

EVOLUCIÓN DE PLAGUICIDAS A TRAVES DE LA ZONA NO SATURADA

BELTRAN, J., MORELL, I. y HERNANDEZ, F.

Grupo de Investigación de Medio Ambiente y Recursos Naturales.

Departamento de Ciencias Experimentales.

Universidad Jaume I. CASTELLON.

Introducción

La utilización de pesticidas es indispensable en la agricultura moderna y, por lo que se prevé, seguirá siéndolo en un futuro próximo. Millones de kilogramos de pesticidas son introducidos cada año en el medio ambiente con la intención de controlar una amplia variedad de fenómenos relacionados con las prácticas agrícolas. Para que su efectividad sea máxima, la totalidad de la masa de pesticida aplicada debe alcanzar e introducirse en la zona en la que se encuentra el **organismo** objeto del tratamiento y, además, permanecer en dicha zona un tiempo lo suficientemente largo como para obtener los resultados deseados. Pero, desafortunadamente, tal y como se desprende de numerosas referencias, muchos de los pesticidas utilizados no permanecen en la zona de actividad (generalmente la zona no saturada, zona radicular) sino que son capaces de penetrar más profundamente en el suelo llegando a alcanzar la zona saturada (Fielding *et al.*, 1992).

El número de evidencias que indican la presencia de cantidades apreciables de pesticidas en el medio ambiente, incluyendo terrenos no agrícolas, atmósfera y agua, tanto superficial como subterránea, incluso en lugares alejados de los puntos de aplicación de pesticidas, está aumentando en los últimos años.

La relación causa-efecto entre la aplicación puntual de pesticidas en áreas agrícolas y la observación de contaminación por los mismos en el medio circundante, provocando efectos adversos en la salud pública, es, generalmente, difícil de establecer. El principal problema que, en la mayoría de los casos, ha conducido a una falta total de información sobre efectos ambientales adversos y ha provocado contaminaciones importantes en ciertos puntos, es el desconocimiento de los procesos que afectan al comportamiento y destino final de los pesticidas desde el momento en que entran en el medio hasta que alcanzan su objetivo (**organismo** al que van dirigidos). Así, y ya que la mayoría de los problemas de contaminación están relacionados con la presencia y movimiento de pesticidas a través del suelo, es fundamental entender todos aquellos procesos que afectan al destino de un pesticida en el suelo, antes de establecer posibles relaciones causa-efecto.

La zona no saturada es el medio a través del cual los pesticidas se mueven desde la superficie del suelo hasta el agua subterránea. Todas las sustancias contaminantes están sujetas a transformaciones físicas, químicas y biológicas de gran complejidad durante su movimiento a través de la zona no saturada, dependiendo su desplazamiento de las propiedades del sistema agua-aire-medio poroso. En consecuencia, el movimiento de los pesticidas a través de la zona no saturada está gobernado por las propiedades del pesticida y del medio poroso, por la interacción entre los diversos procesos que tienen lugar durante el transporte, y por las características del régimen de lixiviación que produce el desplazamiento de los contaminantes.

En este capítulo se exponen los resultados del estudio sobre los procesos relacionados con la movilidad de plaguicidas a través de la zona no saturada. Dicho estudio experimental se divide en dos grandes bloques. El primero de ellos incluye las experiencias de laboratorio necesarias para obtener datos preliminares sobre el comportamiento de los pesticidas en el suelo, los cuales son de gran utilidad para interpretar los resultados de campo obtenidos posteriormente. En este bloque se incluyen los estudios de adsorción en suelos, tanto mediante estudios en *batch*, como de adsorción en columnas (en condiciones de flujo); también se estudia la persistencia en agua de los pesticidas estudiados.

El segundo bloque se refiere a los estudios de campo realizados mediante instalación de una parcela experimental, en la que una vez situados los equipos de muestreo de la zona no saturada, es posible seguir el movimiento de los pesticidas aplicados a través de la misma mediante toma de muestras de agua intersticial a diferentes profundidades a lo largo del tiempo. Asimismo, se realiza un estudio de validación del uso de los equipos de muestreo, basados en el uso de cápsulas de porcelana, instalados en la parcela experimental, y que son de amplia utilización en la actualidad en estudios de la ZNS.

