

ESTUDIOS CINÉTICOS DE TRANSPORTE DEL HERBICIDA 2,4-D EN COLUMNAS DE LABORATORIO

L. Candela, S. Fabregat, M. Solé y R.L. Rodríguez-Pacheco

Dep. de Ingeniería del Terreno-Universidad Politécnica de Cataluña. Jordi Girona 1-3, 08034 Barcelona.
lucila.candela@upc.es

RESUMEN. El herbicida 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) es un regulador del crecimiento de las plantas y un herbicida aplicado para el control de malas hierbas. En este estudio de laboratorio, se han realizado experimentos batch y cinéticos en columnas con tres suelos situados a diferente profundidad del campo de golf Serres de Pals (Girona). Las isotermas de adsorción obtenidas a partir de los ensayos de batch se ajustan a un modelo lineal, y el bajo valor del coeficiente de adsorción sugiere un potencial elevado de lixiviación.

Los experimentos cinéticos se realizaron en columnas de acero para alta presión, de 10 cm de largo y 2 cm de diámetro. Como trazador conservativo en los ensayos tipo pulso se utilizó Pentafluorbenzoato (PFB). Los experimentos con 2,4-D se realizaron mediante flujo continuo para obtener las curvas de paso del trazador (breakthrough curves-BTCs), que muestran comportamiento simétrico.

Las curvas se modelaron mediante el modelo analítico de Brenner en equilibrio y con un modelo de no equilibrio con adsorción y degradación lineal con el objeto de determinar dispersividad, número de Peclet y los parámetros de adsorción en no equilibrio. De acuerdo con el número de Peclet, se puede concluir que el flujo dispersivo domina sobre el difusivo, como cabría esperar.

Los resultados procedentes del factor de retardo de los experimentos batch y cinéticos son indicativos de que el herbicida puede lixiviar en condiciones de campo dada su baja reactividad con los componentes del suelo.

ABSTRACT. The herbicide 2,4-D (2,4-Dichlorophenoxyacetic acid) is a growth plant regulator and an herbicide applied for general weed control. In this laboratory study, batch sorption and miscible displacement experiments were performed in three soils collected at different depths at the Serres de Pals golf course (Girona, Spain). The experiments were performed in two high-pressure steel iron columns of 10 cm long and 2 cm of diameter. Sodium Pentafluorbenzoate (PFB) was used as a conservative tracer.

Measured batch sorption isotherms for 2,4-D conformed to the lineal model, and the very low values of the sorption

coefficients suggest a high leaching potential of the compound. Pulse kinetic experiments for PFB and continuous flow experiments for 2,4-D were carried out. 2,4-D breakthrough curves (BTCs) measured in soil columns show symmetrical behaviour. The Brenner's equilibrium analytical model and a non-equilibrium with sorption and lineal degradation model were fitted to the breakthrough curves to estimate dispersivity, Peclet number and the parameters for nonequilibrium sorption. Peclet number values indicate that dispersive flow dominates over diffusive flow, as it could be expected.

Results of retardation factors from batch and kinetic experiments implies that the herbicide may leach under field conditions due to the low reactivity with the soil compounds.

1. Introducción

En la actualidad, una de las principales preocupaciones medioambientales es la preservación de la buena calidad de los recursos hídricos. Como consecuencia de la necesidad de prevenir la contaminación de suelos y aguas subterráneas se ha producido un aumento de los estudios sobre la interacción entre solutos y medio poroso, en un esfuerzo por entender los principales mecanismos del transporte de contaminantes.

La evolución ambiental de los diferentes compuestos orgánicos e inorgánicos en la zona no saturada depende de un gran número de procesos físicos, químicos y microbiológicos, que están en gran parte influenciados por la cinética de los procesos de adsorción-desorción; estos procesos implican la partición de los solutos reactivos entre la solución y la fase adsorbida. Desde el punto de vista cuantitativo los estudios de laboratorio sobre procesos de adsorción y degradación de contaminantes ponen de manifiesto que son una herramienta importante para identificar y entender estos procesos, y los respectivos mecanismos de interacción. El modelado matemático de estos procesos puede contribuir en la predicción del transporte y evolución ambiental de contaminantes a través

de la zona no saturada; la precisión de estas predicciones pueden contribuir a la anticipación y minimización de los impactos ambientales adversos producidos por diferentes contaminantes.

