

TRANSPORTE DE MASA A TRAVÉS DE LAS ZNS. RESULTADOS DE MIGRACIÓN DEL
HERBICIDA GLIFOSATO Y DEL TRAZADOR BROMURO

L. CANDELA LLEDÓ, M.ª T. CONDESSO DE MELO, y J. CABALLERO BURBANO
Departamento de Ingeniería del Terreno, E.T.S.I.C.C y P. de Barcelona - U.P.C.

RESUMEN

El transporte de plaguicidas a través de la zona no saturada está condicionado por conjunto de características que dependen del compuesto aplicado, condiciones ambientales y prácticas agrícolas. La combinación de estos factores, es la consecuencia de que determinados plaguicidas supuestamente no lixiviables según ensayos de laboratorio, hayan sido detectados en las aguas subterráneas. Mediante un estudio experimental realizado en el Maresme, se comprobó la presencia del herbicida glifosato a una profundidad de hasta 2m. Estudios de batch realizados en laboratorio sin embargo concluyeron que el glifosato quedaba retenido en los primeros 40 cm del suelo.

ABSTRACT

Pesticide transport through is controlled by several factors related to the compound characteristics, land management and climatic conditions. Combination of these characteristics leads to the presence in groundwater of supposed to be non-leacheable compounds. An experimental study at a field site in the Maresme area provided evidence of the presence of glyphosate herbicide at 2 m deep. Assumptions of glyphosate mobility based in batch experiments demonstrated that the herbicide was adsorbed in the first 40 cm of soil

1. INTRODUCCIÓN

Hasta hace unos años, los procesos de transporte y adsorción de plaguicidas habían sido estudiados casi exclusivamente en laboratorio bajo condiciones ideales, donde la estructura del suelo había sido destruida y en consecuencia, los flujos preferenciales quedaban generalmente eliminados. Como resultado de esto, la contaminación del agua subterránea por plaguicidas era atribuida a productos con excesiva movilidad en el suelo. Sin embargo, estudios de campo recientes muestran un movimiento más rápido para algunos plaguicidas que teóricamente deberían ser fuertemente adsorbidos en el suelo (Gish et al., 1986), así como para otros ya previamente considerados como más débilmente adsorbidos (Rao et al., 1979; Rice y Bowman, 1986; Hornsby et al., 1990). Este hecho muestra que las características de adsorción no parecen ser indicadores fiables del potencial presentado por los plaguicidas para migrar bajo la zona de actividad biológica en un corto periodo de tiempo.

Investigaciones en suelos arenosos (Jury et al., 1986a,b) así como en otros tipos de suelos (Kladivko et al., 1991) sugieren que una parte del plaguicida aplicado en superficie puede evitar los procesos de adsorción, presentando una velocidad real de migración a través de la zona radicular similar a la de un trazador. Por otra parte, este comportamiento es más probable que ocurra cuando solo una pequeña fracción de volumen de suelo participa activamente en el flujo, permitiendo que una pequeña cantidad de agua aplicada produzca un importante desplazamiento químico en dirección vertical (Everts et al., 1989; Kladivko et al., 1991).

De acuerdo con los datos existentes, la estructura del suelo y los métodos de riego tienen un efecto directo sobre la aparición de flujos preferenciales de plaguicidas en la zona no saturada. Por ello, se han realizado numerosos estudios intentando aislar las influencias de la aplicación del agua, de la formulación química y de la preparación de la superficie en el transporte de plaguicidas en parcelas experimentales (Ghodrati y Jury, 1990).

El glifosato, herbicida organofosforado de pos-emergencia, que actúa de modo no-selectivo sobre la mayor parte de la vegetación anual y perianual. El glifosato se incorpora al cultivo absorbido por los tejidos verdes, trasladándose hasta las raíces y otras partes de la planta. Una de sus ventajas es su bajo nivel de toxicidad para los mamíferos, pájaros y peces.

Contrariamente a la mayoría de los demás herbicidas, es casi prácticamente hidrofílico. Un resumen de sus principales propiedades físico-químicas se puede ver en la tabla 1 (Green y Hartley, 1987). Resultados de estudios iniciales de impacto ambiental han revelado que es adsorbido por los suelos, compitiendo con el fosfato y que por reacción con los metales pesados, en particular el aluminio y el hierro, puede formar complejos insolubles (Miano et al., 1992). Sin embargo, la presencia de uno de sus metabolitos, el AMPA, en las aguas subterráneas ha sido detectada en Alemania y Holanda (EU, 1995).

