

IMPACTO AMBIENTAL DE PESTICIDAS EN ZONAS VULNERABLES DE LA CAPV. MECANISMOS DE ATENUACIÓN DE PESTICIDAS EN COLUMNAS DE SUELO

Borja Muñoz-Leoz¹, Estilita Ruiz-Romera^{1*}, Iñaki Antigüedad² María Aranzazu Goicolea³ y Nora Unzeta³

1: Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente,
Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Bilbao
UPV/EHU. Bilbao. País Vasco
48013 Bilbao
e-mail: estilita@bi.ehu.es, web: <http://www.ehu.es>

2: Departamento de Geodinámica
Facultad de Ciencia y Tecnología de Leioa
UPV/EHU, Leioa. País Vasco.

3: Departamento de Química Analítica
Facultad de Farmacia de Vitoria
UPV/EHU, Vitoria, País Vasco

Palabras clave: Lixiviación, deltametrina, etofumesato, atenuación, zona vulnerable

RESUMEN. *Se estudió, bajo condiciones de laboratorio, el comportamiento de dos pesticidas ampliamente utilizados en la zona agrícola del acuífero cuaternario de Vitoria-Gasteiz: deltametrina y etofumesato, insecticida y herbicida respectivamente. Muestras de suelo procedentes de una parcela de Gauna (Vitoria-Gasteiz, España) se utilizaron para llevar a cabo ensayos de lixiviación con columnas alteradas de suelo a las que se les aplicaron las dosis recomendadas de pesticidas. Se simularon dos condiciones hidrológicas diferentes: irrigación y precipitación. Mientras que apenas se detectó la presencia de deltametrina en los lixiviados, los valores de etofumesato fueron significativamente mayores. En contraste, los niveles de deltametrina residual en el suelo fueron mayores y localizados en la parte superior de la columna (35.7% bajo irrigación y 18.23% con precipitación), induciendo la solubilización de la material orgánica y la producción de amonio. Bajo ambas condiciones hidrológicas el 35% del Etofumesato quedo retenido en la zona media de las columnas.*

ABSTRACT. *The behaviour of two pesticides widely used in the intensively used agricultural area of the quaternary aquifer of Vitoria-Gasteiz, was studied, under laboratory conditions: deltamethrin and ethofumesate, an insecticide and an herbicide respectively. Disturbed soil columns were taken from a smallholding located in the vicinity of Gauna (Vitoria-Gasteiz, Spain) to carry out leaching assays. Recommended pesticides doses of deltamethrin and ethofumesate were applied on disturbed soil columns and they were leached at two flow rates simulating two different hydrological conditions: precipitation and irrigation. While deltamethrin concentrations in soil column leachates were hardly detected, ethofumesate concentrations were significantly higher, especially under irrigation conditions. By contrast, deltamethrin residue levels in soil were higher and located in upper soil column layers (35.7% and 18.23% of total deltamethrin applied under precipitation and irrigation conditions respectively), inducing organic matter solubilisation and ammonium production. Under both hydrological conditions 35% ethofumesate kept in the middle zone of soil columns.*

1. INTRODUCCIÓN

Paralelamente al incremento en las últimas décadas de la producción y utilización de pesticidas para usos

agrícolas, se ha observado una mayor presencia de dichos compuestos en grandes masas de aguas, tanto subterráneas como superficiales (Koterba et al., 1993; Ritter et al., 1994). Los efectos que dichos compuestos causan en los organismos a corto plazo, así como su acumulación en la cadena trófica (Leistra and Boesten 1989; Cooper, 1993) con impredecibles consecuencias a largo plazo han dado origen a una preocupación creciente en las máximas autoridades de los países desarrollados.

El uso irracional que en el pasado se ha dado a estos compuestos, ha ocasionado que en la actualidad se detecten residuos de éstos en el ambiente y se asocien con riesgo potencial a la salud pública. Actualmente los residuos de estos plaguicidas han sido identificados en todos los ecosistemas naturales (aire, agua, suelo), en todas las regiones geográficas del mundo, incluyendo zonas remotas muy distantes del punto original de su liberación ambiental, como océanos desiertos y zonas polares. Igualmente se ha demostrado su presencia en organismos de todas las redes tróficas del mundo. Los seres humanos no están exentos de esta contaminación y los plaguicidas se han podido identificar en diversos tejidos y secreciones.

Para minimizar el impacto de los pesticidas en los recursos hídricos es necesario estudiar los fenómenos de transporte, difusión y biodegradación a los que se ven sometidos desde el momento de su aplicación. En efecto, la prevención de la contaminación de dichas masas de agua, especialmente las subterráneas, conlleva unos gastos mucho menores que los derivados de su restauración para su posterior utilización en distintos usos.