El compuesto 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético: CASRN 94-75-7), seleccionado para el presente estudio experimental, es un herbicida selectivo de hoja ancha ampliamente utilizado en agricultura, y también en jardinería e instalaciones deportivas; tiene especial importancia su aplicación en campos de golf, calles y greens, por la grandes superficies que ocupan y por el creciente aumento de este tipo de instalaciones (AGN, 1995; Suzuki et al., 1998; Cohen et al., 1999). El 2,4-D es un herbicida de baja persistencia, con un tiempo de vida media ($t_{1/2}$) de 7 días (Hornsby et al., 1996). Mediante degradación microbiana en la zona no saturada aparecen los siguientes metabolitos: 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol y 2,4,5-triclorofenol (Howard, 1991). Esta transformación depende en gran parte de la temperatura y la humedad, siendo menos efectiva en condiciones de temperaturas bajas y suelos secos (Howard, 1991). La toxicidad del 2,4-D en mamíferos es relativamente baja (Howard, 1991).

En el campo de golf "Serres de Pals" (Baix Empordà - Girona) se utiliza el 2,4-D para el control de malas hierbas en toda la zona plantada con césped. Como características texturales principales, podemos decir que la zona no saturada del campo de golf "Serres de Pals" está formada por arenas limosas con cierto contenido en arcillas y un bajo contenido en materia orgánica; oscilando desde el 1% en los 15 centímetros superficiales y el 0.5% a dos metros de profundidad. El objetivo del presente trabajo es el estudio de las características de la adsorción del herbicida 2,4-D en los materiales muestreados en una parcela experimental, situada en el campo de golf "Serres de Pals". Para el estudio de la adsorción se han realizado estudios tipo batch en tres tipos de materiales tomados a diferentes profundidades; para el estudio de los parámetros del transporte y los factores que controlan la adsorción se han realizado ensayos en columnas de laboratorio, con el modelado posterior de las curvas de paso obtenidas.

2. Material y métodos

2.1. Muestras de suelo

Para realizar los experimentos se tomaron tres muestras de suelo a diferentes profundidades (A: 30 cm; B: 120 cm y C: 200 cm), en una parcela experimental situada en el campo de golf "Serres de Pals". Los suelos son arenas limosas, compuestas principalmente de calcita y cuarzo, con un cierto contenido de arcillas. La composición textural media es del 6 % de arcilla, 38 % de limos 52 % de arena. En la fracción fina (diámetro inferior a 0.074 mm) destaca la presencia de minerales de arcilla como la clorita (10 %), Illita (13 %) y caolinita (14 %). Otras propiedades fisico-químicas de estos suelos se pueden ver en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades fisico-químicas y texturales de la zona no saturada a dos profundidades.

Profundidad de la muestra	0 – 10cm	120 – 150 cm
Materia orgánica (%)	1	0.5
Grava (>2mm) (%)	8	5
Arena (%)	54	53
Limo (%)	34	36
Arcilla (%)	4	6
pH (1:1, in H ₂ O)	7.6	8.5
CIC (meq/100g)	80	75
Conductividad eléctrica (μS/cm)	710	190
Ca ²⁺ (g/kg soil)	8.77	7.87
Mg ²⁺ (g/kg soil)	1.13	0.81
Na ⁺ (g/kg soil)	26.4	2.9
K ⁺ (g/kg soil)	9.76	7.56
P (parámetro de van Genuchten)	0.23	0.051
λ (parámetro de van Genuchten)	0.41	0.32
Conductividad hidráulica saturada (cm/s)	1.3·10 ⁻⁵	3·10 ⁻⁶
Densidad natural (g/cm ³)	1.3	1.7
Minerales de la arcilla	Clorita, Illita, Caolinita	Clorita, Illita, Caolinita
Otros minerales	Cuarzo, Calcita, Feldespato, Plagioclasa, Dolomita, Hematita	Cuarzo, Calcita, Feldespato, Plagioclasa, Dolomita, Hematita