Tabla 1.
Características físico-químicas del herbicida.

Fórmula Molecular	$C^2H^5NO^2P$
Nombre Común	Sal isopropilamina de N-(fosfonometil) glicina
Peso Molecular	169,1 g/mol
Solubilidad (25°C)	12 g/l; insoluble en solventes orgánicos comunes
T1/2 Vida	_ 47 días
Presión de Vapor	0 mmHg
pKa Ácido	Ácido múltiple
Utilización	Herbicida de postemergencia, no selectivo

2. COMPORTAMIENTO DE LOS PLAGUICIDAS EN LAS ZNS

El transporte de los plaguicidas a los acuíferos está limitado por una serie de procesos intrínsecamente asociados a las características de la zns. En general, y debido a que los plaguicidas se aplican comunmente de forma difusa, su paso a las aguas se realiza con una dilución importante dando concentraciones finales bajas, salvo en el caso de vertidos accidentales, aplicaciones directas del plaguicida sobre el agua y en algunos casos, por efectos acumulativos de la concentración de los productos o gran vulnerabilidad de los acuíferos.

El potencial que presenta una masa de plaguicida aplicada en superficie para infiltrarse a través del suelo y desplazarse en profundidad, con riesgo de alcanzar en algunos casos la zona saturada, está en función de una serie de condicionantes, que básicamente son:

- a) Características físico-químicas del compuesto orgánico, tales como su solubilidad en agua, su capacidad de adsorción en el suelo, volatilidad y periodo de semidegradación.
- b) Características del suelo, como la capacidad de adsorción, de degradación y de transformación del mismo.
- c) Condiciones de manejo y aplicación del plaguicida, así como régimen de riego.
- d) Condiciones climáticas, tales como régimen de lluvias y ETP que atenuan o potencian las características propias del plaguicida.

Los principales procesos que afectan a la evolución de los plaguicidas en la zona no saturada los siguientes:

- a) Solubilidad en agua.
- b) Adsorción en el suelo.
- c) Volatilización.
- d) Persistencia en el suelo y degradación
- e) Otros factores.

2.1. Solubilidad en agua

Para determinados productos la solubilidad en agua está íntimamente relacionada con la movilidad del compuesto, de forma que cuanto mayor es la solubilidad, mayor es también la movilidad. En general se admite que cuando la solubilidad es mayor de 30 mg/L existe un riesgo potencial de que el plaguicida alcance el agua subterránea.

2.2. Adsorción/desorción en el suelo

El fenómeno de adsorción/desorción tiene un papel preponderante en los procesos que afectan a las concentraciones de plaguicidas en la fase acuosa. A estos dos procesos se les denomina sorción. La adsorción es la tendencia de un elemento o compuesto a ser retenido por la materia orgánica o por las capas superficiales de los minerales que están en contacto con él. Cuando la adsorción es suficientemente rápida en relación con otros procesos, se puede suponer que existe equilibrio entre la concentración del soluto en disolución y en la fase sólida. En una primera aproximación, si se asume que la concentración adsorbida en el suelo está relacionada de forma lineal con la concentración en la fase acuosa, la relación entre la concentración del plaguicida en el suelo, C_s (mg/g) y la concentración del mismo en agua, C_a (mg/cm³), se denomina coeficiente de distribución o de reparto (K_d):

$$K_d = C_s \frac{\rho_a}{C_a}$$

ρ_a es la densidad aparente del suelo (g/cm³). Mediante esta relación se obtiene un valor adimensional que permite comparar la adsorción de los distintos compuestos en suelos, siendo uno de los parámetros más utilizados para valorar la movilidad de un compuesto en el suelo.

El coeficiente de distribución o reparto de un plaguicida en el suelo (K_d) varía enormemente de un suelo a otro, por lo que los valores obtenidos deben ser utilizados con precaución.

2.3. Volatilización

Depende fundamentalmente de la presión de vapor del compuesto y está fuertemente influenciada por las condiciones ambientales. Las mayores pérdidas por volatilización se producen en el periodo inmediatamente posterior a la aplicación del plaguicida. Sin embargo, también pueden ser significativas las pérdidas lentas pero continuas en ambientes secos, como ocurre en países áridos.

