

Efecto de la adición de materia orgánica y surfactantes sobre el comportamiento de metidation en suelos de la Vega de Granada

L. Sánchez Moreno¹, E. Romero Taboada¹, F. Sánchez Rasero¹, G. Dios Cancela¹, A. Castillo Martín²,
J.J. Cabrera³ y A. Peña Heras¹

1. Estación Experimental del Zaidín (CSIC), c/ Prof. Albareda, 1. 18008-Granada; lsanchez@eez.csic.es; eromero@eez.csic.es; fsrasero@eez.csic.es; arancha@eez.csic.es
2. CSIC e Instituto del Agua de la Universidad de Granada. c/ Rector López Argüeta, Ed. Ciencias Políticas. 18071-Granada; acastill@goliat.ugr.es
3. EMASAGRA. Lancha de Cenes, 18190-Granada.

RESUMEN. En cuatro parcelas situadas en la Vega de Granada se ha estudiado el efecto que ciertas enmiendas pudieran tener sobre el comportamiento de un insecticida organofosforado, metidation, analizando el agua de la zona no saturada por medio de hidrocaptadores cerámicos de succión, así como muestras de suelo a distintas profundidades. Las enmiendas ensayados han sido, lodos residuales urbanos desecados procedentes de depuradora y un surfactante catiónico: bromuro de tetradeciltrimetilamonio, los cuales se han adicionado por separado y conjuntamente. Los resultados obtenidos indican que las dosis ensayadas de las enmiendas aplicados (120 Kg/parcela de lodo urbano y 10 veces la concentración micelar crítica (cmc) del surfactante), han resultado inadecuadas para producir un incremento apreciable en la retención del plaguicida en el suelo.

ABSTRACT. The effect of several organic amendments on the behaviour of an organophosphorous insecticide, methidathion, has been studied in four plots placed in the "Vega de Granada" (SE, Spain). Water from the vadose zone, sampled with porous ceramic cups, as well as soil at different depths have been analysed. Amendments applied consisted of urban sewage sludge and a cationic surfactant: tetradecyl trimethyl ammonium bromide, both combined and on their own. The results obtained show that the applied dosage of both amendments (urban sludge at 120 Kg/plot and surfactant at ten times its critical micellar concentration) is not appropriate to induce an increase in the pesticide retention by the soil.

1.- Introducción.

La presencia de plaguicidas en las aguas subterráneas constituye un serio problema medioambiental y sanitario, sobre todo si esas aguas son destinadas al consumo humano (Goodrich et al., 1991). Para evitarlo, en los últimos años se ha postulado la incorporación de enmiendas orgánicas y químicas al suelo con el fin de favorecer la adsorción y degradación de estos compuestos en la capa arable. Por lo general, los estudios se han realizado a escala de laboratorio, utilizando turbas o estiércoles como enmiendas orgánicas (Barriuso et al., 1997; Matallo et al., 1998) y

surfactantes como enmiendas químicas (Iglesias-Jiménez et al., 1996; Wargner et al., 1994; Werkheisser y Anderson, 1996). Sin embargo existe poca información a escala de campo y más escasa si se trata del empleo de enmiendas orgánicas no tradicionales como los lodos urbanos generados en las estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas (EDAR) (Bellin et al., 1990; Guo et al., 1993), cuya producción viene en aumento continuo en nuestro país.

El propósito de este estudio es modificar el comportamiento del plaguicida para reducir su persistencia y lixiviación, disminuyendo así el riesgo de contaminación de las aguas subterráneas. Con este fin se ensayaron dos grupos de enmiendas en el suelo, con capacidad para modificar la cantidad y naturaleza del agua en movimiento a través del suelo y la constante de distribución en el medio: Lodos urbanos de depuradoras, previamente secados al aire y agentes tensioactivos. En este trabajo se muestran los resultados obtenidos tras utilizar en campo un insecticida organofosforado, metidation (S-[5-metoxi-2-oxo-1,3,4-tiadiazol-3(2H)-il)-metil] O,O-dimetil fósforo ditioato), en suelo sin enmendar o enmendado con los mencionados aditivos.

2. - Material y métodos.

2.1.- Parcela experimental.

El estudio se llevó a cabo en la Vega de Granada, en las cercanías de la localidad de Belicena, en una zona de uso eminentemente agrícola, situada sobre uno de los acuíferos detríticos más importantes de Andalucía (Castillo, 1986 y 1995). Se trataron cuatro parcelas experimentales independientes entre sí, de 5 x 5 m; como paso previo, se delimitaron por muros de tierra de 40 cm de altura, dándoseles una labor superficial con el objetivo de nivelar su superficie.