2.2. Compuestos Químicos

Como ya se ha dicho anteriormente el herbicida seleccionado para los ensayos es el 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético; en la Tabla 2 podemos observar las propiedades fisico-químicas mas destacables. Para realizar los ensayos, tanto los batch como los cinéticos se prepararon soluciones de 2,4-D a partir de una solución patrón (sólido, 98.5% Dr. Ehrenstofer GmbH[®]) y agua mili-Q.

En los ensayos de transporte en columnas se utilizó pentafluorbenzoato de sodio (PFB) como trazador conservativo. Las soluciones del PFB se prepararon a partir de las siguientes soluciones patrón (ácido pentafluorbenzoico, Sigma-Aldrich[®] NaOH sólido, Panreac[®]).

Tabla 2. Propiedades fisico-químicas destacables del 2,4-D (Howard, 1991).

Descripción	Valor
Nombre común	2,4-D
Nomenclatura química	Ácido 2,4 - Diclorofenoxiacético
Fórmula molecular	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃
Solubilidad en agua (mg/l)	682 (25°C)
Vida media en el campo (días)	7
Coefficiente de adsorción (ml/g)	1
Presión de vapor (mm Hg)	2.4·10 ⁻⁵
Principales metabolitos	4 - Clorofenol; 2,4 - Dichlorofenol; 2,4,5 - Triclorofenol

2.3. Ensayos Batch

Se realizaron en tres muestras de suelos diferentes (descritas en el apartado 2.1). Los suelos se secaron al aire y se pasaron por el tamiz de 2 mm; luego se mezcló en una proporción de 1:4 con las diferentes soluciones y se dejó equilibrar a 25 °C durante 24 horas. Después del periodo de equilibrio se centrifugó. La solución obtenida se filtró por una membrana de 0.22 µm. Finalmente se analizó el contenido de 2,4-D con un HPLC. Se utilizaron soluciones con concentraciones de herbicida comprendidas entre 0.05 y 20 mg.L⁻¹. Éstas se prepararon con la solución patrón y agua mili-Q con una concentración 0.5 mM de CaCl₂ para dar estabilidad electrolítica.

2.4. Ensayos de transporte en columnas de suelo

Los ensayos de transporte en columnas de suelo se han realizado utilizando la normativa propuesta por Brusseau y Rao (1991). Para realizar estos ensayos solamente se utilizó una de las muestras de suelo, la correspondiente a 120 cm de profundidad. El suelo se empaquetó en una columna de acero inoxidable (2 cm de diámetro interno y 10 cm de longitud) con la misma densidad que tenía en el campo (Tabla 1); se utilizó este tipo de columna para que pudiera resistir las grandes presiones (150 bars) que alcanzaba el equipo HPLC durante los ensayos.

La columna de suelo estaba conectada a una bomba de doble pistón de HPLC (TermoQuest® P2000). Para los ensayos con trazador la salida de la columna estaba conectada al detector Diodo Array del HPLC, lo cual permitía una lectura en continuo del paso del trazador. Para los ensayos con 2,4-D la columna se conectaba a un colector de fracciones para su posterior análisis. Las concentraciones utilizadas fueron 25 mM de PFB y 100 µg/ml de 2,4-D.

El ensayo consistió en tres fases: Primero se inyectó un pulso de trazador (PFB) para determinar la calidad del empaquetamiento de la columna; después se inyectó en continuo la solución del 2,4-D y por último, se realizó la determinación analítica del herbicida para obtener la curva de paso.

En la tabla 3 se puede observar las características de la columna y los flujos utilizados en los ensayos.

Tabla 3. Características principales de las columnas de suelo y los diferentes flujos utilizados en los ensayos.