Debido a sus características químicas, los pesticidas son contaminantes persistentes que resisten en grado variable la degradación fotoquímica, química y biológica, por lo que su vida media en el ambiente puede ser elevada. Dentro de los factores que condicionan su movilidad y comportamiento se incluyen factores fisico-químicos como la composición química del pesticida y del suelo en el que se aplica, y factores esencialmente físicos como son la temperatura ambiente y el régimen de precipitación-irrigación (volumen e intensidad) (Seol and lee, 2001). Trabajos centrados en el estudio de la absorción, degradación y movimiento a través del perfil de suelo determinan la evolución de los pesticidas desde su aplicación hasta su llegada a los ecosistemas acuáticos, permitiendo adecuar tanto las dosis así como las condiciones de aplicación de los pesticidas de forma que se minimicen los impactos en los recursos hídricos.

Los pesticidas estudiados en el presente trabajo poseen propiedades fisico-químicas opuestas. Mientras que el etofumesato [(±)-2-ethoxy-2,3-dihydro-3,3-dimethylbenzofuran-5-yl methansulfonate] es un herbicida con una escasa capacidad de adsorción a las partículas de suelo y una gran tendencia a la lixiviación, la deltametrina [(S)- α -cyano-3-phenoxybenzyl(1R,3R)-3-(2,2-dibromovinyl)-2,2-dimethylcyclopropane-1-carboxylate] es mucho menos móvil quedando fuertemente adsorbido a la materia orgánica presente en el suelo y no representando un problema grave de contaminación de masas de agua. Ambos pesticidas son ampliamente utilizados para el cultivo de la remolacha y el cereal en la zona agrícola que se asienta sobre el Acuífero Cuaternario de Vitoria-Gasteiz, representando un riesgo potencial de contaminación de las aguas que alimentan dicho acuífero.

El objetivo del presente trabajo ha sido el estudio, a escala de laboratorio mediante ensayos de lixiviación en columnas alteradas de suelo, del comportamiento de ambos pesticidas simulando dos condiciones hidrológicas diferentes: lixiviación con un caudal bajo y constante a lo largo del día simulando un episodio de precipitación (24 mL día⁻¹), y lixiviación con un caudal intenso durante un breve periodo de tiempo simulando un episodio de riego (60 mL en 6 h).

2. METODOLOGÍA

2.1. Ensayos de columnas de lixiviación

Se llevaron a cabo bajo condiciones de laboratorio ensayos de lixiviación con columnas de suelo alteradas a partir de 14 muestras de suelo de textura general franco-arcillosa procedente de una parcela agrícola de 3.55 Ha localizada al este del pueblo de Gauna (Álava-España). En cada punto de muestreo se extrajo mediante martillo percutor una columna de suelo inalterada que fue dividida en cuatro secciones: 0-10, 10-20, 20-30 y 30-40 cm. Tras su extracción se llevaron al laboratorio donde se homogeneizaron las 14 de cada profundidad independientemente, se secaron a temperatura ambiente y se tamizaron (<2 mm).

Tras el acondicionamiento del suelo se procedió al montaje de las columnas de lixiviación que constaban de una sección de tubería de PVC de 40 cm de longitud y 4.5 cm de diámetro interior, rellena de suelo compartimentado en cuatro secciones (0-10, 10-20, 20-30 y 30-40 cm) en cuya parte superior e inferior se acoplaban diversas piezas de PVC que conformaban el sistema estanco. Dicho sistema permitía la entrada y difusión del agua en la columna así como la salida de los lixiviados de la misma, evitando de esta manera las pérdidas de pesticidas por volatilización.

Se dispusieron 12 columnas de lixiviación, con dos replicas para cada una de las condiciones ensayadas. 6 fueron lixiviadas a razón de 24 mL d⁻¹ (precipitación) y otras 6 fueron lixiviadas a razón de 60 mL durante 6 h (irrigación) mediante el empleo de una bomba peristáltica. Se estudió el comportamiento ante la lixiviación de dos pesticidas: deltametrina y etofumesato (Tabla 1). Para ello a 4 columnas se les aplicó una dosis de 5 mg kg suelo⁻¹ de deltametrina (pureza > 99%) y a otras 4 columnas 0,16 mg kg suelo⁻¹ de etofumesato (Oabe DTS, Orozco España), dosis equivalentes a las recomendaciones de aplicación en campo. Todas las columnas se lixiviaron con agua destilada, sin considerar las diferencias en la composición del agua de riego y agua de lluvia, debido a que el objetivo principal de los ensayos era estudiar la lixiviación de los dos pesticidas en las dos situaciones que se dan en campo (in-situ), por un lado el asociado a las precipitaciones y por otro al aporte de agua en épocas de sequía mediante irrigación.