El agua aplicada, por aspersión, procedió del sondeo de la finca; el agua subterránea se encontraba en el momento del tratamiento a 15 m de profundidad. El tratamiento del plaguicida se realizó el 20 de Noviembre de 1998, mediante mochila. Previamente, se había aplicado una dotación de riego de 100 mm, aproximadamente el 85% de la capacidad de campo estimada. Transcurridas 24 horas de la aplicación

Tabla 1. Características fisicoquímicas del suelo

Prof. suelo (cm)	pH	Ar/L/Arc (%)	M.O. (%)	C (%)	N (%)	Ca/Mg/K (cmol Kg ⁻¹)	CIC (cmol Kg ⁻¹)	Filosil. (%)	Mont. (%)	Capac. campo (1/3 bar) (%)
0 - 25	8,5	31/58/11	1,59	0,92	0,13	35,6/3,2/0,19	7,9	30	6	27
50 - 75	9,0	33/60/7	0,78	0,45	-	33,6/2,7/0,10	6,2	33	10	24
125 - 150	8,5	28/63/9	0,63	0,36	-	37,2/3,6/0,09	68	39	6	28

Ar/L/Arc = Arena/Limo/Arcilla. Contenido de CO₂Ca en la capa arable = 34%

del insecticida y hasta la última toma de muestra (18 de Enero de 1999), las parcelas recibieron un total de 280 mm de agua de irrigación, a razón de unos 40 mm semanales. Con ello se pretendió simular una situación de baja irrigación (riego simulado). Las características fisicoquímicas del suelo se presentan en la Tabla 1.

El plaguicida metidation se aplicó a una concentración de las habitualmente empleadas en uso agrícola, 1,2 Kg/Ha de una formulación en polvos mojables al 40% (Supracid 40WP, Novartis). Sus características fisicoquímicas más relevantes se presentan en la Tabla 2. Las parcelas con surfactante recibieron 12 g de bromuro de tetradecil trimetil amonio (TDTMA) (Aldrich) en el caldo con el metidation, lo que supone que la solución adicionada contenía dicho surfactante catiónico a 10 veces la concentración micelar crítica (cmc).

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de metidation (Tomlin, 1997)

Solub. agua (mgL ⁻¹)	P _v (mPa)	K _{ow}	tiempo vida medio (días)
200	0,25	2,2	3 a 18

En las parcelas con lodo urbano tratado, procedente de una de las EDAR de Granada capital, éste se mezcló con la capa superficial del suelo un día antes del tratamiento, a una dosis de 120 Kg/parcela (45 Tm/ha), que está dentro de los aportes habituales en manejos agrícolas (Bellin *et al.*, 1990; Fresquez *et al.*, 1990). Los lodos urbanos tratados poseen un 40% de materia orgánica, un pH de 7,2 y su composición mineral se encuentra dentro de los valores medios recogidos por Felipó y Garau (1987).

2.2.- Toma de muestra.

En la finca se instalaron un total de 12 hidrocaptos cerámicos de succión, tres en cada parcela, localizados a 25, 75 y 150 cm de profundidad, respectivamente. Previamente se había confirmado en el laboratorio que soluciones acuosas de metidation no sufrían variaciones en su concentración por adsorción sobre las paredes del captador, incluso a los bajos niveles de concentración previstos (0,1 µg.L⁻¹). La presión de vacío aplicada en todos los casos fue de 60 cbar, obteniéndose las muestras entre 24 y 72 horas más tarde, según los casos. Las muestras se trasladaron al laboratorio, donde se mantuvieron refrigeradas (4°C) hasta su análisis (máximo, 24 h). Las muestras se recogieron siguiendo el calendario mostrado en la Tabla 3, considerando el día 0 el del tratamiento.

Las muestras de suelo se tomaron con ayuda de una barrena manual cilíndrica de 40 mm de diámetro, a las profundidades comprendidas entre 0-15, 50-65 y 100-115 cm. Los taladros realizados se rellenaron con una papilla de suelo (libre de plaguicida) tamizado en criba de 2 mm, a fin de impedir la existencia de flujos preferenciales. Se midió la humedad de las muestras secando una alícuota en estufa a 105°C, y se guardaron en bolsas de plástico refrigeradas a -18°C hasta su análisis.

