

---

---

## Residuos de plaguicidas en aguas para consumo humano en una comunidad agrícola del estado Mérida, Venezuela.

Mery Elisa Flores-García<sup>1</sup>, Yuri Molina-Morales<sup>1</sup>, Alirio Balza-Quintero<sup>1</sup>, Pedro Rafael Benítez-Díaz<sup>2</sup>, Leticia Miranda-Contreras<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Centro de Microscopía Electrónica "Dr. Ernesto Palacios Prú",

<sup>2</sup>Departamento de Botánica y Ciencias Básicas, Facultad de Ciencias Forestales y Ambientales,  
Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela

**Palabras clave:** Agua para consumo humano, plaguicidas, SPE-HPLC-DAD, Mérida, Venezuela

**Resumen.** El objetivo del presente trabajo fue determinar la presencia de plaguicidas en agua potable, provenientes de seis acueductos en una región de intensa actividad agrícola del Estado Mérida, Venezuela. El estudio fue realizado durante cuatro semanas continuas, entre mayo y junio de 2008. Los residuos de plaguicidas fueron analizados mediante extracción en fase sólida y HPLC con detector de arreglo de diodos. El método SPE-HPLC-DAD cumplió con los criterios de validación analítica: linealidad ( $R^2$ : 0,9840-0,9999), precisión (coeficiente de variabilidad inter-día 1,47-6,25%), exactitud (desviación estándar relativa 0,9-9,20%) y sensibilidad (límite de detección  $\leq 0,012 \mu\text{g/L}$ ; límite de cuantificación  $\leq 0,030 \mu\text{g/L}$ , excepto mancozeb con  $0,400 \mu\text{g/L}$ ). Siete de los trece plaguicidas seleccionados tienen un porcentaje de recuperación entre 100% y 70%, el resto, entre 61% y 37%. En 72 muestras analizadas, se detectaron diez plaguicidas de los grupos químicos: organofosforados, carbamatos, triazinas y derivados de urea. Los plaguicidas con mayor frecuencia de detección fueron: carbofuran y atrazina (39%), malation (25%), dimetoato y metribuzin (19%). Los plaguicidas que se encontraron en niveles más altos fueron: diazinon ( $26,31 \mu\text{g/L}$ ), metamidofos ( $10,99 \mu\text{g/L}$ ), malation ( $2,03 \mu\text{g/L}$ ) y mancozeb ( $1,27 \mu\text{g/L}$ ). Los niveles de plaguicidas no superaron los valores máximos permitidos por la Legislación Venezolana, sin embargo, fueron superiores al nivel máximo permitido por la Unión Europea y EPA-USA. Este estudio demuestra la urgente necesidad de hacer un monitoreo sistemático de la calidad del agua para consumo humano en las regiones de alta productividad agrícola.

## **Pesticide residues in drinking water of an agricultural community in the state of Mérida, Venezuela.**

*Invest Clin 2011; 52(4): 295 - 311*

**Keywords:** drinking water, pesticides, SPE-HPLC-DAD, Mérida, Venezuela

**Abstract.** The aim of this study was to determine the presence of pesticides in drinking water from six aqueducts in a region of intense agricultural activity in the state of Merida, Venezuela. The study was conducted for four continuous weeks, between May and June 2008. Pesticide residues were analyzed by solid phase extraction (SPE) and liquid chromatography (HPLC) with diode array detector (DAD). The method SPE-HPLC-DAD met the criteria of analytical validation, with good linearity ( $R^2$ : 0.9840 to 0.9999), precision (coefficient of inter-day variability from 1.47 to 6.25%), accuracy (relative standard deviation 0.9 to 9.20%) and sensitivity ( $LOD \leq 0.012 \mu\text{g/L}$ ;  $LOQ \leq 0.030 \mu\text{g/L}$ , except mancozeb with  $0.400 \mu\text{g/L}$ ). Seven of the thirteen selected pesticides have a recovery rate between 100% and 70%, the rest between 61% and 37%. Ten pesticides of the following chemical groups, were detected in 72 samples analyzed: organophosphates, carbamates, triazines and urea derivatives. The pesticides with the highest frequency of detection were: carbofuran and atrazine (39%), malathion (25%), dimethoate and metribuzin (19%). The pesticides found at high levels were diazinon ( $26.31 \mu\text{g/L}$ ), methamidophos ( $10.99 \mu\text{g/L}$ ), malathion ( $2.03 \mu\text{g/L}$ ) and mancozeb ( $1.27 \mu\text{g/L}$ ). Pesticide levels did not exceed the maximum allowed by Venezuelan law, however, according to international standards (EU and EPA-USA) values were above the maximum permissible levels. This study demonstrates the urgent need for systematic monitoring of the quality of water for human consumption in regions of high agricultural productivity.

*Recibido: 06-12-2010 Aceptado: 28-07-2011*

### **INTRODUCCIÓN**

El uso intensivo de plaguicidas en la agricultura, inevitablemente conlleva a que los residuos de agroquímicos puedan ser detectados en cada uno de los compartimientos ambientales: el agua, el aire y el suelo. En general, estos residuos se degradan lentamente razón por la cual se encuentran ampliamente distribuidos en el ambiente, y aún presentes en bajos niveles, pueden causar daños a la salud humana así como en la vida silvestre, debido a su naturaleza tóxica, cancerígena, mutagénica y teratogénica (1-4).

Esta realidad es motivo de preocupación en la sociedad y el mundo entero, por lo que en varios países existe una legislación restrictiva desarrollada con la finalidad de preservar los recursos naturales y la salud humana. La Agencia para la Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA-USA) considera un conjunto de directrices que tiene como propósito controlar aquellos plaguicidas con gran potencial contaminante de las aguas (5). Ellos han comprobado los riesgos que representan los plaguicidas para la salud humana y al medio ambiente, además, han establecido niveles de

concentración permisibles (MCL, siglas en inglés) de contaminantes tóxicos en aguas superficiales y para consumo humano. Otras instituciones como la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Unión Europea (UE), basándose en el criterio primordial de preservar la salud humana, han establecidos los límites máximos y las restricciones para las diferentes sustancias que contaminan el agua para consumo humano (6, 7). En el caso de los países de la UE, se encuentran obligados por la Directiva encargada del control del agua potable a cumplir con los límites establecidos para los plaguicidas, en donde el valor límite para un plaguicida individual es de  $0,1 \mu\text{g/L}$  y para el total de plaguicidas presentes es de  $0,5 \mu\text{g/L}$ , independientemente de la naturaleza de los mismos (7).