2.4. Persistencia en el suelo y degradación

La persistencia de un plaguicida en el suelo se define como el tiempo requerido para que su concentración se reduzca a la mitad; a menudo se ha denominado también "vida mitad" o "periodo de semidegradación". La estabilidad en el suelo o persistencia depende de una serie de factores, entre ellos tipo de preparado, modo de aplicación, condiciones climáticas, evaporación, tipo de plantas a las que se aplica el plaguicida y algunos procesos de descomposición que conducen a la degradación química, así como la transformación microbiana. Cuando un plaguicida resiste estos procesos de descomposición microbiana y además no se evapora, será muy persistente, tendrá un periodo de semidegradación muy largo y un alto potencial para contaminar las aguas subterráneas. Esto es particularmente cierto si el mismo plaguicida es altamente soluble en agua y no permanece adsorbido en el suelo. En general, los plaguicidas con vidas medias superiores a 2-3 semanas deben ser cuidadosamente evaluados de cara a la posibilidad de que puedan contaminar los acuíferos.

a) Biodegradación

La biodegradación puede ser definida como cualquier transformación estructural en el compuesto original inducida biológicamente y de tal manera que cambie la integridad de la molécula (Scow, 1982). Depende del tipo de suelo, del pH, del contenido de agua y de la temperatura. Según sea el compuesto y/o el factor dominante, tendremos una reacción oxidante, reductora, hidrolizadora o de polimerización (Hill, 1978 en Yaron et al., 1985):

b) Degradación química

Es muy difícil distinguir las reacciones puramente químicas de las gobernadas por la actividad microbiana, especialmente cuando los procesos son similares así como los productos de degradación. Armstrong y Conrad, (1974) y Yaron et al., (1985) consideran como más importante las reacciones de hidrólisis, las de origen fotoquímico y las de oxidación.

2.5. Otros factores que afectan al transporte

a) Condiciones climatológicas y ambientales

- La temperatura elevada provoca una mayor tasa de volatilización de las sustancias; además, a temperaturas elevadas, la actividad bacteriana se incrementa aumentando con ello la inactivación de plaguicidas.
- La lluvia puede actuar eliminando el plaguicida del lugar donde fue aplicado por procesos de escorrentía superficial, o bien, facilitando la infiltración hacia el subsuelo.
- El riego, al igual que la lluvia, incrementa el grado de lixiviación y disminuye la cantidad de plaguicida que se volatiliza desde el suelo; su exceso puede introducir los contaminantes directamente en el acuífero.

- La velocidad y el régimen de vientos pueden favorecer la pérdida de plaguicida por dispersión en el aire, lo cual dependerá en gran medida de la capacidad de volatilización del plaguicida.
- En cuanto a la incorporación del plaguicida a la biomasa de las plantas, éstas no sólo degradan este tipo de compuestos, sino que también participan en su transporte. Si el plaguicida no se degrada una vez incorporado a la biomasa de la planta, puede ascender a través de la cadena trófica cuando la planta es consumida o puede ser devuelto al suelo cuando la misma muere.

b) Topografía

Cuando los plaguicidas son incorporados a suelos que ocupan lugares llanos, la probabilidad de que se infiltren hacia capas profundas y lleguen a alcanzar el agua subterránea es mayor que cuando lo son en suelos con pendiente.

c) Condiciones del sistema acuífero

Los factores de los sistemas acuíferos que juegan un papel más importante en la contaminación potencial de los mismos por plaguicidas son:

profundidad del nivel del agua subterránea; recarga que recibe el acuífero; permeabilidad y tipo de material por el que se está moviendo el flujo de agua.

d) Métodos de aplicación

Junto con las propiedades del suelo y de los compuestos químicos, las prácticas agrícolas y en especial las condiciones y métodos de aplicación de los plaguicidas, son un factor determinante del comportamiento de los contaminantes en el suelo.

e) Método y régimen de aplicación del riego

En cultivos de regadío, el comportamiento de los plaguicidas aplicados previamente al riego está definido, además de por las características del suelo, por el régimen de riegos: método, cantidad y frecuencia (Yaron et al. 1985). La cantidad de agua aplicada y la frecuencia de los riegos, controlan la alternancia de condiciones aeróbicas-anaeróbicas que se generan en los primeros centímetros de suelo. Además los ciclos alternantes de secado-humedecimiento inducidos por el regadío traen como consecuencia una concentración del plaguicida en la parte superior del suelo después de su desplazamiento inicial en profundidad (McDonald et al., 1976 en Yaron et al., 1985).