Tabla 1. Propiedades de los pesticidas: deltametrina y etofumesato

	Deltametrina	Etofumesato
Solubilidad (mg/dm ³)	0,2 · 10 ⁻³	50
Presión de vapor (mg/dm ³)	9,301 · 10 ⁻¹¹	4,875 · 10 ⁻⁶
Koc (mL/g)	460000	147
DT50 (Lab a 20°C) (días)	26	97
DT50 (Campo) (días)	21	56

2.2. Análisis de lixiviados

Los lixiviados obtenidos se filtraron con filtro Whatman de 0.45 µm y se analizaron de forma periódica, determinándose Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, MOsol, pH y pC (APHA, AWWA, WPCF, 1998). Las secciones de suelo correspondientes a 0-10, 10-20, 20-30 y 20-40 cm se analizaron antes y después de la lixiviación y se determinó el contenido en COT, NTK, NO₃⁻ y NH₄⁺ (Sparks et al., 1996). Los pesticidas se analizaron periódicamente en los lixiviados y al inicio y al final del ensayo en los suelos mediante Cromatografía de Gases con Detector de Espectrometría de Masas previa extracción sólido-líquido en dos etapas (5 ml de AcN y 5 ml de Isopropanol) para las muestras sólidas. Los límites de cuantificación del método desarrollado se han estimado por inyecciones de extractos de suelo con concentraciones decrecientes hasta conseguir una señal tres veces superior a la obtenida por el ruido en un extracto de suelo blanco. El límite de cuantificación se ha estimado en 2 ppb para etofumesato y 40 ppb para deltametrina.

3. RESULTADOS

3.1. Evolución de los lixiviados

Se han realizado diferentes tratamientos en columnas de suelo de 40 cm de longitud. Seis columnas se han lixiviado con condiciones de irrigación, flujo discontinuo de 10mL/h (irrigación), y seis con flujo continuo (24 mL/día) (lluvia), durante 75 días. En ambos casos se ha trabajado con dos columnas control, dos con adición de etofumesato y dos con adición del insecticida deltametrina. El análisis de los lixiviados acumulados se ha realizado cada dos días. En general, de los parámetros físicos y químicos analizados: pH, pC y las especies aniónica (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, etc..), no presentan variaciones en los ensayos con Deltametrina y Etofumesato respecto al control para ambos flujos, por lo que no se incluyen en la discusión de los datos. Existen, no obstante,

variaciones en el contenido en amonio y carbono orgánico de los lixiviados. Con irrigación se produce, en general, menor solubilización (mg/L) de amonio y carbono orgánico que con precipitación, del orden de un 17 %, asociado al menor tiempo de contacto con el suelo (Tabla 2). No parece sin embargo existir diferencias significativas en los contenidos de amoniaco entre el control y los tratamientos con pesticidas. En el caso del carbono orgánico sin embargo parece existir un aumento en los tratamientos con deltametrina, lo que indicaría la existencia de solubilización de carbono orgánico del suelo, posiblemente asociado a la actividad biológica.

Tabla 2. Contenidos totales de nitrógeno amoniacal y carbono orgánico soluble en los lixiviados con irrigación a), b) y con lluvia c), d).

a)			b)		
	Amonio (NH ₄ ⁺)		Corgánico soluble		
	mg	mg/L	mg	mg/L	
Control	1,70±0,183	0,66±0,0698	Control	167,42±15,16	64,94±5,75
Deltametrina	1,60±0,0474	0,59±0,0248	Deltametrina	158,16±40,64	58,30±14,28
Etofumesato	1,71±0,4324	0,82±0,1347	Etofumesato	155,50±3,69	57,10±0,061
c)			d)		
	Amonio (NH ₄ ⁺)		Corgánico soluble		
	mg	mg/L	mg	mg/L	
Control	1,10±0,27	0,79±0,204	Control	111,05±4,42	80,93±2,43
Deltametrina	1,23±0,049	0,86±0,0096	Deltametrina	128,98±29,25	89,98±15,90
Etofumesato	1,12±0,042	0,75±0,052	Etofumesato	100,51±5,52	67,10±5,83

