

## EVALUACIÓN DE MÉTODOS DE MUESTREO DE LA ZONA NO SATURADA PARA ALGUNOS CONTAMINANTES AGRÍCOLAS

MUÑOZ, R.<sup>(1)</sup>, SOCORRO, A. R.<sup>(1)</sup>, BELTRÁN, J.<sup>(2)</sup>,  
GONZÁLEZ, G.<sup>(1)</sup> y PÉREZ, N.<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup>Dto. Suelos y Riegos, Instituto Canario de Investigaciones Agrarias (ICIA)  
Apdo. 60 La Laguna, 38200, Tenerife.

<sup>(2)</sup>Unidad de Química Analítica, Dto. Ciencias Experimentales.  
Universidad Jaime I, Campus Borriol, Apdo. 224, 12080 Castellón.

### Resumen

En el presente trabajo se realizaron ensayos de laboratorio y campo para evaluar la aplicación de tres métodos de muestreo de la zona no saturada (cápsulas de porcelana porosa, centrifugación de muestras y toma de muestras de suelo) para el seguimiento de cinco contaminantes agrícolas (glifosato, AMPA, metribuzina, amonio y nitrato). En estudios de laboratorio se encontró que el glifosato, AMPA y amonio se adsorbían a las cápsulas porosas (porcentaje de recuperación de 4, 4 y 27, respectivamente), por lo que se desaconseja su uso en estos casos; esto fue corroborado en estudios de campo. Nitrato y metribuzina no se adsorben en cápsulas (recuperaciones >92%). En estudios de campo con estos mismos compuestos se encontró que los contenidos en extractos de suelo eran superiores a los obtenidos mediante el uso de cápsulas. La centrifugación del suelo a alta velocidad (15000 rpm) dio bajos rendimientos en solución intersticial (<0.03 ml/g suelo fresco) dependiendo del contenido de humedad del suelo (no se obtuvo solución para contenidos de humedad gravimétrica <24%). Se encontró que las concentraciones de N-NO<sub>3</sub> obtenidas en las soluciones de centrifugación estaban próximas a las del extracto acuoso de suelo y eran algo superiores a las de las cápsulas.

### Introducción

La solución del suelo de la zona no saturada (ZNS) puede contener sustancias consideradas contaminantes. El drenaje de los suelos hacia capas más profundas condiciona el movimiento de estos productos hacia los acuíferos y su posible contaminación. El muestreo y seguimiento de la solución del suelo en la ZNS es una herramienta fundamental en estudios de contaminación agrícola.

La obtención de la solución de suelo no es un hecho trivial. La cuestión básica es la reproducibilidad del muestreo: cómo cambian los resultados obtenidos por un método debido a la inherente variabilidad del suelo y al hecho de que la estructura del suelo proporciona dos tipos de agua (móvil e inmóvil). Es necesario conocer el tipo de agua que se pretende muestrear, así como el método más adecuado en cada caso. Otras cuestiones planteadas en la elección del método son su coste, la dificultad de aplicación y la facilidad de interpretación de los datos obtenidos.

Uno de los primeros métodos propuestos para obtención de solución

del suelo es el de extracción por vacío mediante cápsulas porosas, de porcelana (Briggs y McCall, 1904; Wagner, 1962) u otros materiales. Se les denomina también cápsulas de succión o lisímetros de succión (Litaor, 1988). Las ventajas del método (bajo coste, fácil uso y ser no-destructivo) han hecho de él uno de los más empleados actualmente, aunque presenta importantes limitaciones y resultados contradictorios.

Alberts *et al.* (1977) estudiaron la variación temporal en el contenido de N-NO<sub>3</sub> usando muestras de suelo extraídas con 1M KCl en relación 1:1 peso y cápsulas de porcelana, encontrando que los valores obtenidos por ambos métodos eran similares salvo ocasiones en que había grandes diferencias atribuidas a la variabilidad espacial intrínseca del muestreo de suelo y número limitado de repeticiones. Estos autores concluyeron que las cápsulas eran el mejor sistema de muestreo de la solución del suelo. Bernhard y Schenck (1986) también encontraron buena correlación ( $R^2=0.5-0.7$ ) entre las concentraciones de N-NO<sub>3</sub> en muestras de suelo y en cápsulas porosas.