3. AREA EXPERIMENTAL

El estudio se realizó en materiales arenosos procedentes de la alteración del granito y situados en el Maresme, Barceiona (Caballero, 1996).

Para la realización de este estudio se seleccionaron dos parcelas experimentales no cultivadas, de 168 m² cada una situadas en Cabrils. En el centro de cada una de ellas se instaló la instrumentación consistente en tensiómetros a distintas profundidades y tomamuestras de succión. La instrumentación se completó con la instalación de una caja lisimétrica en cada parcela, para medir la infiltración neta en el suelo; dada la escasa fiabilidad de los datos obtenidos estos fueron desestimados.

La piezometría de la zona no ha estado sometida a grandes fluctuaciones durante el período experimental, situándose en torno a los 5.50 m de profundidad. La medida del nivel piezométrico se realizó en un pozo situado 30 m aguas arriba de la parcela.

Los datos meteorológicos necesarios (pluviometría, temperatura, humedad relativa, velocidad del viento y radiación solar) fueron facilitados por la estación meteorológica situada a unos 500 m de la parcela.

3.1. Caracterización físico-química del medio

Para la caracterización físico-química del medio y de su variabilidad espacial se realizaron a lo largo de la ZNS varios sondeos hasta una profundidad de 5 m con toma de muestras a intervalos constantes.

Las muestras de suelo fueron posteriormente utilizadas para el estudio detallado de la granulometría y mineralogía del perfil, determinación de la humedad gravimétrica del suelo, y realización de los ensayos para la obtención de la permeabilidad saturada y curva de retención. Una parte de estas muestras fue utilizada para caracterizar todo el perfil del suelo, mediante el análisis químico de los cationes y aniones principales, ion bromuro, ion nitrato, glifosato, pH, conductividad y contenido en materia orgánica del suelo. Este perfil inicial denominado blanco, fue utilizado como perfil de comparación para el seguimiento del herbicida y del trazador en la ZNS.

El valor medio de la densidad aparente fue de 1.7 g/cm³ y la porosidad de 0.44.

El suelo se puede clasificar como Typic Xernortent. Los principales minerales constituyentes son el cuarzo y la plagioclasa y presenta en general un contenido en minerales arcillosos inferior al 5-7 %; entre estos, los más abundantes son la ilita y la esmectita. Su bajo contenido en minerales arcillosos y en materia orgánica tendrá un papel decisivo en los procesos de transporte y degradación del plaguicida.

3.2. Ensayos de laboratorio

Las características de adsorción del glifosato fueron estudiadas en laboratorio mediante la realización de ensayos de adsorción en batch y ensayos cinéticos en columnas de suelo (Melo, 1996). A partir de los datos medidos se calcularon los coeficientes de adsorción lineal (K_d) y las isotermas de adsorción, así como la cinética de adsorción/transporte del compuesto. Según los resultados obtenidos, el glifosato es fuertemente adsorbido por el suelo ($K_d=5$). Esta adsorción ha resultado ser más dependiente del contenido de arcillas que del contenido de materia orgánica (Candela et al., 1995).

El método de análisis utilizado para detectar los residuos de glifosato tanto en muestras de suelo como de agua fue la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Para la confirmación de las muestras positivas se utilizó la técnica de columnas acopladas, lo que mejoraba significativamente la sensibilidad y selectividad del análisis (Sancho et al., 1994).

4. REALIZACIÓN DEL ENSAYO

El ensayo consistió en la aplicación simultánea sobre la superficie de la parcela experimental no cultivada del herbicida (Glifosato - 36 %) y de BrNa como trazador químico con una concentración de bromuro del orden de los 0.347 mol/m². El glifosato se aplicó con una concentración de 5.07 mmol/m², dosis similar a la empleada por los agricultores del área.

La aplicación de trazador y herbicida se realizó después de la caracterización inicial del terreno, sin que en ese espacio de tiempo se produjera ningún tipo de entrada de agua en el terreno, ni por riego ni por lluvia. El método utilizado, pulverizador estándar, confirió al experimento una variabilidad espacial añadida sobre la ya existente del propio suelo.

