

# LOS MUESTREADORES PASIVOS: UNA NUEVA ALTERNATIVA METODOLOGICA EN EL MONITOREO DE PLAGUICIDAS EN AMBIENTES ACUÁTICOS A NIVELES DE SUB-TRAZAS

Jhon Fredy Narvárez Valderrama<sup>1</sup>, Francisco José Molina Pérez<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Jhon Fredy Narvárez Valderrama: Químico Farmacéutico, Estudiante de doctorado en Ingeniería, Grupo de investigación en gestión y modelación ambiental-GAIA, Universidad de Antioquia. Calle 62 N° 52-59. Correo electrónico: jhon.narvaez@udea.edu.co

<sup>2</sup> Francisco José Molina Pérez: Doctor en Ingeniería Química y Ambiental, Docente investigador en la Facultad de Ingeniería, Grupo de investigación en gestión y modelación ambiental-GAIA, Universidad de Antioquia. Calle 62 N° 52-59. Correo electrónico: fmolina@udea.edu.co

## RESUMEN

El monitoreo de plaguicidas en cuerpos de agua es una herramienta fundamental en el análisis de la calidad del recurso hídrico y en la evaluación del impacto ambiental de dichas sustancias, siendo la toma y el tratamiento de la muestra, etapas críticas para asegurar el éxito analítico. En los últimos años, se viene desarrollando la aplicación del muestreo pasivo en cuerpos de agua, dicho muestreo facilita la detección y cuantificación de plaguicidas y metabolitos a niveles de sub-trazas. Además, el muestreo pasivo, permite evaluar la dinámica y el impacto ecotoxicológico de los plaguicidas sobre los ecosistemas acuáticos. Esta revisión, pretende mostrar las ventajas del uso de los muestreadores pasivos en el monitoreo de plaguicidas a niveles de sub-trazas y en la evaluación de los factores de riesgo asociados con el uso de plaguicidas en Colombia. Además, pretende mostrar algunos avances relacionados con el montaje de estos dispositivos en campo. En la actualidad nuestro laboratorio adelanta un proyecto relacionado con el uso de muestreadores pasivos para el monitoreo de plaguicidas en embalses que suministran agua para consumo humano.

**Palabras clave:** Plaguicidas, muestreadores pasivos, eco-toxicología.

Recibido: 16 de Octubre de 2012.  
*Received: October 16<sup>th</sup>, 2012.*

Aceptado: 10 de diciembre de 2012.  
*Accepted: December 10<sup>th</sup>, 2012.*

## PASSIVE SAMPLING: NEW METHODOLOGY IN THE PESTICIDES MONITORING IN WATER AT SUBTRACE LEVEL

### ABSTRACT

*Pesticides' monitoring in water bodies is a basic tool to know water resource quality and assess the environmental impact of pesticides. Sampling and sample treatment are critical steps in the success of analytical methods. In recent years, the passive sampling has been applied in water bodies in order to evaluating pesticides and their metabolites to low level. Passive samplers enable to study the dynamic of pesticides and their eco-toxicological risk in aquatic environment. This review shows the advantages of passive samplers use in pesticides' monitoring and in the evaluation of risk related with the use of these substances in Colombia. Furthermore, this review shows some advances in the deployment of passive sampling in water bodies. Currently, our laboratory is working about the use of passive sampling in pesticides monitoring in reservoirs.*

**Keywords:** Pesticides, passive sampling, ecotoxicology.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los plaguicidas son compuestos orgánicos utilizados frecuentemente en la agricultura. Un reporte realizado por el Instituto Colombiano Agropecuario (ICA) en el año 2009, muestra que en Colombia se vendieron más de 12820 toneladas de plaguicidas, posicionando a nuestro país como el tercer consumidor de estas sustancias en América Latina [1].