	Descripción	Valor		
Columnas de suelo	Muestra	120 cm de profundidad		
	Longitud L (cm)	10		
	Diámetro d (cm)	2		
	Peso de suelo, W (g)	53.41		
	Densidad aparente, ρ (g/cm ³)	1.7		
	Volumen de poros, PV (cm ³)	10.37		
Ensayos	Contenido de agua, θ (cm ³ /cm ³)	0.33		
	Velocidad en los poros, v (cm/h)	2.65	25	40
	Flujo (ml/min)	0.045	0.43	0.69

2.5. Métodos analíticos

El análisis del PFB se realizó con un HPLC con detector diodo array. El 2,4-D se analizó según la metodología propuesta por Geerdink et al., 1989.

3. Modelado del transporte de 2,4-D

El transporte advectivo-dispersivo a través de la zona no saturada depende de complejas relaciones entre diversos procesos: (1) Transporte advectivo-dispersivo; (2) retardo debido a las isothermas de adsorción no lineal; (3) condiciones de no equilibrio debido a las isothermas de adsorción no lineal; (4) adsorción no reversible u otros procesos abióticos equivalentes responsables de pérdidas de masa irreversibles; (5) degradación microbiana.

Los resultados de los ensayos se interpretaron ajustando los datos de las curvas de paso de trazador al modelo de adsorción de dos sitios o bicontinuo (van Genuchten y Wagenet, 1989; Gamedainger et al, 1990; Brusseau et al., 1992). El modelo utiliza las siguientes ecuaciones adimensionales:

$$\beta R \frac{\partial C_1}{\partial T} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 C_1}{\partial X^2} - \frac{\partial C_1}{\partial X} - w(C_1 - C_2) - \xi C_1 \quad (1)$$

$$(1 - \beta) R \frac{\partial C_2}{\partial T} = w(C_1 - C_2) - \eta C_2 \quad (2)$$

Donde los parámetros adimensionales quedan definidos de la siguiente manera:

$$C_1 = C/C_0; \quad C_2 = S_2/(1-F)K_L C_0 \quad (3a,b)$$

$$T = vt/L \quad (4)$$

$$X = x/L \quad (5)$$

$$R_m = 1 + [(F\rho K_L)/\theta]; \quad R = 1 + [(\rho K_L)/\theta] \quad (6a,b)$$

$$P = vL/D \quad (7)$$

$$\beta = R_m/R \quad (8)$$

$$\omega = [k_2(1 - \beta)RL]/v \quad (9)$$

$$\xi = \left(\theta\mu_c + F\rho K_L\mu S_1 \right) L/q \quad (10)$$

$$\eta = \left[(1 - F)\rho K_L\mu S_2 L \right] /q \quad (11)$$

En las ecuaciones anteriores; C₁ y C₂ son las concentraciones relativas de 2,4-D C₀; P es el número de

Peclet; S_2 es la concentración adsorbida en los sitios de no-equilibrio; T es el tiempo adimensional; L es la longitud de la columna; v es la velocidad media del agua en los poros; X es la distancia adimensional; F es la fracción de la adsorción que se considera instantánea; K_L es el coeficiente de la isoterma de adsorción lineal; ρ es la densidad natural; θ es el contenido volumétrico de agua; R_m es el factor de retardo y representa la adsorción en los sitios de equilibrio; R es el factor de retardo total; β es la fracción del retardo debida a la adsorción instantánea; ω es el número de Damkholer; k_2 es la constante de adsorción; ξ y η son los términos sumidero de los sitios de equilibrio y cinéticos respectivamente; μ es la constante de primer orden para la pérdida de 2,4-D; donde los subíndices c , $s1$, y $s2$ indican solución, sitios de adsorción instantáneos y de no-equilibrio respectivamente.