Procesos en la zona no saturada

La figura 1 muestra, de manera esquemática, los procesos que afectan a los pesticidas en el medio ambiente. Se pueden diferenciar cuatro estadios con características específicas: *entrada al medio*, en el que tienen especial influencia las propiedades del pesticida, el modo de aplicación y los factores climáticos; *procesos en el medio*, que incluyen transformación, retención y transporte; *destino final*, en función de los resultados de los procesos anteriores e *impacto*, tanto en lo que se refiere a su eficacia como a su afección al medio ambiente.

Debido a los procesos ambientales indicados, el movimiento de los pesticidas a través de la zona no saturada, incluso en el caso de pesticidas de gran movilidad, es significativamente más lento que la percolación del agua propiamente dicha, ya que existe una serie de interacciones entre la

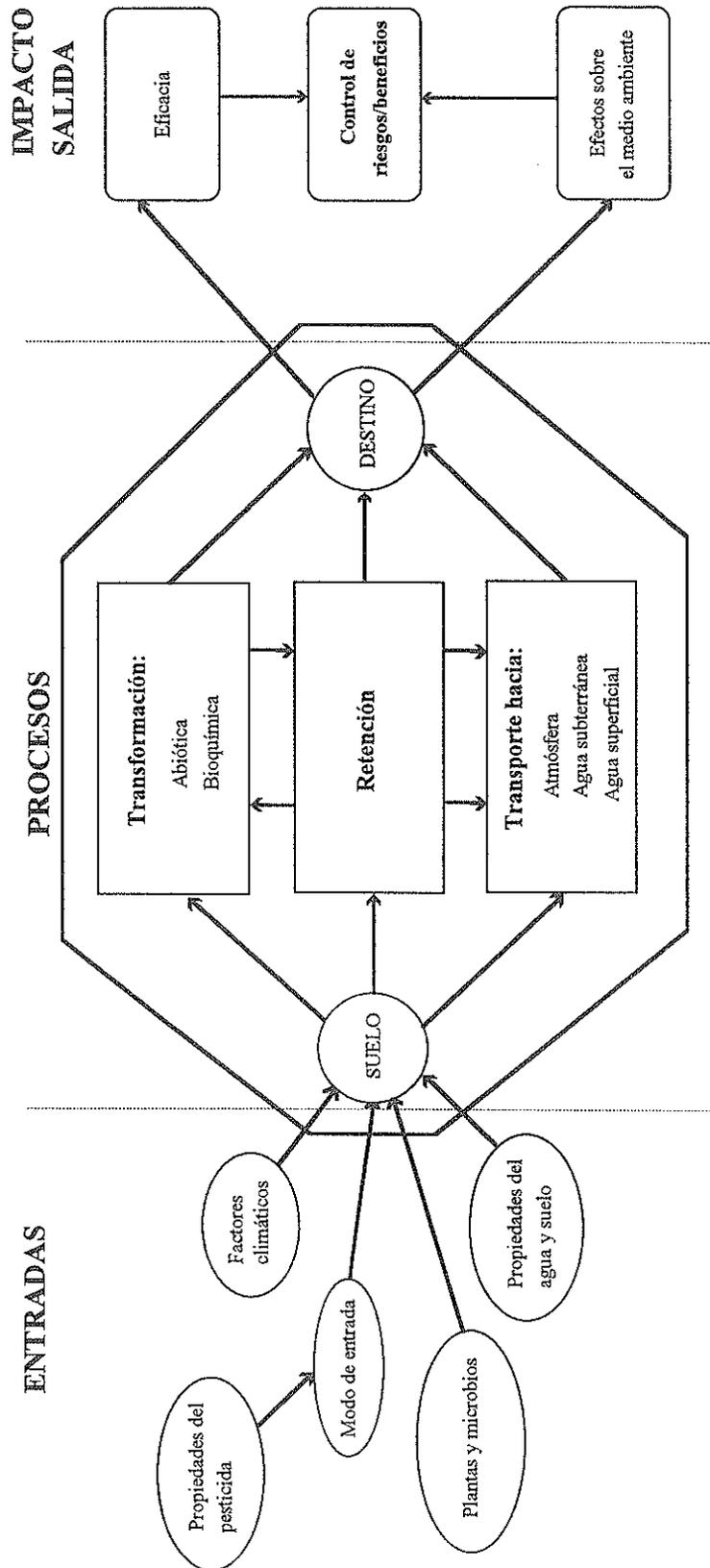


Figura 1. Interacciones de los factores y procesos relacionados con el destino de los pesticidas en el medio ambiente (suelo).

sustancia disuelta y las partículas orgánicas y minerales que constituyen el suelo. El resultado final es un aumento del tiempo de residencia de los pesticidas en la zona radicular, lo que, además de asegurar la disponibilidad para alcanzar su objetivo, facilita la biodegradación en la zona activa desde el punto de vista microbiológico. Por tanto, para minimizar el riesgo de contaminación del agua subterránea, los pesticidas se deben elegir de forma que el tiempo de residencia en la zona de raíces sea superior a su vida media. Además, para que esa situación ideal sea efectiva, la totalidad de la masa del pesticida tiene que participar de las interacciones con la matriz del suelo, ya que aquella porción de compuesto que no se vea sometida a dichas interacciones migrará con mayor facilidad antes de alcanzar el efecto deseado, lo cual está directamente relacionado con las dosis de aplicación de los pesticidas (Ghodrati y Jury, 1992).