Algunas propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas como el logaritmo del coeficiente de partición octanol/agua ( $\text{Log}K_{ow}$ ) y el logaritmo del coeficiente de partición de carbono orgánico ( $\text{Log}K_{oc}$ ), están relacionadas con los procesos de transporte de los plaguicidas. El  $\text{Log}K_{ow}$ , indica la relación entre la partición de una sustancia en un solvente orgánico y una fase acuosa, lo que da información del carácter lipofílico de los plaguicidas [2]. Por otro lado, el  $\text{Log}K_{oc}$  indica la cantidad de masa de una sustancia que puede ser adsorbida en el suelo por unidad de masa del carbono orgánico presente, lo que da información de la movilidad de los plaguicidas [2].

De esta forma, el  $\text{Log}K_{ow}$  y el  $\text{Log}K_{oc}$  pueden describir la posible migración de los plaguicidas desde el punto de aplicación hasta cuerpos de agua y el posible riesgo potencial de estas sustancias para la población y las especies acuáticas [3]. Sin embargo, en muchas ocasiones, las metodologías convencionales, no permiten detectar las concentraciones sub-trazas de estas sustancias siendo aún desconocidos los efectos crónicos de los plaguicidas sobre la biota y la población [4].

Los métodos de separación y tratamiento de muestra comúnmente usados, consisten en someter muestras puntuales de agua a métodos de separación como la extracción líquido-líquido, la extracción en fase sólida (SPE), la micro-extracción en fase sólida (SPME) y las extracciones asistidas con micro-ondas, soxhlet y ultrasonido [5-8]. Aunque, las metodologías incluyen la unión de estos métodos de separación con equipos instrumentales de alta sensibilidad, la concentración de los analitos en el ambiente es tan baja, que en muchas ocasiones el resultado final de los análisis es de NO DETECTABLE bajo los límites de detección del método [9].

Actualmente, los muestreadores pasivos (Del inglés Passive sampling), se han convertido en una herramienta de gran aplicación en el monitoreo de plaguicidas y metabolitos a niveles de sub-trazas en cuerpos de agua [10-13]. Con estos dispositivos, se ha mejorado, la preservación y estabilidad de las muestras, la sensibilidad de los métodos y la obtención de información relacionada con la velocidad de transporte y acumulación de plaguicidas en ambientes loticos y lénticos. Cuando se combinan métodos como el muestreo pasivo (MPa) con la cromatografía de gases (CG) o la cromatografía líquida (HPLC), se puede conseguir la detección de las sustancia de interés a concentraciones menores a 0,1 ng/L en el agua. Esto, convierte a los muestreadores pasivos en una alternativa con grandes alcances analíticos y de gran valor en el análisis de los impactos crónicos que pueden tener algunas sustancias a niveles de sub-trazas sobre los organismos acuáticos y la población [14,15].

Esta revisión, tiene como objetivos presentar las aplicaciones de los muestreadores pasivos (MPa) en el monitoreo de plaguicidas, ilustrar algunos conceptos básicos relacionados con la selección y el despliegue de estos dispositivos en campo y finalmente discutir las ventajas del MPa en comparación con la toma de muestras en forma puntual.

## 2. LOS MUESTREADORES PASIVOS

Desde la década de los años 90, los MPa han sido aplicados en el monitoreo de contaminantes orgánicos en cuerpos de agua. Los muestreadores, se componen de una canastilla, un soporte y una membrana que contiene un relleno interno, el cual es responsable de acumulación de las sustancias de interés (Ver figura 1). El proceso de acumulación de las sustancias, obedece a la ley de Fick, lo que indica que los analitos presentes en el cuerpo de agua, atraviesan las membranas y finalmente son retenidos por una fase de relleno interna [16,17].