En general los resultados, en cuanto a concentraciones y volúmenes de solución del suelo, son poco reproducibles, dependen del contaminante estudiado, del material de la cápsula y del tipo y variabilidad del suelo. Hansen y Harris (1975) en un estudio de seguimiento de N-NO<sub>3</sub>, y P-PO<sub>4</sub> observaron variabilidades del  $\pm 30\%$  entre cápsulas próximas entre sí, que atribuyeron a fenómenos de sorción, difusión, lavado y filtrado de las paredes de la cápsula así como a cambios en la permeabilidad de la misma por obturación con material fino del suelo, a variabilidad espacial de los horizontes muestreados y a diferencias de manejo de las mismas (nivel de vacío aplicado). En un estudio en la ZNS de seguimiento de pesticidas (atrazina y alacloro) con bromuro como trazador, Smith *et al.* (1990) encontraron un coeficiente de variación de 23 al 200%. Beltrán (1995) en un estudio de movilidad de plaguicidas organofosforados y organoclorados a través de la ZNS encontró problemas de representatividad de las muestras debidas a la heterogeneidad del terreno, y a la existencia de vías preferenciales, bien naturales o producidas por los muestreadores ya que su colocación en el suelo distorsiona el estado natural del mismo.

El tamaño de las partículas del suelo (textura) condiciona el tamaño de sus poros y éste a su vez la movilidad del agua, pudiendo existir en suelos estructurados los dos tipos de agua, móvil e inmóvil. La primera se encuentra en los poros grandes y en las fisuras del suelo y la segunda en poros pequeños o cerrados. El uso de las cápsulas porosas en relación con la textura del suelo fue estudiado por Shaffer *et al.* (1979) y Barbee y Brown (1986). Estos investigadores, comparando cápsulas de succión frente a la solución obtenida en lisímetros para distintos tipos de suelo, concluyeron que el método está indicado para suelos arenosos, siempre que la muestra se tome el mismo día del riego o lluvia debido al rápido desplazamiento del agua en los mismos. Las cápsulas presentan dificultades en suelos arcillosos estructurados, mayores si se promueve el

flujo preferencial por fisuras, al aplicar grandes volúmenes de agua.

Las pérdidas por adsorción a las paredes de la cápsula son significativas para algunos compuestos. Nagpal (1982) encontró muy baja retención de  $N-NO_3$  y  $N-NO_2$  en las paredes de las cápsulas de porcelana. Zimmerman *et al.* (1989) al hacer pasar una solución patrón a través de la cápsula, obtuvieron bajos porcentajes de recuperación de  $N-NH_4$  y  $P-PO_4$ , del 11 y 43% respectivamente. Bernhard y Schenck (1986) encontraron recuperaciones del 17% para  $N-NH_4$  y del 100% para el  $N-NO_3$ . Beltrán (1995) desarrolló un ensayo de adsorción/desorción en cápsulas y lo aplicó a compuestos organoclorados (recuperación de 0 a 48% según concentraciones iniciales y compuestos) y organofosforados (recuperación de 58 a 93%), concluyendo que las cápsulas de succión no son recomendables para el primer tipo de compuestos y deben ser empleadas con precaución con el segundo tipo.

Berbee y Brown (1986) observan que la aplicación de vacío durante largos periodos en cápsulas produce pérdidas de productos volátiles y oxidación rápida de iones. Stumm y Morgan (1981) comprobaron importantes pérdidas de  $N-NH_4$  debidas a cambios en el equilibrio redox de la solución.

Otro de los métodos propuestos es la **centrifugación** directa de suelo muestreado para extraer su contenido acuoso. Kluger *et al.* (1989) compararon los datos de  $N-NO_3$  obtenidos por este método con los del suelo extraído con solución 1M KCl y con los de cápsulas de succión. Encuentran que las concentraciones en el extracto de suelo son superiores a las obtenidas por centrifugación y éstas a su vez superiores a los obtenidos en cápsulas porosas. Estas diferencias no son sólo explicables en términos de variabilidad espacial sino que están relacionadas con las diferentes fracciones de agua del suelo muestreadas. Estos investigadores demostraron que existían diferencias de concentración de  $N-NO_3$  en el agua contenida en poros de distinto tamaño. Para ello sometió muestras de suelo a velocidades crecientes de centrifugación, separando y analizando las soluciones obtenidas para cada incremento de velocidad, observando que las concentraciones aumentaban con la velocidad, es decir en las fracciones de agua correspondientes a los poros del suelo de menor tamaño (agua de renovación lenta).

El **extracto de suelo** es un método indirecto de estimación de la solución del suelo, de manera que muestreos sucesivos dan idea de cambios ocurridos pero estos no son atribuibles únicamente a lavado o movimiento de la solución del suelo, sino a otros fenómenos como absorción radicular por las plantas, adsorción/desorción en el suelo, y cambios microbianos. Aunque a priori este método presenta menos dificultades prácticas, el tratamiento de la muestra en el laboratorio puede introducir errores en las determinaciones (Aragüés, 1986). Barbarick *et al.* (1979) compararon los contenidos en sales de un extracto de pasta saturada (48 horas), con los del filtrado de suelo por embudo Buchner y

con los de cápsulas porosas, obteniendo que el contenido en sales del primer método era mayor que los otros dos que arrojaban resultados similares. Guimerá (1992) observó mayores contenidos de bromuro y N-NO<sub>3</sub> en suelo (extracto suelo-agua 1:1) que en agua recogida en cápsulas de succión, debido a que sus concentraciones son mayores en el agua inmóvil de suelo que no es muestreada en la cápsula, pero que si se manifiesta en el análisis de suelo. Otras causas señaladas fueron la existencia de flujo preferencial y posibilidad de errores ocasionados por almacenamiento del agua en la cápsula.