Su control se realizó durante los meses de Septiembre a Diciembre de 1994 en el primer ensayo, y durante los meses de Febrero a Junio de 1995 en el segundo ensayo. El período experimental se extendió hasta un total de 100 y 94 días respectivamente, con el calendario siguiente:

Tabla 2.

Calendario de actividades en las parcelas experimentales (M = Muestreo destructivo).

Blanco	Aplicación	M1	M2	M3	M4	M5
5-9-94	13-9-94	27-9-94	6-10-94	17-10-94	12-11-12-	12-12-94
0 días	14 días	23 días	34 días	62 días	92 días	
Blanco	Aplicación	M1	M2	M3	M4	M5
28-2-95	7-3-95	14-3-95	21-3-95	27-3-95	12-4-95	19-4-95
0 días	7 días	14 días	20 días	36 días	43 días	

Tabla 2.

Calendario de actividades en las parcelas experimentales (M = Muestreo destructivo).

M6	M7	M8	M9
24-4-95	5-5-95	15-5-95	2-6-95
48 días	59 días	69 días	87 días

Durante el primer ensayo los muestreos se realizaron después de cada período intenso de lluvias (fig. 1). En el segundo ensayo se aplicó un riego sobre la parcela mediante un sistema de cinta exhudante con un volumen inicial de 6000 L para pasar posteriormente a 9000 L.

El seguimiento del trazador y del herbicida se hizo a partir del muestreo de la zona no saturada mediante sondeos mecánicos de percusión con obtención de muestra inalterada. El último muestreo realizado alcanzó 4.5 m de profundidad.

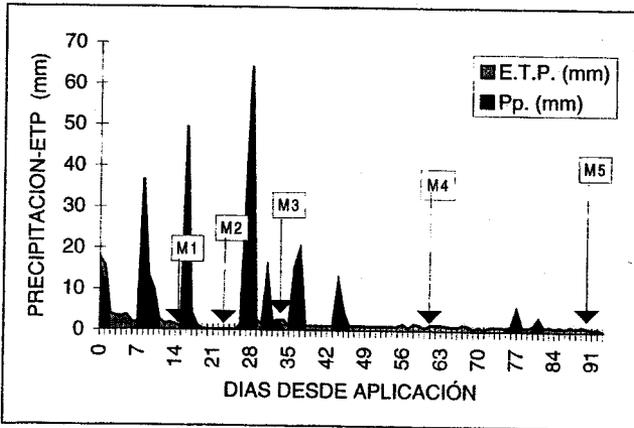


Fig. 1. Precipitaciones y evapotranspiración en la zona de estudio durante el primer período experimental.

Simultáneamente se muestreó el agua recogida en los tomamuestras de succión. En general, los volúmenes de agua obtenidos en los tomamuestras fueron muy variables, siendo poco representativos para los valores de concentración de glifosato. Estudios efectuados en laboratorio para evaluar la adsorción en cápsulas mostraron que el glifosato queda retenido en éstas (Muñoz-Carpena, comunicación personal).

5. RESULTADOS

La variación del contenido de agua en el terreno se controló mediante muestreo de suelo y su determinación en laboratorio y mediante tensiómetros. Los datos de los tensiómetros habitualmente reflejaron la existencia de flujos preferenciales todos ellos e independientemente de su profundidad, detectaron simultáneamente la perturbación introducida por precipitación

5.2. Evolución de las concentraciones de bromuro y glifosato. masas recuperadas

En la fig. 2A se representan las distribuciones características del bromuro a lo largo de la ZNS durante el primer período de estudio y las fig.2B y 2C durante el segundo período de estudio.

