

## APLICACIÓN DE SISTEMAS DE INFORMACIÓN GEOGRÁFICA PARA LA DELIMITACIÓN DE ÁREAS CON DIFERENTE CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE ATRAZINA

MIGUEL ALEJANDRO BECERRA<sup>1,2</sup>; SUSANA HANG<sup>2</sup>; MARTÍN DÍAZ-ZORITA<sup>3</sup> & PABLO ALBERTO MERCURI<sup>4</sup>

Recibido: 00-00-00

Recibido con revisiones: 00-00-00

Aceptado: 00-00-00

### RESUMEN

Se evaluó la variabilidad espacial de la adsorción de atrazina (2-cloro-a-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) en suelos de la provincia de Córdoba, a partir del coeficiente de distribución  $K_d$  ( $L\ kg^{-1}$ ), estimado en base al modelo propuesto por Weber *et al.* (2004). Los atributos edáficos involucrados fueron materia orgánica del suelo (MOS), arcillas (ARC) y pH, y se obtuvieron de las cartas de suelos y del mapa digital de suelos de GeoINTA. La validación del modelo de Weber « $K_d_w (L\ kg^{-1}) = 4,1 + 0,43\ MOS\ (\%) + 0,09\ ARC\ (\%) - 0,81\ pH$ », se realizó con 46  $K_d$  ( $L\ kg^{-1}$ ) provenientes de una recopilación de estudios realizados en la Región Pampeana obteniéndose una pendiente de regresión de 0,788. Los  $K_d_w$  estimados a partir de las cartas de suelos estuvieron entre valores negativos y  $4,42\ L\ kg^{-1}$ . El 88% de los  $K_d_w$  se concentró en el rango 0,5 a  $2,9\ L\ kg^{-1}$ . Del total de  $K_d_w$  47,7% fueron inferiores a  $1,5\ L\ kg^{-1}$ , 40,3% estuvieron entre 1,5 y  $2,5\ L\ kg^{-1}$ , y 12% superaron  $2,5\ L\ kg^{-1}$ . Por interpolación por kriging se delimitaron tres áreas para todo el territorio. Los  $K_d < 1,5\ L\ kg^{-1}$  predominaron en los órdenes Aridisoles, Alfisoles, y Entisoles; y se localizaron predominantemente en el Suroeste y Noroeste de la provincia asociados a bajos contenidos de ARC y MOS ( $< 15\%$  y  $< 2\%$  respectivamente). Los  $K_d_w > 2,5\ L\ kg^{-1}$  se ubicaron predominantemente en el Este-Noreste. El 85% de la superficie de la provincia presentó entre baja y media capacidad de adsorción de atrazina ( $K_d_w < 2,5\ L\ kg^{-1}$ ).

Este trabajo es un primer paso en la elaboración de mapas de comportamiento de atrazina. Estudios futuros de susceptibilidad a la contaminación por uso agrícola de atrazina deberán incorporar, en un sistema de información geográfica (SIG), información topográfica, climática y de manejo del suelo.

**Palabras clave.** Variabilidad espacial, SIG, cartas de suelo, riesgo ambiental

### GEOGRAPHIC INFORMATION SYSTEMS APPLIED TO DELIMIT AREAS WITH DIFFERENT ATRAZINE SORPTION CAPACITY

#### ABSTRACT

The spatial variability of atrazine (2-chloro-a-ethylamino-6-isopropylamino-s-triazine) sorption in soils of the province of Córdoba (Argentina) was evaluated by the distribution coefficient,  $K_d$  ( $L\ kg^{-1}$ ). The  $K_d$  was estimated based on the model proposed by Weber *et al.* (2004). The edaphic attributes considered were soil organic matter (SOM), clay content (ARC) and pH. This information was recovered from the soil surveys of the province of Córdoba and digital soil maps of GeoINTA. Validation of the Weber model « $K_d_w (L\ kg^{-1}) = 4.1 + 0.43\ MOS\ (\%) + 0.09\ ARC\ (\%) - 0.81\ pH$ », was performed with 46  $K_d$  ( $L\ kg^{-1}$ ). The range of estimated  $K_d$  ( $K_d_w$ ) was between negative  $K_d_w$  and  $4.42\ L\ kg^{-1}$  from a collection of different studies in the Argentinean Pampas. Eighty eight percent of the estimated values ranged from 0.5 to  $2.9\ L\ kg^{-1}$ . The distribution of the  $K_d_w$  values was 47.7% lower than  $1.5\ L\ kg^{-1}$ ; 40.3% between 1.5 and  $2.5\ L\ kg^{-1}$ , and 12% greater than  $2.5\ L\ kg^{-1}$ . By interpolation by ordinary kriging, three areas were delineated for the whole territory of the province of Córdoba. The  $K_d < 1.5$  predominated in Aridisols, Alfisols, and Entisols, and were located predominantly in Southwest and Northwest Córdoba province associated with low clay content and low organic matter content.  $K_d_w$  values  $> 2.5\ L\ kg^{-1}$  were located predominantly in the East-Northeast of the territory. About 85% of the province of Córdoba presented between low and medium sorption capacity ( $K_d_w < 2.5\ L\ kg^{-1}$ ).

This study is a first step in mapping the behavior of atrazine. Future studies of susceptibility to contamination with atrazine should incorporate information on topography, climate and soil management, in a geographic information system (GIS).

**Key words.** Spatial variability, GIS, soil surveys, environmental risk.

1 CONICET. Autor para correspondencia: alejandro.becerra@yahoo.com.ar

2 Facultad Ciencias Agropecuarias. Ciudad Universitaria, CC509 UNC, 5000 Córdoba.

3 CONICET (INBA) y Novozymes Bioag SA. Av. San Martín 4453 (1417). Buenos Aires, Argentina.

4 INTA Castelar CIRN-Los Reseros y Las Cabañas S/N B1712WAA Castelar, Buenos Aires, Argentina.

## INTRODUCCIÓN

Los estudios sobre la identificación de los ambientes naturales y sus potenciales vulnerabilidades, son de importancia en la planificación ambiental porque aportan a la mejor definición de directrices y acciones a ser implementadas en el espacio físico territorial (Spörl & Sanches Ross, 2004). Una de las metas del ordenamiento territorial es pautar el uso de las diferentes unidades territoriales según sus atributos (Sánchez Ulloa, 2001). La identificación de unidades territoriales homogéneas y su adecuada planificación de aprovechamiento, permite revertir procesos de deterioro de los recursos naturales y contribuye al uso sostenible del suelo (Pérez, 1994).