El primer paso en la historia de un pesticida en el medio ambiente es, sin lugar a dudas, la entrada en el medio ambiente. Generalmente, esta entrada se produce en forma líquida (dispersión o disolución) o en forma sólida (polvo, microcápsulas o gránulos). Habitualmente se aplica sobre las hojas de las plantas a tratar (en el caso de insecticidas o acaricidas), o bien directamente sobre el suelo o hierbas (en el caso de herbicidas o en tratamientos del suelo). Cuando los pesticidas se aplican sobre las plantas, la llegada al suelo se puede producir por varios procesos, que incluyen el goteo de la formulación aplicada y el lavado de las hojas debido a las lluvias inmediatamente posteriores a las aplicaciones. Así, resulta evidente que el modo de aplicación de los pesticidas influye en la posibilidad de su entrada en el suelo, así como en los procesos que tienen lugar en el medio ambiente (Himel *et al.*, 1990)

La *retención* es una consecuencia de la interacción entre el compuesto y las partículas del suelo (orgánicas o inorgánicas); generalmente, se suele describir como adsorción y representa, en cierto modo, la afinidad entre el compuesto y el suelo. La adsorción, que puede ser reversible o irreversible, retarda o previene el movimiento de los pesticidas y afecta a su disponibilidad, tanto para las plantas y microorganismos como para la transformación biótica o abiótica. La *adsorción* se puede definir como el exceso de concentración de soluto en la interfase líquido-sólido frente a la concentración en la disolución, independientemente de la naturaleza de la región de interfase o de la interacción entre el soluto y la superficie sólida.

La distribución de un pesticida entre las fases sólida y líquida en el suelo está controlada por la naturaleza y propiedades de los coloides del suelo, las propiedades físico-químicas de los pesticidas y las características del suelo. Los constituyentes del suelo que controlan la adsorción son la materia orgánica y los minerales arcillosos; la materia orgánica es esencialmente responsable de la adsorción de pesticidas no iónicos en diferentes tipos de suelos. Las propiedades de los pesticidas que mayor influencia tienen sobre los procesos de adsorción son la estructura electrónica y la solubilidad en agua. En general, los pesticidas

no iónicos con elevada solubilidad en agua presentan coeficientes de adsorción bajos y, al contrario, aquellos compuestos de baja solubilidad en agua dan lugar a coeficientes de adsorción elevados.