### Objetivos del Estudio

El objetivo principal del trabajo es la validación y comparación de tres métodos para la determinación, en la ZNS, del contenido de metribuzina, glifosato, AMPA, N-NO<sub>3</sub> y N-NH<sub>4</sub>. Los métodos contemplados son: i) obtención de la solución del suelo por centrifugación; ii) obtención de la solución del suelo mediante el uso de cápsulas; iii) extractos de suelo. El estudio se completó mediante ensayos de adsorción-desorción para evaluar la conveniencia del uso de cápsulas porosas con cada uno de los contaminantes mencionados.

Al tratarse de un proyecto en curso, el número de datos presentado en ocasiones es reducido, deficiencia que espera subsanarse al término del mismo.

### Metodología

#### Adsorción-desorción de cápsulas

Siguiendo el procedimiento descrito por Beltrán (1995) se realizaron ensayos para las sustancias mencionadas anteriormente. La base del método consiste en hacer pasar una solución patrón a través de la cápsula, al sumergirla en un vaso conteniendo la solución y efectuar succión a 20 cb. Se analizaron las soluciones interior y exterior del muestreador al final de cada periodo de succión (24 h) y se calcularon los porcentajes de recuperación para cada tratamiento. Las concentraciones de la solución patrón para cada tratamiento se describen a continuación.

Tratamiento	Glifosato mg/l	AMPA mg/l	Metribuzina mg/l	N-NO <sub>3</sub> mg/l	N-NH <sub>4</sub> mg/l
T1	1.0	1.0	1.0	50.0	10.0
T2	0.01	0.01	0.01	5.0	2.0
T3	--	--	--	--	0.2

#### Parcelas experimentales

Se eligieron dos parcelas de características distintas para la obtención de muestras para el estudio. El suelo de la primera zona de ensayo, localizada en la zona norte de la isla de Tenerife, es de tipo arcilloso (predominando la haloisita), con alto contenido en materia orgánica, pH

neutro, y contenidos salinos medios para la zona ( $CE_{25} = 1.5$  dS/m), bien estructurado, y con presencia de macroporos, como demuestran las conductividades hidráulicas elevadas para ese tipo de textura  $k_s = 9$  cm/h. La profundidad útil del suelo es de 50-80 cm, encontrándose por debajo roca basáltica. La parcela ha estado en cultivo de platanera durante 50 años (cultivo de grandes demandas hídricas y nutricionales). El sistema de riego es aspersión con difusores de alto volumen. Los contaminantes seguidos en esta parcela son Glifosato y AMPA, como fitosanitarios, y  $N-NO_3$  y  $N-NH_4$  como nutrientes.

La segunda parcela, situada en la isla de Gran Canaria, presenta un suelo de tipo aluvial de textura arenosa, con bajo contenido en materia orgánica, pH neutro, salino, y con conductividades hidráulicas en torno a  $k_s = 10$  cm/h. La profundidad útil es de 50 a 80 cm, pasando a un depósito de gravas gruesas de tipo aluvial. La parcela se ha dedicado al cultivo de tomate en invernadero durante los últimos 15 años. Los contaminantes estudiados en muestras de esta parcela son metribuzina y derivados.

Para ambos suelos se obtuvieron curvas de adsorción-desorción de los plaguicidas en laboratorio (Muñoz *et al.*, 1994), obteniendo constantes de adsorción-desorción de  $K_d = 307$  para el glifosato en la primera parcela, y  $K_d = 1.4$  para metribuzina en la segunda. Estos datos indican una alta capacidad de adsorción para el glifosato, por lo que se encontrará principalmente en fase sólida, y muy baja para metribuzina por lo que se encontrará en la solución del suelo.

#### Cápsulas de succión

Las cápsulas de porcelana porosa empleadas tienen un diámetro exterior de 4.83 cm, y una presión de burbujeo de 2 bar, siendo el tubo del muestreador de PVC con longitudes de 15-61cm (Soil Moisture Inc.). Los muestreadores se instalaron a 3 profundidades: 15, 30 y 60 cm. En el cuello de los tubos se colocó un anillo de bentonita para minimizar los efectos de desplazamiento de agua por las paredes hacia la cápsula. Para la obtención de la muestra se realizó una succión de 60 cb unas 2 horas después del riego (unos 18 mm) y se recogieron unas 72 h después en botellas de vidrio de color ámbar, procediéndose a su inmediata refrigeración en campo y congelación a la llegada al laboratorio. Las muestras se analizaron dentro de los 30 días siguientes a su congelación. Los volúmenes obtenidos variaron con la profundidad con una media de 27, 37 y 55 ml para cada profundidad, respectivamente, aunque con gran variabilidad entre unas muestras y otras.