En Venezuela, el Ministerio del Poder Popular para la Salud (MPPS) es la Autoridad Sanitaria competente y responsable en dar cumplimiento de las Normas Sanitarias de calidad del agua potable (8). Según la Legislación Venezolana (9), el valor límite permitido para la concentración total de los insecticidas organofosforados y carbamatos en el agua para consumo humano es de  $100 \mu\text{g/L}$  (ppb); no existe en la misma restricción respecto a otros grupos de plaguicidas como los herbicidas y fungicidas.

El municipio Rivas Dávila, es una región de intensa actividad agrícola cuya capital es Bailadores y se ubica al occidente de Venezuela, específicamente en la región suroeste del estado Mérida. Conformando la zona alta del valle del Mocotíes, posee una altitud promedio de 1800 msnm, entre las coordenadas geográficas  $8^{\circ}09'29''$ - $8^{\circ}19'39''$  de latitud norte y  $71^{\circ}44'53''$ - $71^{\circ}54'38''$  de longitud oeste. Colinda por el norte con el Municipio Guaraque del estado Mérida y por el suroeste con el Municipio Jáuregui del estado Táchira (10). En esta región, el complejo hidrológico está compuesto principalmente por el río Mocotíes, el cual se

forma de la unión entre las quebradas Las Tapias y el río Zarzales. Existen alrededor de 23 acueductos distribuidos en las diferentes comunidades, cada uno consta de una toma ubicada en micro cuencas de las nacientes de las diversas quebradas que discurren sus aguas en el río Mocotíes (11). Éstas se encuentran expuestas a la contaminación por agroquímicos, por tanto, podrían estar causando problemas en la salud de la comunidad de Bailadores. La toma del acueducto que sirve al casco central de Bailadores capta sus aguas de las quebradas El Capador y La Cascada.

El principal objetivo del presente trabajo fue el determinar el nivel de contaminación por plaguicidas en aguas destinadas al consumo humano de seis acueductos en la zona del municipio Rivas Dávila, estado Mérida, Venezuela. Simultáneamente, se evaluó una nueva metodología desarrollada en nuestro laboratorio, que utiliza la técnica de extracción en fase sólida seguida de un análisis por cromatografía líquida de alta resolución con detector de arreglo de diodos (SPE-HPLC-DAD), la cual permite realizar un estudio multirresidual y multifuncional de plaguicidas en muestras de agua. Se analizaron 13 plaguicidas, seleccionados de una lista de los 35 principios activos más utilizados en la región, información que se obtuvo a través de entrevistas con las empresas comercializadoras de agroquímicos en la zona (12). Los compuestos analizados fueron: organofosforados: malation, etilparation, metilparation, metamidofos, dimetoato, clorpirifos y diazinon; carbamatos: carbofuran y metomilo; ditiocarbamato: mancozeb; triazinas: atrazina y metribuzin; y derivado de urea: linuron. Los resultados de este estudio nos permitirán hacer recomendaciones a las agencias gubernamentales reguladoras sobre el uso de plaguicidas en la región y el control de la calidad de las aguas para consumo humano.



cos fueron previamente lavados con un jabón suave y con solución sulfocrómica; luego de lavar con abundante agua de chorro, se enjuagaron tres veces con agua Milli Q. Las muestras se mantuvieron a una temperatura de 4°C hasta el momento de la extracción, la cual se hizo dentro de las 48 h siguientes al muestreo.

#### Extracción en fase sólida

Para la extracción de los residuos de plaguicidas mediante SPE, fue empleado el procedimiento previamente descrito por Neira y Useche (13). Se tomó una alícuota de 1L de agua de cada uno de los diferentes sitios de muestreo. Se filtró a través de papel Whatman N° 1 y luego a través de membranas Millipore, primero con una membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  y luego, con una membrana de 0,22  $\mu\text{m}$ . Posteriormente, la muestra se pasó a través de un cartucho Sep-Pak C<sub>18</sub>, utilizando una bomba de vacío. Este cartucho fue activado previamente con 6 mL de diclorometano, luego 6 mL de acetonitrilo y finalmente 6 mL de agua MilliQ ajustada a pH 3 con ácido fosfórico. Después de pasar la muestra, el cartucho se lavó con 5 mL de agua MilliQ y se le aplicó vacío durante 30 minutos para secarlo. Seguido a esto, se realizó la elución con 2  $\times$  1 mL de acetona. El solvente de los eluatos se evaporó en ambiente de nitrógeno y el extracto seco se resuspendió en 250  $\mu\text{L}$  de Fase Móvil A (80:20, v/v, H<sub>2</sub>O/Metanol). El resuspendido se filtró a través de membrana Durapore de 0,45  $\mu\text{m}$  y se tomó una alícuota de 100  $\mu\text{L}$  para analizarla por HPLC.

#### Análisis mediante HPLC-DAD

El análisis de plaguicidas mediante HPLC-DAD se realizó empleando las condiciones cromatográficas establecidas para el análisis de plaguicidas mediante HPLC-DAD, basadas en los métodos empleados por Aguilar y col. (14), y Nunes y col. (15). Los parámetros del sistema y los datos cro-

matográficos fueron controlados y analizados usando el software ChemStation. El HPLC Agilent 1200 está equipado con una bomba binaria, un desgasificador, un inyector manual Rheodyne de 100  $\mu\text{L}$  y un compartimiento de columna con temperatura controlada. Se utilizó una columna de fase reversa C<sub>18</sub>, de 5  $\mu\text{m}$  de tamaño de partícula y dimensiones de 4,6 mm  $\times$  250 mm (SPHERISORB). Para la separación fue empleado un gradiente lineal de 0-100% de B, en 115 minutos, a un flujo de 0,7 mL/min, donde la Fase Móvil A es 20% metanol en H<sub>2</sub>O MilliQ, ajustada a pH 4,6 con ácido fosfórico y la Fase Móvil B, 90% metanol en H<sub>2</sub>O MilliQ, pH 4,6. Los compuestos fueron detectados por su absorbancia a 220 nm, 230 nm y 300 nm con el detector DAD. La cuantificación se realizó a través del método del estándar externo y los picos se identificaron según su tiempo de retención.

