Rev. Int. Contam. Ambie. 28 (4) 289-301, 2012

NIVELES DE PLAGUICIDAS EN AGUAS SUPERFICIALES DE UNA REGIÓN AGRÍCOLA DEL ESTADO MÉRIDA, VENEZUELA, ENTRE 2008 Y 2010

Yuri MOLINA-MORALES[1], Mery FLORES-GARCÍA[1], Alirio BALZA-QUINTERO[1], Pedro BENÍTEZ-DÍAZ[2] y Leticia MIRANDA-CONTRERAS[1*]

[1] Laboratorio de Neuroquímica, Centro de Microscopía Electrónica "Dr. Ernesto Palacios Prü", Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela
[2] Departamento de Botánica y Ciencis Básicas, Facultad de Ciencias Forestales y Ambientales, Universidad de Los Andes Mérida-Venezuela
*Autor responsable; Lmiranda@ula.ve

(Recibido junio 2011, aceptado septiembre 2012)

Palabras clave: aguas superficiales, plaguicidas, SPE-HPLC-DAD, Mérida-Venezuela

RESUMEN

La fuerte demanda de producción agrícola conlleva al uso indiscriminado de agroquímicos causando el desmejoramiento de la calidad de las aguas superficiales. En la comunidad agrícola de Bailadores, municipio Rivas Dávila, Estado Mérida, Venezuela, fueron monitoreados los ríos Las Tapias, Las Playitas y Mocoties por la presencia de residuos de plaguicidas durante 2008 y 2010. Las muestras de agua fueron sometidas a una extracción en fase sólida y se analizó la presencia de residuos de plaguicidas mediante HPLC con detector de arreglo de diodos (SPE-HPLC-DAD). Los residuos de plaguicidas detectados con mayor frecuencia y en más altas concentraciones fueron los siguientes: clorpirifos (302.9±0.9 µg/L), diazinon (459±4.0 µg/L), dimetoato (55±3.0 µg/L), mancozeb (108±1.0 µg/L) y metamidofos (107±8.0 µg/L), los cuales se encuentran en la lista de plaguicidas muy peligrosos de la Red Internacional de Control de Plaguicidas. En todos los casos, los niveles detectados superan los límites establecidos por la Unión Europea y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América. La concentración total de los organofosforados supera también los límites establecidos por la legislación venezolana. Los resultados de este estudio demuestran un alto nivel de contaminación por plaguicidas de los principales cursos de aguas superficiales del municipio Rivas Dávila. Se recomienda continuar con un programa de monitoreo de plaguicidas y la necesidad de cambiar el modo de producción actual hacia una práctica agrícola sostenible, que permita reducir la utilización de agroquímicos y sus consecuencias negativas para el ambiente y la salud humana.

Key words: superficial waters, pesticides, SPE-HPLC-DAD, Mérida-Venezuela

ABSTRACT

The strong demand for agricultural production has led to an indiscriminate use of agrochemicals causing the decline in the quality of surface waters. In the agricultural community of Bailadores, Municipality of Rivas Davila, Mérida State, Venezuela, the rivers of Las Tapias, Las Playitas and Mocoties were monitored for the presence of pesticide

residues during 2008 and 2010. Water samples were subjected to solid phase extraction and analyzed for the presence of pesticide residues by HPLC with diode array detector (SPE-HPLC-DAD) using a validated multiresidual method. The pesticide residues that were detected at higher frequencies and greater concentrations were the following: chlorpyrifos (302.9±0.9 µg/L), diazinon (459±4.0 µg/L), dimethoate (55±3.0 µg/L), mancozeb (108±1.0 µg/L) and methamidophos (107±8.0 µg/L), which are all found in the list of highly dangerous pesticides by the International Pesticides Control Network. In all cases, the levels exceeded the limits set by the European Union and the Environmental Protection Agency of the United States. The total concentration of organophosphates also exceeded the limits established by the Venezuelan law. The results of this study demonstrate a high level of pesticide contamination of the principal surface water courses in the Municipality of Rivas Dávila. It is recommended to implement a pesticide monitoring program and the need to change the current mode of production to a sustainable agricultural practice, which will allow to reduce the use of agrochemicals and their negative consequences to the environment and the human health.

INTRODUCCIÓN

La creciente demanda mundial de alimentos ha traído como consecuencia una constante expansión de la frontera agrícola y la implementación de nuevos procedimientos y tecnologías para elevar la productividad por hectárea. Sin embargo, la explotación intensiva de la tierra ha tenido altos costos ecológicos, como son la deforestación de grandes extensiones de bosque, erosión de los suelos y disminución de su fertilidad, drenaje y relleno de humedales y pérdida de biodiversidad (Holt-Gimenez *et al.* 2006, Ceccon 2008). Por otra parte, desde finales de los años cincuenta se han planteado serias dudas sobre la sostenibilidad de la agricultura moderna, debido a que desde entonces y hasta ahora, el incremento en la productividad se ha logrado en gran medida a través de la utilización de elevados volúmenes de compuestos químicos sintéticos (agroquímicos), como los plaguicidas y fertilizantes, que pueden tener efectos negativos sobre el ambiente y la salud de los seres humanos (Torres y Capote 2004, Martínez Castillo 2008).

La producción agrícola mundial depende considerablemente de la utilización de plaguicidas, debido a que estos agroquímicos reducen los daños y pérdidas por la acción de malezas, insectos y enfermedades infecciosas, garantizando desde este punto de vista la calidad del producto final (Ramírez y Lacasaña 2001). Pero en el corto plazo, la realidad es que las plagas desarrollan resistencia, obligando a aumentar las cantidades de plaguicidas utilizados en los cultivos, preparar mezclas de principios activos y sintetizar nuevos y más potentes compuestos. Bajo este esquema, las plagas nunca son exterminadas por completo y la contaminación producida por el uso indiscriminado de agroquímicos puede actuar negativamente sobre el ser humano y otros organismos del ecosistema, originando problemas de salud pública y el deterioro del ambiente (Plenge-Tellechea *et al.* 2007).

La gran mayoría de los plaguicidas utilizados en la agricultura moderna son nocivos para la salud humana y se ha podido comprobar sus efectos negativos sobre los sistemas nervioso, endócrino e inmunológico, considerándose generadores potenciales de enfermedades como cáncer, asma e infertilidad, entre otras (Karam *et al.* 2004). El problema de la presencia de plaguicidas en el ambiente ha causado gran preocupación a nivel mundial, lo cual se evidencia en la implementación de normas y procedimientos desarrollados por instituciones como la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA 2011), la Unión Europea (EUA) (Commission 2011), la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO 2011), Organización Internacional del Trabajo (OIT) y la Organización Mundial de Salud (WHO 2011), donde se establecen los límites máximos de residuos de plaguicidas permitidos en agua corriente y para consumo humano, alimentos, aire y suelos.

En Venezuela existe gran preocupación sobre la contaminación por residuos de plaguicidas en las fuentes de agua y en los alimentos, así como también sobre los efectos de la contaminación por plaguicidas sobre la salud humana (Torres y Capote 2004). En trabajos más recientes, se ha demostrado que el herbicida atrazina, empleado también para el control de algas en la acuicultura, causa daños serios e irreversibles en el riñón de los peces (Segnini de Bravo *et al.* 2005). En un estudio

sobre los frutos de guayaba cultivados en el estado Zulia, fueron encontrados residuos de malation y clorpirifos, y se concluyó que el fruto es apto para consumo humano tres días después de su fumigación (Sánchez *et al.* 2005). En cuatro marcas comerciales de fórmulas infantiles fue detectada la presencia de plaguicidas organoclorados con niveles que sobrepasan los límites establecidos por el Codex Alimentarius (Izquierdo *et al.* 2004). Otros estudios también han demostrado contaminación por residuos de plaguicidas organoclorados y organofosforados en tres marcas comerciales de yogurt (Medina *et al.* 2010), en aceites vegetales (Piñero González *et al.* 2007), en cebollas cultivadas en la depresión de Quíbor (Pierre y Betancourt 2007) y en algunos rubros agrícolas producidos en el estado Táchira (Quintero *et al.* 2008). Por otra parte, se ha demostrado en animales de experimentación que la exposición prenatal a los plaguicidas mancozeb y paraquat afectan negativamente el desarrollo de los principales grupos neuronales del cerebelo y la corteza cerebral (Miranda-Contreras *et al.* 2005, Benítez-Díaz y Miranda-Contreras 2009).