La contaminación difusa por el uso intensivo de agroquímicos asociado a procesos erosivos, es reconocida como uno de los cambios introducidos por la intensificación agrícola (Holland, 2004). El comportamiento y destino de los agroquímicos responde a escenarios específicos definidos por un conjunto de condiciones "suelo-ambiente-manejo" (Cheng, 1990). Al llegar al suelo, y dependiendo de la molécula del agroquímico y de las propiedades edáficas particulares, los agroquímicos se reparten entre las fases sólida y líquida, proceso conocido como adsorción (Koskinen & Harper, 1990). El coeficiente de distribución,  $K_d$ , es el índice usado para caracterizar esta repartición.

Los sistemas de información geográfica (SIG) son una herramienta importante en la adquisición, análisis, modelado y simulación de datos espaciales permitiendo un acceso rápido y eficiente a la información generada (Rosa, 2009). La información digital sobre los atributos de suelo permite, a través de la utilización de herramientas de los SIG, la interacción con otra información disponible para la misma zona, ampliando las posibilidades de análisis. Los SIG combinados con el modelado son herramientas eficientes para identificar el potencial de contaminación no puntual o difusa tanto para el agua superficial como la subterránea (Petersen *et al.*, 1995). En el caso particular de los agroquímicos, este tipo de estudios permitirían darle una utilidad práctica a los índices de adsorción al interpretarlos en el contexto integrado "suelo-ambiente-manejo". El cambio de escala de los estudios puntuales de adsorción de agroquímicos es un tema que ha sido abordado de diferentes formas (Clay *et al.*, 2000; Sarmah *et al.*, 2004), sin embargo, aún no hay estudios locales que consideren este cambio.

Atrazina (2-cloro-a-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) es un herbicida de uso frecuente en la Argentina, y su comportamiento está fuertemente controlado por las características del suelo y por el sistema de manejo (Hang *et al.*, 2003, 2007). Weber *et al.* (2004) reunieron infor-

mación de 185 suelos incluyendo valores de  $K_d$  y propiedades edáficas, y propusieron una ecuación para estimar el índice  $K_d$  de atrazina. La regresión múltiple propuesta:  $K_{d_w} (L\ kg^{-1}) = 4,1 + 0,43\ MOS\ (\%) + 0,09\ ARC\ (\%) - 0,81\ pH$ , permitiría disponer de valores de  $K_d$  estimados a partir de mediciones más sencillas tales como pH, materia orgánica (MOS) y arcillas (ARC).

Las cartas de suelo reúnen información de contenido de arcillas, MOS y pH, posibilitando estimar los índices de adsorción de atrazina. Las primeras cartas de suelo de la provincia de Córdoba datan de fines de la década del '70, por lo cual poseen información desactualizada de los atributos afectados por el uso del suelo como es el caso de pH (Liebig *et al.*, 2002) y MOS (Álvarez, 2001; Balesdent *et al.*, 2000), aun así constituyen una valiosa fuente de datos a escala regional. Por otra parte, la aplicabilidad de estos modelos está sujeta a su validación con información local.

Los objetivos de este estudio fueron validar el modelo predictivo del  $K_d$  de atrazina propuesto por Weber *et al.* (2004) para suelos pampeanos, y delimitar y cartografiar áreas homogéneas por capacidad de adsorción de atrazina a partir de información digitalizada de suelos de la provincia de Córdoba.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Validación del índice $K_{d_w}$

A partir de la información disponible del índice de adsorción de atrazina,  $K_{d_{exp}}$ , y de propiedades edáficas de 18 sitios (46 muestras) representativos de la Región Pampeana (Tabla 1) se determinó el grado de ajuste del modelo de estimación del índice de adsorción de atrazina propuesto por Weber *et al.* (2004):

$$K_{d_w} (L\ kg^{-1}) = 4,1 + 0,43\ MOS\ (\%) + 0,09\ ARC\ (\%) - 0,81\ pH \quad (Ec.1)$$

donde  $K_{d_w}$  es el índice de adsorción de atrazina, calculado a partir del modelo de Weber *et al.* (2004) e indica la concentración de atrazina por unidad de masa de suelo para una concentración unitaria de atrazina en fase líquida, MOS es el contenido de materia orgánica del suelo y ARC es el contenido de arcillas. En los casos donde se dispuso del contenido de carbono orgánico (CO) se asumió una concentración de C en la MOS del 58% para la conversión de los valores de CO a MOS.

El ajuste entre los valores de  $K_{d_{exp}}$  y  $K_{d_w}$  se evaluó aplicando análisis de regresión simple mediante el programa Infostat (Di Rienzo *et al.*, 2008) utilizando el ajuste por mínimos cuadrados de los desvíos. Además, se consideraron otras propieda-

Tabla 1. Índice de adsorción de atrazina (Kd) y propiedades de suelos en 46 sitios representativos de la Región Pampeana.  
Table 1. Atrazine sorption index (Kd) and soil properties of 46 representative areas in the Pampean region.