La validación del método analítico se hizo mediante la evaluación estadística de los siguientes parámetros: linealidad, precisión, exactitud, límite de detección y de cuantificación, así como la eficiencia de extracción de los analitos con la metodología descrita. La curva de calibración se construyó con las áreas de los picos de analito en función de las concentraciones y la linealidad se determinó mediante un análisis de regresión lineal. Para el ensayo de la precisión, se analizó la concentración de los picos correspondientes a cada analito en 3 réplicas de una solución patrón que contenía: 5 mg/L Metomilo, 12 mg/L Dimetoato, 400 mg/L Mancozeb, 0.3 mg/L Metribuzin, 12 mg/L Carbofuran, 1 mg/L Atrazina, 10 mg/L Metil Paration, 6 mg/L Linuron, 25 mg/L Malation, 6 mg/L Etil Paration, 120 mg/L Diazinon, 20 mg/L Metamidofos y 9 mg/L Clorpirifos, determinando el promedio, la desviación estándar (DE) y el coeficiente de variabilidad (CV). Se determinó la precisión inter-día al analizar las muestras en tres días distintos. Para estimar la

exactitud, se determinó el porcentaje de diferencia entre la concentración dada por el análisis cromatográfico y el título de los patrones.

Los límites de cuantificación y detección, se determinaron a través del análisis cromatográfico de diluciones sucesivas de cada analito, hasta alcanzar una señal 6 y 10 veces superior al ruido, respectivamente. La eficiencia de recuperación fue evaluada mediante la comparación de las relaciones de área de las muestras extraídas mediante SPE y de los estándares no extraídos. Se analizó la presencia de interferentes cromatográficos, como componentes endógenos de la muestra, mediante el análisis de muestras de aguas superficiales con adición de estándares en tres niveles de concentración. Se hizo la evaluación del efecto matriz graficando los valores de concentración obtenidos al agregar el estándar en función del área y se determinó la pendiente y se comparó con la pendiente de la curva de calibración.

### Análisis estadístico

Los resultados fueron expresados como el promedio  $\pm$  desviación estándar ( $X \pm DE$ ), la significación estadística entre los valores de cada período de muestreo y entre períodos de muestreo se calcularon por el método ANOVA ( $p < 0,05$ ), utilizando el programa GraphPad InStat 3.

## RESULTADOS

### Validación del método analítico

La validación del método analítico se hizo mediante la evaluación de los parámetros de calidad, tales como los valores de recuperación, reproducibilidad, linealidad, límite de detección y límite de cuantificación. Todos los valores obtenidos se resumen en las Tablas I y II.

En la Tabla I, se muestran los tiempos de retención de los plaguicidas según la

metodología HPLC-DAD empleada. Estos tiempos de retención fueron utilizados para identificar los plaguicidas en cada una de las muestras de agua potable que fue analizada. Adicionalmente, se confirmó la identidad de cada uno de los plaguicidas al comparar el espectro de cada pico con el espectro del patrón con el mismo tiempo de retención, este análisis comparativo y confirmatorio es una de las ventajas del detector DAD con el software ChemStation.

Todos los estándares de plaguicidas mostraron una buena linealidad de la curva de calibración en el rango de concentración analizado y los valores del coeficiente de linealidad ( $R^2$ ) se encuentran en el rango entre 0,9844-0,9999 (Tabla I). Para establecer el límite de detección del método cromatográfico, se determinó la concentración de analito que proporcionaba una relación señal/ruido mayor o igual a 6 ( $S/R = 6$ ) y para el límite de cuantificación, la concentración de analito que proporcionaba una relación  $S/R = 10$ . Ambos resultados se muestran en la Tabla I, donde podemos observar que la mayoría de los límites de detección tienen valores  $\leq 0,012 \mu\text{g/L}$ , mientras que para los límites de cuantificación, los valores estuvieron  $\leq 0,030 \mu\text{g/L}$ , a excepción de mancozeb con un límite de cuantificación de  $0,400 \mu\text{g/L}$ . Con respecto a la eficiencia de recuperación de los analitos, siete de los plaguicidas analizados tienen un promedio de porcentaje de recuperación entre 100% y 70% (Tabla I). El metil paration, diazinon, mancozeb y malation arrojaron porcentajes de recuperación que varían entre 61% y 37%.

Los resultados obtenidos del estudio de la precisión y exactitud del método cromatográfico se muestran en la Tabla II. Se puede observar que en todos los casos, el método HPLC-DAD multiresidual tiene buena precisión, como se evidencia en los valores de coeficientes de variabilidad de los diferentes analitos  $\leq 5\%$ . En relación con la

**TABLA I**  
 TIEMPO DE RETENCIÓN, COEFICIENTE DE LINEALIDAD, LÍMITE DE DETECCIÓN,  
 LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN Y RECUPERACIÓN DE LOS ANALITOS BASADOS EN EL MÉTODO  
 SPE-HPLC-DAD

Plaguicida	Tiempo de Retención (min)	Coefficiente de Linealidad (R <sup>2</sup> )	Límite de Detección <sup>a</sup> (μg/L)	Límite de Cuantificación <sup>b</sup> (μg/L)	Recuperación (%)
Metomilo	14,48	0,9990	0,001	0,003	100
Dimetoato	18,27	0,9898	0,012	0,030	100
Mancozeb	25,63	0,9933	0,003	0,400	40
Metribuzin	30,36	0,9980	0,003	0,015	100
Carbofuran	32,33	0,9856	0,012	0,030	87
Atrazina	46,78	0,9903	0,001	0,025	90
Metil Paration	59,79	0,9844	0,001	0,025	61
Linuron	63,03	0,9712	0,006	0,015	70
Malation	66,42	0,9875	0,003	0,006	37
Etil Paration	83,23	0,9999	0,001	0,015	91
Diazinon	88,97	0,9840	0,012	0,020	54
Metamidofos	99,34	0,9949	0,002	0,015	n.d.
Clorpirifos	105,84	0,9941	0,009	0,030	n.d.

S/R: Relación señal-ruido. <sup>a</sup> S/R = 6. <sup>b</sup> S/R = 10. n.d.: No determinado.