Tabla 3. Calendario de recogida de muestra

Toma de agua	Días						
	3	6	10	13	20	27	60
0-25	X	X		X	X	X	X
50-75			X	X	X	X	X
125-150			X	X	X	X	X
Toma de suelo							
0-15		X		X	X	X	X
50-65					X		X
100-110					X		X

2.3.- Métodos de análisis.

Los disolventes empleados fueron calidad análisis de residuos (Merck). Se dispuso de un patrón de metidation con una riqueza del 99,6 % (obsequio de Novartis). Las muestras de agua, se concentraron mediante cartuchos de extracción en fase sólida C18 (500 mg y 3cc, Waters) modificando ligeramente un método multiresiduo previo (de la Colina *et al.*, 1997), eluyendo la muestra con tolueno. Siempre que el volumen de agua recogido en los tomamuestras fue suficiente, se procesaron 200 mL de agua, que tras su concentración se disolvieron en 200 µL de hexano, a los que se añadieron 25 µL de una solución de bromofós a 5 mgL⁻¹ como patrón interno. Cuando el volumen de muestra disponible fue inferior, la muestra se procesó del mismo modo, pero se llevó a un volumen menor de hexano, añadiendo una cantidad proporcional de patrón interno. Las muestras de agua se procesaron en un periodo no superior a 24 h, aunque el metidation en agua o retenido en el cartucho es estable a 4 y -18°C, durante periodos de almacenamiento prolongados (de la Colina, 1996; de la Colina *et al.*, 1997).

Para cada muestra de suelo, se pesaron por duplicado unos 25 g de muestra y se extrajeron en Soxhlet con una mezcla hexano:tolueno (1:1). El extracto se concentró en rotavapor

a casi sequedad y finalmente a sequedad en corriente de nitrógeno. El extracto seco se disolvió en un volumen adecuado de hexano con una cantidad proporcional de patrón interno.

Las recuperaciones obtenidas con muestras adicionadas con patrones de metidation oscilaron entre 85 y 105% para el agua y entre 84 y 99% para el suelo, dependiendo del enmendante adicionado.

El análisis de las muestras se llevó a cabo por cromatografía de gases con detector fotométrico de llama (FPD) y precolumna de sílice fundida de 5 m y 0,32 mm, conectada a una columna analítica Ultra2 de 25 m, 0,32 mm y 0,17 μ m (Hewlett-Packard). El inyector y el detector se calentaron a 200 y 250°C, respectivamente. La temperatura inicial del horno fue 120°C, y se calentó con la siguiente rampa: a 30°C/min hasta 180°C y a 10°C/min hasta 230°C (2min). Los tiempos de retención de bromofos y metidation fueron, respectivamente, de 6,1 y 6,8 min. En la Fig. 1 se presenta un cromatograma de una muestra de suelo.

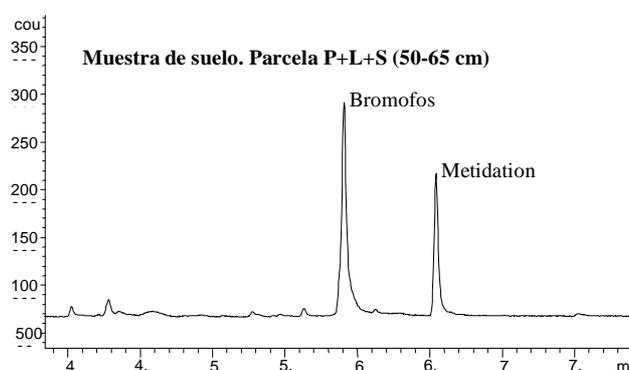


Fig. 1. Cromatograma de una muestra de suelo (50-65 cm) de una de las parcelas experimentales (leyenda Tabla 4).

3.- Resultados y discusión.

En el periodo de muestreo las precipitaciones fueron prácticamente despreciables y las temperaturas por debajo de cero casi todas las noches.

3.1.- Rendimiento de los hidrocaptos.