Sitio	Sub Grupo (Soil Taxonomy)	Sistema labranza	Profundidad (cm)	pH	C0	Arena	Limo	Arcilla	CIC Cmol kg <sup>-1</sup>	Kd (L kg <sup>-1</sup> )	Referencia
Balcarce	Argiudol típico		0-10 10-20 20-30 30-40	5,6 5,6 5,8 6,1	38,8 37,7 25,4 17,6	328 329 360 354	383 376 338 298	290 295 302 348	27,6 25,7 25,9 23,6	9,39 8,77 5,78 5,31	
Tres Arroyos	Argiudol típico		0-10 10-20 20-30 30-40	6,0 5,8 6,0 6,5	24,5 20,1 13,7 9,2	406 359 380 361	315 345 267 246	280 296 353 393	22,2 23,6 23,7 25,7	7,27 5,04 5,53 3,37	Daniel <i>et al.</i> , 2002.
Coronel Dorrego	Argiudol típico		0-10 10-20 20-30 30-40	7,0 7,5 7,2 7,0	19,2 16,8 13,6 10,0	405 436 407 399	383 364 347 321	213 201 247 281	24,3 22,9 26,4 23,9	4,82 4,92 2,56 2,88	
Jesús María	Argiustol típico	SD <sup>1</sup>	0-18 18-56 56-90 > 90	6,0 6,3 6,7 6,7	21,0 17,0 12,0 7,0	80 130 330 270	640 520 410 490	280 350 260 240	26,7 15,0 30,4 24,7	1,54 1,50 0,32 0,52	Hang & Sereno, 2002.
Colonia Caroya	Haplustol éntico	SD	0-18 18-52 52-85	6,2 6,5 7,3	16,0 6,0 4,0	130 180 170	620 600 650	250 220 180	24,3 23,8 21,2	1,59 0,51 0,81	
San Gregorio	Hapludol típico	SD	0-5 5-20 20-40	6,1 6,3 7,1	16,2 13,0 5,0			205 218 220	14,5 14,4 13,8	7,20 6,90 6,00	
Paraná	Chromudert árgico	SD	0-5 5-20 20-40	6,8 7,6 7,7	23,5 21,0 14,9			385 402 549	40,3 45,1 48,2	6,40 7,00 8,80	Lenardon <i>et al.</i> , 2002.
Rafaela	Argiudol ácuico	SD	0-5 5-20 20-40	6,0 6,0 6,7	15,0 13,5 5,5			242 285 370	17,2 17,6 24,5	8,00 5,50 6,00	
Balcarce	Argiudol típico	LC SD	0-15 0-15	6,1 5,5	36,0 35,0	345 354	368 361	286 286	32,4 30,7	8,83 8,84	
Tres Arroyos	Argiudol típico	LC SD	0-15 0-15	6,0 6,0	27,0 31,0	256 240	425 446	320 313	31,5 30,1	7,33 6,56	Montoya <i>et al.</i> , 2003.
Coronel Dorrego	Argiudol típico	LC SD	0-15 0-15	6,0 6,5	16,0 18,0	410 346	363 383	227 272	23,4 25,4	7,09 6,59	
9 de Julio	Haplustol típico		0-20	6,0	19,0	430	260	220	20,2	3,10	Bedmar <i>et al.</i> , 2004.
Necochea	Argiudol típico		0-20	5,6	34,0	470	310	220	22,2	2,60	
Gral Alvarado	Argiudol típico	SD	0-5 5-41 41-81	5,8 5,9 6,7	44,0 31,0 13,0	316 334 319	448 372	236 309	29,9 27,4 29,5	9,73 8,75 5,36	
Tres Arroyos	Argiudol típico	SD	0-5 5-26 26-51 > 51	5,5 5,7 6,1 6,4	20,0 17,0 12,0 3,0	470 452 432 494	359 359 329 344	171 189 239 165	17,8 19,1 20,3 17,5	8,19 6,48 5,61 4,62	Bedmar <i>et al.</i> , 2011.
Marcos Juárez	Argiustol típico		0-5	5,9	11,8	530	344	126	13,9	1,65	
Pampa de Pocho	Usthorthent típico		0-5	6,7	7,3	766	88	146	12,8	0,78	Martini, 2008.
Chalacea	Haplustol típico		0-5	6,2	21,5	242	540	218	25,6	2,48	

1SD: siembra directa, LR: labranza reducida, LC: labranza convencional.

des de suelos e información de manejo disponibles (Tabla 1) para la interpretación de las condiciones de aplicabilidad del modelo de estimación del  $K_d$  a suelos de la región Pampeana.

### Distribución geográfica del $K_{dw}$

Se procesó la información de las unidades cartográficas (UC) correspondientes a tierras aptas para agricultura descritas en el mapa de suelos digital a escala 1:500.000 (GeoINTA; INTA y Agencia Córdoba Ambiente, 2003) y de las 47 cartas de suelos de la provincia en escala 1:50.000.

Se registraron los atributos del horizonte superficial correspondientes al perfil modal de las series de suelos descritas (MOS, arcillas, limo, arenas, pH, CIC,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ). La mayoría de las unidades cartográficas, a esta escala, son mezclas

geográficas de subgrupos y familias según el sistema de clasificación de suelos Soil Taxonomy, por lo que a cada UC se le asignaron los valores de los atributos edáficos calculados como el promedio ponderado según el porcentaje de participación de cada componente taxonómico dentro de la UC. En los casos en los que un componente de la UC no contó con un perfil asociado, se le asignó a cada atributo el valor promedio obtenido de los perfiles modales de las series de suelo descritas con las que compartió taxonomía hasta nivel de subgrupo. A cada UC se le incorporó el valor de  $K_{dw}$  estimado a partir de los niveles de MOS, contenidos de arcilla y valores de pH en pasta según la Ecuación 1. El valor de  $K_{dw}$  correspondiente a cada UC se asoció al centroide del polígono que la representa utilizando el programa Quantum GIS (Quantum GIS Development Team, 2011) (Fig.1).

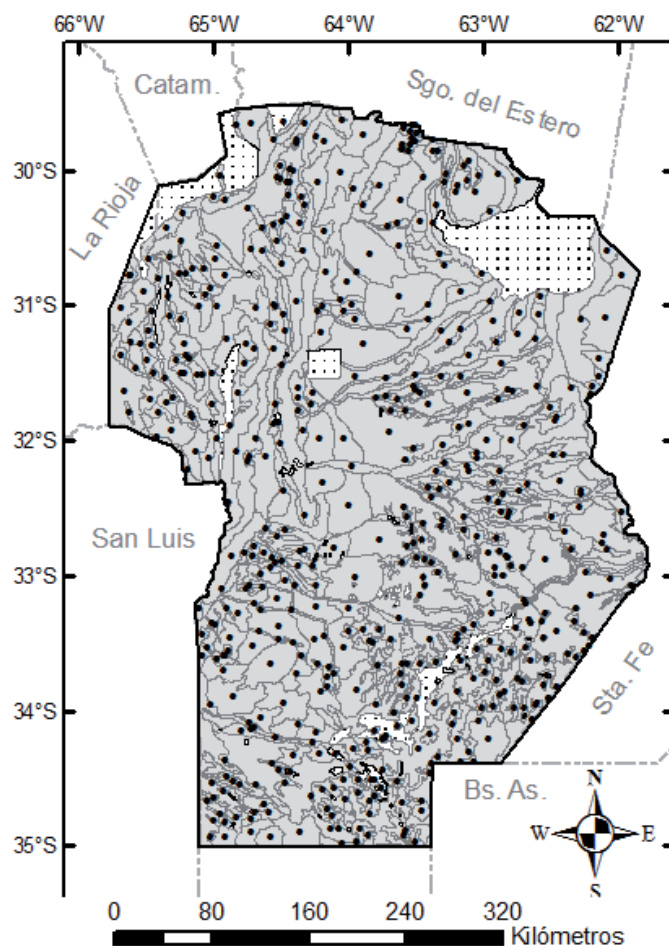


Figura 1. Unidades cartográficas de la provincia de Córdoba a escala 1:500.000. Los puntos representan el centroide del polígono de cada UC. Las zonas punteadas corresponden a lagunas, bañados, salinas, roca o áreas urbanas.