#### Suelo

Después de los riegos coincidiendo con el momento de la succión de las cápsulas, se recogieron 2 o 3 muestras de cada una de las 3 profundidades de las cápsulas, en puntos próximos a éstas, con ayuda de barrenas tipo Edelman. Especial cuidado se tuvo en la limpieza de la barrena al pasar de una profundidad a la siguiente. El peso húmedo

aproximado para cada muestra fue de 700 g. Las muestras se envolvieron en papel de aluminio en el caso de muestras para determinación de pesticidas, o plástico para  $N\text{-NO}_3$  y  $N\text{-NH}_4$ , refrigerándose en el campo y congelando a la llegada al laboratorio. Las muestras se analizaron dentro de los 30 días siguientes a su congelación. Se determinó la humedad gravimétrica de cada muestra por pesada.

#### Centrifugación

De cada muestra de suelo, se separaron unos 400-500g, se distribuyeron en 8 tubos de policarbonato de 50 ml, y se centrifugaron en una ultracentrífuga a 15000 rpm ( $RCF=20.8$  g) con temperatura controlada a  $14^\circ\text{C}$  durante 30 min. El sobrenadante se recogió en viales de cristal y se congeló inmediatamente. Las muestras se analizaron dentro de los 30 días siguientes a su congelación.

Los rendimientos, en volumen, fueron muy variables y en general bajos ( $<0.03\text{ml/g}$  suelo fresco). Se observó que el contenido gravimétrico de humedad (%Hg) era un factor determinante. En general para valores inferiores al 24% de humedad gravimétrica no se obtuvo muestra de solución, como se recoge en la figura 1.

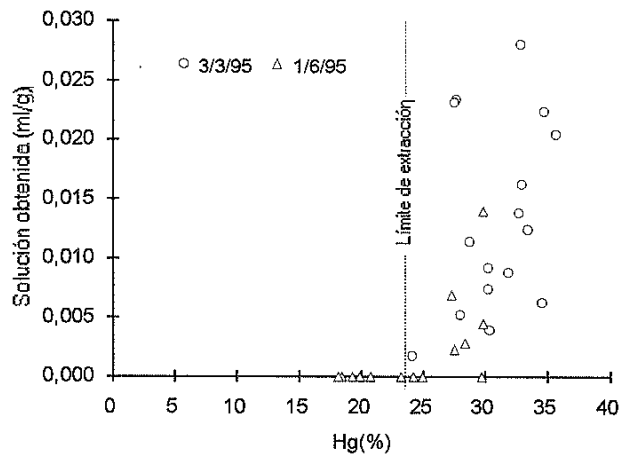


Figura 1.

#### Técnicas analíticas

La determinación del contenido en glifosato en muestras de agua se hizo mediante técnicas de cromatografía líquida (Sancho *et al.* 1995b). Las muestras de suelo se sometieron a extracción con 0.6 M KOH según el procedimiento descrito por Sancho *et al.* (1995a).

La determinación del contenido de metribuzina se realizó según los

métodos puestos a punto en la Universidad Jaume I. En muestras de agua se realizó una extracción previa líquido-líquido (LLE) seguida de una extracción en fase sólida (SPE), tras lo que se aplicaron técnicas de cromatografía de gases (GC) usando sistemas de detección NPD, MSD/SIM y MSD/SCAN. En muestras de suelo se realizó una extracción con acetona en baño de ultrasonido y el extracto se purificó con LLE y SPE.

La determinación de  $N-NO_3$  y  $N-NH_4$  en muestras de agua se realizó por colorimetría en Autoanalizador Technicon AA II (métodos N-100-70W/B y 329-74W/B). Las muestras de suelo se secaron a temperatura ambiente, se tamizaron y se sometieron a una extracción suelo-agua 1:1 en peso, agitando durante 30 min a 150 agitaciones/min y centrifugando a 2000 rpm. El amonio obtenido por este método, es el soluble en agua y no el intercambiable, por lo que se aproximaría más al presente en la solución del suelo. Los resultados obtenidos en los análisis de suelo para  $N-NO_3$  se corrigieron con el contenido gravimétrico de humedad, determinado en el momento del muestreo, para expresarlos en términos del agua intersticial del suelo.

## Resultados y Discusión

### Estudios de adsorción/desorción

Los resultados obtenidos en los ensayos están en las figuras 2 y 3.