Una de las zonas de Venezuela donde el problema de la contaminación por la utilización inadecuada de plaguicidas causa gran preocupación es la región Andina, constituida por los estados Mérida, Táchira y Trujillo. El objetivo del presente estudio fue obtener datos sobre la contaminación por plaguicidas en los tres principales ríos del municipio Rivas Dávila del estado Mérida, ubicado al occidente de Venezuela. Esta es una región de intensa actividad agrícola, llegando en el 2009 a un total de producción de 45 171 Tm en una superficie cosechada de 1517 ha (CORPOANDES 2009). En este trabajo se reportan los niveles de residuos de plaguicidas en los tres ríos durante dos períodos de muestreo: en el mes de mayo de 2008 y mayo de 2010. Los resultados de este estudio permitirán alertar sobre la contaminación en la zona y los posibles problemas de salud pública.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Los estándares de plaguicidas fueron obtenidos de la casa comercial AccuStandard: metilparation (99 %), paration etílico (100.1 µg/mL), metamidofos (100.4 µg/mL), dimetoato (98.9 µg/mL), diazinon (100.2 µg/mL), clorpirifos (100.1 µg/mL), malation (100.4 µg/mL), carbofuran (98.5 %), metomilo (100.1 µg/mL), mancozeb (99 %), atrazina (99 %), metribuzin (99 %) y linuron (100.7 µg/mL). Los solventes orgánicos utilizados fueron de grado HPLC: acetonitrilo (Mallinckrodt), metanol (J.T. Baker), dicloroetano (Merck) y acetona (Merck). El agua ultra pura fue obtenida de un sistema de purificación Millipore Milli Q. Para la extracción y preconcentración de las muestras se emplearon cartuchos C_{18} SPE (Sep-Pak C_{18} VAC RC, 500 mg, 3 mL, marca Waters).

Área de estudio

El municipio Rivas Dávila conforma la zona alta del valle del río Mocotíes, posee una altitud promedio de 1800 msnm y se ubica entre las coordenadas geográficas 8º09’29’’- 8º19’39’’ de latitud norte y 71º44’53’’- 71º54’38’’ de longitud oeste (CORPOANDES 2009). El complejo hidrológico del municipio Rivas Dávila está compuesto principalmente por el río Mocotíes, el cual se forma de la unión entre los ríos Las Tapias y Zarzales, que también es conocido como río Las Playitas (Silva 1999, CORPOANDES 2009). Es importante destacar, que muchas de las corrientes de aguas superficiales de la región son utilizadas actualmente para alimentar sistemas de riego agrícola y en algunos casos, hasta son utilizadas para el consumo humano.

En la **figura 1**, se muestran los sitios (S) de muestreo: S1, al final del Río Las Tapias; S2, al final del Río Las Playitas; S3, en la unión de los ríos Las Tapias y Las Playitas, donde se origina el río Mocotíes (Mocotíes i); y S4, Río Mocotíes en el sector La Capellanía (Mocotíes c), cercano del casco central de la población de Bailadores.

Recolección de muestras

Se colectaron 9 muestras simples de 500 mL en cada uno de los puntos de muestreo escogidos. Las muestras correspondientes a cada sitio de muestreo se mezclaron en un frasco de vidrio ámbar, previamente lavado con un jabón suave, solución sulfocrómica, abundante agua de chorro y agua Milli Q. En esta forma, se obtuvo una muestra compuesta con un volumen total de 4 L, la cual fue analizada por triplicado procesando volúmenes de 1 L. Las muestras se mantuvieron a 4 ºC hasta el momento de la extracción.

Análisis de residuos de plaguicidas mediante HPLC-DAD

Se analizaron 13 plaguicidas seleccionados de una lista de los 35 ingredientes activos más utilizados en la región, información que se obtuvo a través de entrevistas con las empresas comercializadoras de agroquímicos en la zona (Flores-García *et al*. 2011). Los compuestos analizados fueron: organofosfo-

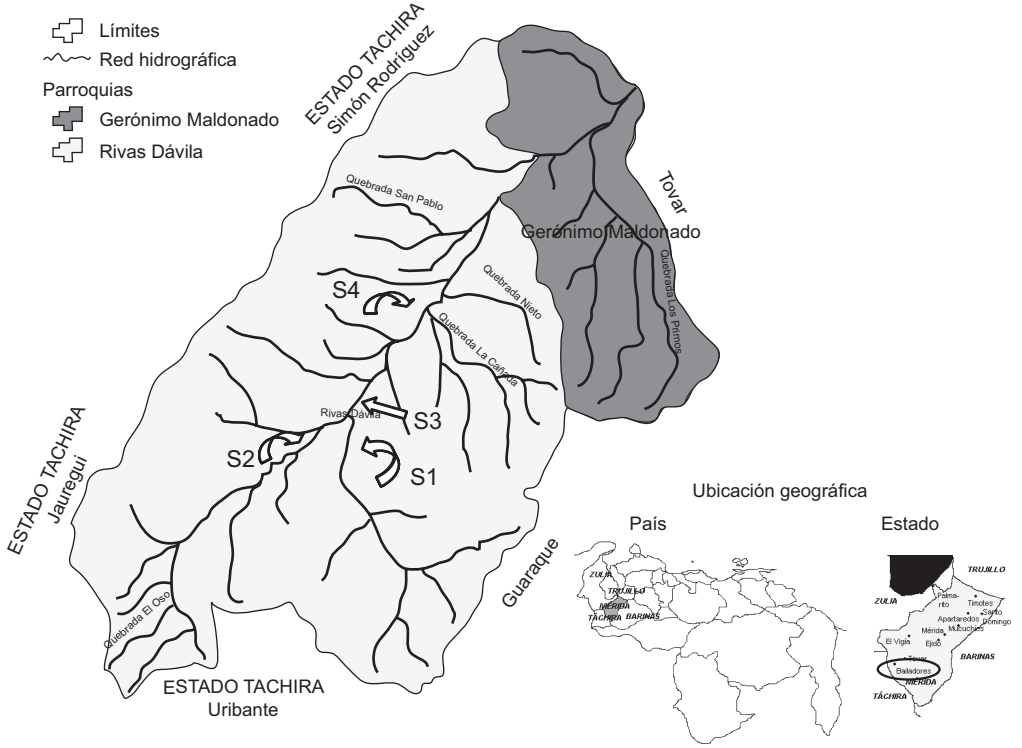


Fig. 1. Sitios de muestreo: **S1**, al final del Río Las Tapias; **S2**, al final del Río Las Playitas, **S3**, en la unión de los ríos Las Tapias y Las Playitas, donde se origina el río Mocotíes (Mocotíes i); y **S4**, Río Mocotíes en el sector Capellanía (Mocotíes c) (CORPOANDES 2009)

rados (OF): malation, metilparation, etilparation, metamidofos, dimetoato, clorpirifos y diazinon; carbamatos (CM): carbofuran y metomilo; ditiocarbamato (DTCM): mancozeb; triazinas (TA): atrazina y metribuzin; y derivado de urea (DU): linuron.

Los residuos de plaguicidas en muestras de agua se determinaron mediante la extracción usando el método de SPE seguido de análisis por HPLC-DAD, de acuerdo con el método de análisis desarrollado y validado en nuestro laboratorio (Flores-García *et al.* 2011).

Se tomó una alícuota de 1L de agua de cada uno de los diferentes sitios de muestreo. Se filtró a través de papel Whatman Nº 1 y luego a través de membranas Millipore de 0.45 µm y 0.22 µm sucesivamente. Posteriormente, se procedió a activar el cartucho Sep-Pak C18 con 6 mL de diclorometano, luego 6 mL de acetonitrilo y finalmente 6 mL de agua MilliQ ajustada a pH 3 con ácido fosfórico, para finalmente pasar la muestra a través del cartucho aplicando vacío. Paso seguido, el cartucho se lavó con 5 mL de agua MilliQ y se le aplicó vacío durante 30 minutos hasta secarlo. Luego, se realizó la elución con 2 porciones de 1 mL de acetona. El solvente de los eluatos se evaporó en ambiente de nitrógeno y el extracto seco se resuspendió en 250 µL de fase móvil A (80:20, v/v, H_2O/metanol). El resuspendido se filtró a través de membrana Durapore de 0.45 µm y se tomó una alícuota de 100 µL para inyectarla por HPLC.