Figure 1. Cartographic units of the province of Córdoba in scale 1:500.000. Points represent the centroid of the polygon of each CU. Dotted areas correspond to lakes, rocks, salt flats or urban areas.

Para obtener un mapa de valores continuos a partir de la base de datos generada, se realizó una interpolación por *kriging* ordinario de los valores de  $Kd_w$  correspondiente a cada centroide.

El modelo del *kriging* ordinario es,

$$Z(s) = \mu + \varepsilon(s) \quad (\text{Ec.2})$$

en el cual  $Z(s)$ , que es el valor del atributo en el punto  $S$ , se basa en una media constante ( $\mu$ ) sin tendencia, y en errores  $\varepsilon(s)$  con dependencia espacial. Para realizar la predicción en un punto  $SO$  se calcula,

$$(So) = \sum_{i=1}^N \lambda_i Z(Si) \quad (\text{Ec.3})$$

donde  $(So)$  es el valor predicho,  $\lambda_i$  es un peso que se asigna a cada valor observado y  $Z(Si)$  es el valor observado en  $Si$ . Los pesos óptimos son los que producen estimaciones insesgadas y tienen una mínima varianza de estimación, calculados según,

$$\sum_{i=1}^N \lambda_i \gamma[d(Si, Sj)] + m = \gamma[d(So, Si)]; \quad i = 1, \dots, n; \quad \sum_{i=1}^N \lambda_i = 1 \quad (\text{Ec.4})$$

donde  $n$  es el número de observaciones,  $m$  es el multiplicador Lagrange usado para la minimización de las restricciones,  $\lambda_i$  es el peso dado a cada una de las observaciones. Los subíndices  $i$  y  $j$  indican los puntos relevados, el subíndice  $o$  es el punto en estimación,  $S$  es la medición efectuada (variable medida) y  $d(So, Si)$  es la distancia entre  $Si$  y  $So$  estimada a partir del semivariograma:

$$\lambda[d(So, Si)] = \text{var}[Z(Si) - Z(So)] \quad (\text{Ec.5})$$

Este se construye calculando,

$$\gamma(h) = \frac{1}{2Np(h)} \sum_{i=1}^{Np(h)} [Z(Xi) - Z(Xi + h)]^2 \quad (\text{Ec.6})$$

donde  $Np(h)$  es el número de pares distanciados por  $h$ ;  $h$  es la distancia entre los puntos de un par de observaciones;  $Z(Xi)$  son los valores experimentales en el sitio  $Xi$ ;  $Xi$  son los sitios donde son medidos los valores  $Z(Xi)$ . Como criterio de selección del modelo de semivariograma teórico que mejor representó al semivariograma experimental se usó el método de mínimos cuadrados de las diferencias entre el modelo teórico y el semivariograma experimental (Goovaerts, 1998). Previo

a la interpolación los datos fueron analizados estadísticamente a fin de determinar si su distribución se asemejó a la distribución normal, dado que esta condición es necesaria para dar mayor confianza a la interpolación por *kriging* (Villatoro *et al.*, 2008). Se calcularon semivariogramas direccionales ( $0^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $90^\circ$  y  $135^\circ$ ) para detectar presencia de anisotropía y evaluar la posibilidad de utilizar el semivariograma omnidireccional (Olea, 2006).

Para la construcción de los semivariogramas experimentales y sus ajustes a modelos teóricos se utilizó el programa geoR (Ribeiro Jr. & Diggle, 2001) y para la interpolación por el método de *kriging* ordinario el programa ArcGIS (ESRI, 2008).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Validación del índice $Kd_w$

Los suelos usados para la validación del modelo matemático de estimación del  $Kd_w$  (Weber *et al.*, 2004) presentaron rangos de pH de 5,5 a 7,5; de MOS de 0,86 a 13,1%; de arcillas de 14,6 a 39,3% y de  $Kd$  de 0,32 a 9,39 L kg<sup>-1</sup>. Se identificaron dos grupos de datos y para cada uno de ellos se realizó un ajuste lineal (Fig. 2a). Ambos grupos presentaron líneas de tendencia paralelas con una distancia entre ellas de 4,356 dada por la ordenada al origen, comprobado mediante un test de paralelismo entre regresiones lineales (Gardiner, 1997) en donde se aceptó la hipótesis nula de igualdad entre pendientes ( $F = 1,24 < F_{0,05} = 4,08$ ). En base a las propiedades de los suelos ensayados no se pudo establecer una asociación que explique las diferencias encontradas. Por otra parte, sí se identificaron diferencias metodológicas en los experimentos para la obtención de las isothermas de adsorción. El grupo que presentó los  $Kd_{exp}$  más altos correspondió a experimentos realizados a 20 °C, mientras que para el otro grupo la temperatura de equilibrio fue de 28 °C. La temperatura durante el proceso de equilibrio es un factor determinante de la repartición entre fase líquida y sólida del adsorbato dado la naturaleza exotérmica del proceso (Calvet, 1989). Para incluir todos los datos en la validación, los correspondientes al grupo realizado a 20 °C se corrigieron restándoles el valor 4,356 (Fig. 2b). El coeficiente de regresión del índice  $Kd_w$  fue de 0,788 ( $R^2 = 0,84$ ), que por su proximidad a la unidad, si bien no fue estadísticamente significativa, permitió considerar que el modelo de Weber *et al.* (2004) podía ser aplicado a suelos de la Región Pampeana argentina.