Por otro lado, la distribución de los pesticidas entre la fase acuosa y el suelo está influenciada, además, por una serie de factores relacionados con el medio ambiente (suelo), entre los que destacan la temperatura y el contenido de humedad del suelo. La humedad afecta a los procesos de adsorción modificando la accesibilidad de los puntos de adsorción y las propiedades superficiales del adsorbente.

Mientras la adsorción se considera un fenómeno puramente físico, la *transformación* es un cambio en la naturaleza química de la molécula, aunque la distinción entre procesos físicos y químicos sea, a menudo, difícil de establecer. De nuevo, la intensidad de los procesos de transformación viene determinada por las propiedades del compuesto, las características del suelo y las condiciones ambientales.

Los dos tipos principales de transformación, biótica y abiótica, ocurren simultáneamente en el medio y, aunque en ciertos casos es claro el predominio de la transformación abiótica, es generalmente aceptado que la transformación biótica controla la degradación de los pesticidas en sistemas naturales. Generalmente, se suele usar el término "transformación" para indicar todos los cambios sufridos en la estructura química de los pesticidas, independientemente del tipo que sean, mientras que el término "degradación" se reserva para aquellos procesos que conducen a la rotura de la estructura del plaguicida dando lugar a compuestos inorgánicos (agua, dióxido de carbono, haluros, fosfato, etc.). Este último proceso de "degradación" se considera como la única vía para que un plaguicida sea totalmente eliminado del medio ambiente.

En lo que se refiere a las transformaciones abióticas, es fundamental el conocimiento de la estructura química de los pesticidas, ya que generalmente las transformaciones afectan a sus grupos funcionales. La mayoría de las transformaciones tienen lugar en fase homogénea (agua), aunque existen otras muchas que tienen lugar en la interfase suelo-agua, suelo-aire o agua-aire, en donde se incluyen reacciones catalizadas heterogéneamente o que ocurren bajo la influencia de campos eléctricos o superficies cargadas.

En general, las propiedades del suelo que en mayor medida afectan a las reacciones de transformación son pH y características ácido-base del suelo, temperatura, materia orgánica disuelta y partículas en suspensión o presencia de iones metálicos.

Las reacciones que tienen lugar en el medio son, en primer lugar, reacciones de hidrólisis en las cuales se rompe un enlace de la molécula y se forma uno nuevo con el átomo de oxígeno del agua. Se suelen clasificar como catalizadas por ácidos, por bases o independientes del pH. Otro tipo de reacciones que se puede encontrar es el de oxidación-reducción.

El otro gran grupo de reacciones de transformación en el suelo son las de fotólisis. En estas reacciones la luz ultravioleta o visible transforma los pesticidas en sustancias con diferente toxicidad y comienza el proceso de mineralización. Las reacciones de fotólisis ocurren por dos tipos de procesos: fotólisis directa e indirecta. La directa requiere la absorción de luz solar por el pesticida mientras que la indirecta comienza con la absorción de luz por una sustancia diferente del pesticida, lo que inicia una serie de reacciones en cadena que acaba con la transformación del pesticida.

Además de todo lo indicado, el pesticida está también sujeto a procesos de transformación biológica (biótica), entre los cuales el metabolismo microbiológico constituye la principal vía de degradación. Los microorganismos son fundamentales para la degradación de una gran variedad de tipos de compuestos orgánicos, tanto en ambientes acuáticos como terrestres.

La *biodegradación* se puede definir como la eliminación de un compuesto orgánico de un ecosistema mediante la actividad metabólica de los microorganismos presentes en dicho sistema (Pitter y Chudoba, 1990).