**TABLA II**  
 ESTUDIO DE LA PRECISIÓN Y EXACTITUD DEL MÉTODO SPE-HPLC-DAD PARA CADA ANALITO

Analito	Título (mg/L)	Concentración X ± DE (mg/L)	Precisión (CV) (%)	Exactitud (DER) (%)
Metomilo	5,0	5,07±0,16	3,16	1,40
Dimetoato	10,0	9,91±0,62	6,25	0,90
Mancozeb	400,0	405,46±5,97	1,47	1,36
Metribuzin	0,3	0,30±0,01	3,33	0,0
Carbofuran	12,0	11,75±0,49	4,17	2,08
Atrazina	1,0	0,97±0,02	2,06	3,00
Metil Paration	10,0	10,87±0,62	5,70	9,20
Linuron	6,0	6,55±0,26	3,97	9,17
Malation	25,0	30,39±1,00	3,29	8,52
Etil Paration	6,0	10,34±0,47	4,55	1,00
Diazinon	120,0	115,62±6,84	3,42	3,65
Metamidofos	20,0	20,87±0,72	4,32	4,35
Clorpirifos	9,0	8,72±0,40	4,59	3,11

X ± DE, Promedio ± Desviación Estándar. CV, Coeficiente de Variación. DER, Desviación Estándar Relativa.

exactitud, la mayoría de los analitos presentaron una desviación estándar relativa  $< 5\%$ , mientras que tres de los plaguicidas analizados resultaron con un valor alrededor del  $9\%$ . Estos resultados demuestran que el método analítico para la cuantificación de la mayoría de los plaguicidas tiene buena precisión y exactitud.

En la Figura 2, se muestran los gráficos donde se compararon las pendientes de los estándares en la calibración con respecto a las pendientes de la adición de estándar en la muestra. Los resultados demuestran que no hay interferencias importantes producto del efecto matriz, ya que la mayor desviación la presenta atrazina con  $2,5\%$  de diferencia entre ambas pendientes, le sigue metomilo con  $0,8\%$ , etil paration con  $0,1\%$  y diazinon no presenta desviación entre ambas pendientes.

### Niveles de residuos de plaguicidas detectados en agua potable

Los niveles de plaguicidas en muestras de agua para consumo humano, tomadas durante cuatro semanas entre Mayo y Junio de 2008 de seis acueductos del Municipio Rivas Dávila, se muestran en la Tabla III y en la Tabla IV se reportan las frecuencias de detecciones positivas y las concentraciones mínimas y máximas de cada plaguicida, determinadas de un total de 72 muestras. Con la excepción de tres organofosforados (metil paration, etil paration y clorpirifos), los cuales no fueron detectados en ninguna de las muestras analizadas, diez de los trece plaguicidas estudiados se encontraron en niveles por encima de los respectivos límites de sensibilidad del método para cada analito. La frecuencia de detección de los plaguicidas en estudio varió entre  $7\%$  y

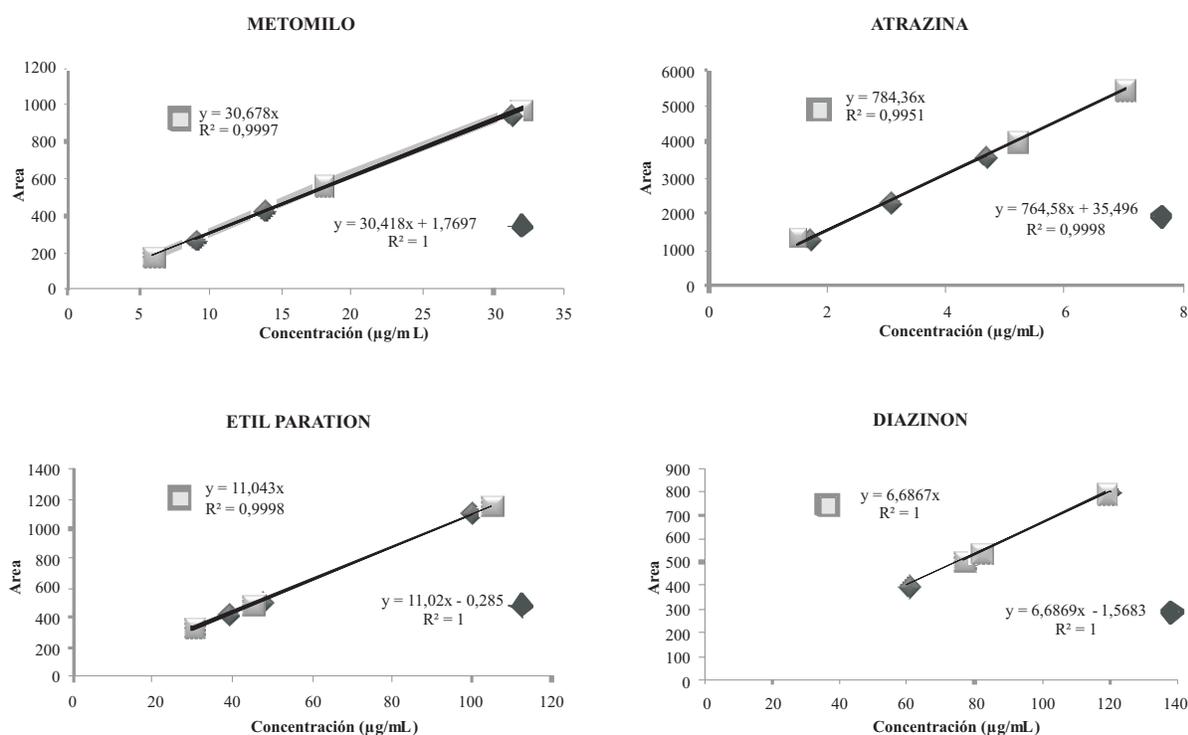


Fig. 2. Gráficos comparativos de la pendiente de la curva de calibración (◆) y de la curva de adición de estándar (◻) obtenidos a través de un análisis de regresión lineal. Se tomaron como ejemplo los plaguicidas: metomilo, atrazina, etil paration y diazinon. Se muestran las respectivas ecuaciones de las rectas y el coeficiente de regresión.

**TABLA III**  
**NIVELES ( $\mu\text{g/L}$ ) DE PLAGUICIDAS INDIVIDUALES Y MEZCLAS DE PLAGUICIDAS DETECTADOS EN CADA UNO DE LOS ACUEDUCTOS ANALIZADOS EN LA REGIÓN DEL MUNICIPIO RIVAS DÁVILA, ESTADO MÉRIDA, VENEZUELA**  
**N = 72, TOMADAS DURANTE 4 SEMANAS, ENTRE MAYO Y JUNIO DE 2008**