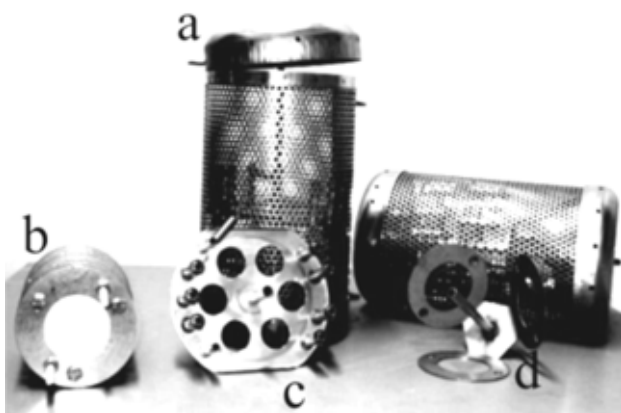


Fig 1. Muestreadores pasivos. Canastillas de acero inoxidable con capacidad de 5 soportes (a). Membranas tipo Polar Organic Chemistry Integrative Sampler (POCIS) para muestreo de plaguicidas polares (b). Soporte para membranas lipofílicas en cintilla (c). Soporte para membranas en disco (d).

La aplicación de MPa en el monitoreo de plaguicidas, requiere el conocimiento del  $\text{Log}K_{ow}$  y  $\text{Log}K_{oc}$  de los analitos de interés, las cuales son propiedades fisicoquímicas que indican el carácter lipofílico de los plaguicidas [2]. Los valores de  $\text{Log}K_{ow}$  y  $\text{Log}K_{oc}$ , permiten seleccionar las fases de relleno con mayor afinidad por los analitos y por lo tanto con mayor capacidad de retención selectiva por los mismos.

Existen en el mercado gran variedad de fases de relleno que permiten el muestreo de sustancias lipofílicas, hidrofílicas e incluso metales pesados [18-20]. Algunas fases de relleno como el C18 y la trioleína han permitido el monitoreo de sustancias apolares, mientras que el polietersulfona y el polidimetilsiloxano se han usado en la detección de compuestos hidrosolubles [21]. Sumado a esto, se han utilizado, diferentes sustancias quelantes como fase de relleno de las membranas en el monitoreo de metales pesados [22,23].

### 2.1 Monitoreo de plaguicidas: Comparación entre la toma de muestras puntuales y el uso de muestreadores pasivos.

El análisis convencional de plaguicidas en Colombia, incluye la toma de muestra puntual en los sitios establecidos por el analista. Sin embargo, la estabilidad química de los analitos de interés, juega un papel determinante en el aseguramiento de la calidad del dato analítico. Así, la mayoría de

los analistas protegen las muestras de la degradación química y biológica usando contenedores apropiados y realizando los análisis en un tiempo prudente. En un trabajo realizado por Merja y colaboradores se encontró que la mayoría de los plaguicidas presentes en las muestras almacenadas, tenían una mayor estabilidad a pH 4 comparado con un pH de 8. El estudio realizado durante 28 días indica una degradación del 10 % de los plaguicidas diazinon y carbaril en 8 y 9 días respectivamente en un pH de 4 [24].

Por otro lado, las muestras tomadas por medio de MPa, tienen una estabilidad mayor que las muestras puntuales, estos, solo requieren un almacenamiento a una temperatura inferior a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  para una conservación durante meses [24]. En este tipo de muestreos, ni el pH ni los microorganismos juegan un papel determinante en la estabilidad de los extractos comparado con el muestreo puntual (MPu). Sin embargo, el MPa requiere de dispositivos de protección para evitar la incidencia directa de la radiación solar y la consecuente fotodegradación de las sustancias retenidas durante el tiempo de muestreo.

Una de las grandes ventajas del MPa en comparación con el MPu, es la mayor información extraíble del dato analítico que se obtiene en laboratorio. Mientras un valor de concentración obtenido por medio del MPu, ofrece solo información instantánea de la presencia de un plaguicida; el MPa pueden dar al analista una información de la concentración media ponderada de un plaguicida en el tiempo (Comúnmente un mes) [22]. Estos datos pueden ofrecer mayor información sobre la dinámica de un plaguicida en el ambiente. Además, los datos de concentración obtenidos por medio del MPa, se usan comúnmente para estimar el potencial de bioacumulación de los plaguicidas monitoreados, debido a que los muestreadores actúan de forma similar a las membranas biológicas [18].