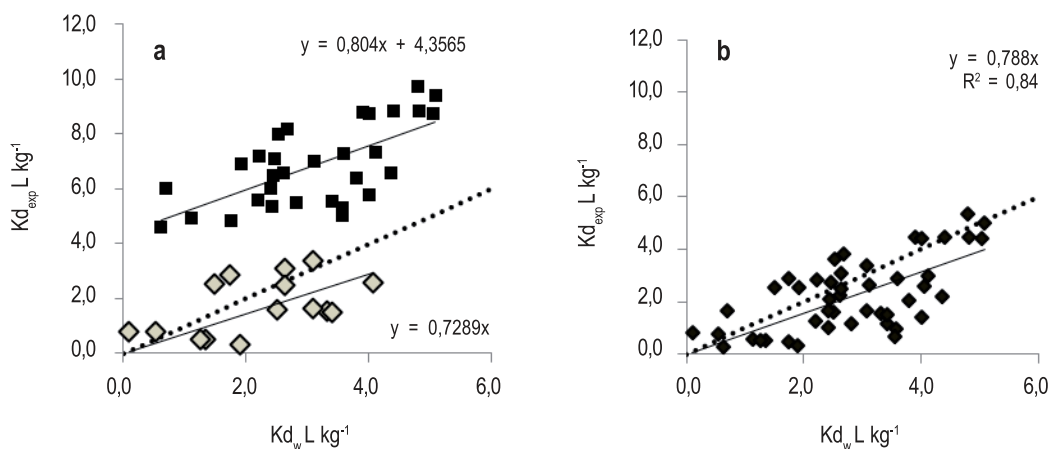


Figura 2. Validación del modelo de Weber *et al.* (2004) para la estimación de los índices  $Kd_w$  de atrazina en base a materia orgánica, arcillas y pH, a partir de datos experimentales ( $Kd_{exp}$ ). a) Ajustes en base a  $Kd_{exp}$  publicados, mostrando dos grupos de datos. b) Ajuste incluyendo los 46  $Kd_{exp}$  corregidos (-4,356) y no corregidos.

Figure 2. Validation of the model proposed by Weber *et al.* (2004) to estimate atrazine sorption index using soil organic matter, clay contents and pH, compared to experimental data ( $Kd_{exp}$ ). a) Adjustments based on  $Kd_{exp}$  published showing two groups of data. b) Adjustment including the 46  $Kd_{exp}$  corrected (-4,356) and not corrected.

### Distribución geográfica del $K_d$

Los niveles de  $Kd_w$  estimados para la provincia de Córdoba variaron entre valores negativos y  $4,42 \text{ L kg}^{-1}$ . Los valores negativos representaron menos del 3% del total de índices (255) correspondientes a suelos con menos de 1,7% de MOS, menos de 9% arcillas y pH mayor a 7, que para la elaboración de los mapas de distribución geográfica del  $Kd$  fueron reemplazados por cero representando una capacidad de adsorción mínima. El 88% de los  $Kd_w$  se concentró en el rango  $0,5$  a  $2,9 \text{ L kg}^{-1}$ , mostrando concordancia con los valores de referencia  $0,2$  -  $2,0 \text{ L kg}^{-1}$  (Tomlin, 1997). Se detectó que los valores  $Kd_w < 0,5 \text{ L kg}^{-1}$  correspondieron a suelos con los mayores contenidos de arenas, o a condiciones alcalinas, y representaron alrededor del 7% del total de las unidades evaluadas. Por otra parte, los índices superiores a  $2,9 \text{ L kg}^{-1}$  representaron menos del 5% del total y se asociaron a suelos con contenidos de arcillas superiores a 30% y valores de pH próximos a 5. La adsorción de atrazina, dado su condición de base débil, decrece moderadamente al aumentar el pH y en forma más marcada cuando el pH supera 6,5 favoreciéndose otros procesos tal como la degradación y la mineralización (Houot *et al.*, 2000).

Los casos estudiados se agruparon según valores de  $Kd_w$  menores a 1,5; entre 1,5 y 2,5 y mayores a  $2,5 \text{ L kg}^{-1}$ , correspondientes a condiciones de baja, media y alta

adsorción respectivamente. Se observó que de las propiedades edáficas consideradas para la estimación del  $Kd_w$ , los contenidos de MOS y ARC se diferenciaron con mayor claridad entre los 3 grupos de rangos de adsorción de atrazina, mientras que el pH mostró resultados más variables dentro de cada rango de adsorción (Tabla 2). Esto refuerza el concepto de que la adsorción de atrazina no responde a una única variable sino más bien que son las interacciones entre variables edáficas las que determinan la magnitud del proceso.

En la provincia de Córdoba los órdenes de suelos predominantes son Molisoles, Alfisoles, Entisoles y Aridisoles mostrando diferente participación relativa en los grupos de adsorción de atrazina (Tabla 3). El 12% de los casos mostraron altos niveles de adsorción, correspondiendo principalmente a Molisoles. En los Alfisoles, los Entisoles y principalmente en los Aridisoles predominaron las condiciones de baja adsorción de atrazina. Se detectó que los valores medios de  $Kd_w$  de los Molisoles difirieron significativamente ( $p < 0,05$ ) de los restantes órdenes, sugiriendo que el orden de suelos podría incluirse como indicador parcial de la capacidad de adsorción de atrazina de los suelos.

El histograma de frecuencias de los  $Kd_w$  (Fig. 3) mostró una distribución similar a la normal sin colas largas que impidieran el *krigeado*. Se utilizó el semivariograma omnidireccional dado que los semivariogramas calculados en distintas direcciones o semivariogramas direccionales

Tabla 2. Media, moda, máximo y mínimo de los valores de materia orgánica (MOS), arcillas (ARC) y pH de cada una de los grupos de adsorción de atrazina.

Table 2. Mean, mode, maximum and minimum soil organic matter (MOS), clay (ARC) and pH values of each atrazine sorption group.

Kd (L kg <sup>-1</sup> )	Estadístico	MOS	ARC	pH
		(g kg <sup>-1</sup> )		
< 1,5	Promedio	19	120	6,3
	Moda	14	75	5,8
	Máximo	35	247	7,4
	Mínimo	6	62	5,3
1,5 - 2,5	Promedio	30	177	6,1
	Moda	27	121	5,5
	Máximo	45	276	7,3
	Mínimo	21	73	5,2
> 2,5	Promedio	34	230	5,8
	Moda	30	251	6,0
	Máximo	53	333	6,6
	Mínimo	25	110	4,9

Tabla 3. Frecuencia de órdenes de suelos según grupos de adsorción de atrazina de la provincia de Córdoba.

Table 3. Frequency of soil orders according to atrazine sorption groups in the province of Córdoba.

Kd (L kg <sup>-1</sup> )	Alfisolos	Aridisoles	Entisoles %	Molisolos	Total
< 1,5	9,3	6,4	8,1	23,9	47,7
1,5 - 2,5	4,2	0,0	4,8	31,3	40,3
> 2,5	0,2	0,0	0,8	11,0	12,0
Total	13,7	6,4	13,7	66,2	100

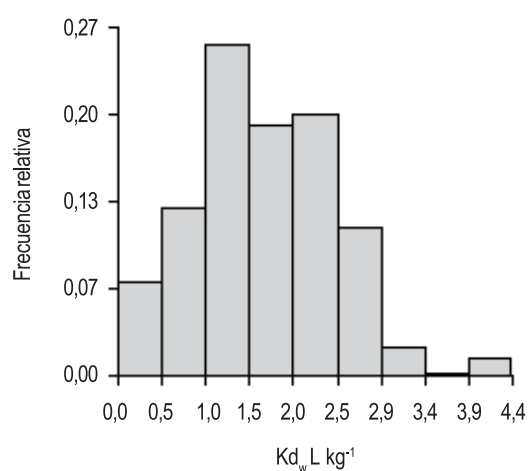


Figura 3. Distribución de las frecuencias relativas de los Kd<sub>w</sub> estimados para 518 unidades cartográficas de la provincia de Córdoba.