El análisis de residuos de plaguicidas fue realizado en el sistema de HPLC-DAD, marca Agilent serie 1200, equipado con una bomba binaria, desgasificador, inyector manual Rheodyne de 100 µL, horno para columna y detector de arreglo de diodos (DAD). Los parámetros del sistema y los datos cromatográficos fueron controlados y analizados empleando el programa ChemStation. Se utilizó una columna de fase reversa C_{18}, de 5 µm de tamaño de partícula y dimensiones de 4.6 × 250 mm, marca Waters SPHERISORB, mantenida a 33 ºC. 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_2O MilliQ, ajustada a pH 4.6 con ácido fosfórico y la fase móvil B, 90 % metanol en H_2O MilliQ, pH 4.6. Los compuestos fueron detectados por su absorbancia a 220, 230 y 300 nm con el detector DAD y cuantificados por el método del estándar externo.

CUADRO I. COMPARACIÓN DE LOS NIVELES DE PLAGUICIDAS (µg/L) EN EL RÍO LAS TAPIAS DEL MUNICIPIO RIVAS DÁVILA, MÉRIDA-VENEZUELA, DURANTE LOS PERÍODOS DE MUESTREO MAYO 2008 Y MAYO 2010

Plaguicida	Mayo 2008				Mayo 2010			
	Semana I	Semana II	Semana III	Semana IV	Semana I	Semana II	Semana III	Semana IV
Atrazina	0.050±0.005	0.0010± 0.0005[a]	0.030± 0.002[a]	ND	ND	ND	ND	ND
Carbofuran	0.030±0.002	0.009 ± 0.001[c]	0.060± 0.002[a]	0.040±0.001	0.686 ± 0.030[a]	223.4 ± 0[a]	1.91 ±0.04[a]	ND
Clorpirifos	0.87 ±0.01	3.6 ± 0.2[a]	ND	ND	17.2 ± 0.8	63.9 ± 0.1[a]	ND	ND
Diazinon	0.11 ±0.02	ND	0.040± 0.005	0.020±0.001	243.3 ± 0.1	55 ± 3	119 ±2[a]	ND
Dimetoato	0.030±0.001	0.19 ± 0.04	0.8 ± 0.2	0.45 ±0.02	ND	ND	ND	ND
Etil paration	ND	0.020 ± 0.001	3.38 ± 0.06[a]	ND	ND	ND	ND	ND
Linuron	0.070±0.004	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Malation	0.08 ±0.01	0.780 ± 0.005[a]	3.38 ± 0.06[a]	ND	ND	ND	ND	ND
Mancozeb	0.030±0.005	3.29 ± 0.03[a]	ND	ND	28.7 ± 0.8[a]	ND	16 ±3[a]	ND
Metamidofos	0.28 ±0.02	8.80 ± 0.07[a]	0.20 ± 0.01[a]	ND	28.7 ± 0.5[a]	ND	72.2 ±0.5[a]	ND
Metil paration	0.080±0.002[a]	ND	0.040± 0.005[a]	0.020±0.001[a]	ND	ND	ND	ND
Metomilo	0.010±0.002	0.200 ± 0.004[a]	0.84 ± 0.06[a]	0.30 ±0.001[a]	0.453 ± 0.001[a]	ND	0.066±0.001[a]	ND
Metribuzin	0.010±0.001[b]	ND	0.020± 0.001	ND	1.2 ± 0.8	9.53±0.01[a]	2.9 ±0.1[a]	ND

Los resultados se expresan como el promedio ± la desviación estándar.
ND: no detectado. a: $p < 0.001$; b: $p< 0.01$; c: $p<0.05$ (n = 6)
*Para todos los plaguicidas la diferencia entre 2008 y 2010 es estadísticamente significativa

Estadística

Los resultados fueron expresados en promedio ± desviación estándar (X ± 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 Graph Pad InStat 3.

RESULTADOS

Niveles de residuos de plaguicidas

En los **cuadros I** a **IV**, se muestran los niveles de cada uno de los plaguicidas estudiados en los diferentes ríos y durante las cuatro semanas de muestreo de 2008 y 2010. Como se puede observar, en la mayoría de los casos hay diferencias estadísticamente significativas en las concentraciones de plaguicidas detectados entre los dos períodos de muestreo. Los plaguicidas detectados en más altas concentraciones fueron los siguientes: diazinon, 459±4.0 µg/L en la semana I de mayo 2008 en el río Mocotíes c (**Cuadro IV**); clorpirifos, 302.9±0.9 µg/L en la semana I de mayo 2010 en el río Mocotíes c (**Cuadro IV**); mancozeb, 108±1.0 µg/L en la semana I de mayo 2010 en el río Mocotíes c (**Cuadro IV**); metamidofos, 107±8.0 µg/L en la semana I de mayo 2010 en río Las Playitas (**Cuadro II**); y dimetoato, 55±3.0 µg/L en la semana II de Mayo 2010 en el río Las Tapias (**Cuadro I**). De estos cinco plaguicidas, cuatro son OF y uno es un DTCM (mancozeb).

En las **figuras 2** y **3**, se muestran los gráficos donde se comparan los niveles totales de cada plaguicida detectado en cada uno de los ríos estudiados, en mayo de 2008 y 2010. En la mayoría de los casos se observó que las concentraciones detectadas para el período 2010 superan con creces las del período 2008 para los ríos Las Tapias, Las Playitas y Mocotíes. Por ejemplo, la concentración total de diazinon en el río Las Tapias aumentó 2500 veces en el muestreo de 2010 en comparación con el de 2008 (**Fig. 2A**); en el caso de metamidofos, hubo un incremento de 78 veces en el río Las Playitas (**Fig. 2B**), mientras que el nivel de clorpirifos aumentó 8 veces en los dos sitios de muestreo del río Mocoties (**Fig. 3A, B**).

Los resultados demuestran que los mayores contaminantes en todos los ríos estudiados son los plaguicidas OF. Estos altos niveles totales se deben a contribuciones individuales muy importantes, como es el caso del clorpirifos, diazinon, dimetoato y metamidofos en el río Las Tapias durante el muestreo de 2010 (**Fig. 2A**); clorpirifos, diazinon, dimetoato y metamidofos en el río Las Playitas durante el muestreo de 2008 y 2010 (**Fig. 2B**); clorpirifos, diazinon, dimetoato y metamidofos en el río Mocotíes i durante el muestreo de 2008 y 2010 (**Fig. 3A**); clorpirifos, diazinon y metamidofos en el río Mocotíes c durante el muestreo de 2008 y 2010 (**Fig. 3B**).

Frecuencia de aparición de residuos de plaguicidas

En el **cuadro V** se puede observar la frecuencia de aparición de cada uno de los plaguicidas durante las cuatro semanas de muestreo en los dos períodos

CUADRO II. COMPARACIÓN DE LOS NIVELES DE PLAGUICIDAS (µg/L) EN EL RÍO LAS PLAYITAS DEL MUNICIPIO RIVAS DÁVILA, MÉRIDA - VENEZUELA, DURANTE LOS PERÍODOS DE MUESTREO: MAYO 2008 Y MAYO 2010