La comparación resumida entre el MPa y el MPu, aparecen en la tabla 1.

Tabla 1. Cuadro comparativo entre elMPa y el MPu.

MPa	MPu	Referencias de interés
Ofrece información de la concentración media en el tiempo	Suministra información instantánea de la calidad del recurso	[25]
Análisis de contaminantes a niveles entre ng/L-pg/L	Análisis de contaminantes a niveles de ug/L-ng/L	[16]
Ofrecen información del potencial de bioacumulacion y potencial tóxico de las sustancias analizadas	Solo ofrecen información de la presencia y la cantidad de la sustancia analizada	[26]

## 2.2 Membranas usadas en el análisis de plaguicidas

Los plaguicidas, son compuestos orgánicos con propiedades fisicoquímicas diversas. Propiedades como el  $\text{Log}K_{ow}$  y el  $\text{Log}K_{oc}$ , indican la afinidad de un plaguicida por la fracción lipídica o la fase acuosa, por ejemplo los plaguicidas que presentan un valor del  $\text{Log}K_{ow}$  mayores a 3, tienen carácter lipofílico, mientras que aquellos que tienen un valor bajo del  $\text{Log}K_{ow}$  son hidrosolubles [27,28]. Estos principios de solubilidad, se aplican en la selección de la fase de relleno con mayor afinidad por los analitos de interés. Ver Tabla 1.

Tabla 2. Propiedades físico químicas de algunos de los plaguicidas con mayor comercialización en Colombia.

Plaguicida	Log $K_{ow}$	Log $K_{oc}$	Venta de plaguicidas en Colombia (2009)-Ton
Carbofurán	1,8	1,4	240
Cipermetrina	5,3	4,9	44
Clorpirifos	4,3	3,7	2582
Diazinón	3,6	2,8	16
Glifosato	-3,2	4,3	711
Malatión	2,7	2,3	66
Mancozeb	1,3	3,0	3593

Entre los plaguicidas liposolubles se encuentran los plaguicidas organoclorados, algunos organofosforados y algunos piretroides [29]. En el monitoreo de estos plaguicidas, se requieren fases de relleno lipofílicas como el C18 y la trioleína, las cuales retienen plaguicidas con un  $\text{Log}K_{ow}$  superior a 4 [30-32]. Trabajos realizados en ríos de Senegal y Nigeria, permitieron la detección de cerca de 19 plaguicidas entre los que se encuentran algunos de alta toxicidad y persistencia como el Endosulfan y el Dieldrin [33]. De igual forma, en un reporte realizado por Tortajada y colaboradores, se detectó niveles de clorpirifos de 0,9 ng/L usando una membrana lipofílica tipo "semipermeable membranedevices" (SPMDs) [34].

Entre los plaguicidas polares se encuentran los ditiocarbamatos, la mayoría de los carbamatos y el glifosato. De igual forma, la mayoría de los metabolitos a excepción de los provenientes de los plaguicidas organofosforados, son mediana y altamente polares. Estas sustancias, son retenidas por fases de relleno de polietersulfona y polidimetilsiloxano. Algunos reportes realizados por Tertuliani y colaboradores, muestran la detección de productos farmacéuticos (sulfametoxazol, trimetoprin, carbamazepina, nonilfenol) en el efluente de plantas de tratamiento de aguas residuales utilizando muestreadores pasivos tipo Polar OrganicChemestryIntegrativeSampler POCIS [35].

En el análisis de plaguicidas, los MPa, se introducen por un tiempo superior a los 20 días en el sitio de muestreo y luego son transportados hasta el laboratorio [36]. Allí, las membranas son retiradas de las canastillas y posteriormente son dializadas para liberar los analitos retenidos en la fase de relleno. Finalmente las muestras son analizadas por técnicas convencionales como la CG y HPLC [37-38].