Plaguicidas	Acueducto Bodoque				Acueducto Bailadores			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Metamidofos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,54±0,72	n.d.	n.d.	n.d.
Dimetoato	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,255±0,046	0,191±0,009	n.d.	0,031±0,009
Malation	2,03±0,41	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,98±0,26	n.d.	n.d.
Diazinon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,223±0,007
Metomilo	n.d.	n.d.	n.d.	0,012±0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mancozeb	n.d.	0,59±0,13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Carbofuran	n.d.	0,062±0,008	0,062±0,004	n.d.	n.d.	n.d.	0,031±0,001	n.d.
Metribuzin	n.d.	0,022±0,007	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,031±0,004	n.d.
Atrazina	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,082±0,072
Linuron	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Concentración Total ( $\mu\text{g/L}$ )	2,03	0,67	0,062	0,012	1,80	2,17	0,062	0,336
Acueducto La Otra Banda								
Metamidofos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	11,0±4,1	n.d.	n.d.	n.d.
Dimetoato	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,084±0,011	0,077±0,009	n.d.	n.d.
Malation	n.d.	0,106±0,008	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Diazinon	0,164±0,001	n.d.	n.d.	n.d.	26,3±4,4	n.d.	n.d.	n.d.
Metomilo	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mancozeb	n.d.	0,516±0,036	n.d.	1,279±0,007	n.d.	n.d.	n.d.	0,455±0,050

TABLA III (Continuación)

Plaguicidas	1	2	3	4	1	2	3	4
	Acueducto La Otra Banda				Acueducto Las Tapias			
Carbofuran	0,132±0,001	0,086±0,008	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,031±0,010	n.d.
Metribuzin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Atrazina	n.d.	n.d.	n.d.	0,048±0,002	0,026±0,006	n.d.	n.d.	n.d.
Linuron	n.d.	0,131±0,004	0,46±0,12	0,068±0,008	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Concentración Total (µg/L)	0,296	0,839	0,46	1,395	37,418	0,077	0,031	0,455
	Acueducto Las Playitas				Acueducto La Cebada			
Metamidofos	0,489±0,039	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dimetoato	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,082±0,028	n.d.	n.d.	n.d.
Malation	n.d.	n.d.	0,157±0,016	0,114±0,033	1,04±0,12	n.d.	n.d.	n.d.
Diazinon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Metomilo	0,070±0,013	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,015±0,001	n.d.	n.d.
Mancozeb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Carbofuran	n.d.	0,066±0,010	0,077±0,005	0,037±0,004	n.d.	0,149±0,024	n.d.	n.d.
Metribuzin	n.d.	n.d.	0,035±0,004	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Atrazina	0,108±0,028	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Linuron	n.d.	n.d.	n.d.	0,549±0,005	n.d.	0,217±0,072	n.d.	n.d.
Concentración Total (µg/L)	0,667	0,077	0,031	0,700	1,12	0,149	n.d.	n.d.

n.d.: no detectado. Los resultados están expresados en promedio ± DE, µg/L.

**TABLA IV**  
 FRECUENCIA DE DETECCIÓN Y RANGO DE CONCENTRACIÓN DE LOS PLAGUICIDAS DETERMINADOS EN MUESTRAS DE SEIS ACUEDUCTOS DEL MUNICIPIO RIVAS DÁVILA, ESTADO MÉRIDA, VENEZUELA

Plaguicida	Frecuencia de Detección		Concentración ( $\mu\text{g/L}$ )	
	N/72	%	Mínimo	Máximo
Metomilo	9	13	0,015	0,070
Dimetoato	14	19	0,031	0,255
Mancozeb	10	14	0,455	1,279
Metribuzin	14	19	0,022	0,035
Carbofuran	28	39	0,031	0,149
Atrazina	28	39	0,026	0,108
Metil Paration	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Linuron	12	17	0,068	0,549
Malation	18	25	0,012	2,033
Etil Paration	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Diazinon	5	7	0,164	26,314
Metamidofos	7	10	0,489	10,994
Clorpirifos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d.: No detectado.

39%, siendo los plaguicidas atrazina y carbofuran los de más alta frecuencia de detección (39%), seguido de malation (25%) y luego de los plaguicidas dimetoato y metribuzin (19%); los demás plaguicidas se detectaron en menor frecuencia (< 15%).

Con respecto a los organofosforados (Tabla III), los niveles de diazinon y metamidofos fueron detectados en concentraciones alarmantemente altas durante la primera semana de muestreo. El diazinon se encontró con una concentración de  $26,3 \pm 4,4 \mu\text{g/L}$  en el acueducto Las Tapias y el metamidofos fue detectado en el mismo acueducto con una concentración de  $11,0 \pm 4,1 \mu\text{g/L}$ . El dimetoato se detectó durante la primera semana en el acueducto La Cebada ( $0,082 \pm 0,028 \mu\text{g/L}$ ), en la primera, segunda y cuarta semana en el acueducto de Bailadores ( $0,255 \pm 0,046$ ,  $0,191 \pm 0,009$  y  $0,031 \pm 0,009 \mu\text{g/L}$ , respectiva-

mente), y en la primera y segunda semana en el acueducto Las Tapias ( $0,084 \pm 0,011$  y  $0,077 \pm 0,009 \mu\text{g/L}$ , respectivamente). El malation fue detectado durante las cuatro semanas de muestreo en distintos acueductos pero las concentraciones más altas se determinaron durante la primera semana en los acueductos Bodoque y La Cebada ( $2,03 \pm 0,41$  y  $1,04 \pm 0,12 \mu\text{g/L}$ , respectivamente) y en la segunda semana en el acueducto Bailadores ( $1,98 \pm 0,26 \mu\text{g/L}$ ).

En relación a los carbamatos (Tablas III y IV), el carbofuran fue detectado en los diferentes acueductos estudiados durante varias semanas de muestreo, en concentraciones que varían entre  $0,031$  y  $0,149 \mu\text{g/L}$ . El metomilo se detectó solamente en tres ocasiones en niveles relativamente bajos, entre  $0,015$  y  $0,070 \mu\text{g/L}$ . Por otra parte, el mancozeb, un ditiocarbamato, fue detectado en los acueductos de Bodoque, La Otra Banda y

Las Tapias, durante la segunda y cuarta semana de muestreo, con niveles de concentración entre 0,455 y 1,279  $\mu\text{g}/\text{L}$ .

Los herbicidas triazinas (atrazina y metribuzin) y derivado de urea (linuron) no fueron detectados en la mayoría de las muestras, sin embargo, en muestras positivas se encontraron en niveles relativamente bajos (Tablas III y IV). El atrazina se encontró durante la primera y cuarta semana de muestreo en cuatro acueductos, en niveles que oscilan entre 0,026 y 0,108  $\mu\text{g}/\text{L}$ , mientras que el metribuzin se detectó en tres acueductos en el segundo y tercer muestreo, en concentraciones entre 0,022 y 0,035  $\mu\text{g}/\text{L}$ . Por otra parte, el linuron fue detectado en tres acueductos durante la segunda hasta la cuarta semana de muestreo, principalmente en el acueducto La Otra Banda, en donde fue detectado durante las tres semanas continuas en concentraciones entre 0,068 y 0,460  $\mu\text{g}/\text{L}$ .