Plaguicida	Mayo 2008				Mayo 2010			
	Semana I	Semana II	Semana III	Semana IV	Semana I	Semana II	Semana III	Semana IV
Atrazina	1.99 ± 0.01	0.30 ± 0.01[a]	0.030 ± 0.002	0.08 ± 0.01[a]	ND	ND	ND	ND
Carbofuran	0.34 ± 0.01[a]	ND	0.080 ± 0.002[a]	0.24 ± 0.04	ND	ND	2.15 ± 0.01[a]	ND
Clorpirifos	ND	9.7 ± 0.3[c]	18.09 ± 0.09[b]	ND	ND	ND	151 ±15[a]	ND
Diazinon	13.5 ± 0.6	28.3 ± 0.2[a]	12.1 ± 0.4[a]	ND	32 ± 9[a]	ND	54 ± 2[a]	ND
Dimetoato	0.080 ± 0.005	0.12 ± 0.05	0.13 ± 0.01	1.30 ± 0.09[b]	ND	ND	27 ± 2[a]	ND
Etil paration	ND	ND	0.33 ± 0.05[a]	ND	ND	ND	ND	ND
Linuron	0.080 ± 0.005	ND	0.100 ± 0.004[a]	0.04 ± 0.01[a]	ND	ND	ND	ND
Malation	2.7 ± 0.3[a]	ND	0.30 ± 0.07[a]	3.1 ± 0.1[a]	ND	ND	ND	ND
Mancozeb	2.7 ± 0.3[a]	ND	0.520 ± 0.005	0.79 ± 0.03	13.1 ± 0.8[a]	ND	6.4 ± 0.9[a]	ND
Metamidofos	ND	0.29 ± 0.02	1.9 ± 0.1[a]	0.29 ± 0.02[a]	107 ± 8[a]	ND	87.1 ± 0.9	ND
Metil paration	ND	ND	0.030 ± 0.003[a]	ND	ND	ND	ND	ND
Metomilo*	ND	0.080 ± 0.002	0.12 ± 0.01[a]	0.30 ± 0.01[a]	0.21± 0.01	ND	0.412± 0.001	ND
Metribuzin	0.0010± 0.0002	0.010 ± 0.001[a]	0.030 ± 0.001[a]	0.010± 0.001[a]	ND	ND	ND	ND

Los resultados se expresan como el promedio ± la desviación estándar.
ND: no detectado. a: $p < 0.001$; b: $p < 0.01$; c: $p < 0.05$ ($n = 6$)
*Para todos los plaguicidas la diferencia entre 2008 y 2010 es estadísticamente significativa

de estudio. Las máximas frecuencias de detección por plaguicida individual (100 %) se encontraron durante mayo de 2008, por el contrario, durante mayo de 2010 ninguno de los plaguicidas estudiados llegó al 100 % de aparición. Los principios activos que mostraron la máxima frecuencia individual fueron: atrazina en los ríos Las Playitas y Mocotíes i, carbofuran en el río Las Tapias, dimetoato en los ríos Las Tapias y Las Playitas, mancozeb en el río Mocotíes i, metamidofos en el río Las Tapias, metomilo en el río Las Tapias y metribuzin en el río Las Playitas.

En la **figura 4**, se muestra una gráfica comparativa del promedio de detección por grupo químico

CUADRO III. COMPARACIÓN DE LOS NIVELES DE PLAGUICIDAS (µg/L) AL INICIO DEL RÍO MOCOTÍES (MOCOTÍES I) DEL MUNICIPIO RIVAS DÁVILA, MÉRIDA - VENEZUELA, DURANTE LOS PERÍODOS DE MUESTREO: MAYO 2008 Y MAYO 2010.

Plaguicida	Mayo 2008				Mayo 2010			
	Semana I	Semana II	Semana III	Semana IV	Semana I	Semana II	Semana III	Semana IV
Atrazina	0.020 ± 0.003	0.080 ± 0.001[a]	0.050 ± 0.005	0.020 ± 0.001[a]	ND	ND	ND	ND
Carbofuran	0.27 ± 0.02	0.080 ± 0.001[a]	0.020 ± 0.001[a]	ND	ND	ND	ND	ND
Clorpirifos	ND	50.4 ± 0.2[a]	6.69 ± 0.09[a]	ND	212 ±35	137.6 ±0.1[a]	119 ±6[b]	ND
Diazinon	26.1 ± 0.9	0.28 ± 0.02	0.180 ± 0.001	ND	130 ±21[a]	ND	115.2 ±0.1[a]	ND
Dimetoato	0.15 ± 0.01	2.9 ± 0.1	0.010 ± 0.001	ND	50 ±7	21 ±2[a]	3.34 ±0.03[a]	ND
Etil paration	ND	2.9 ± 0.1[a]	0.012 ± 0.002[a]	ND	ND	ND	ND	ND
Linuron	ND	ND	ND	0.34 ± 0.02[a]	ND	ND	ND	ND
Malation	8.9 ± 0.1[a]	ND	0.080 ± 0.005[b]	1.15 ± 0.03[a]	ND	ND	ND	ND
Mancozeb	0.92 ± 0.02	0.720 ± 0.005	0.66 ± 0.02	0.36 ± 0.04	10.2±0.2	0.44±0.04[a]	6.6 ±0.8[a]	ND
Metamidofos	0.75 ± 0.09	2.1 ± 0.1	ND	0.950 ± 0.005	39 ±4	17.2 ±0.3[a]	42 ±4[a]	ND
Metil paration*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metomilo	0.010 ± 0.001[a]	ND	0.340 ± 0.001[a]	0.023± 0.00	0.084 ±0.001[a]	ND	ND	ND
Metribuzin	0.010 ± 0.003	0.080 ± 0.001[a]	ND	ND	ND	ND	2.398±0.001[a]	ND

Los resultados se expresan como el promedio ± la desviación estándar.
ND: no detectado. a: $p < 0.001$; b: $p < 0.01$; c: $p < 0.05$ ($n = 6$)
* Para todos los plaguicidas la diferencia entre 2008 y 2010 es estadísticamente significativa

CUADRO IV. COMPARACIÓN DE LOS NIVELES DE PLAGUICIDAS (µg/L) EN EL RÍO MOCOTÍES A LA ALTURA DE LA CAPELLANÍA (MOCOTIES C) DEL MUNICIPIO RIVAS DÁVILA, MÉRIDA - VENEZUELA, DURANTE LOS PERÍODOS DE MUESTREO: MAYO 2008 Y MAYO 2010

Plaguicida	Mayo 2008				Mayo 2010			
	Semana I	Semana II	Semana III	Semana IV	Semana I	Semana II	Semana III	Semana IV
Atrazina	0.200± 0.008	0.16 ± 0.02[a]	ND	0.010 ± 0.002	0.0030 ± 0.0001[a]	ND	ND	ND
Carbofuran*	0.350± 0.001	0.19 ± 0.01	ND	ND	0.128 ± 0.001	1.8 ±0.5[a]	ND	ND
Clorpirifos	37 ± 2	26.1 ± 0.2[a]	4.2 ± 0.7[a]	ND	302.9 ± 0.9[a]	ND	180.1 ± 0.1[a]	ND
Diazinon	459 ± 4	57 ± 3[a]	ND	ND	226 ± 1[a]	ND	127 ± 18[a]	ND
Dimetoato	0.9 ± 0.2	0.20 ± 0.06[a]	ND	0.050 ± 0.001	0.118 ± 0.001	ND	ND	ND
Etil paration	0.72 ± 0.04	0.30 ± 0.01[a]	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Linuron*	ND	ND	ND	0.35 ± 0.02[a]	ND	ND	ND	ND
Malation	0.78 ± 0.02[a]	ND	6.6 ± 0.4[a]	0.89 ± 0.01[a]	ND	ND	ND	ND
Mancozeb	40 ± 1	44 ± 2[a]	9.6 ± 0.9[a]	ND	108 ± 1	22.0 ±0.1[a]	ND	ND
Metamidofos	16 ± 1	1.1 ± 0.4[a]	0.33 ± 0.02	0.370 ± 0.007	82 ± 3	3.23±0.01[a]	41 ± 4[a]	ND
Metil paration*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metomilo*	0.38 ± 0.05	0.22 ± 0.05[a]	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metribuzin*	0.050± 0.003[a]	ND	ND	0.0030± 0.0001	5.35 ± 0.01[a]	ND	ND	ND

Los resultados se expresan como el promedio ± la desviación estándar.
ND: no detectado. a: $p < 0.001$; b: $p < 0.01$; c: $p < 0.05$ ($n = 6$)
* Para todos los plaguicidas excepto el carbofuran, linuron, metil paration, metomilo y metribuzin la diferencia entre 2008 y 2010 es estadísticamente significativa.

de plaguicidas en los dos períodos de estudio, en donde se puede apreciar que la frecuencia total de aparición de plaguicidas es prácticamente el doble en mayo de 2008 al compararlo con el mismo período de 2010. Los OF fueron los principios activos con mayor frecuencia de aparición (mayo 2008) y con los niveles más altos detectados (mayo 2010). En 2008, se detectó un mayor número de principios activos que en 2010, sin embargo, a pesar de que se encontró menor diversidad de principios activos, los niveles de plaguicidas hallados en 2010 fueron mayores (**Cuadros I-IV**). Es importante hacer notar el caso del mancozeb, que a diferencia de los otros tiene frecuencias de detección comparables en ambos períodos de muestreo (**Fig. 4**). Adicionalmente, la frecuencia de aparición del mancozeb, tanto en el período 2008 como 2010, es similar a la frecuencia de aparición de los OF en el período 2010.