Actualmente, el laboratorio GAIA de la Universidad de Antioquia, ha implementado el uso de membranas tipo SPMD en el monitoreo de plaguicidas organofosforados y las membranas tipo POCIS para el monitoreo de metabolitos. En la figura 2, 3 y 4 aparecen aspectos relacionados con las metodologías aplicadas.



Fig 2. Montaje de muestreadores pasivos en el cuerpo de agua.

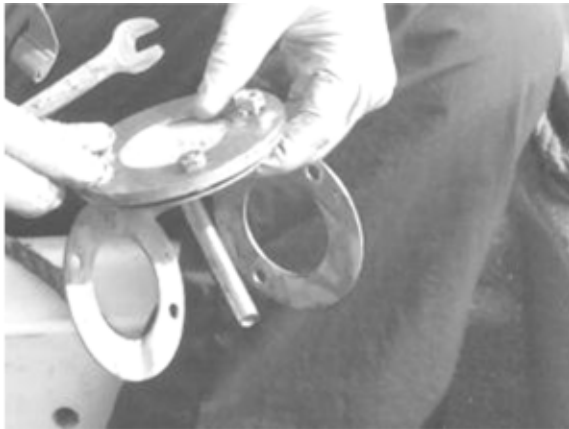


Fig 3. Recolección de membranas tipo POCIS después de 30 días de monitoreo en un cuerpo de agua.

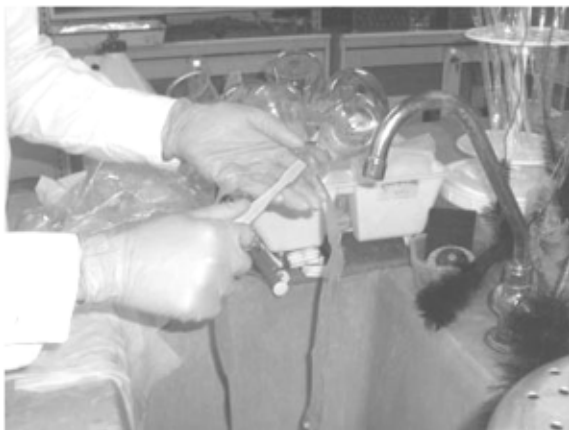


Fig 4. Limpieza y tratamiento de las membranas tipo SPMD en el laboratorio. Proceso de extracción.

### 2.3 Las canastillas

Las canastillas son el soporte externo que permite la protección de las membranas durante el tiempo de muestreo. Las canastillas funcionan como un sistema de protección de las membranas, previenen la acumulación de biofilm en las membranas y sirven como sistema de anclaje. En un trabajo realizado por Bartkow y colaboradores en el 2006 se encontró que las canastillas cerradas tipo bowlchamber, previenen la degradación fotolítica de los hidrocarburos poli aromáticos muestreados en aire [39].

En la actualidad existen canastillas elaboradas en acero inoxidable y en poli cloruro de vinilo (PVC), las cuales son elaboradas por algunas marcas en USA [40]. Ambos materiales, cumplen perfectamente su función, con la diferencia de la larga duración de las canastillas de acero inoxidable cuando se sumergen en cuerpos de agua profundos y eutróficos. Sin embargo, las canastillas de acero inoxidable tienen mayor susceptibilidad frente al vandalismo debido al valor comercial que tiene el material con el que están construidas.

En campo, las canastillas con las membranas, se sujetan a una orilla del cuerpo de agua o a boyas adecuadas que eviten su pérdida. Además, se debe asegurar una profundidad adecuada que garantice un contacto continuo entre la membrana y el agua durante el tiempo estipulado de muestreo, asegurando que los resultados corresponden a sustancias presentes en el agua. El montaje de MPA en el grupo de investigación GAIA, se realizan como muestra la figura 5.



Fig 5. Montaje de muestreadores pasivos dentro de la columna de agua de un embalse.

#### 2.4 Comparación entre la sensibilidad del análisis de plaguicida promedio de métodos convencionales y el uso de muestreadores pasivos.