Con el ajuste del modelo de dos sitios (Ecs [1]-[2]) podemos estimar los siguiente parámetros: El número de Peclet, P ($0 \leq P \leq \infty$), que representa la dispersión hidrodinámica; el factor de retardo, R ($1 \leq R \leq \infty$), que representa el efecto de la adsorción en el transporte; la fracción del retardo instantáneo, β ($0 \leq \beta \leq \infty$); el número de Damkholer, ω ($0 \leq \omega \leq \infty$), que representa la relación entre el tiempo de residencia hidrodinámica y el tiempo en que se produce la adsorción; los términos sumidero para los sitios de equilibrio ξ , y cinéticos η .

En el presente estudio los valores de P se han estimado ajustando las curvas de paso del trazador PFB considerado $R=1$ (trazador conservativo). Los resultados de los ensayos de adsorción tipo batch para el 2,4-D se han ajustado a la ecuación de Freundlich ($S=KC^n$) para estimar los valores de K y n .

El factor de retardo correspondiente se ha estimó con la ecuación (6b).

4. Resultados

Los resultados de los ensayos batch para el 2,4-D muestran que las isotermas son lineales con $K=1.3$ para la muestra superficial ($A=30$ cm) y 0.6-0.7 para las muestras más profundas, ($B=120$ cm, $C=200$ cm respectivamente). Los resultados se muestran en la Figura 1.

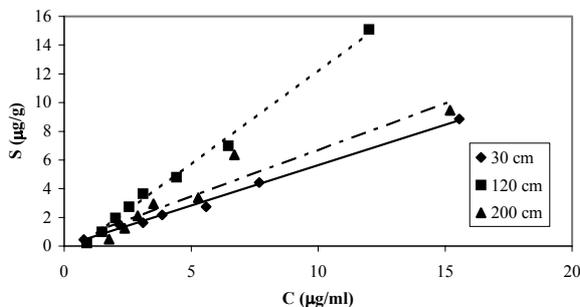


Fig. 1. Isotermas de adsorción para el 2,4-D a diferentes profundidades.

En las Figuras 2 y 3 respectivamente, podemos observar la distribución de la concentración relativa de PFB y 2,4-D en la solución efluente con respecto a los volúmenes de poros (PV) lixivados. Se ha utilizado la relación V/V_0 , para describir el transporte unidimensional de solutos en la muestra de suelo estudiada ($B=120$ cm). La Figura 2 y la Tabla 4 también muestran los resultados del ajuste de la curva de paso del trazador al modelo de equilibrio de Brenner (1962) y los valores estimados de P y D . Los datos del ensayo con PFB también se utilizan para evaluar el buen empaquetamiento de la columna de suelo y la no existencia de flujos preferenciales. La recuperación de masa en todos los ensayos es prácticamente del 100%.

En la figura 3 y en la tabla 4 se puede observar la curva de paso del 2,4-D de la muestra de 120 cm de profundidad, el ajuste y los parámetros estimados tanto con el ajuste con el modelo de equilibrio de Brenner como con el de no equilibrio de van Genuchten y Wagenet (1989), que asume adsorción y degradación. Las curvas de paso muestran una importante simetría.

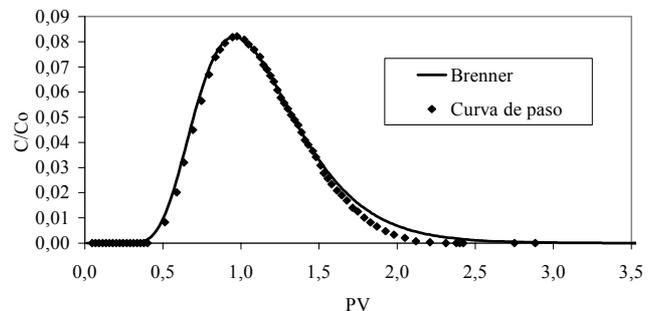


Fig. 2. Curva de paso del trazador PFB y el ajuste del modelo de Brenner para una velocidad de agua en los poros de 2.65 cm/h.