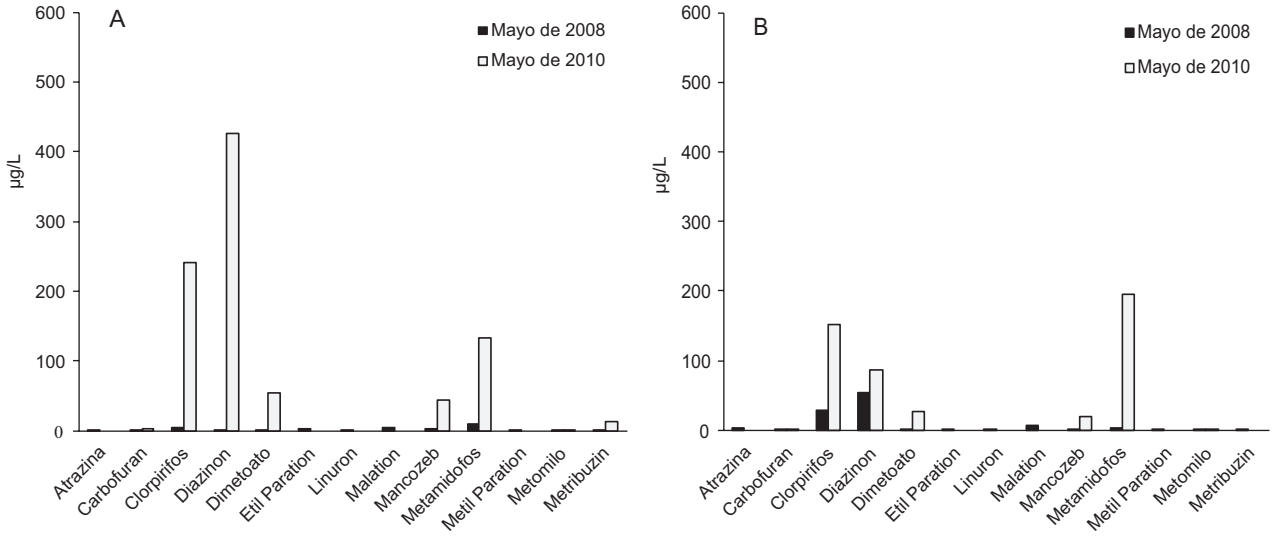


Fig. 2. Comparación de los niveles totales de plaguicidas detectados en mayo de 2008 y mayo de 2010 en los ríos Las Tapias (A) y Las Playitas (B). Los valores expresados en los gráficos fueron obtenidos al sumar las concentraciones de plaguicidas obtenidas en cada semana de muestreo

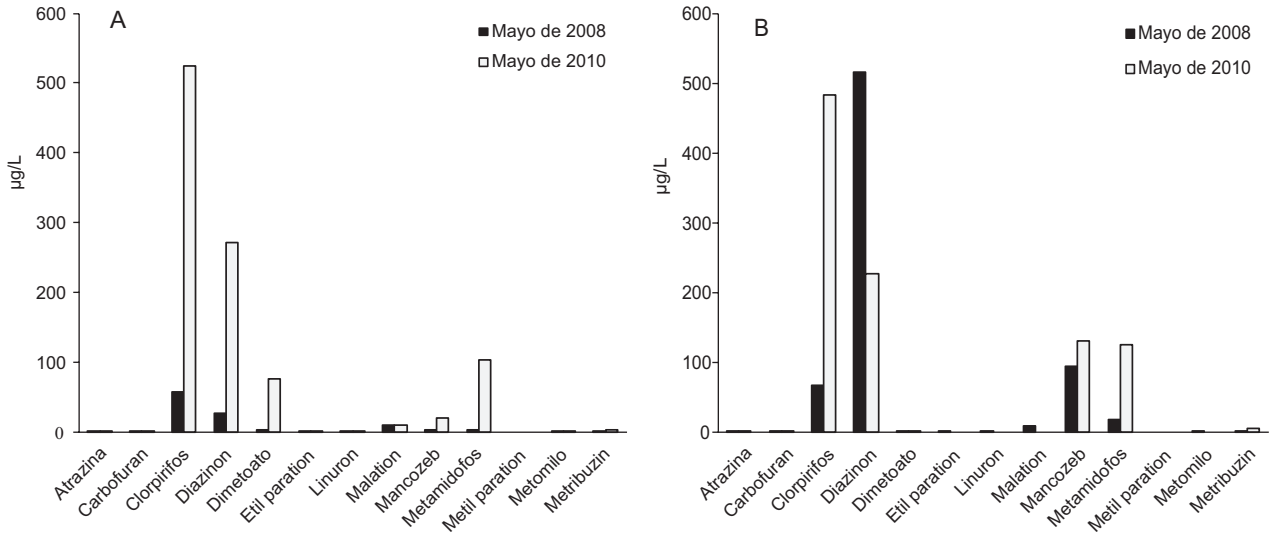


Fig. 3. Comparación de los niveles totales de plaguicidas detectados en mayo de 2008 y mayo de 2010 en los ríos Mocoties i (A) y Mocoties c (B). Los valores expresados en los gráficos fueron obtenidos al sumar las concentraciones de plaguicidas obtenidas en cada semana de muestreo

DISCUSIÓN

El uso indiscriminado de plaguicidas en agricultura tiene efectos negativos importantes sobre la calidad del agua y el ambiente en general. Para proteger las aguas superficiales, la UE propuso estándares de calidad ambiental en el campo de la política de agua, fijando límites expresados en concentraciones máximas aceptables (MAC, siglas en inglés) para las 33 sustancias de interés prioritario (PE 2008). Hasta el presente, existen muy pocos datos disponibles sobre la regulación de la contaminación de las aguas superficiales por plaguicidas individuales. En el caso de clorpirifos, el MAC fue establecido a 0.1 µg/L y para atrazina, en 2 µg/L, en aguas superficiales tierra adentro, que incluyen los ríos, lagos y cuerpos de aguas artificiales o muy modificados.

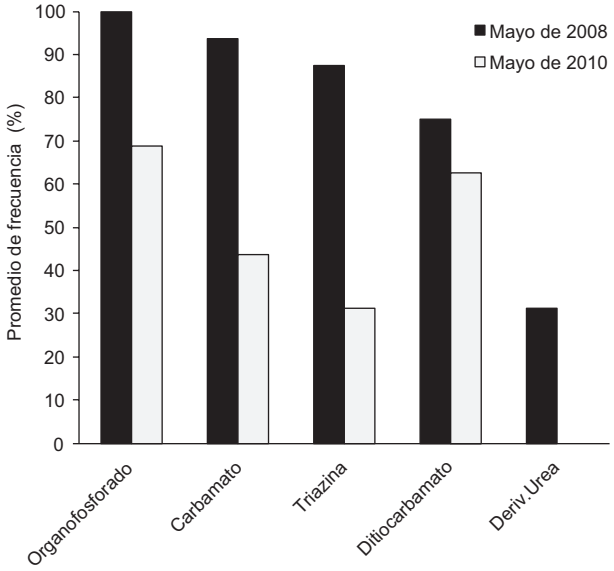


Fig. 4. Comparación del promedio de frecuencias de detección por grupo químico de plaguicidas en cada período de muestreo: mayo de 2008 y mayo de 2010, incluyendo todos los cursos de agua analizados

La US-EPA ha establecido criterios de concentración crónica (CCC, siglas en inglés) para las sustancias químicas vertidas en aguas dulces y saladas, fijando valores guía de concentración tóxica para la vida acuática (EPA 2011). Los niveles de CCC para algunos de los plaguicidas estudiados son los siguientes: atrazina (1200 µg/L), clorpirifos (0.041 µg/L), diazinon (0.08 µg/L), malation (0.1 µg/L), mancozeb (50 µg/L), metribuzin (920 µg/L) y paration (0.013 µg/L).