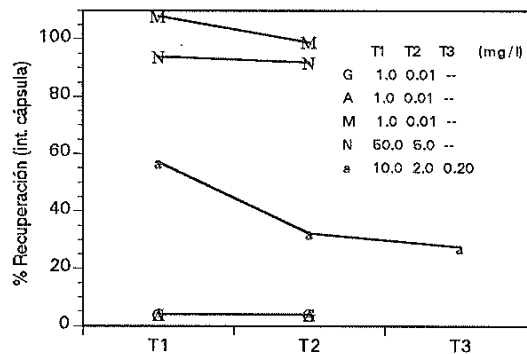


Figura 2.

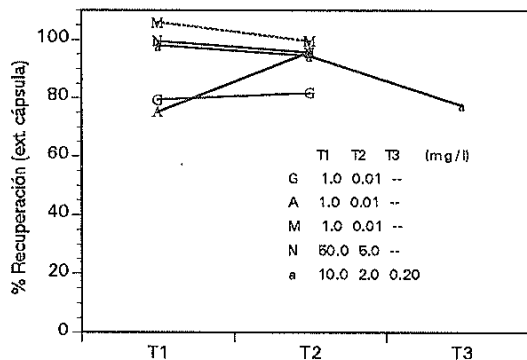


Figura 3.

En la figura 2 se observan los porcentajes de recuperación (PR) en el interior de la cápsula, obteniéndose dos grupos de compuestos bien diferenciados. Por un lado metribuzina (M) y N-NO<sub>3</sub> (N) no son adsorbidos por las cápsulas, con PR > 92%. Por otro lado N-NH<sub>4</sub> (a), glifosato (G) y AMPA (A), con PR de 4-57%, lo que indica una reducción de la concentración del compuesto en la solución recogida en la cápsula. Atendiendo a la afinidad compuesto-cápsula, el uso de cápsulas no sería recomendable para el muestreo del último grupo de productos, y no existiría a priori, limitación para los primeros. Se observa también que a mayor concentración mayor PR. En la figura 3 se observa cierta retención en el exterior de la cápsula y paredes del tubo para glifosato y AMPA en el tratamiento de mayor concentración pero despreciable en los otros casos.

Comparación entre métodos

Nitrato

Los resultados obtenidos de la aplicación de los tres los métodos de muestreo se representan en la figura 4.

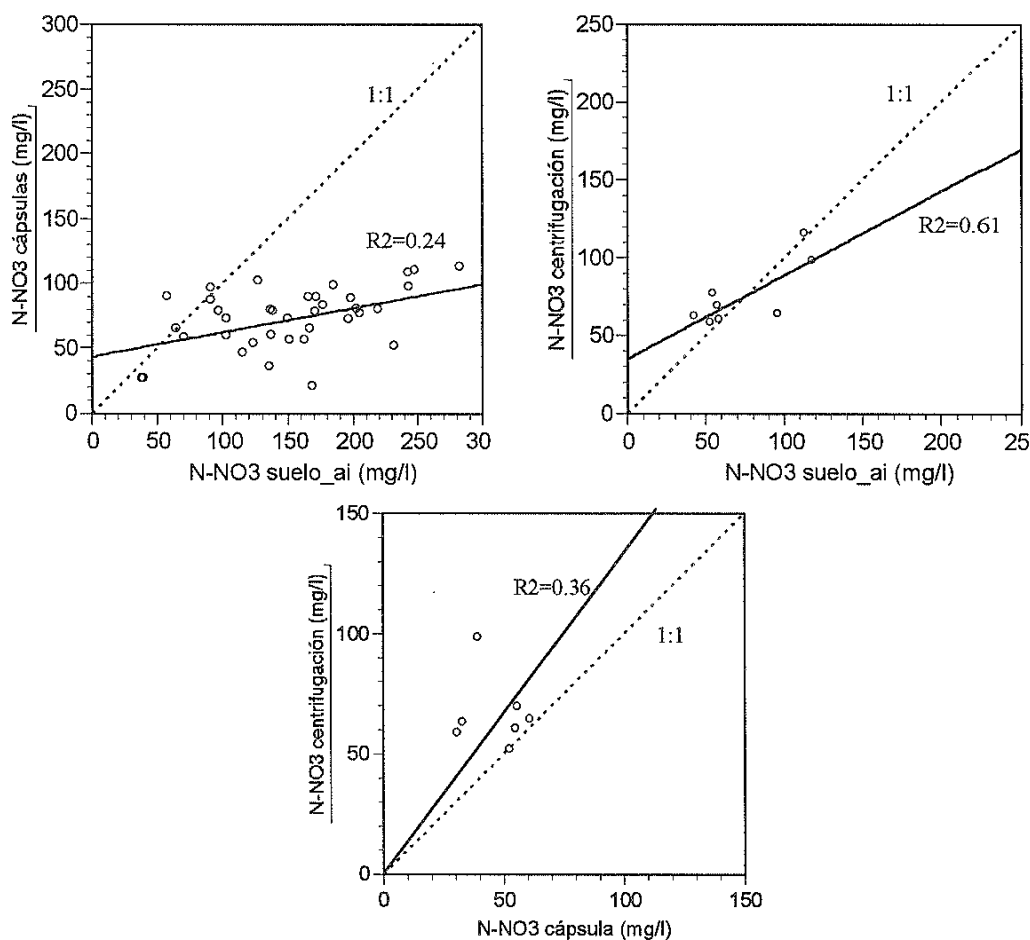


Figura 4.