El rendimiento de los hidrocaptos cerámicos, está principalmente relacionado con las dotaciones, intensidades y cadencias de riego aplicadas. En el ensayo que se describe, se intentó simular una situación de riego bajo-moderado (riego localizado o racionado), por lo que los rendimientos obtenidos, en cuanto a los volúmenes de agua obtenidos, fueron sólo discretos. El volumen de agua recogido en cada hidrocaptor nunca superó los 800 mL, con un valor medio de unos 100 mL, similar al conseguido en otros trabajos (Sánchez Pérez, 1994; Adams y Thurman, 1991). La Tabla 4 indica para cada hidrocaptor, el número de veces que contuvo agua (expresado porcentaje), respecto al total de tomas de muestra realizadas en cada hidrocaptor.

Tabla 4. Rendimiento de los hidrocaptos de succión

Profundidad (cm)	Eficacia en el muestreo (%)			
	P+L	P	P+S	P+L+S
25	100	67	83	83
75	100	60	40	60
150	80	40	0	20

Tratamiento en las parcelas: P = Metidation, S = Surfactante TDTMA (10 cmc), L= Lodo urbano tratado.

Como era de esperar, a 25 cm de profundidad los hidrocaptos muestran la mayor eficacia a lo largo de todo el muestreo, que disminuye con la profundidad. Los fallos de toma detectados, se debieron a insuficiente humedad o problemas en los hidrocaptos, generalmente ocasionados por despegues del “enfrado” arcilloso de la cápsula (17% de los casos); un caso evidente fue el de la cápsula a 150 cm de la parcela P+S, que nunca llegó a tomar agua. Por el contrario, en la parcela enmendada con lodo, el rendimiento de todos los hidrocaptos fue alto. Ello probablemente se debió a una mayor disponibilidad de agua, por su proximidad a una acequia de riego, ya que no se detectaron diferencias apreciables en las características de suelo de las distintas parcelas utilizadas. En conjunto, en un 67% de los casos, se dispuso de muestra de agua intersticial.

3.2.- Efecto de las enmiendas en la lixiviación del metidation.

Hay que resaltar que la concentración de plaguicida aplicado fue muy próxima a la habitual en tratamientos agrícolas (de Liñán, 1996), con el fin de simular un comportamiento natural del insecticida en el suelo y de emular la capacidad de contaminación que posee un tratamiento convencional en la ZNS ensayada. Por ello, las concentraciones determinadas en las muestras de agua fueron extremadamente bajas y, puesto que en la mayoría de los casos toda el agua recogida era procesada, los resultados obtenidos corresponden a una única muestra dada la imposibilidad de repetición.

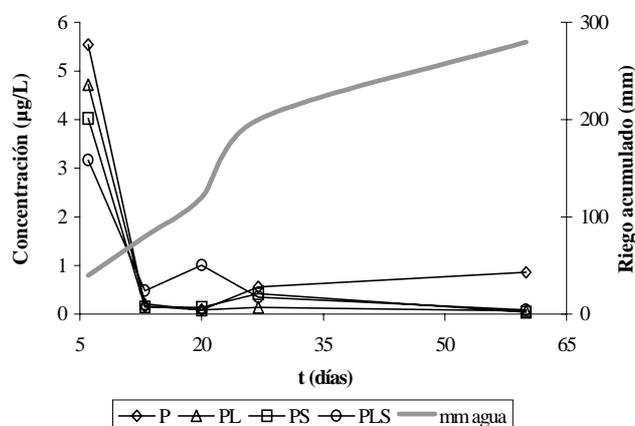


Fig. 2. Cantidades de metidation en el agua del suelo ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) en la capa arable (0-25 cm) y cantidad de riego acumulada a lo largo del tratamiento (mm). Tratamiento en las parcelas (leyenda Tabla 4).

La Fig. 2 recoge los valores de la concentración de metidation en los lixiviados a 25 cm de profundidad en cada parcela, junto con los datos acumulados de agua de riego aportada. Si comparamos los valores encontrados transcurridos 6 días de la aplicación, éstos siguen la misma tendencia encontrada en ensayos de laboratorio mediante isotermas de adsorción (Tabla 5, resultados pendientes de publicación). El orden es: $P > P+L \gg P+S > P+S+L$, es decir la parcela tratada sólo con el plaguicida es la que menos metidation retiene, seguida de los enmiendas adicionados por separado, y por los dos aditivos combinados, lodo y surfactante. Si se compara la cantidad de metidation que queda en el agua del suelo a los 6 días y el valor de K_f obtenido en el laboratorio para las correspondientes isotermas de adsorción, se obtiene un R^2 de 0,8942.