La evolución de la concentración de los pesticidas en los lixiviados se representa en la Figura 1, donde se muestra la relación entre la cantidad de pesticida lixiviado y la adicionada (C/C0) frente al volumen de poro (V/V0). Para ambos flujos, se observa que la cantidad de deltametrina lixiviada, respecto a la adicionada, es varias ordenes de magnitud inferior a la del etofumesato, lo que indicaría la mayor solubilización de este último en agua con valores que entre 0.044 g/L y 0.039 g/L (European Commission, 2002). El etofumesato empieza a lixiviar en los ensayos con flujo de riego a volúmenes de poro de 9 (mes y medio), con máximos de concentración (C/C0) de 0,27, para volúmenes de poro de 11. Para flujo de lluvia solo se consigue llegar a valores C/C0 de 0,0045. La curva de paso de lixiviación para el etofumesato indicaría que éste no ha terminado de lixiviar, lo que no concuerdan con lo recogido en la bibliografía para otros pesticidas con similar grado de solubilización en agua como por ejemplo el isoproturon, cuya curva de paso presenta máximos para volúmenes de poro menores de 1 (Pot et al; 2005). El carácter arcilloso del suelo podría explicar el retardo en la lixiviación del etofumesato respecto a lo esperado. Las cantidades de estofumesato lixiviadas (en microgramos) son muy superiores para flujos de riego que para lluvia, suponiendo un 6,67% del adicionado (riego) y un 0,26 % (lluvia).

Para el caso de la deltametrina en los ensayos de riego, se obtiene un pico al principio para volúmenes de poro de 1 y posteriormente no se observan valores apreciables con relaciones C/C0 por debajo de 0,0005. El máximo observado, podría estar asociada a flujo preferenciales por las paredes de la columna. Los altos valores de solubilización inicial hacen que la cantidad lixiviada (en mg) con flujo de riego sea similar a los obtenidos con etofumesato pero, cabe destacar, que la cantidad adicionada es un orden de magnitud superior a la del etofumesato lo que supone en porcentaje un 0,32% respecto a la adicionada y que además, como se observa en las curvas de paso para el pesticida (Figura 1), se ha completado la etapa de lixiviación de la deltametrina. En los ensayos de lluvia, los valores C/C0 son mucho más pequeños y solamente a volúmenes de poro del orden de 3-4 comienza a aparecer pequeñas concentraciones de pesticida con valores C/C0 del orden de 0,00002. Los valores de solubilización expresados como C/C0 son dos órdenes de magnitud inferiores a los del etofumesato, lo que se explica por la menor solubilidad de la deltametrina frente al etofumesato, suponiendo un 0,0018 % del total adicionado.