Básicamente, los procesos de transformación biológica debida a microorganismos se pueden agrupar en:

1. Biodegradación: el pesticida sirve de sustrato para el crecimiento de los microorganismos
2. Cometabolismo: el pesticida es transformado por reacciones metabólicas pero no sirve de fuente de energía para el microorganismo
3. Polimerización o conjugación: las moléculas de pesticida se enlazan a otras moléculas, sean de otros pesticidas o no
4. Acumulación: los pesticidas son incorporados al interior del microorganismo sin sufrir ninguna reacción posterior
5. Efectos secundarios de la actividad microbiana: los pesticidas sufren reacciones de transformación a causa de cambios en las condiciones de ambiente acuático o terrestre provocados por la actividad microbiana (cambios en pH, condiciones redox,...)

El grado de degradación puede ser (Pitter y Chudoba, 1990):

1. Primaria (funcional): el mínimo grado de degradación necesario para que se produzca un cambio en la identidad del compuesto
2. Ambientalmente aceptable: degradación necesaria para eliminar algunas de las propiedades no deseables del pesticida (toxicidad,...)
3. Definitiva: la conversión de un compuesto en dióxido de carbono, agua y otros elementos inorgánicos (mineralización)

Por otro lado, se puede indicar que, en general, las reacciones de transformación biótica que más frecuentemente tienen lugar son las que se describen a continuación:

Reacciones de oxidación

La oxidación es uno de los procesos más frecuentes en las reacciones metabólicas, en los que se ven envueltas numerosas enzimas oxidativas. En la tabla 1 se muestran las principales reacciones que tienen lugar en dichos procesos.

Reacciones de reducción

Las principales reacciones de reducción se muestran en la tabla 2. Entre ellas, cabe destacar la reducción de los grupos nitro a aminas (fenitrotion) y la deshalogenación reductiva (lindano) (Kurihara *et al.*, 1981; Matsumura y Benezet, 1978).

Reacciones de hidrólisis

Son muy comunes en el metabolismo microbiano. Así, muchos pesticidas son degradados mediante reacciones de hidrólisis con adición simultánea de agua. Es muy común en compuestos con grupos éter, éster o amido. Se puede encontrar descritas varias reacciones de hidrólisis de pesticidas de clases tan diferentes como organofosfatos, fenil carbamatos y ditioatos (Coats, 1991)

Tabla 1. Reacciones de oxidación de pesticidas en metabolismo microbiano

<i>Hidroxilación</i>
RCH RCOH
ArH ArOH
<i>N-Desalquilación</i>
RNCH ₂ CH ₃ RNH + CH ₃ CHO
ArNRR' ArNH ₂
<i>b-oxidación</i>
ArO(CH ₂) _n CH ₂ CH ₂ COOH ArO(CH ₂) _n COOH
<i>Descarboxilación</i>
RCOOH RH + CO ₂
ArCOOH ArH + CO ₂
Ar ₂ CH ₂ COOH Ar ₂ CH ₂ + CO ₂
<i>Rotura del enlace éter</i>
ROCH ₂ R' ROH + R'CHO
ArOCH ₂ R' ArOH + R'CHO
<i>Acoplamiento oxidativo</i>
ArOH (Ar) ₂ (OH) ₂
<i>Sulfoxidación</i>
RSR' RS(O)R' o RS(O ₂)R'

Tabla 2. Reacciones de reducción de pesticidas en metabolismo microbiano

<i>Reducción del grupo nitro</i>
RNO ₂ ROH
RNO ₂ RNH ₂
<i>Reducción del doble o triple enlace</i>
Ar ₂ C=CH ₂ Ar ₂ CHCH ₃
RCOH RCH=CH ₂
<i>Reducción del grupo sulfóxido</i>
RS(O)R' RSR'
<i>Deshalogenación reductiva</i>
Ar ₂ CHCCl ₃ Ar ₂ CHCHCl ₂

Reacciones de síntesis

Por último, se puede encontrar descrito un gran número de reacciones de síntesis, donde pesticidas o sus productos intermedios son enlazados entre sí o con otros compuestos. En general, dichas reacciones se pueden dividir en: (i) reacciones de conjugación y (ii) reacciones de condensación.

