosato y de su metabolito ácido aminometilfosfónico en aguas mediante cromatografía líquida de alta eficiencia con derivación poscolumna y detección por fluorescencia. *Revista Colombiana de Química*, 31(1).

Strange-Hansen, R., Holm, P. E., Jacobsen, O. S., & Jacobsen, C. S. (2004). Sorption, mineralization and mobility of N-(phosphonomethyl) glycine (glyphosate) in five different types of gravel. *Pest management science*, 60(6), 570-578.

Toride, N., Leij, F. J., & Van Genuchten, M. T. (1995). *The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments* (Vol. 2, No. 1).

Torstensson, L. (1985). Behaviour of glyphosate in soils and its degradation. *Herbicide glyphosate/edited by E. Grossbard, D. Atkinson*.

Zhao, B., Zhang, J., Gong, J., Zhang, H., & Zhang, C. (2009). Glyphosate mobility in soils by phosphate application: Laboratory column experiments. *Geoderma*, 149(3-4), 290-297.