La masa de bromuro recuperada estimada en función de la masa total aplicada para cada uno de los perfiles realizados se calculó según Butters et al., 1989:

$$M_T = S. \int_0^z (\rho_a \cdot \theta_v \cdot C_R) dl = S. \sum (\rho_a \cdot C_R \cdot \Delta l)$$

siendo:

C_R - concentración residual en el suelo; θ_v - contenido volumétrico de agua y ρ_a - densidad aparente del terreno

Los valores medios de recuperación oscilaron entre 90 y 105 %, aunque en los muestreos realizados a los 22 y 70 días sólo se logró recuperar del orden del 55 % de la masa total aplicada. En tres muestreos (19/4, 5/5 y 15/5) la recuperación de masa es muy superior, pudiendo atribuirse a la variabilidad espacial procedente de la aplicación de trazador

Si se considera la hipótesis de inexistencia de zonas de flujo preferencial, se puede estimar la profundidad alcanzada por el pico del trazador, dB_r , como el resultado de la infiltración y redistribución de 1 cm de agua de lluvia mediante flujo de pistón (Rice et al., 1986).

$$dB_r = \frac{I}{\theta_v}$$

Las profundidades calculadas para el primer ensayo indican que el Br debería alcanzar una profundidad de infiltración aproximada de 30, 60, 120 y 150 cm en los cuatro muestreos, quedando en el último prácticamente inmovil. Se comprueba que para los tres primeros muestreos efectuados no solo existe un claro movimiento en profundidad del máximo de concentración de trazador sino que existe una importante masa de Br muy por debajo de las profundidades esperadas, que podría justificarse por la existencia de vías de transporte preferente o zonas de marcada heterogeneidad (fig.2).

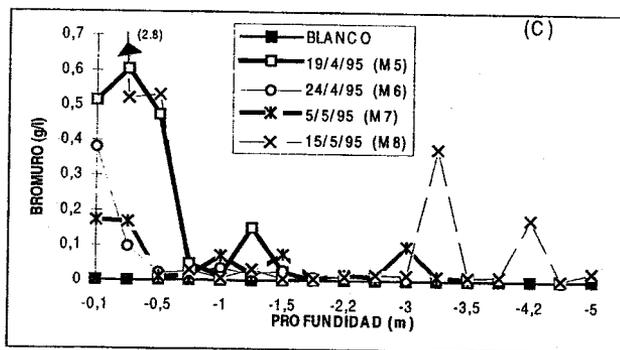
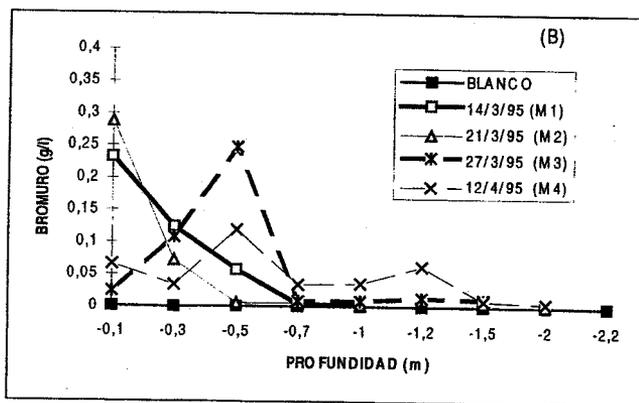
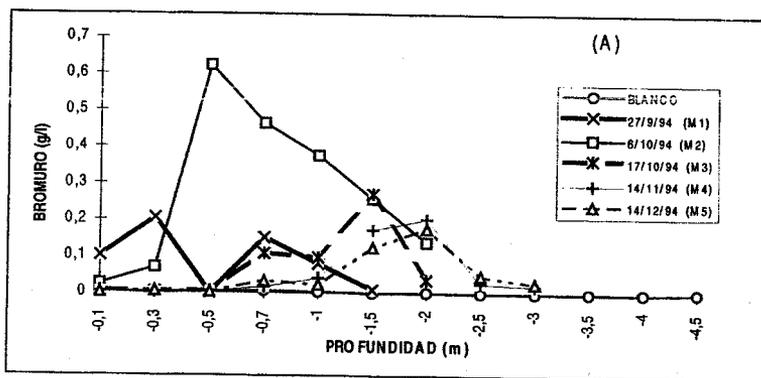


Fig. 2. Evolución del contenido en bromuro durante el primer período de estudio (A) y durante el segundo (B y C).

El glifosato alcanza profundidades mucho mayores de las esperadas según las previsiones basadas en los valores de K^d teóricos. Las fuertes lluvias ocurridas, habrían originado un aumento de la infiltración y posiblemente el transporte preferencial (Melo et al., 1995). El hecho de encontrar en estos perfiles porcentajes de recuperación comparativamente mayores a los esperados hace pensar en procesos de inhibición de la biodegradación a causa de la rápida infiltración. Esto daría lugar a contenidos de glifosato elevados y que alcanzan una cierta profundidad.