La sensibilidad de un método analítico tiene suma importancia en la evaluación de la calidad del recurso hídrico y la detección de plaguicidas a niveles sub-trazas.

En comparación con elMPu, elMPa ha permitido la detección de muchos plaguicidas a niveles de ng/L e incluso pg/L, niveles que en ocasiones son suficientes para producir toxicidad crónica en diferentes organismos.

En la tabla 3 se hace una comparación en la sensibilidad de los métodos analíticos para el análisis de plaguicidas.

Tabla 3. Niveles detectados en el agua de algunos plaguicidas de amplio uso en Colombia usando GC/MS con MPa y MPu.

Plaguicida	MPa (ng/L)	MPu (ng/L)	Referencia
Diazinon	0.005	> 50	[41,47]
Clorpirifos	0.005	> 0.7	[42,47]
Fipronil	0.005	>80	[43,47]

La tabla 3 indica que la detección y cuantificación de los plaguicidas en el agua, es mil veces más sensible que los métodos convencionales. Además, esto indica que la cuantificación de plaguicidas usando MPa tiene órdenes de magnitud de pg/L conocidas como partes por cuatrillón (ppq) mientras que el MPu tiene órdenes de magnitud de partes por trillón (ppt).

#### 2.5 Selección de puntos de muestreo y trabajo de campo

Un conocimiento básico sobre el uso del suelo y uso de plaguicidas, permite al investigador seleccionar los analitos de mayor interés ambiental y las membranas que debe usar en el muestreo. Cuando se quiere estudiar la presencia de una sustancia en un cuerpo de agua, se deben escoger áreas que tengan una amplia influencia de la actividad agrícola y que esté influenciada por posibles escorrentías del terreno. Además se debe tener en cuenta un lugar de fácil acceso y que además permita vigilar el MPa y prevenir actos vandálicos.

Un estudio del uso de plaguicidas, puede orientar al investigador sobre el tiempo que requiere el muestreador en el campo y el número de membranas que se deben usar. Las variables anteriores, tienen una relación inversa; cuando se introducen pocas membranas en la canastilla, se debe aumentar el tiempo de muestreo en campo, mientras que cuando se aumenta el tiempo de muestreo, se puede disminuir el número de membranas empleadas en campo [44]. Un correcto control del tiempo y del número de membranas, aseguran la detección de las concentraciones estimadas por el analista.

Por otro lado, las mejores ubicaciones de los MPa, incluyen lugares del cuerpo de agua donde haya flujos bajos o medios. Esto, garantiza que la membrana no se colmate rápidamente o que el muestreador sea arrastrado por la corriente. Para esto, es común ubicar los muestreadores en las orillas del cuerpo de agua o en zonas lenticas usando boyas como soporte, cuando se trata de sitios profundos.

Por último, cuando se manipulan las membranas se recomienda evitar el uso de productos farmacéuticos volátiles como lociones o desodorantes, los cuales pueden ser adsorbidos por las fases de relleno y pueden generar errores a la hora de realizar el análisis instrumental. Algunas membranas como las SPMD, tienen alta afinidad por los compuestos volátiles y son de igual forma útiles en el monitoreo de contaminantes en el aire. Un trabajo realizado por Zhu y colaboradores muestra el análisis de plaguicidas organoclorados en aire como el DDT [35].

#### 2.6 Determinación de la concentración de los analitos y control del método

Los MPa recolectados del campo, se transportan hasta el laboratorio y allí los analitos se liberan por medio de diálisis y se inyectan en los equipos instrumentales para realizar el análisis de la concentración de las sustancias de interés. Diversos trabajos reportan las técnicas instrumentales aplicadas y los procesos de diálisis y limpieza de la muestra [46-48]. Sin embargo, el valor obtenido por la técnica instrumental solo proporciona el dato de la masa del analito por gramo de fase de relleno. Para encontrar la concentración de los plaguicidas en el cuerpo de agua, el analista debe conocer el volumen de agua que pasó a través de la membrana. En ocasiones, este dato no es fácil de hallar en cuerpos de agua

lenticos. Además, la variación de flujo durante los días de muestreo, no permiten hallar un volumen exacto que pasó a través de la membrana.