Los resultados corroboran los obtenidos por Kluger et al (1989), ya que las concentraciones encontradas en extracto acuoso de suelo son superiores a las de las cápsulas y centrifugación, y los de centrifugación son superiores a los de cápsula. Los mayores contenidos en el suelo con respecto a cápsulas confirman los descritos por otros investigadores para este tipo de suelos arcillosos estructurados. Las altas velocidades de centrifugación a las que se sometió el suelo causaron, probablemente, la evacuación de poros pequeños, con mayor concentración de  $N-NO_3$ , no accesibles por las cápsulas.

Las concentraciones obtenidas por centrifugación son muy cercanas a las del suelo. Sin embargo, las gráficas muestran un número reducido de datos de centrifugación debido al bajo rendimiento del método.

Los datos experimentales muestran dispersión, lo en nuestro caso puede explicarse en términos de la heterogeneidad de la solución del suelo, flujo preferencial y variabilidad de las cápsulas por el uso.

#### Amonio

Los resultados obtenidos de los extractos de suelo frente a cápsulas se representan en la figura 5.

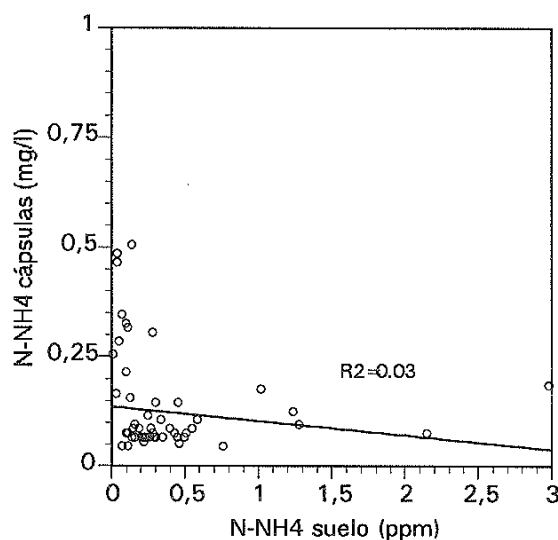


Figura 5.

Los resultados obtenidos corroboran las conclusiones del ensayo de adsorción previo, obteniéndose una mala correlación, incluso negativa, entre los valores correspondientes a extracto de suelo y cápsulas. A la pérdida de  $N-NH_4$  por adsorción en la cápsula cabría añadir los cambios sufridos por la solución del suelo almacenada en la cápsula, durante el periodo transcurrido entre la succión y la recogida.

### Glifosato y AMPA

Los resultados obtenidos para la comparación entre datos de suelo y de cápsula se presentan en la figura 6.

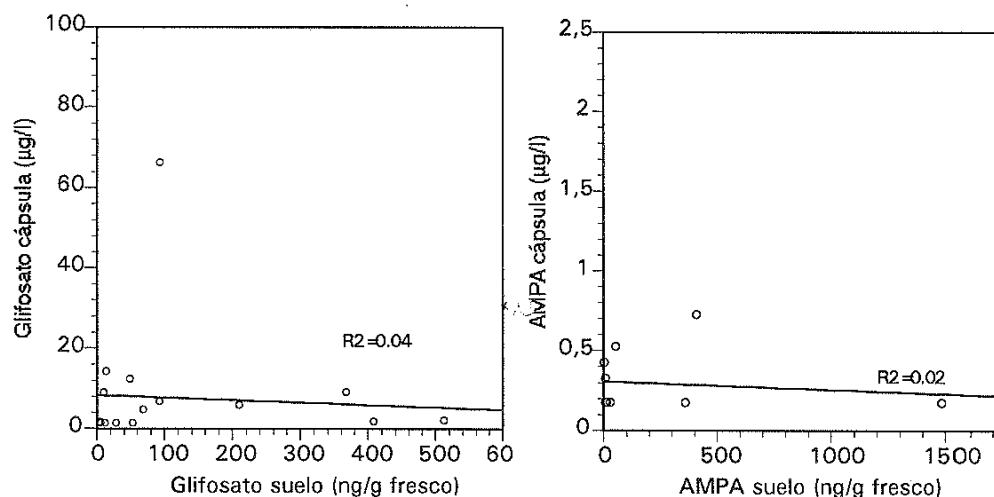


Figura 6.