En la Tabla III se muestran también las concentraciones totales de mezclas de plaguicidas detectados por semana en cada acueducto bajo estudio. Los resultados revelan que en la primera semana de muestreo, cinco de seis acueductos analizados se encontraron con niveles totales superiores al límite de 0,5  $\mu\text{g}/\text{L}$  fijado por la UE para el agua de consumo humano (7). Las concentraciones totales de mezclas de plaguicidas superaron el límite máximo permitido, desde 1,3 hasta 75 veces, registrando el valor más alto de 37,418  $\mu\text{g}/\text{L}$  en el acueducto Las Tapias. En la segunda y cuarta semana de muestreo, cuatro acueductos sobrepasaron el nivel máximo permitido, entre 1,3 a 4,3 veces; solamente en la tercera semana se detectaron niveles aceptables de contaminación por plaguicidas en todos los acueductos.

## DISCUSIÓN

Los métodos más ampliamente utilizados para el análisis de plaguicidas en mues-

tras ambientales se basan en la aplicación de las técnicas de cromatografía de gas (GC) y cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) (16-20). En el presente estudio se determinaron residuos de plaguicidas en muestras de agua para consumo humano mediante SPE-HPLC-DAD. Con el método SPE, es posible extraer simultáneamente compuestos orgánicos de diferentes polaridades y características ácido-base (20, 21), de igual manera, la técnica de HPLC tiene gran ventaja sobre GC por su capacidad de detectar simultáneamente analitos con un amplio rango de propiedades fisicoquímicas, por lo cual permite el análisis multiresidual y multifuncional de plaguicidas en muestras de agua (20, 21, 23). Por otra parte, el DAD permite hacer un barrido desde 190-900 nm de longitud de onda, de cada uno de los analitos separados por la columna, verificando la identidad del compuesto y asimismo detecta si el analito de interés está eluyendo simultáneamente con algún otro compuesto.

La recuperación de los compuestos orgánicos mediante SPE, es altamente dependiente de la polaridad de los eluyentes, especialmente cuando se extraen varios analitos simultáneamente (21). Luego de haber probado la eficiencia de extracción de residuos de plaguicidas en muestras de agua con diferentes cartuchos Sep Pak ( $\text{C}_8$ , DIOL y  $\text{C}_{18}$ ), las mejores recuperaciones fueron obtenidas con cartuchos Sep Pak  $\text{C}_{18}$  (500 mg, 3 mL). La recuperación fue calculada comparando el área del pico de cada analito después de la extracción con el área del pico del estándar correspondiente en solvente puro. Como se muestra en la Tabla I, el 64% de los plaguicidas presentaron un porcentaje de recuperación mayor al 70%. Del grupo de plaguicidas con altos porcentajes de recuperación, cinco analitos dieron recuperaciones entre 90% y 100%. Estos resultados son bastante satisfactorios, de acuerdo con las Guías de

Control de Calidad Europeo (24), que consideran aceptables las recuperaciones entre 70% y 120%. Por otra parte, cuatro analitos presentaron recuperaciones entre 37% y 61%. Las bajas recuperaciones obtenidas con el metil paration, diazinon, malation y mancozeb pueden atribuirse a la alta polaridad de estos compuestos que contribuyó al bajo rendimiento durante el proceso de extracción mediante SPE.

Los resultados de la validación analítica, realizada de acuerdo a las exigencias internacionales (25,26), mostraron que la metodología empleada tiene buena linealidad, precisión, exactitud y sensibilidad (Tablas I-II). Los valores de límites de detección del método SPE-HPLC-DAD para todos los plaguicidas resultaron  $\leq 0,012 \mu\text{g/L}$  (Tabla I) y por lo tanto, cumplen con el requisito del límite de detección no mayor a  $0,025 \mu\text{g/L}$ , exigido por la Directiva para el Marco del Agua de la Unión Europea (European Water Framework Directive) (24).

Para demostrar la especificidad del método SPE-HPLC-DAD, se evaluó el efecto matriz mediante la adición de estándares en muestras de agua. Diferentes concentraciones de cuatro estándares de plaguicidas: metomilo, atrazina, etil paration y diazinon se adicionaron en una muestra real de agua de acueducto, para investigar la capacidad del método analítico de diferenciar los analitos bajo estudio de otros componentes de la muestra. Fueron comparadas las pendientes de los estándares de calibración con respecto a las pendientes de la adición de estándar en la muestra. Los resultados demostraron que no hay interferencias importantes producto del efecto matriz, relativas a las pendientes de la curva de calibración y las correspondientes de la adición de estándares de metomilo, atrazina, etil paration y diazinon (Fig. 2).

Con el método multiresidual y multifuncional de SPE-HPLC-DAD, se ha demostrado la presencia de residuos de plaguici-

das organofosforados, carbamatos, triazinas y derivados de urea, como contaminantes de las aguas para consumo humano en la región del Municipio Rivas Dávila, Estado Mérida, Venezuela. En particular, los organofosforados y carbamatos, utilizados en la agricultura como insecticidas para resguardar los cultivos de hortalizas, frutas y flores en la región, contaminan las fuentes de agua para consumo humano, en concentraciones por encima de los niveles permitidos por los diferentes organismos internacionales así como de las Normas Venezolanas, que tienen la responsabilidad de garantizar la calidad adecuada del agua de beber (6, 7, 9, 27).

Las muestras de agua recolectadas de seis acueductos del Municipio Rivas Dávila se encontraron contaminadas frecuentemente con los plaguicidas organofosforados estudiados, entre 7% y 25% del total de las muestras analizadas, siendo los más comúnmente detectados el malation (25%) y el diazinon (19%) (Tabla IV). El 61% de las muestras positivas con la presencia de organofosforados sobrepasan al nivel máximo permitido de  $0,1 \mu\text{g/L}$  para plaguicidas individuales, por las Directivas Internacionales de la UE y la EPA-USA. Los organofosforados que se detectaron en concentraciones bastante altas fueron los siguientes: diazinon,  $26,3 \pm 4,4 \mu\text{g/L}$  (acueducto Las tapias, semana 1), metamidofos,  $11,0 \pm 4,1 \mu\text{g/L}$  (acueducto Las tapias, semana 1) y malation,  $2,03 \pm 0,41 \mu\text{g/L}$  (acueducto Bodoque, semana 1) (Tabla III). Los niveles de estos plaguicidas excedieron por 263, 110 y 20 veces, respectivamente, la máxima concentración aceptable ( $0,1 \mu\text{g/L}$ ) para plaguicidas individuales en aguas para consumo humano. En el caso de diazinon, su nivel de contaminación es cinco veces mayor a la concentración de exposición máxima de  $5 \mu\text{g/L}$ , exigido por el Centro de Control de Enfermedades (CCE) de los Estados Unidos para el agua de beber (27).