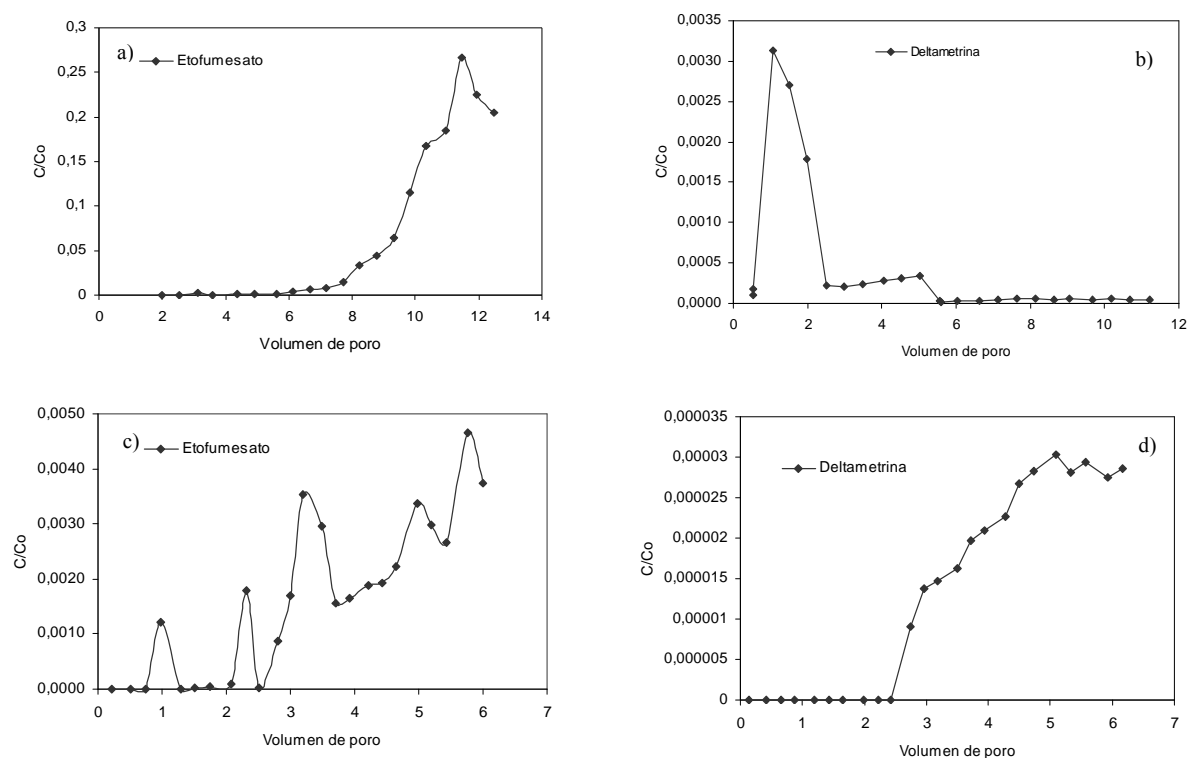


Figura 1. Evolución de los contenidos de etofumesato y deltametrina en los lixiviados para flujo de riego (a)(b) y lluvia (c)(d), respectivamente.

3.2. Evolución de los suelos lixiviados

Después de la lixiviación, las columnas se fraccionaron en cuatro partes de 10, 20, 30 y 40 cm y se analizaron los contenidos en pesticidas en los suelos (Figura 2). En las columnas tratadas con etofumesato se observan grandes diferencias en la distribución del pesticida en el suelo dependiendo del flujo ensayado (Tabla 3, Figura 2).

Tabla 3. Balance de masa para los dos pesticidas estudiados: deltametrina y etofumesato con irrigación y con lluvia.

	Deltametrina		Etofumesato	
	Riego	lluvia	Riego	lluvia
Aplicado (mg)	3,625		0,18125	
Lixiviado (µg)	11,42	0,068	12,10	0,464
Suelo (µg)	661,1	1293,2	61,9	66
Perdidas (µg)	2952,48	2331,73	107,25	114,79
Perdidas (%)	81,44	64,32	59,17	63,33

Con flujo de riego, el etofumesato queda retenido en los primeros 30 cm, con valores máximos en los 20-30 cm, disminuyendo en la parte final (40 cm). Con flujo de lluvia, el etofumesato queda retenido en los primeros 10-20 cm de suelo, lo que demuestra que no se ha llegado al máximo de la curva de paso. En ambos casos la cantidad de etofumesato que queda en el suelo es del 30-40% respecto a la cantidad adicionada. Se observa, además, la existencia de una cantidad de etofumesato residual en el suelo de la parcela empleado como suelo control, debido

a que se ha trabajado con suelo original de una parcela donde se emplea etofumesato en las prácticas agrícolas.

La deltametrina queda retenida en la parte superficial del suelo (10 cm), siendo la cantidad retenida respecto a la adicionada, muy superior para el flujo de lluvia, un 35,7 % frente al 18,23% para el flujo de riego. Dada la escasa solubilización de la deltametrina, cabe pensar que parte de la deltametrina adicionada se ha podido degradar, pudiendo ser mayor la degradación en los ensayos realizados a flujo discontinuo (riego).

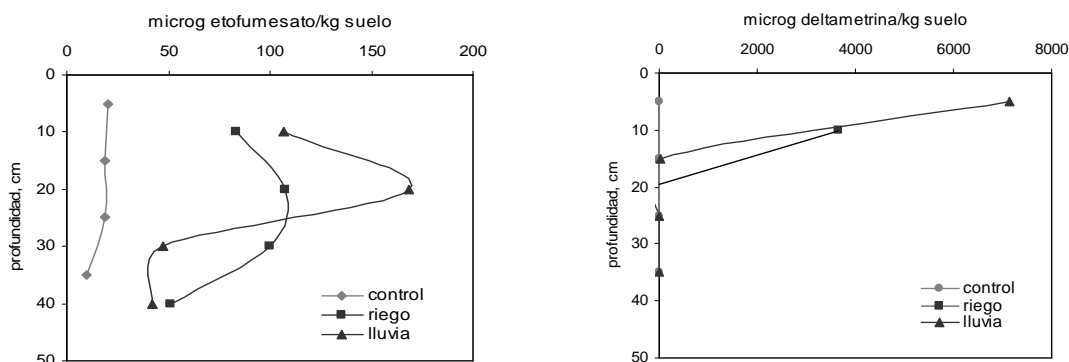


Figura 2. Contenidos de etofumesato y deltametrina en el suelo, en microgramos/ kg. suelo seco, después de la lixiviación

El análisis de los contenidos de COT, NTK, NO_3^- y NH_4^+ en los suelos, antes y después de la lixiviación, permite establecer diferencias entre los dos flujos ensayados y entre los tratamientos con diferentes pesticidas. La Figura 3 recoge la evolución de los contenidos en Nitrógeno total (mg NTK/kg suelo seco) a 20 y 40 cm de profundidad, en el suelo original, el control, y en los suelos tratados con deltametrina y etofumesato.