Las concentraciones relativamente altas del extracto de suelo frente a las cápsulas, se deben no sólo a la fuerte adsorción del compuesto por éstas, sino a que el resultado del suelo representa el glifosato y AMPA total, y no sólo el soluble, que correspondería a la solución del suelo. Conviene recordar el elevado valor de  $K_d$  observado para este suelo, lo que indica un contenido alto de los compuestos en las posiciones de intercambio del suelo.

### Metribuzina

Los datos de metribuzina obtenidos en suelo y cápsulas presentan una buena correlación como se ilustra en la figura 7.

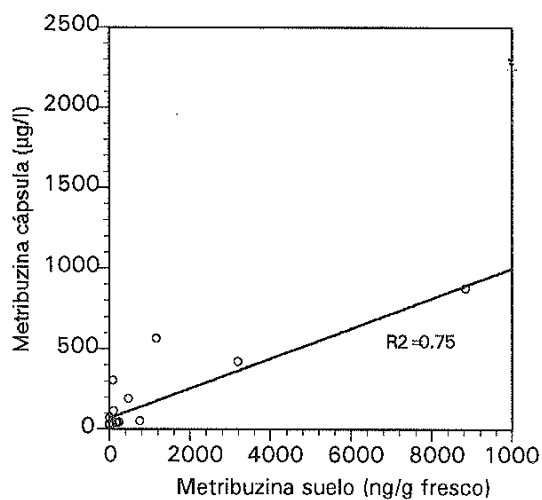


Figura 7.

Sin embargo los valores obtenidos para suelo son muy superiores a los de cápsulas (mayores incluso si se tiene en cuenta la corrección basada en la humedad gravimétrica del suelo). A la baja solubilidad de la metribuzina frente al agua (1,22 g/l) ya lo que implica que al extraer el suelo con acetona (frente al que la metribuzina presenta una mayor solubilidad) es probable que se obtengan fracciones de metribuzina que normalmente no se encontrarían en la solución del suelo.

## **Conclusiones**

Los ensayos de adsorción/desorción en cápsulas porosas efectuados indican que amonio, glifosato y AMPA se adsorben fuertemente a las mismas. No se aconseja su uso para estos compuestos. Esto se corroboró en estudios experimentales en campo, comparando muestras de suelo y solución extraída por cápsulas. Los porcentajes de recuperación son >92% para nitrato y metribuzina, no existiendo limitaciones de uso.

En el caso del método de centrifugación se observó un bajo rendimiento en solución obtenida, que dependía del contenido de humedad del suelo, no obteniéndose sobrenadante por debajo del 24% de humedad gravimétrica.

Para N-NO<sub>3</sub> y metribuzina se obtuvieron mayores concentraciones en muestras de suelo que las determinadas en la solución de las cápsulas porosas. En el caso del N-NO<sub>3</sub> este efecto se atribuye a la existencia de flujos preferenciales en el suelo y a las distintas concentraciones entre la fracción fija y móvil del agua del suelo. En el caso de la metribuzina las cantidades encontradas en el suelo son muy superiores a las de las cápsulas debido a que el método de extracción del suelo obtiene fracciones de metribuzina insolubles en agua que normalmente no se encontrarían en la solución del suelo.

Los valores N-NO<sub>3</sub> obtenidos por centrifugación dan resultados similares frente a los obtenidos en el suelo y algo superiores a los encontrados en cápsulas

En general se observa una alta dispersión entre los resultados de campo observados. Esto apunta hacia los problemas de representatividad de este tipo de muestras.

De los resultados de este trabajo y del estudio de la literatura, se desprende que no hay un método de muestreo de la solución del suelo universal, rápido y fácil. Hacen falta estudios que comparen éstos métodos (el presente es una contribución en esta línea). El investigador ha de llegar a un compromiso entre la solución técnica ideal y consideraciones de tipo práctico. El usuario, a la hora de elegir el método óptimo de muestreo, debe considerar que existe una gran heterogeneidad en la solución del suelo, tanto espacialmente como entre las concentraciones del soluto de sus macroporos y microporos.

## Reconocimientos

El trabajo ha sido financiado con fondos de los proyectos de la Unión Europea EV5V-CT93-0322 e INIA SC95-059. Agradecemos la colaboración prestada a: Drs. F. Hernández, F.J. López de la Universidad Jaume I; D. C. Evora y D. A. Gil de la finca colaboradora CATESA; Dña. M.C. Cabrera, D. M. Vega y D. F. García, D. J.J. Moreno y D. P. Juan de Gran Canaria; y Dña. M.C. Cid, Dña. T. Hernández y D. J. Gutiérrez del ICIA.