Con respecto a la legislación venezolana, en el Decreto 883 se establecen las Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos (Presidencia de la República de Venezuela 1995). En estas Normas, se fija el límite máximo para plaguicidas en aguas que serán destinadas al consumo humano, actividades agropecuarias y al contacto humano total o parcial; estos límites son de 0.2 mg/L (200 µg/L) para organoclorados (OC) y 0.1 mg/L (100 µg/L) para OF y CM.

Las variaciones de los niveles de plaguicidas en los tres ríos durante los dos períodos de muestreo (**Cuadros I-IV**) indican una tendencia muy particular. A pesar de que durante el muestreo de 2010 el

número de principios activos detectados es mucho menor que durante el muestreo de 2008, las concentraciones encontradas durante el 2010 son excepcionalmente altas. Entre los plaguicidas analizados se destacan la presencia de los OF: clorpirifos, diazinon, dimetoato y metamidofos y el DTCM mancozeb. En todos los casos, los niveles detectados superan a los límites establecidos por la UE y la EPA, y el total de OF rebasa también los límites establecidos por la legislación venezolana.

Llama la atención, el hecho de que todos los OF encontrados en cantidades alarmantemente altas durante el muestreo de 2010 son insecticidas, a excepción del clorpirifos que también es nematicida, indicando una redundancia en la utilización de productos que actúan sobre la misma plaga. En este caso, los efectos negativos de una práctica agrícola inadecuada están exacerbados por las cantidades excesivamente altas en las que se utilizan estos plaguicidas, lo cual se refleja directamente en los niveles de contaminación de las aguas superficiales, y probablemente, en otros aspectos como la calidad toxicológica de los productos agrícolas, la salud de los trabajadores y pobladores de la zona, así como la afectación de la fauna y flora local. Esta forma de utilización inadecuada de los plaguicidas ha sido reportada por otros autores en otras zonas del país donde se realizan explotaciones agrícolas de carácter intensivo (Farrera *et al.* 2002, Sánchez *et al.* 2005, Pierre y Betancourt 2007, Chirinos y Geraud-Pouey 2011).

Hay que destacar que los cuatro OF detectados durante 2010 (clorpirifos, diazinon, dimetoato y metamidofos) se encuentran dentro de la lista de plaguicidas catalogados como muy peligrosos por Pesticide Action Network International (PAN) (Neumeister y Weber 2009), además, el clorpirifos y el atrazina se encuentran dentro de la lista de 33 sustancias clasificadas por la UE de peligrosidad prioritaria en materia de políticas de aguas, indicando que deben ser suspendidas sus descargas, emisiones o pérdidas en un período no mayor a 20 años (PE 2008).

Los OF actúan fundamentalmente como inhibidores de la enzima acetilcolinesterasa afectando el sistema nervioso central y periférico, los músculos, el hígado y páncreas y también hay evidencia de que ocasionan estrés oxidante (Karam *et al.* 2004, Costa 2006, Rastogi *et al*. 2009, Soltaninejad y Abdollahi 2009). Adicionalmente, el clorpirifos y el diazinon han sido relacionados con la aparición de afecciones en las vías respiratorias y diversos tipos de cáncer en trabajadores agrícolas (Slager *et al.* 2010, Weichenthal *et al.* 2010). En la literatura reciente se ha reportado que la exposición a dimetoato durante la gestación y el período de lactancia en animales de experimentación puede afectar negativamente el eje pituitario-testicular, causando disfuncionalidad en el sistema reproductor de los animales jóvenes (Verma y Mohanty 2009). Por otra parte, se ha reportado que la sobredosificación de metamidofos aunado a su alta solubilidad ocasiona un gran impacto sobre la fauna acuática, pudiendo eliminar organismos beneficiosos para el ecosistema (Iannacone *et al.* 2007).

Con respecto al mancozeb es importante destacar, que a pesar de que este fungicida no representa riesgo de causar intoxicaciones agudas según la clasificación toxicológica de la OMS (IPCS 2010), se ha relacionado con el incremento en el riesgo de padecimiento de melanoma cutáneo en trabajadores agrícolas (Dennis y Lynch 2010) y se ha demostrado su efecto como cancerígeno, disruptor endocrino y causante de malformaciones del nacimiento en familias de trabajadores agrícolas y en mamíferos (Nordby *et al.* 2005, Cecconi *et al*. 2007, Jacobsen *et al.* 2010). Adicionalmente, se han publicado trabajos que indican que la exposición a mancozeb durante la gestación puede ocasionar alteraciones importantes en el desarrollo del sistema nervioso central de animales de laboratorio (Miranda-Contreras *et al.* 2005) y ha sido incluido en la lista de los plaguicidas más peligrosos de Pesticide Action Network (Neumeister y Weber 2009). Es decir, el riesgo de la exposición a este plaguicida no es la intoxicación aguda sino su efecto a largo plazo y en las generaciones futuras al actuar como cancerígeno, disruptor endocrino, causante de alteraciones en el desarrollo del sistema nervioso central y probable causante de defectos del nacimiento.

Con respecto a los otros principios activos encontrados durante 2010, fueron detectados concentraciones relativamente bajas de CM (carbofuran y metomilo), como se puede observar en los **cuadro I-IV**. Encontramos que el carbofuran permanece por debajo del MCL (40 µg/L) y de lo establecido en la legislación Venezolana, pero supera los límites de la UE (Kegley y Kruse 2010).

Durante el muestreo de 2008, los niveles de plaguicidas son más bajos aunque hay una mayor diversidad de principios activos detectados. A pesar de ello, en muchos de los casos se supera el límite de la UE de 0.1 µg/L para plaguicida individual y en todas las semanas de muestreo se supera el máximo de 0.5 µg/L para el total de plaguicidas detectados (**Cuadros I-IV**). Residuos de todos los plaguicidas OF fueron detectados en los diferentes ríos durante el muestreo de 2008 (**Cuadros I-IV**),

demostrando la redundancia en la utilización de principios activos con la misma función y aunque los niveles encontrados fueron mucho más bajos que en 2010, la repetida aplicación de estos compuestos tóxicos fue mayor.

Es importante hacer notar que para el caso de los OF y DTCM, durante 2008 se observa que los niveles totales de OF se mantienen por debajo de 100 µg/L en los ríos Las Tapias y Las Playitas (**Fig. 2**). Luego, en el lugar donde se unen estos ríos para formar el río Mocotíes (denominado Mocotíes i) los niveles de OF sobrepasan ligeramente los 100 µg/L y en las muestras que se tomaron en la zona conocida como La Capellanía (Mocotíes c), después de que el río ha recorrido aproximadamente 10 km, los niveles de OF se disparan por encima de 600 µg/L, lo cual constituye una cifra alarmante (**Fig. 3A, B**). En el caso del mancozeb, ocurre algo similar en los ríos Las Tapias, Las Playitas y Mocotíes i, en donde los niveles no sobrepasan los 3.5 µg/L, pero al llegar a Mocotíes c, los niveles se disparan hasta 93 µg/L (**Fig. 3**). Este efecto no es evidente en los demás grupos químicos, lo que indica una amplia utilización de OF y DTCM en la zona.

En el muestreo de 2010, los niveles de OF se mantienen muy altos en todos los sitios de muestreo. Por otra parte, los niveles de mancozeb se ubican alrededor de 44 µg/L en el río Las Tapias y 20 µg/L en el río Las Playitas; en Mocotíes i disminuye a alrededor de 17 µg/L quizá por un efecto de dilución, pero en Mocotíes c se alcanza un nivel alrededor de 130 µg/L (**Figs. 2**, **3**).

Este efecto aparentemente acumulativo llama poderosamente la atención, debido a que desde la población de Bailadores hasta su desembocadura en el río Chama, el río Mocotíes recorre una zona de intensa actividad agrícola, funcionando como recolector y concentrador de los plaguicidas utilizados inadecuadamente en toda la cuenca, en una distancia de aproximadamente 120 km (Silva 1999). Estos plaguicidas son vertidos en primera instancia al río Chama, el cual ya ha recibido una buena cantidad de contaminantes en su recorrido por las zonas urbanas y agrícolas del páramo merideño (Naranjo y Duque 2004, Montilla 2007). Finalmente, este cúmulo de contaminantes llega al Lago de Maracaibo donde los efectos de la contaminación se ven reflejados, entre otros aspectos, en una eutrofización secundaria producida por un exagerado incremento de los niveles de nitrógeno y fósforo (Rivas *et al.* 2009).