A partir de los factores de retardo se deduce que el glifosato se infiltraría a través de la capa más superficial del suelo (0-0.10 m) con una velocidad 250 veces más lenta que la del agua de infiltración del suelo, presentando a través de los horizontes más profundos velocidades todavía inferiores. En consecuencia, no cabría esperar ningún movimiento del plaguicida por debajo de la capa más superficial del terreno, y en caso de que se produjera sería debido a riego con volúmenes elevados de agua, o fuertes lluvias que impidan que el plaguicida quede adsorbido en el suelo, existencia de zonas de flujo preferencial, como por ejemplo grietas, o cambios de la conductividad hidráulica.

Tabla 3. Porcentaje de masa recuperada de glifosato producido por flujo preferencial (F.P) según Jury y Roth (1990).

Perfil	Ensayo 1		Perfil	Ensayo 2	
	3 Z ^o (cm)	F.P. (%)		3Z ^o (cm)	F.P. (%)
II	0.6	5	1	0.2	0
IV	0.6	9	2	0.1	56
A	1.0	0	3	0.6	28
B	1.0	0	4	0.2	10
H	1.4	64	5	0.6	33
Y	2.4	43	6	0.2	5
C	3.0	62	7	0.6	82
D	3.0	0	8	0.6	28
J	3.4	0	Valor medio (%)		28
K	3.8	0			
Valor medio (%)		18			

Los cálculos de masa de glifosato recuperada muestran que después de 100 días todavía existía en la capa más superficial un 13 % de masa del herbicida aplicada inicialmente al terreno.

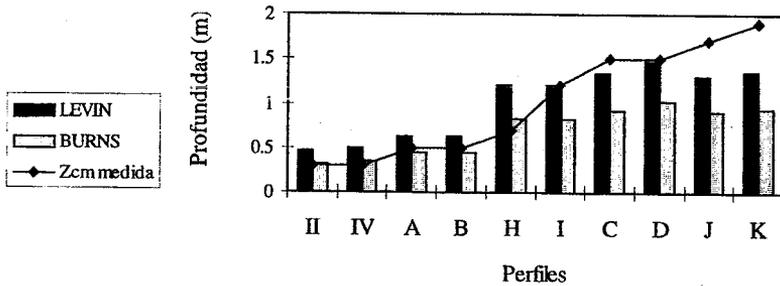


Fig. 3. Evolución del contenido en glifosato durante el período de estudio.

6. CONCLUSIONES

A partir de los estudios experimentales realizados, se pueden establecer las siguientes conclusiones:

Los datos de los ensayos de adsorción en batch sugieren que el glifosato es fuertemente adsorbido por el suelo, y que dicha adsorción parece estar más condicionada por el contenido de arcillas del suelo que por el contenido en materia orgánica.

Los datos de campo indican que la mayoría del glifosato aplicado a la superficie del terreno se queda adsorbido en el suelo en los primeros 40 cm. Sin embargo, parte del herbicida no presentó adsorción en la fase sólida estacionaria, lo que condujo al movimiento del plaguicida por debajo de esta profundidad.

Los ensayos de adsorción en laboratorio aunque útiles presentan importantes limitaciones. La comparación de los resultados obtenidos en campo y en laboratorio muestra que las propiedades de adsorción de un plaguicida obtenidas en batch no son indicadores fiables. La posibilidad de que el frente de concentración del plaguicida migre por debajo de la zona biológicamente activa en un corto espacio de tiempo no es reproducible, y de ahí que los parámetros obtenidos deban ser consideradas como apenas una primera aproximación de la realidad.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la colaboración de la Universitat Jaume I, de Castellón, por la realización de los análisis químicos y a la Unión Europea, proyecto EV5VCT93-0322, sin el cual no hubiera podido llevarse a cabo esta investigación. Este artículo forma parte de un proyecto global (AMB97-0859-CO2) financiado por la CICYT.