Tabla 5. Valores de las isotermas de adsorción (K_f y $1/n$)

Tratamientos	K_f	$1/n$
P	2,51	1,19
P+L	3,08	1,11
P+S	44,99	0,96
P+L+S	83,58	1,01

Tratamiento en las parcelas (leyenda Tabla 4).

En muestreos posteriores a seis días es difícil de explicar el efecto de los enmiendas para un compuesto con una persistencia en suelo muy corta (entre 6 y 8 días) ya que a los procesos de adsorción y degradación se unen los de lixiviación a capas inferiores y la baja concentración del plaguicida.

Tabla 6. Concentración de metidation en muestras de agua ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) a dos profundidades (50-75 y 125-150 cm), según los distintos tratamientos.

Días	P		P+L		P+S		P+L+S	
	75	150	75	150	75	150	75	150
13			0,15					
20	0,1		0,08	0,12	0,11		0,09	
27	0,13	0,4	0,22	1,15			0,17	
60	0,09	0,16	0,08	0,09	0,04		0,04	0,12

Tratamiento en las parcelas (leyenda Tabla 4).

En cuanto a la capa intermedia (75 cm), la primera muestra se obtiene a los 20 días (Tabla 6), excepto para la parcela P+L, aún cuando se observa un aumento en la concentración a los 27 días, que se puede achacar a la llegada masiva del frente de infiltración. Así pues, los resultados obtenidos en la toma y análisis de las muestras indican que la llegada efectiva (toma de hidrocaptos) del agua a los 75 cm se produjo, mayoritariamente, entre los 20 y 27 días del comienzo del tratamiento. A 150 cm han de pasar algunos días más para constatar la llegada del frente de infiltración debido al riego aplicado a la parcela.

Aún cuando la dosis del plaguicida aplicado es muy baja y en esas condiciones los procesos de adsorción no son tan significativos, se ha observado sin embargo un cierto efecto por la acción de los enmiendas. Con ello se consigue el

objetivo de aumentar la retención por parte del suelo y prolongar de este modo la permanencia del fitosanitario en la capa arable, donde puede sufrir más fácilmente transformaciones por los microorganismos presentes en este horizonte del suelo hasta su completa desaparición.

3.3.- Efecto de las enmiendas en la persistencia del metidation en el suelo.

Los resultados de los análisis correspondientes a las muestras de suelo en la capa superficial (0-15 cm) se presentan en la Fig. 3. Para estos datos experimentales se obtiene un buen ajuste a una ecuación exponencial de primer orden con coeficientes de correlación que oscilan entre 0,9503 y 0,9960 para los cuatro tratamientos (Tabla 7). El tiempo de vida media calculado se encuentra entre 7,4 y 8,6 días, que está dentro del rango publicado (3-18 d) (Tabla 2).

Es evidente que durante los primeros días de muestreo (6-20 días), las cantidades más altas de plaguicida que permanecen en el suelo en la capa superficial (0-15 cm) corresponden al tratamiento que incluye el surfactante. Estas cantidades deberían corresponder, por el contrario, a la parcela tratada con lodo y surfactante por mostrar los valores de K_f más altos (Tabla 5).

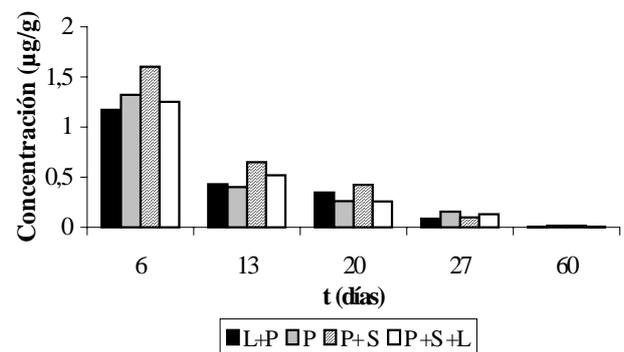


Fig. 3. Cantidad remanente de metidation en las muestras de suelo (0-15 cm) ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de suelo seco), para los distintos tratamientos (véase Tabla 4).

La razón de esta discrepancia debe encontrarse en los procesos que rigen la desaparición del insecticida en la superficie durante los cinco primeros días. En este periodo, el contenido de humedad del suelo (>85% CC), la escasa irrigación (40 mm) y las condiciones climatológicas (viento y bajas temperaturas) favorecen el transporte por convección y evapotranspiración hacia la superficie. Por ello, en este periodo previo al primer muestreo, procesos como el de la fotodegradación y la volatilización podrían haber podido ser causantes de un elevado porcentaje de pérdida del plaguicida (Burkhard y Guth, 1979).