En el muestreo de 2008 se observó la aparición de los diferentes plaguicidas pertenecientes a todos los grupos químicos analizados, mientras que para 2010 se detectaron sólo ocho de los trece principios activos bajo estudio (**Cuadro V**). Los plaguicidas que fueron encontrados en todos los cursos de agua muestreados y en los dos períodos de estudio son los insecticidas OF: clorpirifos, diazinon, dimetoato y metamidofos, así como también el fungicida DTCM mancozeb. Nuestros resultados indican que para 2010 se dejaron de utilizar o bajaron drásticamente los volúmenes de uso de los plaguicidas: atrazina, linuron, metil paration, etil

CUADRO V. COMPARACIÓN DE LAS FRECUENCIAS DE DETECCIÓN (%) POR PLAGUICIDA EN CADA UNO DE LOS RÍOS ESTUDIADOS EN EL MUNICIPIO RIVAS DÁVILA, MÉRIDA - VENEZUELA, DURANTE LAS CUATRO SEMANAS DE MUESTREO EN LOS DOS PERÍODOS ESTUDIADOS: MAYO 2008 Y MAYO 2010.

Plaguicida	Mayo 2008				Mayo 2010			
	Las Tapias	Las Playitas	Mocotíes i	Mocotíes c	Las Tapias	Las Playitas i	Mocotíes i	Mocotíes c
Atrazina	75	100	100	75	ND	ND	ND	ND
Carbofuran	100	75	75	50	50	25	ND	50
Clorpirifos	50	50	50	75	50	25	75	50
Diazinon	75	75	75	50	75	50	50	50
Dimetoato	100	100	75	75	25	25	75	25
Etil paration	50	25	50	50	ND	ND	ND	ND
Linuron	25	50	25	25	ND	ND	ND	ND
Malation	75	75	75	75	ND	ND	ND	ND
Mancozeb	50	75	100	75	50	50	75	50
Metamidofos	100	75	75	100	50	50	75	75
Metil paration	75	25	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metomilo	100	75	75	50	50	50	25	ND
Metribuzin	50	100	50	50	75	ND	25	25

ND: no detectado

paration y malation. Nos gustaría decir que este fenómeno se debe a una toma de conciencia y a una acción dirigida hacia la disminución de la cantidad de plaguicidas utilizados en la práctica agrícola que se realiza en el municipio Rivas Dávila, pero las concentraciones alarmantemente altas de los plaguicidas detectados en 2010 indican que la disminución en el número de principios activos se reemplazó por una sobredosificación de otros plaguicidas.

Como hemos venido expresando, el único grupo químico que llega al 100 % de aparición es el de los OF en 2008 (**Fig. 4**). Por otra parte, los resultados del promedio de frecuencia por grupo químico apoyan aún más la afirmación de que los OF y el DTCM mancozeb son plaguicidas ampliamente utilizados en la zona. Incluso la diferencia entre el promedio de frecuencia de detección del mancozeb entre 2008 y 2010 es muy pequeña y en 2010 el mancozeb muestra un promedio de frecuencia similar al de la suma de los ocho OF analizados en este estudio.

Tomando en cuenta los niveles totales de plaguicidas (**Figs. 2**, **3**), en 2008 el río más contaminado resultó ser el Mocotíes c, a la altura de La Capellanía. En 2010 los niveles de plaguicidas son tan altos, que debemos limitarnos a decir que el río menos contaminado es Las Playitas. Por otra parte, basándonos únicamente en el incremento de los niveles totales de plaguicidas OF, podríamos decir que, entre 2008 y 2010, la contaminación del río Las Tapias se incrementó aproximadamente 36 veces, la del río Las Playitas 5 veces, la del río Mocotíes en su inicio (Mocotíes i) casi 9 veces y a la altura de La Capellanía (Mocotíes c) aproximadamente 1.5 veces. Desde el punto de vista de la abundancia de principios activos, todos los cuerpos de agua estudiados resultan estar dos veces más contaminados en 2008 que en 2010, los dos escenarios son desalentadores.

Llama poderosamente la atención el hecho de que los niveles de plaguicidas detectados sobrepasan los límites especificados por la legislación Venezolana (Presidencia de la República de venezuela 1995), siendo nuestra legislación la menos rigurosa de las regulaciones consideradas en el presente trabajo (EPA 2011, PE 2008). Es menester acotar, que a pesar de que la adhesión de Venezuela a los convenios internacionales ha impulsado cierta mejora en la legislación vigente sobre plaguicidas (Isea Fernández *et al.* 2009), algunos instrumentos como las normas para clasificación y control de calidad de aguas deben ser actualizados. Por otra parte, no parecen existir mecanismos de control que permitan dar cumplimiento a la legislación vigente, como lo indican éste y otros trabajos publicados sobre la contaminación por plaguicidas en Venezuela (Izquierdo *et al.* 2004, Torres y Capote 2004, Sánchez *et al.* 2005, Segnini de Bravo *et al.* 2005, Pierre y Betancourt 2007, Piñero González *et al.* 2007, Quintero *et al.* 2008, Medina *et al.* 2010).

En conclusión, la situación de la contaminación por plaguicidas de los principales cursos de aguas superficiales del municipio Rivas Dávila, Mérida, Venezuela, es realmente alarmante. Es importante recalcar que esta condición además de afectar al ambiente, la salud de los trabajadores agrícolas y los habitantes de la zona, influye también en la seguridad toxicológica de los ecosistemas y seres humanos que se encuentran aguas abajo y en los consumidores finales de los alimentos que se cosechan en la zona, bajo un esquema de utilización inadecuada de agroquímicos. Por tanto, llamamos la atención sobre la necesidad de cambiar el modo de producción actual hacia una práctica agrícola sostenible u orgánica, que permita reducir la utilización de agroquímicos y sus consecuencias negativas, manteniendo una alta calidad y seguridad toxicológica de los productos agrícolas, de los cuales se han reportado varias iniciativas exitosas en Venezuela (López y Contreras 2007).

AGRADECIMIENTOS

Expresamos nuestro agradecimiento a José Beluardi Sanchez, 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

Benítez-Díaz P. y Miranda-Contreras L. (2009). Efectos de la exposición prenatal a paraquat sobre el desarrollo de la transmisión sináptica aminoacídica en la corteza cerebral parietal del ratón. Invest. Clín. 50, 465-478.

Ceccon E. (2008). La revolución verde tragedia en dos actos. Ciencias 91, 21-29.

Cecconi S., Paro R., Rossi G. y Macchiarelli G. (2007). The effects of the endocrine disruptors dithiocarbamates on the mammalian ovary with particular regard to mancozeb. Curr. Pharm. Design 13, 2989-3004.

Chirinos D.T. y Geraud-Pouey F. (2011). El manejo de plagas agrícolas en Venezuela, análisis y reflexiones sobre algunos casos. Interciencia 36, 192-199.

CORPOANDES (2009). Dossier Municipal. Corporación de Los Andes - Ministerio del Popular. [En línea]. [14, 4, 2011] http://www.corpoandes.gov.ve/files/imagenes/file/descargas/gerencia_informacion/DOSSIER%202009/Merida/Rivas%20Davila%202009.pdf.

Costa L.G. (2006). Current issues in organophosphate toxicology. Clin. Chim. Acta 366, 1-13.

Dennis L.K., Lynch C.F., Sandler D.P. y Alavanja M.C.R. (2010). Pesticide use and cutaneous melanoma in pesticide applicators in the agricultural health study. Environ. Health Persp. 118, 812-817.

EC (2011). Health and Consumer Protection. Plant Protection - Pesticide Residues - Community Legislation. [En línea] [11, 4, 2011.] http://ec.europa.eu/food/plant/protection/pesticides/community_legislation_en.print.htm.

EPA (2011). Drinking Water Contaminants. United States Environmental Protection Agency. [En línea] 1, 11, 2011. [3, 30, 2011.] http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm.