REFERENCIAS

- AMSTRONG, D.E.; CONRAD, J.G. (1974): "Non biological degradation of pesticides". En W.D. Guenzi (Edit). "Pesticides in soil and Water". *Soil Sci. Soc. Am. Inc. Pub.* Madison, Wisconsin, USA.
- BUTTERS, G.; JURY, W.; ERNST, F. (1989): "Field scale transport of bromide in an unsaturated soil: experimental methodology and results". *Water. Resour. Res.* 25(7): 1575-1581.
- EU (1995): "Economic analysis concerning the 'Drinking Water' Directive (80/778/EEC)". INFU- Commission of the European Community, DG XI, Final Report, Vol. 1. Documento Interno.
- CABALLERO, J. (1996): Movilidad del herbicida glifosato a través de la zona no saturada. Tesis de Master. UPC.
- CANDELA, L.; CABALLERO, T.; MELO, M.T. (1995): Development of analytical and sampling methods for priority pesticides and relevant transformation products in aquifers. EU-project EV5VCT93-0322.
- GISH, T.J.; HELLING, C.S.; KEARNEY, P.C. (1986): "Chemical transport under no-till field conditions". *Geoderma*, 38:251-259.
- GREEN, M.; HARTLEY, G. (1987): "*Chemicals for crop improvement and pest management*". Pergamon Press.
- GHODRATI, M.; JURY, W.A. (1992): "A field study of the effects of soil structure and irrigation method on preferential flow of pesticides in unsaturated soil". *Journ. Contam. Hydrol.*, 11: 101-125.
- HORNSBY, A.G.; RAO, P.S.C.; JONES, R.L. (1990): "Fate of Aldicarb in the unsaturated zone beneath a citrus grove". *Water. Resour. Res.*, 26: 2287-2302.
- JURY, W.A.; ELABD, H.; CLENDENING, L.D.; RESKETO, M. (1986a): "Evaluation of pesticide transport screening models under field conditions". En: W.Y. Garner, R.C. Honeycutt and H.N. Nigg (Eds), *Evaluation of pesticide Ground Water*. Am. Chem. Soc., Symp, Ser., 315:384-395.
- JURY, W.A.; ELABD, H.; RESKETO, M. (1986b): "Field study of napropamide movement through unsaturated soil". *Water Res.* 22:749-755.
- JURY, W.; ROTH, K. (1990): "*Transfer functions and solute movement through soil: Theory and applications*". Birkhäuser, Basel.
- KLADIVKO, E.J.; VAN SCOUOC, G.E.; MONKE, E.J.; OATES, K.M.; PASK, W. (1991): "pesticide and nutrient movement to subsurface tile drains on a silt loam soil in Indiana". *Journ. Environ. Qual.* 3(4):401-404.
- MELO, T.; CABALLERO, J.; CANDELA, L. (1995): "Interpretation of environmental fate of glyphosate and bromide in unsaturated soil under natural conditions". E.G.S. XX General Assembly, Hamburg, Germany, 3-7 April, 1995. *Annales Geophysicae*, Part II, Supplement II to Volume 13.
- MELO, T. (1996): Laboratory studies of glyphosate equilibrium and kinetic adsorption processes in soils of the Maresme region. Tesis de Master. UPC.
- RAO, P.S.C.; DAVIDSON, J.M. (1979): "Adsorption and Movement of Selected pesticides at High Concentrations in Soils". *Water. Resour. Res.* 13: 375-390.
- RICE, R.; BOWMAN, R.; JAYNES, D. (1986): "Percolation of water below an irrigated field". *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50, pp 855-859.
- SANCHO, J.; López, F.; Hernández, F.; Hogendoorn, E.; Van Zoonen, P. (1994): "Rapid determination of glifusinate in environmental water samples using 9-fluorenyl-methoxycarbonyl precolumn derivatization, large-volume injection and coupled-column liquid chromatography". *J. Chromatography*, 678, pp 59-67.

- MIANO, T.; PICCOLO, A.; CELANO, G.; SENESI, N. (1992): "Infrared and fluorescence spectroscopy of glyphosate-humic acid complexes". *The Sci. of Tot. Environ.* 123-124: 83-92
- SCOW, K.M. (1982): "Rate of biodegradation". En: W. J. Lyman, W.F. Reeh y D.H. Rosenblatt (Edit). *Handbook of chemical property estimation methods*. McGraw-Hill Co. New York. 9.1-9.85.
- YARON, B.; GERSTL, Z.; SPENCER, W.F.S. (1985): "Behaviour of herbicides in irrigated soil". En: *Advances in soil Science*. Springer-Verlag, N.Y. Inc. Vol 3: 122-190.