En el caso de la fotodegradación estas pérdidas serían mayores en presencia de M.O. que puede actuar como fotosensibilizador (Zepp, 1988), favoreciendo la degradación de los compuestos orgánicos, lo que explicaría esta diferencia de comportamiento. Esta diferencia también podría atribuirse a un incremento de actividad biológica y al

cambio en la estructura del suelo, debido al efecto de adición de materia orgánica. De hecho, la vida media del metidation en las dos parcelas tratadas con lodo es más baja (7,4 días) que en las que no recibieron aporte de materia orgánica (8,2 y 8,6 días) (Tabla 7).

Tabla 7. Parámetros del ajuste del logaritmo de la cantidad remanente en la capa superficial de suelo (0-25 cm) y tiempo de vida media.

	R ²	a	b	t _{1/2}
P	0,9794	0,3884	-0,0806	8,6
P+L	0,9757	0,5163	-0,0934	7,4
P+S	0,9503	0,6757	-0,0851	8,2
P+L+S	0,9960	0,6094	-0,0941	7,4

a y b: ordenada en el origen y pendiente, respectivamente. $t_{1/2} = \ln(2)/b$. Tratamiento en las parcelas (leyenda Tabla 4).

Otro proceso que puede haber influido en la desaparición de este plaguicida es la volatilización, aún cuando el metidation posee una presión de vapor de 0,25 mPa (Tabla 2), menor a la de otros plaguicidas organofosforados de volatilidad media, como fonofos y mevinfos (P_v 28 y 17 mPa, respectivamente) y muy inferior a la de diclorvos (P_v 7000 mPa), considerado muy volátil (Tomlin, 1997).

Del mismo modo, aunque las K_f en el tratamiento P+L eran ligeramente superiores al de P (Tabla 5), la enmienda de la parcela con lodo, hace que se invierta la tendencia observada en los ensayos de laboratorio, aunque las diferencias se van nivelando con el transcurso del tiempo (Tabla 8). En las capas de suelo más profundas (50-65 y 100-115 cm) las concentraciones detectadas son pequeñas, del orden de $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, lo que, teniendo en cuenta todos los procesos que intervienen en la desaparición del insecticida en el perfil del suelo, está de acuerdo con lo esperado.

Tabla 8. Concentración de metidation en muestras de suelo ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de suelo seco) a dos profundidades (50-65 y 100-115 cm), según los distintos tratamientos.

Días	P		P+L		P+S		P+L+S	
	50	100	50	100	50	100	50	100
20	0,001	0,002	0,009	0,001	0,003	0,002	0,001	0,002
60	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0	0,003	0,002

Tratamiento en las parcelas (leyenda Tabla 4).

Si bien, como se ha indicado anteriormente (Beltrán *et al.*, 1995), los procedimientos en "batch" permiten la obtención de valores de adsorción una vez alcanzado el equilibrio, en la zona no saturada se dan situaciones de no-equilibrio. Además otros procesos que no intervienen en los procedimientos en "batch", como fotodegradación y volatilización, influyen en el comportamiento del plaguicida, por lo que los resultados de campo se alejan en ocasiones de los obtenidos en el laboratorio.

3.- Conclusiones.

Aunque el rendimiento de los hidrocaptadores es discreto, bajo las condiciones de irrigación considerada, la información obtenida ha sido suficiente para observar el efecto de las enmiendas en la lixiviación y persistencia del metidation en la capa arable. No obstante, sería interesante ver de qué manera se afecta el comportamiento de este producto fitosanitario en condiciones de irrigación más intensas. La adición de surfactante a 10 cmc en el caldo de tratamiento y la de lodo a 120 Kg/parcela ha resultado insuficiente para producir un incremento notable en la retención del plaguicida en el suelo. Para poder poner de manifiesto un efecto de los aditivos, será necesario ensayar en campo dosis superiores. Sin embargo, ya en las condiciones ensayadas y, teniendo en cuenta el tiempo de vida media del metidation, resulta muy improbable que este insecticida alcance la zona saturada, incluso si ésta se encuentra a poca profundidad.

Agradecimientos. Este trabajo forma parte del Proyecto financiado por la CICYT(AMB97-1222). Se agradece a M^a Dolores Maroto Freire la asistencia técnica prestada, a Novartis el obsequio del metidation utilizado y al Ministerio de Educación y Cultura la concesión a LSM de una beca de formación de personal de investigación.