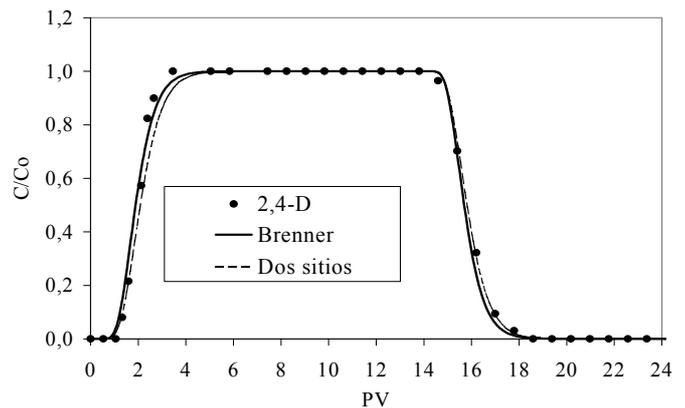


Fig. 3. Curva de paso del 2,4-D, y el ajuste de los modelos de Brenner y dos sitios a una velocidad del agua en los poros de 2.65 cm/h.

5. Discusión

La ausencia de picos secundarios y de desviaciones en el centro del pico en los ensayos cinéticos con PFB se interpreta como la prueba de que el empaquetamiento de la

columna de suelo es uniforme. El utilizar P constante en cada columna es consistente si consideramos que la variación de D es aproximadamente lineal con la variación de la velocidad del flujo de la fase móvil. La existencia de colas en las curvas de paso es debido a los mecanismos del transporte (dispersión molecular y flujo advectivo); no obstante todas las curvas muestran un ligero desplazamiento a la derecha, probablemente debido a la longitud de las columnas utilizadas. De todas formas, se puede concluir que el PFB se comporta como un trazador conservativo en los experimentos realizados, y no a sufrido ningún mecanismo de adsorción, precipitación ni exclusión iónica durante su transporte a través de la columna de suelo. El transporte del PFB se puede describir utilizando la ecuación adimensional convencional de transporte advectivo-dispersivo para solutos conservativos, flujo estacionario y medios homogéneos.

Tabla 4. Parámetros estimados con el ajuste de los datos experimentales de PFB y 2,4-D, para 2,65 cm/h.

	Ensayo con PFB		Ensayo con 2,4-D	
	Modelo de Brenner	Modelo de Brenner	Modelo de Brenner	Modelo de dos sitios
Muestra	1.5	1.5	1.5	1.5
Velocidad del agua en los poros (cm/h)	2.65	2.65	2.65	2.65
Longitud de la columna(cm)	10	10	10	10
P	16	16	16	16
R	1	1.9	1.9	1.9
W	0.07	13.7	13.7	13.7
L/P	0.625	0.625	0.625	0.625
D	$4.6 \cdot 10^{-4}$	$4.6 \cdot 10^{-4}$	$4.6 \cdot 10^{-4}$	$4.6 \cdot 10^{-4}$
β	*	*	0.6	0.6
ω	*	*	4.42	4.42
ξ	*	*	0	0
η	*	*	0	0

Las curvas de paso de 2,4-D no muestran con claridad un estado de no equilibrio en los procesos de adsorción-desorción en el suelo. La adsorción-desorción del herbicida se produce rápidamente, lo que implica una baja afinidad con el suelo, como muestran los resultados de los ensayos batch ($K_d = 0.6-0.7$). La velocidad media del agua en los poros utilizada es muy alta; de todas maneras, los resultados del modelado tanto con el modelo de Brenner como con el de dos sitios son muy similares, debido a la baja adsorción del herbicida en el suelo. Aunque los resultados de los dos modelos son muy similares (Figura 3), el modelo de Brenner ajusta mejor la primera parte de la curva, mientras que el de dos sitios ajusta mejor la parte de elución o descarga de la curva. El valor del retardo (R) es muy bajo, 1.9.

No se ha analizado el efecto de la velocidad del agua en los poros en el transporte del 2,4-D. El efecto del tiempo de residencia hidrodinámico para el tiempo de la constante de adsorción no se puede obtener, ya que el número de Damkohler sólo se ha calculado con una velocidad del agua en los poros.