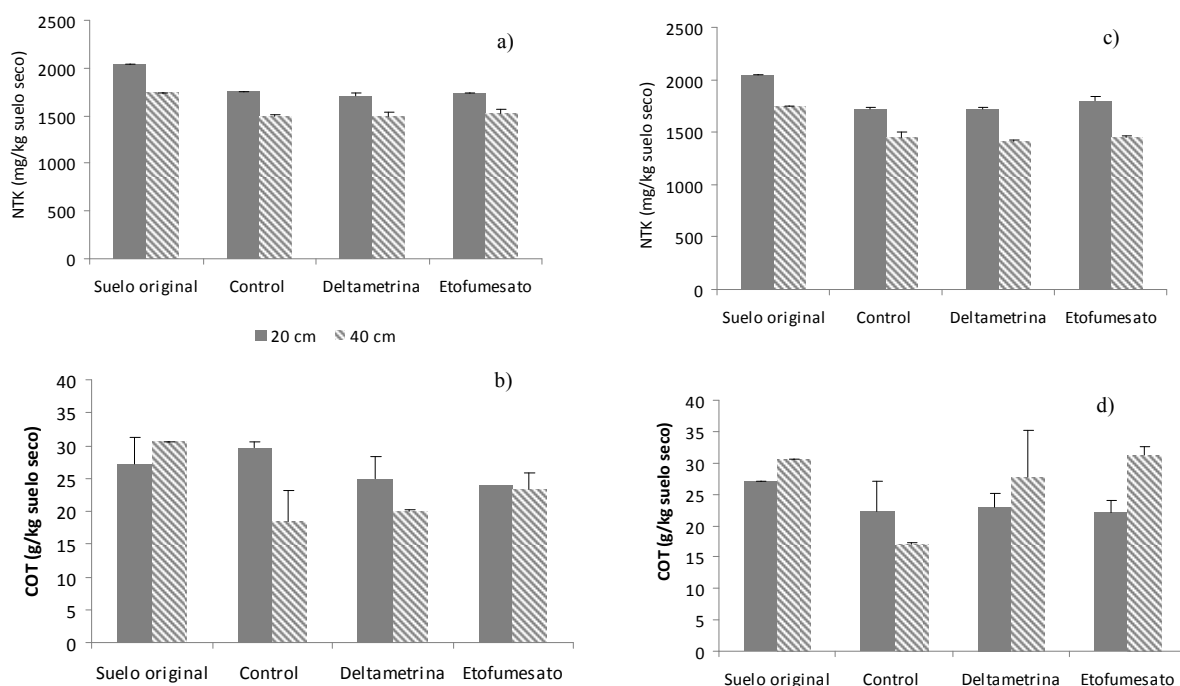


Figura 3. Contenidos de Nitrógeno total (NTK, mg /kg suelo seco) y Carbono orgánico total (COT, g/kg suelo seco) para los flujos de riego a), b) y lluvia c) y d) en los suelos después de la lixiviación, a 20 cm y 40 cm

Los contenidos del nitrógeno total (NTK), en general, presenta pequeñas variaciones (Figura 3a, 3c), con ligera disminución respecto al suelo original, con pérdidas totales de un 10% de NTK. Los valores son inferiores en los 40 cm de suelo en todos los tratamientos, asociado en principio a la pérdida por solubilización (Tabla 1).

En el caso del carbono orgánico total (COT) se observa pérdidas de carbono en el suelo control respecto al suelo original en función del flujo aplicado, del orden de un 17% para flujo discontinuo y de un 30% para flujo de lluvia. Existen variaciones en el carbono orgánico (gCOT/kg suelo seco) en profundidad con lavado del carbono en los 40 últimos cm. En la zona más profunda (40 cm) y con flujo continuo, se dan las mayores pérdidas de COT, lo que coincide con los mayores valores de carbono orgánico soluble en los lixiviados, con concentraciones de un 20% superior para el flujo de lluvia (Tabla 1). Esta pérdida de carbono en el suelo control respecto al original, está relacionado con el aumento en el contenido en amonio con valores 10 veces mayores, y disminución del contenido en nitratos, las diferencias además son superiores para el caso del flujo continuo de lluvia sobre todo en amonio (Figura 4). La alta saturación del suelo generaría condiciones anóxicas donde el nitrato se reduciría mediante reacción disimilativa a amonio consumiendo para ello materia orgánica, esto explicaría el gran aumento de amonio y disminuciones de los contenidos en nitratos y carbono orgánico (Hill, 1996).