Referencias.

- Adams, C.D. y Thurman, E.M. 1991. Formation and transport of deethylatrazine in the soil and vadose zone. *J. Environ. Qual.* 20: 540-547.
- Barriuso, E., Houot, S. y Serra-Witting, C. 1997 Influence of compost addition to soil on the behaviour of herbicides. *Pestic. Sci.* 49: 65-75.
- Bellin, C.A., O'Connor, G.A. y Jin, Y. 1990. Sorption and degradation of pentachlorophenol in sludge-amended soils. *J. Environ. Qual.* 19: 603-608.
- Beltrán, J., Hernández, F., López, F.J. y Morell, I. 1995. Study of sorption processes of selected pesticides on soils and ceramic porous cups used for soil solution sampling. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 58: 287-303.
- Burkhard, N. y Guth, J.A. 1979. Photolysis of organophosphorus insecticides on soil surfaces. *Pestic. Sci.* 10: 313-319.
- Castillo, A. 1986. *Estudio hidroquímico del acuífero de la Vega de Granada*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. Ed. Serv. Pub. Univ. Granada. 658 pp.
- Castillo, A. 1995. El acuífero de la Vega de Granada, uno de los más importantes de Andalucía. *Tierra y Tecnología* 9: 37-42.
- de la Colina, C. 1996. Metodología para la determinación de residuos de plaguicidas en aguas. Aplicación al acuífero de la Vega de Granada. *Tesis doctoral*. Universidad de Granada. 297 pp.
- de la Colina, C., Sánchez Rasero, F., Dios, G., Romero, E. y Peña, A. 1997. Effect of storage on the recovery of different types of pesticides using a solid-phase extraction method. *Analyst* 122: 7-11.
- de Liñán, C. 1996. *Vademécum de Productos Fitosanitarios y Nutricionales*. Ediciones Agrotécnicas, S.L. Madrid. 588 pp.
- Felipó, M.T. y Garau, M.A. 1987. *La contaminació del sòl. Procès de degradació del medi edífic i de l'entorn*. Quaderns d'Ecologia Aplicada. Dip. Barcelona. Barcelona, 85 pp.
- Fresquez, P.R., Francis, R.E. y Dennis, G.L. 1990. Sewage sludge effects on soil and plant quality in a degraded, semiarid grassland. *J. Environ. Qual.* 19: 324-329.
- Goodrich, J.A., Lykins, B.W. y Clark, R.M. 1991. Drinking water from agriculturally contaminated ground-water. *J. Environ. Qual.* 20: 707-717.
- Guo, L., Bicki, T.J., Felsot, A.S. y Hinesly, T.D. 1993. Sorption and movement of alachlor in soil modified by carbon-rich wastes. *J. Environ. Qual.* 22: 186-194.

- Iglesias-Jiménez, E., Sánchez Martín, M.J. y Sánchez Camazano, M. 1996. Pesticide adsorption in a soil-water system in the presence of surfactants. *Chemosphere* 32: 1771-1782.
- Matallo, M., Romero, E., Sánchez Rasero, F., Peña, A. y Dios, G. 1998. Adsorption of mecoprop and dichlorprop on calcareous and organic matter amended soils: Comparative adsorption of racemic and pure enantiomeric forms. *J. Environ. Sci. Health, B* 33: 51-66.
- Sánchez Pérez, J.M. 1994. Metodología de muestreo de agua y suelo en medio no saturado en: *Investigación en Zona No Saturada* (Ed. I. Morell). 1-7. Publicaciones de la Universitat Jaume I.
- Tomlin, C.D.S. 1997. *The Pesticide Manual*. 11th Ed. 1606 pp. British Crop Protection Council.
- Wargner, J., Chen, H., Brownawell, B. J. y Westall, J. C. 1994. Use of cationic surfactants to modify soil surfaces to promote sorption and retard migration of hydrophobic organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 48: 231-237.
- Werkheisser, W.O. y Anderson, S.J. 1996. Effect of soil properties and surfactants on pirimisulfuron sorption. *J. Environ. Qual.* 25: 809-814.
- Zepp, R.G. 1988. Environmental photoprocesses involving natural organic matter en: *Humic Substances and their Role in the Environment* (Eds. F.H. Frimmel y R.F. Christman). 193-214. Wiley & Sons.