FAO (2011). Sanidad e inocuidad agroalimentaria. Oficina Regional de la FAO para América Latina y el Caribe. [En línea] [4, 11, 2011.] http://www.rlc.fao.org/es/prioridades/sanidad/plaguicida.htm.

Farrera R., Barroso J., Silva I., Armas C. y Serrano. G. (2002). Educación para el manejo y uso de plaguicidas en los municipios rurales: Jáuregui y Vargas, Táchira. Geoenseñanza 7, 38-56.

Flores-García M.E., Molina-Morales Y., Balza-Quintero A., Benítez-Díaz P.R., Miranda-Contreras L. (2011). Residuos de plaguicidas en aguas para consumo humano en una comunidad agrícola del estado Mérida, Venezuela. (Pesticide residues in drinking water of an agricultural community in the state of Mérida, Venezuela). Invest. Clin. 52, 295-311.

Holt-Gimenez E., Altieri M.A. y Rosset P. (2006). Food First Policy Brief. Food First, Institute for Food and Development Policy. [En línea] 1, 08, 2006. [7, 6, 2011.] http://www.foodfirst.org.

Iannacone J., Onofre R., Huanqui O., Giraldo J., Mamani N., Miglio M.C. y Alvariño L. (2007). Evaluación del riesgo ambiental del insecticida metamidofos en bioensayos con cuatro organismos acuáticos no destinatarios. Agricultura Técnica 67, 126-138.

IPCS (2010). The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification 2009. Stuttgart - Germany : WHO Press.

Isea Fernández G.A., Huerta Murillo L.J. y Rodríguez Rodríguez, I.E. (2009). Desarrollo histórico de la legislación sobre plaguicidas organoclorados en Venezuela. Revista de Ciencia y Salud. Bogotá (Colombia) 7, 47-64.

Izquierdo P., Allara M., Torres G., García A. y Piñero M. (2004). Residuos de plaguicidas organoclorados en fórmulas infantiles. Revista Científica, FCV/LUZ 14, 147-152.

Jacobsen P.R., Christiansen S., Boberg J., Nellemann C. y Hass U. (2010). Combined exposure to endocrine disrupting pesticides impairs parturition, causes pup mortality and affects sexual differentiation. Int. J. Androl. 33, 434-442.

Karam M.A., Ramírez G., Bustamante-Montes L.P. y Galván J.G. (2004). Plaguicidas y salud de la población. Ciencia Ergo Sum 11, 246 - 254.

Kegley, S.E. y Kruse H. (2010). PAN Pesticide Database, Pesticide Action Network, North America. [En línea] 2010. [30, 3, 2011.] http://www.pesticideinfo.org.

López R. y Contreras F. (2007). Sistemas de producción agrícola sostenible en los Andes de Venezuela: Agricultura Orgánica. Avances en Química 2, 23-33.

Martínez Castillo R. (2008). Cultivos y alimentos transgénicos: Una aproximación ecológica. Biocenosis: Revistas de Educación Ambiental 21, 27-36.

Medina C., Allara M., Izquierdo P., Sánchez E., Piñero M.Y. y Torres G. (2010). Residuos de insecticidas organoclorados en yogurt firme de tres marcas comerciales, elaborado en Venezuela. Revista Científica, FCV-LUZ 20, 203-211.

Miranda-Contreras L., Dávila-Ovalles R., Benítez-Díaz P., Peña-Contreras Z y Palacios-Pru E. (2005). Effects of prenatal paraquat and mancozeb exposure on amino acid synaptic transmission in developing mouse cerebellar cortex. Dev. Brain Res. 160, 19-27.

Montilla A.J. (2007). Agunas consideraciones en torno a la problemática del recurso hídrico en el Páramo Andino Venezolano. Geoenseñanza 12, 199-211.

Naranjo M.E. y Duque R. (2004). Estimación de la oferta de agua superficial y conflictos de uso en la cuenca alta del río Chama, Mérida, Venezuela. Interciencia 29, 130-137.

Neumeister L. y Weber C. (2009). PAN Internacional, Lista de plaguicidas altamente peligrosos. Hamburgo - Alemania : Pesticide Action Network International, págs. 1-15.

Nordby K.C., Andersen A., Irgens L.M. y Kristensen P. (2005). Indicators of mancozeb exposure in relation to thyroid cancer and neuraL tube defects in farmer's families. Scand. J. Work Environ. Hea. 31, 89-96.

PE (2008). Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy. European Parliament and Council. L348, 2008, Official Journal of The European Union 51, 84-96.

Pierre F. y Betancourt P. (2007). Residuos de plaguicidas organoclorados y organofosforados en el cultivo de

cebolla en la depresión de Quíbor, Venezuela. Bioagro 19, 69-78.

Piñero González M., Izquierdo Córser P., Allara Cagnasso M. y García Urdaneta A. (2007). Residuos de plaguicidas organoclorados en 4 tipos de aceites vegetales. Arch. Latinoam. Nutr. 57, 397-401.

Plenge-Tellechea F., Sierra-Fonseca J.A. y Castillo-Sosa Y.A. (2007). Riesgos a la salud humana causados por plaguicidas. Tecnociencia Chihuahua 1, 4-6.

Presidencia de la República de Venezuela (1995). Decreto No. 883 - Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos. Gaceta Oficial de Venezuela. , 5.021 Extraordinaria.

Quintero A., Caselles M.J. y Ettiene G. (2008). Monitoring of organophosphorus pesticide residues in vegetables of agricultural area in Venezuela. Bull. Contam. Toxicol. 81, 393-396.

Ramírez J.A. y Lacasaña M. (2001). Plaguicidas: clasificación, uso, toxicología y medición de la exposición. Archivos de Prevención de Riesgos Laborales 4, 67-75.

Rastogi S.K., Satyanarayan P.V.V., Ravishancar D. y Tripathi S. (2009). A study on oxidative stress and antioxidant status of agricultural workers exposed to organophosphorus insecticides during spraying. Indian J. Occup. Environ. Med. 13, 131-134.

Rivas Z., Sánchez J., Trocone F., Márquez R., Ledo de Medina H., Colina M. y Gutiérrez E. (2009). Nitrógeno y fósforo totales de los ríos tributarios al sistema Lago de Maracaibo, Venezuela. Interciencia 34, 308-314.

Sánchez J., Ettiene G., Buscema I. y Medina D. (2005). Persistencia de los insecticidas organofosforados malathion y chlorpyrifos en guayaba. Revista de la Facultad de Agronomía (LUZ) 22, 62-71.

Segnini de Bravo M.I., Medina J., Marcano S., Finol H.J., and Boada-Sucre A. (2005). Effects of herbicide on the kidneys of two Venezuelan cultured fish: Caquetaia kraussii and Colossoma macropomum (Pisces: Ciclidae and Characeae). Rev. Biol. Trop. 53, 55-59.

Silva G. (1999). Análisis hidrográfico e hipsométrico de la cuenca alta y media del río Chama, estado Mérida, Venezuela. Revista Geográfica Venezolana 40, 9-41.

Slager R.E., Simpson S.L., LeVan T.D., Poole J.A., Sandler G.P. y Hoppin J.A. (2010). Rhinitis associated with pesticide use among private pesticide applicators in the agricultural health study. J. Toxicol. Environ. Heal. A 73, 1382-1393.

Soltaninejad K. y Abdollahi M. (2009). Current opinion on the science of organophosphate pesticides and toxic stress: A systematic review. Med. Sci. Monitor 15, 75-90.

Torres D. y Capote T. (2004). Agroquímicos un problema ambiental global: uso del análisis químico como herramienta para el monitoreo ambiental. Ecosistemas 13, 2-6.

Verma R. y Mohanty B. (2009). Early-life exposure to dimethoate-induced reproductive toxicity: Evaluation of effects on pituitary-testicular axis of mice. Toxicol. Sci. 112, 450-458.

Weichenthal S., Moase C. y Chan P. (2010). A review of pesticide exposure and cancer incidence in the agricultural health study cohort., Environ. Health Persp. 118, 1117-1125.

WHO (2011). Toxic hazards. The Health and Environment Linkage Initiative (HELI) - World Health Organization. [En línea] [11, 4, 2011] http://http//www.who.int/heli/risks/toxics/chemicals/en/index.html.