Los pesticidas aplicados e incorporados al suelo se pueden mover a través de la zona no saturada hacia el agua subterránea disueltos en agua, como vapor orgánico o adsorbidos sobre partículas del suelo. El estudio de los procesos de transporte de pesticidas a través de la zona no saturada hasta el acuífero es de vital importancia, habida cuenta la cantidad de pesticidas que son utilizados cada año en tratamientos, tanto agrícolas como de otro tipo, y que el abastecimiento urbano en muchos casos se satisface con aguas subterráneas.

La *volatilización* es una de las principales vías mediante las cuales los pesticidas se escapan de la zona de uso tras la aplicación de los mismos. De hecho, en muchos casos, la pérdida de pesticidas en el punto de aplicación puede llegar incluso al 90% en un periodo de 48 horas. Los factores que controlan la volatilización son la presión de vapor, la distribución de los residuos y el nivel de humedad del suelo o superficie de las plantas (Ekler *et al.*, 1986; Gerritse *et al.*, 1991). Asimismo, las condiciones climáticas (especialmente viento y temperatura) influyen notablemente en el grado de volatilización del pesticida.

En cuanto al *transporte* en fase líquida, se pueden distinguir dos modelos de transporte: difusión -proceso dominante en el caso de compuestos de baja solubilidad en agua y elevada capacidad de adsorción- y flujo de masa en fase acuosa (en disolución) -típico de compuestos de elevada solubilidad en agua. En aquellos sistemas en los que el flujo medio de agua a través de la zona no saturada es bajo (suelos uniformes), el flujo de masa es relativamente poco importante siendo la difusión el proceso predominante en los procesos de transporte (Yaron, 1989).

El movimiento de los pesticidas en fase sólida está relacionado, generalmente, con la formación de partículas coloidales sobre las que se encuentra adsorbido el compuesto y que son transportadas en los flujos verticales a través de la zona no saturada. Así, una vez los pesticidas son adsorbidos por el suelo, si éste se ve sometido a condiciones dispersantes (lixiviación con agua sódica o de baja capacidad de intercambio), se puede producir la dispersión y liberación de las arcillas (coloides). Bajo estas condiciones, un pesticida adsorbido sobre la superficie del suelo puede ser transportado hacia el agua subterránea (Vinten *et al.*, 1983).

Metodología de estudio de la zona no saturada

Hasta hace unos años, la mayor parte de los esfuerzos dedicados a programas de muestreo relacionados con aguas subterráneas se dirigían al análisis de muestras obtenidas directamente de la zona saturada, ignorando el muestreo de la zona no saturada, y, con ello, la posible información para la detección temprana del movimiento de contaminantes hacia el acuífero. En aquellas áreas en las cuales el nivel freático se encuentra a gran profundidad, la consecuencia de no muestrear en la zona no saturada podría conducir a que dicha zona y todo el sistema acuífero estuvieran contaminados antes de que dicha contaminación se hiciera perceptible en las muestras de agua subterránea. El muestreo en la zona no saturada es un componente básico de un sistema general de muestreo, que incluye la toma de muestras de sólidos y líquidos en superficie, muestreo de la zona no saturada y control de las muestras de agua subterránea.

En cuanto a los métodos de muestreo de agua intersticial en la zona no saturada, destacan dos métodos sobre todos los demás. Uno de ellos, considerado por muchos autores como el método estándar, se basa en la toma de muestras de sólido seguida de la extracción en el laboratorio de los líquidos que se encuentran en los poros de la muestra. Este procedimiento da, además, una información geológica complementaria, ya que permite obtener las características litológicas de la zona no saturada y la distribución en el contenido de agua (perfil de humedad). La realización práctica de dicha toma de muestras se puede llevar a cabo tanto manualmente como de forma mecanizada.