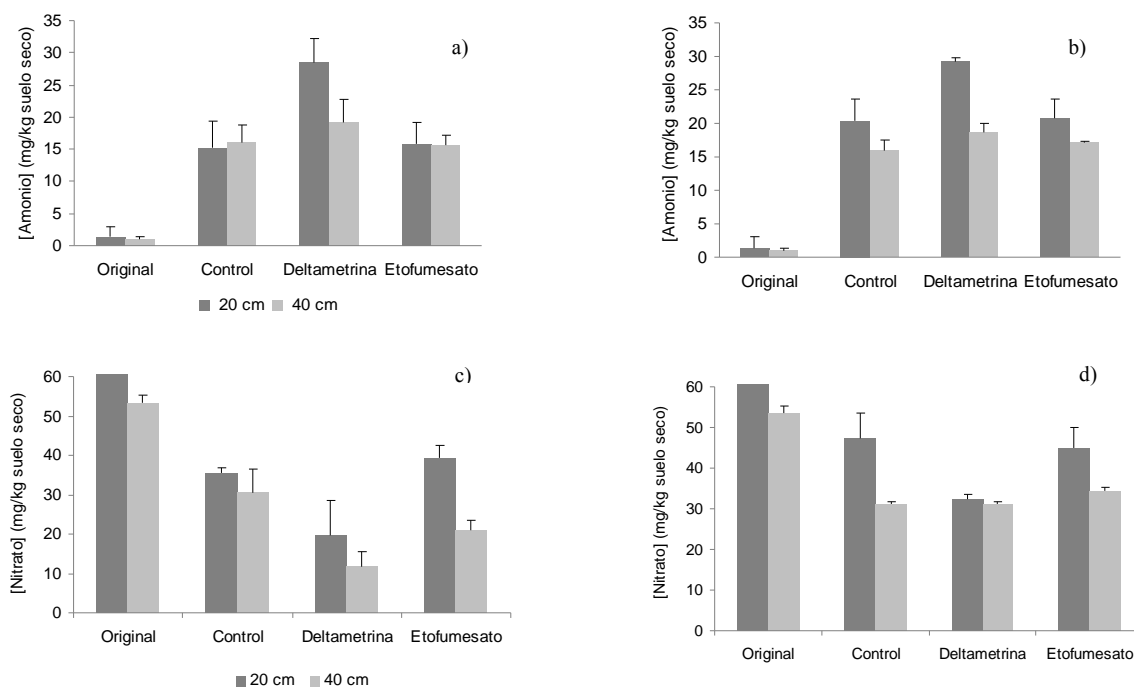


Figura 4. Cantidades de amonios y nitratos en el suelo tras la lixiviación, para flujo de riego (a, c) y lluvia (b, d).

La adición del pesticida repercute en la evolución del COT en el suelo con respecto al control. Para flujo discontinuo, la adición de los pesticidas produce una disminución del carbono orgánico en los primeros 20 cm de suelo y ligero aumento en los 40 cm con respecto al control, existiendo desviaciones importantes entre los datos obtenidos. Para el flujo de lluvia a 20 cm, no se observan grandes cambios en el COT con la adición del pesticida, siendo importantes los aumentos que se dan en los 40 cm, con valores casi el doble que los obtenidos para el control. Es importante, sin embargo, el efecto de la adición de deltametrina en el suelo, con aumento importante de amonio y gran disminución de los nitratos, especialmente para el flujo discontinuo (riego) y en los primeros 20 cm (Figura 4), con ligera variación en el contenido en carbono orgánico. La cantidad de deltametrina en suelo después de la lixiviación (Figura 2, Tabla 3), es la mitad para el flujo de riego que para el de lluvia, lo

que indicaría una mayor degradación de este pesticida, actuando este como fuente de carbono adicional para la reducción de nitratos a amonio. Se puede concluir que con flujo discontinuo (riego), se favorecería el contacto agua- suelo, y en condiciones de saturación del suelo, se favorecería las reacciones de degradación biológica del pesticida que presenta mayor biodegradabilidad, en este caso la deltametrina. (Muñoz-Leoz, B. et al; 2009).