Figure 3. Relative frequencies distribution of the Kd<sub>w</sub> estimated for 518 cartographic units of the province of Córdoba.

fueron similares entre sí (Fig. 4a) indicando isotropía (Olea, 2006).

El modelo de semivariograma esférico fue el que mejor ajustó al semivariograma empírico omnidireccional y fue el utilizado para interpolar por el método de *kriging* ordinario. Los parámetros del modelo teórico seleccionado fueron: efecto pepita ( $C_0$ ) = 0,1554; meseta parcial ( $C$ ) = 0,3613; alcance o rango = 172.701m (Fig. 4b). Según Muñoz *et al.* (2006) mientras  $C$ , que es la varianza estructural o espacialmente dependiente, tenga mayor participación en la suma de  $C_0 + C$ , las estimaciones serán mejores. Por otra parte, a la relación

$$\frac{C_0}{C_0 + C} \times 100$$

se la considera un indicador del grado de dependencia espacial de la variable. Valores inferiores a 25% indican fuerte dependencia espacial y mayores a 75% indican que la dependencia espacial es débil (Cambardella *et al.*, 1994). En este estudio el valor tomado por la relación fue de 30% indicando que la variable se encuentra dentro del rango de dependencia espacial moderada. En relación con el tercer parámetro del modelo, el alcance o rango, el mapa obtenido indicaría que a distancias mayores a 172 km dos valores de  $K_d_w$  son estadísticamente independientes.

Se generó un mapa temático de la distribución geográfica de los índices de adsorción de atrazina para la provincia

de Córdoba (Fig. 5). Se detectó que en la interpolación por *kriging* se subestimaron los valores de  $K_d_w$  más elevados y se sobrestimaron los más bajos, lo cual es una característica de este método (Johnston *et al.*, 2001). El mapa temático generado permitió estimar las superficies de cada categoría siendo 63.179 km<sup>2</sup> (< 1,5 L kg<sup>-1</sup>), 76.201 km<sup>2</sup> (1,5-2,5 L kg<sup>-1</sup>) y 25.467 km<sup>2</sup> (2,5 L kg<sup>-1</sup>), indicando que aproximadamente al 85% del territorio le corresponden valores de adsorción de atrazina entre medios y bajos.

La región de menor  $K_d_w$  se ubicó hacia el Suroeste y el Noroeste de la provincia, relacionado a contenidos de arcillas y materia orgánica relativamente bajos, mientras que los  $K_d_w > 2,5$  L kg<sup>-1</sup> se ubicaron predominantemente en el Este-Noreste de la provincia, asociados a un alto contenido de arcillas y bajo pH.

Uno de los principales riesgos del uso de agroquímicos en general y de atrazina en particular, es la contaminación difusa asociada al transporte dentro del perfil. La atrazina por sus características químicas y su elevada retención a la MOS se la considera de moderada a baja movilidad en el horizonte de superficie. No obstante, la disminución normal de MOS en el perfil puede favorecer el transporte de atrazina en el subsuelo. Considerando estas características del comportamiento de la atrazina en el suelo se superpuso el mapa de áreas de  $K_d_w$  con el mapa de drenaje de la provincia de Córdoba (GeoINTA, 2012) (Fig. 6). El

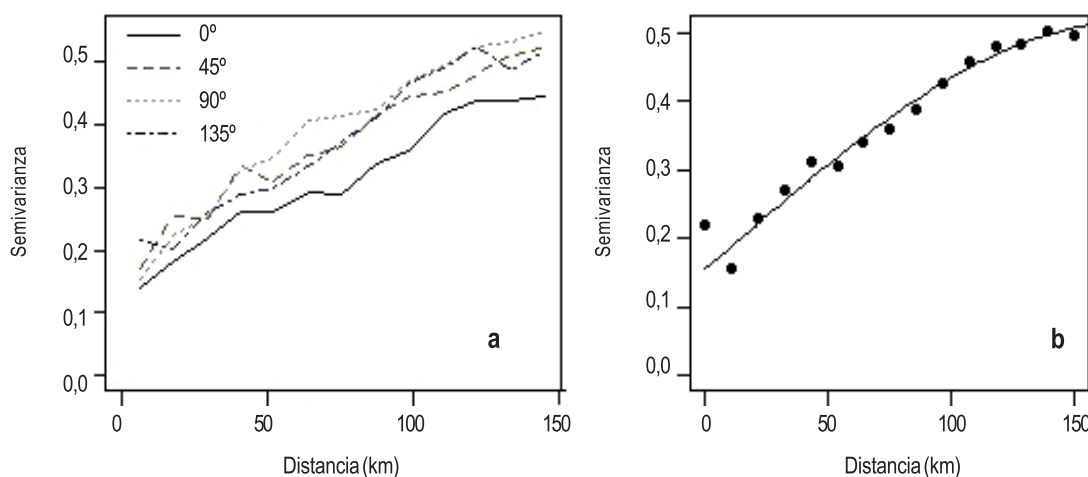


Figura 4. Semivariogramas de los índices  $K_d_w$  para la provincia de Córdoba. a) Semivariogramas direccionales y b) semivariograma experimental omnidireccional ajustado a un modelo esférico.

Figure 4. Semivariograms of the  $K_d_w$  indices of the province of Córdoba. a) Directional semivariograms, b) experimental omnidirectional variogram for  $K_d_w$  and spherical model fitted.