En cuanto a la extracción del agua intersticial del suelo, existen diversos métodos de diferente precisión y complejidad. Los usualmente utilizados se basan en las siguientes técnicas:

- centrifugado
- desplazamiento mediante líquidos inmiscibles
- extracción con gas
- compactación mecánica
- lixiviado
- dilución

Wilson (1990) indica una serie de inconvenientes en el uso de este tipo de técnicas la principal de las cuales es que es una técnica básicamente destructiva que no permite la posterior toma de muestras adicionales en un mismo punto de muestreo. No permite, pues, el seguimiento de la contaminación en un mismo punto a lo largo del tiempo. Además, existe la posibilidad de contaminación cruzada de muestras de suelo más profundas por muestras más superficiales transportadas al fondo por los sistemas muestreadores.

El otro método para la obtención de muestras de agua de la zona no saturada se basa en la utilización de los llamados captosres de succión (cápsulas de succión o lisímetros de succión). Básicamente, estos muestreadores consisten en una cápsula porosa instalada en el extremo de un tubo hueco con un tapón perforado en el otro extremo, a través del cual pasa un tubo de pequeño diámetro para acceder al interior de la cápsula. Las cápsulas porosas pueden ser de cerámica porosa, Alundum, PTFE o Nylon, que tienen distinta porosidad, conductividad hidráulica y grado de reactividad con el agua.

Los captosres se pueden clasificar en tres tipos según el modo de operación utilizado para la obtención de las muestras: de vacío, de presión-vacío y de presión-vacío con válvulas. El primero de ellos, el de vacío, consiste en una cápsula montada sobre un tubo de acero de longitud tal que siempre sobresale del suelo unos centímetros. Una presión negativa de aire aplicada al interior del captor hace entrar el agua que, finalmente, es depositada en un recipiente situado en la superficie del suelo. Estos sistemas presentan una limitación en la profundidad que pueden alcanzar, con un máximo aproximado de 7.5 m.

Los muestreadores que operan con vacío-presión constan de un cuerpo hueco, generalmente de PVC, en cuyo extremo se ha instalado una cápsula porosa. El extremo opuesto lleva un cierre con dos tubos delgados, uno de ellos para hacer vacío, y otro para la extracción de la muestra. Cuando se realiza el muestreo, se hace vacío (hasta 60 cbar) a través del primero de los tubos, pasando el agua al interior del sistema a través de la cápsula porosa. La muestra de agua se extrae posteriormente haciendo una presión positiva de aire por el mismo tubo de vacío, de modo que el agua sale por el otro tubo. Estos elementos funcionan de forma adecuada hasta profundidades de 15 m, ya que a profundidades mayores al aplicar presión parte del agua en la cápsula es expulsada de nuevo hacia fuera.

Por último, los captosres de presión-vacío con válvulas, son utilizados para toma de muestras a profundidades superiores a los 15 m, llegando incluso hasta los 90 m, ya que incorporan una serie de válvulas, que se abren y cierran al aplicar vacío o presión.

Tras la selección del tipo de captor, es necesaria la instalación de los mismos en la zona de trabajo, que comienza con la perforación de un agujero, normalmente vertical, hasta la profundidad deseada. A

continuación, se introduce una suspensión de arena silíceo fina en agua de forma que cubra y quede homogénea alrededor de la cápsula porosa. Una vez instalado el captor se rellena el agujero circundante con el mismo material extraído al perforar procurando reconstruir la estructura original. Finalmente, se sella la superficie de alrededor del tubo con cemento para evitar la infiltración rápida de agua por vías preferenciales generadas por la alteración de la estructura original del suelo.

De lo expuesto resulta claro que la utilización de tomamuestras de succión es bastante simple y, en general, adecuado, aunque presenta ciertos inconvenientes que se discuten a continuación. El primero de ellos, y posiblemente más importante, es el relacionado con la representatividad de la muestra tomada, tanto debido a efectos producidos por el paso del agua a través de la cápsula, como a las discontinuidades del terreno generadas en la instalación del tomamuestras, que pueden dar lugar a flujos preferenciales (Sánchez Pérez, 1994). En segundo lugar, es necesario considerar que se origina en el terreno un cambio importante en el sistema de drenaje como consecuencia del vacío aplicado en el interior del tomamuestras. Un tercer problema puede deberse a la colmatación de los poros de la cápsula y a las limitaciones y restricciones asociadas a su funcionamiento e implantación en el terreno. Por último, en muchos casos, el escaso volumen obtenido restringe la posibilidad de realizar determinados tipos de análisis químicos, como por ejemplo determinaciones de compuestos orgánicos, que suelen requerir volúmenes mayores de muestra debido a las bajas concentraciones existentes.