## Referencias

- ADDISCOT, T.M., WHITMORE A.P. Y POWLSON, D.S. 1991. Farming, Fertilizers and the Nitrogen Problem. *CAB International: Wallingford (UK)*.
- ALBERTS E.E., BURWELL, R.E. Y SCHUMAN, G.E. 1977. Soil nitrate-nitrogen determined by coring and solution extraction techniques. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41: 90-92.
- ARAGUÉS, R., MILLÁN, M., QUÍLEZ, D. Y FERNÁNDEZ, M. 1986. Métodos de Medida de la Salinidad del Suelo I y II. *Comunicaciones INIA, Serie General no.18. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, INIA.: Madrid.*
- BARBARICK, K.A., SABEY, B.R. Y KLUTE, A. 1979. Comparison of various methods of sampling soil water for determining ionic salts, sodium and calcium content in soil columns. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43:1053-1055.
- BELTRÁN, J. 1995. Análisis de Residuos de Plaguicidas Seleccionados en Suelos y Aguas, Estudios de Movilidad en la Zona No Saturada. *Tesis doctoral.* Universidad Jaume I. Castellón.
- BERNHARD C., Y SCHENCK, C. 1986. Utilisation de Bougies Poreuses pour Extraire la Solution du Sol dans Le Ried Central de L'ill en Alsace. *Bulletin du Groupe Français de Humidité Neutronique*, 20: 73-85.
- BARBEE, G.C. Y BROWN, K.W. 1986. Comparison between suction and free-drainage soil solution samplers. *Soil Science* 141: 149-154.
- BRIGGS, L.J. Y MCCALLS, A.G. 1904. An artificial root for inducing capillary movement of soil moisture. *Science*, 20:566-569.
- GUIMERÁ, J. 1992. Análisis Experimental de los Procesos de Flujo y Comportamiento del Ion Nitrato en la Zona No Saturada y su Influencia en el Agua Subterránea. *Tesis Doctoral.* Universidad Politécnica de Cataluña: Barcelona.
- HANSEN E.A. Y HARRIS, A.R. 1975. Validity of soil-water samples collected with porous ceramic cups. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 39:528-536.
- KEENEY D.R. Y NELSON, D.W. 1982. Nitrogen-Inorganics Forms. En: *Methods of Soil Analysis-Part 2: Chemical and Microbiological Properties, Second Edition.* Ed. A.L. Page. SSSA-ASA: Madison (USA).
- KUGLER J., GRAS, F., SCHENCK, C. Y ZILLIOX, L. 1989. Centrifugation of soil samples at various speeds: an original technique to measure the NO<sub>3</sub> concentration. *Contaminant Transport in Ground Water*,: 453-454.
- LITAOR M.I. 1988. Review of soil solution samplers. *Water Resources Research*, 24(5): 727-733.
- MUÑOZ, R, CABRERA, M., HERNÁNDEZ, F., SOCORRO, A.R. Y PONCELA, R. 1994. Development of analytical and sampling methods for priority pesticides and relevant

- transformation products in aquifers. *First Annual Report for the EU Contract EV5V-CT93-0322-Group 4*.
- NAGPAL, N.K. 1982. Comparison among and evaluation of ceramic porous cup soil water samplers for nutrient transport studies. *Can. J. of Soil. Sci.* 62: 685-694.
- SANCHO, J.V., HIDALGO, C., HERNÁNDEZ, F., LÓPEZ, F.J., HOGENDOORN, E.A., DIJKMAN, E. 1995a. Rapid determination of residues of glyphosate and its main metabolite AMPA in soil samples by LC. *Int. J. of Env. An. Chem. En prensa*.
- SANCHO, J.V., F. HERNÁNDEZ, F.J. LÓPEZ, E.A. HOGENDOORN, P. VAN ZOONEN. 1995b. Multiresidue determination of glyphosate, gluphosinate and AMPA in environmental water samples by LC. *J of Chromatography. En prensa*.
- SHAFFER, K.A., FRITTON, D.D. Y BAKER, D.E. 1979. Drainage water sampling in a wet dual-porosity system. *J. of Env. Quality.*, 8: 241-246.
- SMITH, M.C., THOMAS, D.L., THOMAS, A.B., BOTTCHER, A.B. Y CAMPBELL, K.L. 1990. Measurements of pesticide transport to shallow ground water. *Trans. of ASAE.* 33(5): 1573-1582.
- STUMM, W. Y MORGAN, J.J. 1981. *Aquatic Chemistry*. 2nd. Ed. John Wiley: New York(USA).
- WAGNER G.H. 1962. Use of porous ceramic cups to sample soil water within the profile. *Soil Sci.*,94:379-386.
- ZIMMERMAN, C.F., PRICE, M.T. Y MONTGOMERY, J.R. 1978. A comparison of ceramic and teflon in situ samplers for nutrient pore water determination. *Estuarine Coastal Mar. Sci.* 7: 93-97.