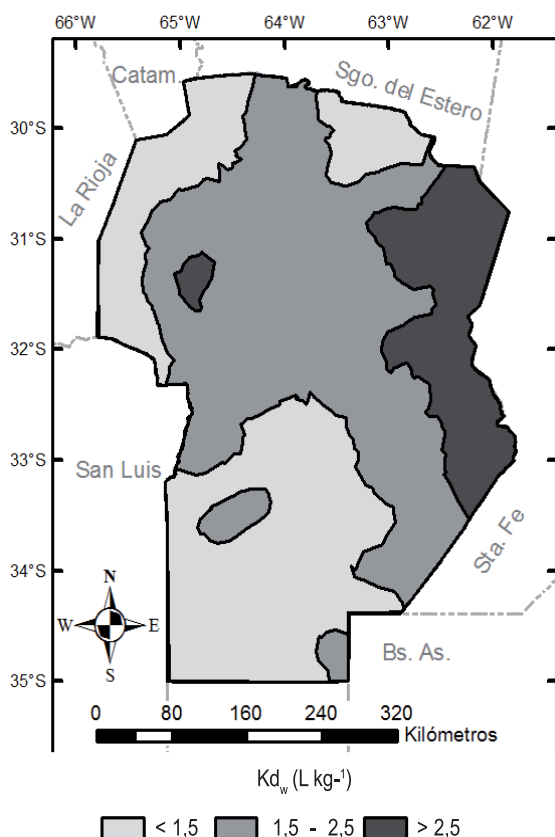


Figura 5. Zonificación de la provincia de Córdoba por capacidad de adsorción de atrazina en base al índice  $K_d$ .

Figure 5. Zonification of the province of Córdoba in three areas according to their sorption capacity for atrazine.

mapa resultante muestra las diferentes implicancias de los índices  $K_d < 1,5 \text{ L kg}^{-1}$ , dado que las precipitaciones y evaporación reducen fuertemente el riesgo de transporte, mientras que áreas con drenaje imperfecto podrían presentar atrazina en aguas subsuperficiales.

El trabajo realizado permitió validar la aplicabilidad del modelo matemático de estimación del  $K_d$  de atrazina propuesto por Weber *et al.* (2004) en suelos de la Región Pampeana.

La generación del mapa temático de  $K_d$  constituye una herramienta valiosa para el reconocimiento de la distribución geográfica de la capacidad de adsorción de atrazina como también para permitir darle un uso práctico a estos

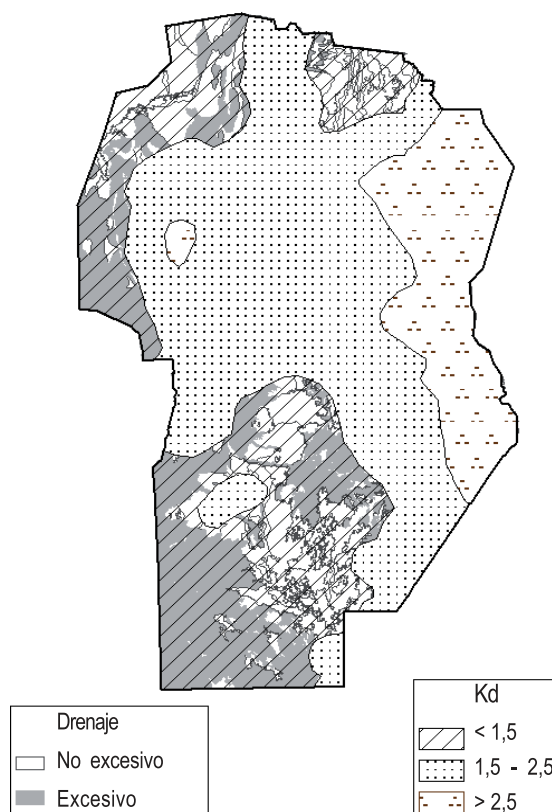


Figura 6. Subdivisión del área de baja adsorción de atrazina ( $K_d < 1,5 \text{ L kg}^{-1}$ ), según dos categorías de drenaje del suelo.

Figure 6. Subdivision of the area of low sorption capacity for atrazine ( $K_d < 1,5 \text{ L kg}^{-1}$ ) by two soil drainage classes.

índices. Se estimó que aproximadamente el 85% del territorio de la provincia de Córdoba presenta entre baja y media capacidad de adsorción de atrazina. Hay que considerar que la información de las cartas de suelos está muchas veces desactualizada por lo que es necesario generar una base de datos actualizada, en particular para aquellos atributos de suelo afectados por el uso y el manejo, a fin de aumentar la fiabilidad de los índices calculados.

El mapa de capacidad de adsorción de atrazina generado es un primer aporte para la evaluación de riesgo de contaminación con este herbicida a escala regional. Futuros trabajos incluyendo información topográfica, hidrográfica, climática y de manejo, permitirán identificar áreas de diferente susceptibilidad.