4. CONCLUSIONES

La lixiviación en columnas de suelo a dos flujos diferentes y adición de dos pesticidas ampliamente empleados en zona agrícola de estudio, deltametrina y etofumesato, ha permitido establecer las siguientes conclusiones.

1. Las cantidades de deltametrina lixiviada son varias órdenes de magnitud inferior a la del etofumesato, el cuál empieza a lixiviar a volúmenes de poro por encima de 8.
2. La deltametrina queda retenida en la parte superficial del suelo (10 cm), siendo muy superior para el flujo de lluvia, un 35,7 %, que para el flujo de riego, un 18,23% con respecto a la adicionada.
3. El etofumesato queda retenido entre 20-30 cm de suelo para ambos flujos y en ambos casos la cantidad de etofumesato que queda en el suelo es del 30-40% respecto a la cantidad adicionada.
4. La adición de deltametrina y etofumesato produce variaciones en los contenidos de carbono orgánico soluble y nitrógeno amoniacal en los lixiviados con respecto al control. Con flujo discontinuo (riego) se produce, en general, menor solubilización (mg/L) de amonio y carbono orgánico que con flujo continuo (lluvia).
5. En los suelos los contenidos del nitrógeno total (NTK), en general, presentan pequeñas variaciones. Sin embargo en las columnas tratadas con pesticidas a flujo discontinuo, se produce disminución del COT en los primeros 20 cm de suelo. Es importante, además, el efecto de la adición de la deltametrina en la evolución de amonio y nitratos del suelo, con aumento importante de amonio y gran disminución de los nitratos, especialmente para el flujo discontinuo (riego) y en los primeros 20 cm.

Agradecimientos. Los autores agradecen el apoyo en esta investigación del Ministerio de Ciencia e Innovación (CGL2006-06485/HID), del Gobierno Vasco (Grupo Consolidado IT-392; proyecto Berrilur-ETORTEK; contrato de investigación con el Departamento de Agricultura) y de la Universidad del País Vasco – Euskal Herriko Unibertsitatea.

REFERENCIAS

- APHA, AWWA, WPCF, 1998. Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. *Diaz de Santos*, Madrid, (in Spanish).
- European Commission, Health and consumer protection directorate-general. 2002. "Review report for the active substance Ethofumesate"; Standing Committee on the Food Chain and Animal Health (meeting), in view of the inclusion ethofumesate in Annex I of *Directive 91/414/EEC*.
- Cooper, C.M. 1993. Biological effects of agriculturally derived surface water pollutants on aquatic systems: A review. *J. Environ. Qual.* 22: 402-408.
- Hill, A.R. 1996. Nitrate removal in stream riparian zones. *J. Environ. Qual.* 25:743-755.
- Koterba, M.T., Banks, W.S.L. y Shedlock, R.J. 1993. Pesticide in shallow groundwater in the Delmarva Península. *J. Environ. Qual.* 22: 500-518.
- Leistra, M. y Boesten, J.J.T.I. 1989. Pesticide contamination of groundwater in Western Europe. *Agric. Ecosystem and Environ.* 26: 369-389.
- Muñoz-Leoz, B., Garbisu, C., Antigüedad, I., María L. Alonso, Rosa M. Alonso y Ruiz-Romera, E. 2009. Deltamethrin transformation and soil microbial activity in a riparian wetland soil. *Soil Sci.* 174 (4):220-228.
- Pot, V., Simunek, J., Benoit, P., Coquet, Y. y Martínez-Cordón, M.J. 2005. Impact of rainfall intensity on the transport of two herbicides in undisturbed grassed filter strip soil cores. *J. Contaminant Hydrology.* 81: 63-88.
- Ritter, W.F., Scarborough, R.W. y Chirnside, A.E.M., 1994. Contamination of groundwater by triazines, metolachlor and alachlor. *J. Contam. Hydrol.* 15: 73-92.
- Seol, Y. y Lee, L.S. 2001. Coupled effects of treated effluent irrigation and wetting-drying cycles on transport of triazines through unsaturated soil columns. *J. Environ. Qual.* 30: 1644-1652.
- Sparks, D.L., Page, A.L., Helmke, P.A., Loeppert, R.H., Soltanpour, P.N., Tabatabai, M.A., Johnson, C.T. y Sumner, M., 1996. Methods of Soil Analysis: Part 3 Chemical Methods. *Soil Science Society of America Book Series*, No. 5. Madison.