Entre los carbamatos, el carbofuran se encontró con la más alta frecuencia de detección (39%) pero en concentraciones relativamente bajas, cuyos niveles se encuentran dentro de los límites de contaminación máxima de  $5 \mu\text{g/L}$  en agua para consumo humano, exigido por la OMS para este plaguicida (6). En contraste, el mancozeb fue detectado con menor frecuencia (14%), sin embargo, todas las muestras positivas se encontraron en concentraciones entre 0,455 y  $1,279 \mu\text{g/L}$ , las cuales fueron superiores al nivel permitido por la UE, aunque estos niveles todavía se encuentran dentro del límite máximo permitido ( $6 \mu\text{g/L}$ ) para mancozeb en agua de beber, fijado por el CCE (27).

Los herbicidas triazinas, atrazina y metribuzin, fueron detectados frecuentemente en las muestras de acueductos, 39% y 19%, respectivamente, en niveles bajos entre 0,022 y  $0,108 \mu\text{g/L}$  (Tabla IV). El atrazina es uno de los plaguicidas más comúnmente detectados en el suelo, aguas superficiales así como en agua potable, y se ha convertido en objeto de preocupación constante debido a su capacidad endocrino y actividad carcinogénica (28). A pesar de la prohibición del uso de atrazina en muchos países, incluida la Unión Europea, todavía es el herbicida más empleado en el mundo (29). Los niveles de herbicidas encontrados en este estudio son similares a los reportados en otros trabajos (30-33), con concentraciones que no llegan a los respectivos límites máximos permitidos por la OMS y CCE para atrazina ( $2 \mu\text{g/L}$ ) y metribuzin ( $200 \mu\text{g/L}$ ) (6, 27).

Las concentraciones totales de mezclas de plaguicidas en cada acueducto, durante las cuatro semanas de muestreo, demuestran que el acueducto de Las Tapias es el acueducto con mayor nivel de contaminación, seguido del acueducto de Bailadores, luego de La Otra Banda, Bodoque, Las Playitas y La Cebada, sucesivamente. De acuerdo a la legislación vigente en Venezuela, es-

tos acueductos se consideran aptos para el suministro de agua para consumo humano ya que los niveles de contaminación por plaguicidas organofosforados y carbamatos se encuentran por debajo de  $100 \mu\text{g/L}$ . Sin embargo, de acuerdo con las Directivas Internacionales de la UE y EPA-USA, los diferentes acueductos estudiados sobrepasaron el nivel máximo permitido para el agua de consumo humano, por lo tanto pueden catalogarse como aguas contaminadas por agrotóxicos a un nivel que puede perjudicar la salud humana.

En conclusión, los resultados de este estudio revelan un alto grado de contaminación del agua para consumo humano en la región del Municipio Rivas Dávila por varios plaguicidas de diferentes grupos químicos. Los plaguicidas detectados con mayor frecuencia y en concentraciones que excedieron significativamente los niveles recomendados por la UE y EPA-USA fueron los siguientes: diazinon, metamidofofos y malation (organofosforados), mancozeb (ditiocarbamato) y carbofuran (carbamato).

Es necesario promover una cultura ambiental en toda la población del Municipio Rivas Dávila, particularmente en los agricultores de la zona, que les permita hacer un uso y manejo adecuado de los plaguicidas, lo cual redundaría en reducir la contaminación de las aguas y la conservación del ambiente, y por consiguiente, disminuiría los problemas de salud pública. Este estudio demuestra la urgente necesidad de hacer monitoreo sistemático de la calidad del agua para consumo humano en esta región, así como en otras zonas de intensa actividad agrícola, por el hecho demostrado que estas regiones tienen gran vulnerabilidad a contaminación por plaguicidas. Además, sería pertinente actualizar la legislación vigente en el país, con la finalidad de sincerar la situación de contaminación de las aguas potables en las zonas agrícolas y tomar los correctivos necesarios.

### AGRADECIMIENTOS

Expresamos nuestro agradecimiento a José Beluardi Sánchez, Leisalba Zabala y José Gregorio Peña por su excelente asistencia técnica, así mismo, al Ing. Carlos Alberto Contreras Oballos por su valiosa colaboración en la realización del presente trabajo. Esta investigación fue financiada por el Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT) a través del Proyecto S1-2002000281.