6. Conclusiones

Los resultados de los experimentos y el modelado nos muestran las claves de los mecanismos de adsorción-desorción del 2,4-D. Los resultados de los ensayos de laboratorio han demostrado ser una buena herramienta para estudiar las principales características de la adsorción de 2,4-D, y los principales mecanismos cinéticos y de equilibrio de los procesos de adsorción-desorción. Los resultados indican que el principal mecanismo de transporte son los procesos de adsorción-desorción del compuesto.

Los factores de retardo calculados con este tipo de suelos implican que en condiciones de equilibrio, suelo homogéneo y saturado, el 2,4-D se moverá con el agua de infiltración. En otras palabras, debido a la baja afinidad con el suelo el 2,4-D no se quedará adsorbido en la parte superficial del suelo. De todas maneras, debido a las características de la zona no saturada en la zona del campo de golf "Serres de Pals", la heterogeneidad tendrá una importancia decisiva en el transporte del contaminante a través de la zona no saturada.

El componente instantáneo de la adsorción es mucho mayor bajo las condiciones de los ensayos batch que bajo las condiciones de flujo. De todas maneras, no se han observado diferencias significativas entre los factores de retardo estimados por los ensayos batch y los ensayos cinéticos. Esto confirma que los ensayos en equilibrio tipo batch son una técnica importante para la estimación de parámetros de equilibrio como datos para modelos cinéticos.

Agradecimientos. Los autores quieren agradecer a la CICYT por la financiación del proyecto (HID99-0438-C02-02), del cual forma parte el presente estudio. También quieren agradecer a la Dra. Manuela Hidalgo su colaboración en la realización de la parte analítica.

Referencias

- AGN, 1995. Toxic fairways: Risking groundwater contamination from pesticides on Long Island golf courses. Environmental protection bureau, New York State.
- Brenner, H., 1962. The diffusion model of longitudinal mixing in beds of finite length. Numerical values. *Chemical Engineering Science*, 17, 229-243.
- Brusseau, M.L., Rao, P.S.C., 1991. Sorption kinetics of organics chemicals: methods, models and mechanisms. *Soil Science Society of America, Special Publication* 27, 282-302.
- Brusseau, M.L., Jessup, R.E. y Rao, P.S.C., 1992. Modeling solute transport influenced by multiprocess non-equilibrium and transformation reactions. *Water Resources Research* 28, 175-182.
- Cohen, S., Svrjcek, A., Durborow, T. y LaJan Barnes, N., 1999. Water quality impacts by golf courses. *Journal of Environmental Quality* 28, 798-809.
- Gamerding, A.P., Wagenet, R.J. y Van Genuchten, M.Th., 1990. Application of two-site/two-region models for studying simultaneous non-equilibrium transport and degradation of pesticides. *Soil Science Society of America Journal* 54, 957-963.
- Geerdink, R.B., Van Balkom, C.A.A. y Brouwer, H.-J., 1989. Determination of phenoxyacid herbicides in water. Polymeric pre-column preconcentration and tetrabutylammonium ion-pair separation on a PRP-1 column. *Journal of Chromatography* 481, 275-285.

- Hornsby, A.G., Don Wauchope, R. y Hermer, A.E., 1996. Pesticides properties in the environment. Springer, New York.
- Howard, P. H., 1991. Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals. Lewis Publishers. Chelsea.
- Suzuki, T., Kondo, H., Yaguchi, K., Maki, T. y Suga, T., 1998. Estimation of leachability and persistence of pesticides at golf courses from point-source monitoring and model to predict pesticide leaching to groundwater. *Environmental Science & Technology* 32, 920-929.
- van Genuchten, M. Th., 1981. Non-equilibrium transport parameters from miscible displacement experiments. U.S. Salinity Laboratory (USDA-ARS), Research Report 119.
- van Genuchten, M. Th., Wagenet, R.J., 1989. Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation: theoretical development and analytical solutions *Soil Science Society of America Journal* 53, 1303-1310.