## BIBLIOGRAFÍA

- Álvarez, R. 2001. Estimation of carbon losses by cultivation from soils of the Argentine Pampa using the Century Model. *Soil Use and Management* 17: 62-66.
- Balesdent, J; C Chenu & M Balabane .2000. Relationship of soil organic matter dynamics to physical protection and tillage. *Soil and Tillage Research* 53(3): 215-230.
- Bedmar, F; JL Costa; E Suero & D Giménez. 2004. Transport of atrazine and metribuzin in three soils of the Humid Pampas of Argentina. *Weed Technology* 18(1): 1-8.
- Bedmar, F; P Daniel; JL Costa & D Giménez. 2011. Sorption of Acetochlor, S-Metolachlor and Atrazine in surface and subsurface soil horizons of Argentina. *Environmental Toxicology and Chemistry* 30(9): 1990-1996.
- Burrough, PA & R McDonell. 1998. Principles of geographical information systems. Oxford University Press. 333 pp.
- Calvet, R. 1989. Adsorption of organic chemicals in soils. *Environ Health Persp.* 83: 145-177.
- Cambardella, CA; T Moorman; JM Novak; TB Parkin; DL Karlen; RF Turco & AE Konopka.1994. Field-scale variability of soil properties in Central Iowa soils. *Soil Sci Soc Am J.* 58: 1501-1511.
- Cheng, HH. 1990. Pesticides in the soil environment – An overview. *En: HH Cheng (ed.). Pesticides in the soil environment: processes, impact, and modeling.* SSSA. Book Series: 2. Madison, WI. Pp. 1-5.
- Clay, SA; RH Dowdy; JA Lamb; JL Anderson; B Lowery; RE Knighton & DE Clay. 2000. Herbicide movement and dissipation at four midwestern sites. *J. Environ. Sci. Health B.* 35(3): 259-278.
- Daniel, P; F Bedmar; J Costa & V Aparicio. 2002. Atrazine and metribuzin sorption in soils of the Argentinean Humid Pampas. *Environ Toxicol Chem.* 21(12): 2567-2572.
- Derpsch, R & T Friedrich. 2009. Global Overview of Conservation Agriculture Adoption. 4th World Congress on Conservation Agriculture New Delhi, India. Disponible en <http://www.fao.org/ag/ca/doc/Global-overview-CA-adoption-Derpschcomp2.pdf>. Fecha de último acceso: 18/05/2012.
- Di Rienzo, JA; F Casanoves; MG Balzarini; L Gonzalez; M Tablada; & CW Robledo. 2008. InfoStat, versión 2008, Grupo InfoStat, FCA, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina.
- ESRI (Environmental Systems Research Institute). 2008. *ArcGIS 9.3*. Redlands, CA.
- Gardiner, W. 1997. Statistical analysis methods for chemists: A software based approach. Royal Society of Chemistry. 396pp.
- GeoINTA. 2012. SAGyP - INTA - Proyecto PNUD ARG/85/019. Suelos de la República Argentina v.9. Disponible en <http://geointa.inta.gov.ar/>
- Goovaerts, P. 1998. Geostatistical tools for characterizing the spatial variability of microbiological and physico-chemical soil properties. *Biol Fert Soils* 27(4): 315-334.
- Hang, S & R Sereno. 2002. Adsorción de atrazina y su relación con las características sedimentológicas y el desarrollo del perfil de dos suelos de la Provincia de Córdoba. *Revista de Investigación Agropecuaria* 31(3): 73-87.
- Hang, S; E Barriuso & E Houot. 2003. Behavior of <sup>14</sup>C-Atrazine in topsoils of the Argentinean semi-arid Pampa under different cropping managements. *J Environ Qual.* 32: 2216-2222.
- Hang, S; EA Rampoldi & GJ Negro. 2011. Herbicide behavior in relation to soil management. *En: KD Piotrowski (ed.). Herbicides: properties, crop protection and environmental hazards.* Pp 121-159. NOVA Science Publishers. 318 pp.
- Hang, S; M Nassetta; IA Cañas; EA Rampoldi; MV Fernández-Canigia & M Díaz-Zorita. 2007. Changes of atrazine extractable residues in Molisols under non-tillage systems. *Soil Till. Res.* 96: 243-249.
- Holland, JM. 2004. The environmental consequences of adopting conservation tillage in Europe: reviewing the evidence. *Agr. Ecosyst. Environ.* 103:1-25.
- Houot, S; E Topp; Y Abdellah & G Soulas. 2000. Dependence of accelerated degradation of atrazine on soil pH in French and Canadian soils. *Soil Biol. Biochem.* 32: 615-625.
- INTA & Agencia Córdoba Ambiente. 2003. Recursos naturales de la provincia de Córdoba. Los suelos. Nivel de reconocimiento, E = 1:500.000. Agencia Córdoba D.A.C. y T. S.E.M. Córdoba, Argentina. 567 pp.
- Johnston, K; JM VerHoef; K Krivoruchko & N Lucas. 2001. Using ArcGIS Geostatistical analyst. Environmental Systems Research Institute, Redlands, CA.
- Koskinen, WC & SS Harper. 1990. The retention process mechanisms. *En: HH Cheng (ed.). Pesticides in the soil environment: processes, impact, and modeling.* SSSA. Book Series: 2. Madison, WI. Pp: 51-77.
- Lenardón, A; M Maitre; E Lorenzatti; P De la Sierra; F Marino & S Enrique. 2002. Plaguicidas en diversos medios: experiencias y resultados. II Taller de contaminación por agroquímicos. Pergamino, Argentina.
- Liebig, MA; GE Varvel; JW Doran & BJ Wienhold. 2002. Crop sequence and nitrogen fertilization effects on soil properties in the Western Corn Belt. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66: 596-601.
- Martini, PL. 2008. Estudio del comportamiento de Atrazina en suelos agrícolas de la Pcia. de Córdoba y su relación con la estratificación de la materia orgánica provocada por la siembra directa. Tesis de Maestría. EG-FCA-UNC, defendida en septiembre de 2008.
- Montoya, J; F Bedmar; P Daniel & J Costa. 2003. Sorption of atrazine and three of its degradation products in different soils and tillage systems. International Workshop on Groundwater Risk Assessment at Contaminated Sites [GRACOS] and Integrated Soil and Water Protection [SOWA]. Pp. 253-257.
- Muñoz, JD; LJ Martínez & R Giraldo. 2006. Variabilidad espacial de propiedades edáficas y su relación con el rendimiento en un cultivo de papa (*Solanum tuberosum* L.). *Agronomía Colombiana* 24(2): 1-16.
- Olea, R. 2006. A six-step practical approach to semivariogram modeling. *Stoch Env Res Risk A.* 20: 307-.
- Pérez, I. 1994. Ordenamiento territorial y conservación de los recursos naturales. *En: G Saín; R Tripp & R Esteban. Desafíos presentes y futuros del medio ambiente y la productividad en la agroempresa Centroamericana.* INCAE. San José. Costa Rica. Pp. 39-43.
- Petersen, GW; JC Bell; K Mcsweeney; GA Nielsen & PC Robert. 1995. *Geographic information systems in agronomy.* Adv Agr. 55: 67-111.

- Quantum GIS Development Team (2011). Quantum GIS geographic information system. Open Source Geospatial Foundation Project. <http://qgis.osgeo.org>
- Rampoldi, EA. 2007. Comportamiento del glifosato en suelos agrícolas de la provincia de Córdoba y su relación con la estratificación de la materia orgánica provocada por la siembra directa. Tesis doctoral, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina.
- Ribeiro Jr, PJ & PJ Diggle. 2001 geoR: A package for geostatistical analysis. *R-News* 1(2): 15-18.
- Rosa, R. 2009. Sistemas de informação geográfica na América Latina: principais desafios. *GeoFocus* 9: 9-12.
- Sánchez Ulloa, R. 2001. Ordenamiento territorial. IICA. Santiago, Chile. 140 pp.
- Sarmah, AK; K Müller & R Ahmad. 2004. Fate and behaviour of pesticides in the agroecosystem-a review with a New Zealand perspective. *Aust. J. Soil Res.* 42:125-154.
- Spörl, C & JL Sanches Ross. 2004. Análise comparativa da fragilidade ambiental com aplicação de três modelos. *GEIOUSP-Espaço e Tempo*. São Paulo. 15: 39-49.
- Tomlin, C (ed.). 1997. The pesticide manual. British Crop Protection Council, UK. 1606 pp.
- Villatoro, M; C Henríquez & F Sancho. 2008. Comparación de los interpoladores IDW y kriging en la variación espacial de pH, Ca, CICE y P del suelo. *Agronomía Costarricense* 32(1): 95-105.
- Weber, JB; GG Wilkerson & CF Reinhardt. 2004. Calculating pesticide sorption coefficients (Kd) using selected soil properties. *Chemosphere* 55(2): 157-166.