### REFERENCIAS

1. **Bogdanffy MS, Oconnor JC, Hanser JF, Gaddamidi V, Van Pelt CS, Green JW, Cook JC.** Chronic toxicity and oncogenicity bioassay in rats with the chloro-S-triazine herbicide cyanazine. *J Toxicol Environ Health* 2000; 60:567-575.
2. **Kettles MK, Kruse H.** Infections and atopic disorders in childhood and organochlorine exposure. *Arch Environ Health* 2001; 56:485-492.
3. **Rakitsky VN, Koblyakov VA, Turusov VS.** Nongenotoxic (epigenetic) carcinogens: pesticides as an example. A critical review. *Teratog Carcinog Mutagen* 2000; 20:229-240.
4. **Bell EM, Hertz-Picciotto I, Beamont JJ.** Fetal deaths linked to living close to agricultural pesticide use during weeks 3-8 of pregnancy. *Epidemiology* 2001; 12:2.
5. **National Environment Agency.** Code of practice on piped drinking water sampling and safety plants, 2008. Disponible: <http://www.nea.gov.sg/cmms/ehd/cod%20on%20pdw%20Sampling%20and%20Safety%20plants.pdf>.
6. **Organización Mundial de la Salud.** Guías para la calidad del agua potable. 3era Ed. Ginebra (Suiza): Publicaciones de la Organización Mundial de la Salud, 2004. Resumen disponible en: <http://www.cepis.org.pe/busacg/e/guiasoms3corr.pdf>
7. **Fielding, M.** Pesticides in groundwater. Final report to European Crop Protection Association. Medmenham Water Research Centre, 1998.
8. **Gaceta Oficial de la República de Venezuela** Número 36.395, Año CXXV-Mes V (1998), pp 1-4.
9. **Gaceta Oficial de la República de Venezuela** Número 5.021, Año CXXIII-Mes III. Decreto 883, (1995), pp 1-4.
10. **Calderón C, Trinca D, Vera M.** Diagnóstico ambiental integrado: hacia una sustentabilidad agrícola. Microcuenca de las Quebradas La Sucia, Bodoque, San Pablo, Municipio Rivas Dávila, Estado Mérida. (Tesis de Grado) Mérida, Universidad de Los Andes, 1998.
11. **Alcaldía del Municipio Rivas Dávila.** Línea de aducción y red de distribución de acueductos del Municipio Rivas Dávila, 1998.
12. **Flores-García, M E.** Determinación mediante HPLC-DAD de los niveles de plaguicidas en aguas para consumo humano en el Municipio Rivas Dávila, Estado Mérida, Venezuela. Trabajo Especial de Grado para optar al título de Licenciado en Química, Universidad de Los Andes, 2009.
13. **Neira G, Useche Y.** Análisis de la contaminación por plaguicidas agroquímicos en el agua para consumo humano y en las aguas superficiales en Bailadores, Municipio Rivas Dávila, Estado Mérida, Venezuela. Tesis de grado para optar al título de Licenciado en Bioanálisis, Universidad de Los Andes, 2003.
14. **Aguilar C, Borrull FM, Marcé RM.** On-line and off-line solid-phase extraction with styrene-divinylbenzene-membrane extraction disks for determining pesticides in water by reversed-phase liquid chromatography-diode-array detection. *J Chromatogr A* 1996; 754:77-84.
15. **Nunes GS, Ribeiro ML, Polese L, Barceló D.** Comparison of different clean-up procedures for the determination of N-methylcarbamate insecticides in vegetable matrices by high performance liquid chromatography with UV detection. *J Chromatogr A* 1998; 795:43-51.
16. **Martínez V, Pablos E, Garrido F, Arrebola F.** Pesticide trace analysis using solid-

- phase extraction and gas chromatography with electron-capture and tandem mass spectrometric detection in water samples. *J Chromatogr A* 2000; 867:235-245.
17. **Santos M, Barroso R, Toledano S, Fernandez G, Polo L.** Stability studies of carbamate pesticides and analysis by gas chromatography with flame ionization and nitrogen-phosphorus detection. *J Chromatogr A* 2001; 921:287-296.
  18. **Henry K, Rotich Z, Zhang J, Jinchang L.** Optimization of high-performance liquid chromatography and solid-phase extraction for determination of organophosphorus pesticide residues in environmental samples. *J Environ Anal Chem* 2003; 83:851-860.
  19. **Sanchez A, Sampedro M, Unceta N, Goicolea M, Barrio R.** Solid-phase microextraction coupled with high performance liquid chromatography using on-line diode-array and electrochemical detection for the determination of fenitrothion and its main metabolites in environmental water samples. *J Chromatogr A* 2005; 1094: 70-76.
  20. **Mezcua M, Agüera A, Lluís L, Cortés M, Bagó B, Fernández A.** Application of ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry to the analysis of priority pesticides in groundwater. *J Chromatogr A* 2006; 1109:222-227.
  21. **Pichon V.** Solid-phase extracción for multiresidue análisis of organic contaminants in water. *J Chromatogr A* 2000; 885: 195-215.
  22. **Peñalver A.** Aplicación de la microextracción en fase sólida al análisis medio ambiental. (Tesis Doctoral), Tarragon (España), Universitat Rovira I Virgili, 2002.
  23. **Lambropoulou D, Sakkas V, Hela D, Albanis T.** Application of solid-phase microextraction in the monitoring of priority pesticides in the Kalamas River (N.W. Greece). *J Chromatogr A* 2002; 963:107-116.
  24. **Council Directive 98/83/EC of 3 November (1998).** On the quality of water intended for human consumption. Official Journal of the European Communities, L330 (05/12/1998), 32-54. Disponible: <http://www.lenntech.com/espanol/estándares-europeos-calidad-agua-potable.htm>
  25. **Pizzuti I, De Kok A, Zanella R, Adaime M, Wickert C, Prestes O.** Method validation for the analysis of 169 pesticides in soya grain, without clean up, by liquid chromatography-tandem mass spectrometry using positive and negative electrospray ionization; *J Chromatogr A* 2007; 1142: 123-136.
  26. **Kmellár B, Fodor F, Pareja L.** Validation and uncertainty study of a comprehensive list of 160 pesticides residues in multi-class vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A* 2008; 1215 (1-2):37-50.
  27. **Maine Center for Disease Control, Maine Department of Human Services (2011).** Maximum Exposure Guidelines (MEGs) for drinking water. Environmental and Occupational Health Program, 1-6. Disponible: <http://www.maine.gov/dhhs/eohp/wells/documents/MEGTableFebruary42011.pdf>
  28. **Fan W, Yanase T, Morinaga H, Gondo S, Okabe T, Nomura M, Komatsu T, Morohashi K, Hayes TB, Takayanagi R, Nawata H.** Atrazine-induced aromatase expression is SF-1 dependent: implications for endocrine disruption in wildlife and reproductive cancers in humans. *Environ Health Perspect* 2007; 115(5):720-727.
  29. **Jablonowski ND, Schäffer A, Burauel P.** Still present after all these years: persistence plus potential toxicity raise questions about the use of atrazine. *Environ Sci Pollut Res Int* 2011; 18(2):328-31.
  30. **Badach H, Nazimek T, Kaminska IA.** Pesticide content in drinking water samples collected from orchard areas in central Poland. *Ann Agric Environ Med* 2007; 14:109-114.
  31. **Dores EF, Carbo L, Ribeiro ML, De-Lamonica-Freire EM.** Pesticide levels in ground and surface waters of Primavera do Leste Region, Mato Grosso, Brazil. *J Chromatogr Sci.* 2008; 46(7):585-590.
  32. **Woudneh MB, Ou Z, Sekela M, Tuominen T, Gledhill M.** Pesticide multiresidues in waters of the Lower Fraser Valley, British

- Columbia, Canada. Part II. Groundwater. *J Environ Qual*. 2009; 38(3):948-54.
33. **Fava L, Orru MA, Scardala S, Alonzo E, Fardella M, Strumia C, Martinelli A, Finocchiaro S, Previtiera M, Franchi A, Cala P, Dosis M, Bartoli D, Sartori G, Broglia L, Funari E.** Pesticides and their metabolites in selected groundwater and surface water used for drinking. *Ann Ist Super Sanita* 2010; 46 (3): 309-316.