A pesar de los problemas indicados, los captores de succión están siendo utilizados en estudios de migración de contaminantes a través de la zona no saturada debido a su comodidad y facilidad de uso (Grande *et al.*, 1994; Morell *et al.*, 1994; Sánchez Pérez *et al.*, 1994).

Referencias

- COATS, J.R. (1991) Pesticide degradation mechanisms and environmental activation, in Pesticide transformation products: fate and significance in the environment, in: *American Chemical Society, Washington, 10-30.*
- EKLER, Z., MARTON, A.F., DUTKA, F., (1986) Model laboratory soil experiments on the leaching and volatilization of EPTC, *Acta Agronomica Hungarica, 35, 309-314.*
- FIELDING, M., BARCELO, D., HELWEG, A., GALASSI, S., TORSTENSSON, L., ZONEN, P., VAN, WOLTER, R., AND ANGLETTI, G., (1992) Pesticides in Ground and Drinking Water in: *Water pollution Research Report, 27. Comision of European Community, Brussels.*
- GERRITSE, R.G., ADENEY, J.A., SHARMA, M.L., (1991) Henry's law and the mobility of organochlorines in soils in: *Proc. Workshop on modeling the fate of chemicals in the environment, I.D. Moore ed. Canberra, Australia.*
- GHODRATI, M., AND JURY, W.A. (1992) A field study of the effects of the soil structure and irrigation method of preferential flow of pesticides in unsaturated soil, in: *Journal of contaminant Hydrology, 11, 101-125.*

- GRANDE, J.A., GONZALEZ, A., SANCHIS, E., (1994) Contaminación por nitratos en zona no saturada del sector occidental del acuífero Ayamonte-Huelva, en *Investigación en zona no saturada*, ed. I. Morell.
- HIMELC, .M., LOATS, H., BAILEY, G.W., (1990) Pesticide sources to the soil and principles of spray physics, in pesticides in soil environment: processes, impacts and modeling, *Soil Science Society Of America Books Series, Winsconsin*. Ed. H.H. Cheng.
- MATSUMURA, F. and BENEZET, H.J., (1978) Microbial degradation of insecticides, in: *Pesticide Microbiology, Academic Press, London*, 648-667.
- MORELL, I., ESTELLER, M.V., DURAN, A., (1994). Efecto depurador de la zona no saturada sobre efluentes urbanos utilizados para riego, en *Investigación en zona no saturada*, ed. I. Morell.
- PITTER, P. and CHUDоба, J., (1990) Biodegradability of organics substances in the aquatic environment, *CRC Press, Florida*.
- 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, pp: 1-7.
- SANCHEZ PÉREZ, J.M., ANTIGÜEDAD, I., ARRATE I., RUIZ M., MORELL, I., (1994) La zona no saturada y la contaminación por nitratos de las aguas subterráneas en el acuífero cuaternario de Vitoria-Gasteiz (País Vasco), en *Investigación en zona no saturada*, ed. I. Morell, pp: 53-66.
- VINTEN A.J.A., YARON, B., JOHNSON, R.S., (1983) Vertical transport of pesticides into soil when adsorbed on suspended particles. *J. Agric. Food Chem.* 31: 662-664.
- WILSON, L.G., (1990) Methods for sampling fluids in the vadose zone, Groundwater and vadose zones monitoring. *ASTM STP 1053. D.M. Nielsen and A.I. Johnson, Eds. Amer. Society for Testing and Materials, Philadelphia*, 7-24.
- YARON, B., (1989) General principles of pesticide movement to groundwater. *Agricul. Ecosys. Environ*, 26: 275-297.