Como una alternativa, se ha implementado la metodología de inyectar en la membrana una cantidad conocida de varios compuestos orgánicos denominados "Performance Reference Compounds (PRC)", La pérdida de masa de los PRC permite hallar un valor estimado de la concentración. Numerosos artículos consignan la aplicación de los PRC y los cálculos matemáticos usados en la determinación de la concentración de los analitos [49-53]. Estos compuestos, se inyectan en la membrana y por medio de una relación de la cantidad que se pierde durante el muestreo, se encuentra un valor de velocidad de flujo denominado Rate sampling ( $R_s$ ), el cual permite hallar la concentración aplicando la ecuación 1.

$$C_w = \frac{N}{R_s} * t \quad (1)$$

Dónde:

$C_w$ : es la concentración de la sustancia en el cuerpo de agua

$t$ : es el tiempo y

$N$ : es la cantidad de masa del analito encontrada por el método instrumental.

Actualmente, el Columbia Environmental Research Center (CERC), cuenta con una hoja de cálculo en Excel, que permite determinar la concentración de la sustancia de interés utilizando la ecuación 1 y otros principios matemáticos que relacionan las propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas analizados, con los valores obtenidos de los PRC [54].

Por otro lado, cierto tipo de PRC se utilizan para estimar la pérdida de los analitos retenidos en la membrana por procesos de foto degradación debido a la transparencia que tienen las membranas de muestreo a luz UV proveniente de la radiación solar [44,55]. El valor de pérdida obtenido, es aplicado como factor de corrección del proceso de muestreo y permite mejorar la confiabilidad del resultado.

En conclusión, los PRC son sustancias usadas como control del método de muestreo. Los PRC se inyectan al principio de los análisis en las membranas y la concentración del PRC que permanece al final del muestreo se relaciona con la

concentración inicial del mismo [56]. Esta relación, permite estimar la influencia de los procesos de fotodegradación y de fugacidad en el muestreo de plaguicidas. Además, permiten hallar la concentración de las sustancias de interés. Para la selección de los PRC, se utilizan sustancias con un bajo LogKow para el control de flujo o de fugacidad, mientras que los PRC con alto LogKow se usan como control de fotodegradación [38].

### 3. CONCLUSIONES

Los plaguicidas representan uno de los mayores contaminantes de origen antrópico en los ecosistemas acuáticos. Debido a su amplio uso y toxicidad, estas sustancias requieren de un adecuado diseño de muestreo que permita evaluar el impacto ambiental de los plaguicidas sobre los organismos acuáticos y terrestres y sobre la población.

Aunque en la actualidad, muchos laboratorios cuentan con metodologías apropiadas para el análisis de plaguicidas, las dificultades analíticas para el monitoreo de estas sustancias y sus metabolitos a niveles de sub-trazas, en muchas ocasiones no es posible evaluar los efectos crónicos sobre los organismos. Además, los esquemas de análisis actual, solo permiten evaluar de forma puntual la presencia de plaguicidas y metabolitos, de esta forma la dinámica de estas sustancias y los posibles efectos de bioacumulación y biomagnificación en ambientes específicos, son aún un problema del que no se tiene conocimiento total.

Como metodologías alternativas, los muestreadores pasivos, son dispositivos de gran aplicación en el monitoreo de plaguicidas a niveles de sub-trazas. Tienen como principio fundamental, la adsorción pasiva de los contaminantes orgánicos presentes en el cuerpo de agua por medio de una gran afinidad entre la fase de relleno de la membrana y los plaguicidas. De esta forma, el analista debe conocer las propiedades fisicoquímicas de sus analitos de interés para realizar una correcta selección de la membrana.

La combinación de estas metodologías de MP, una buena preparación de muestra, técnicas instrumentales adecuadas y buenos criterios en la interpretación de resultados, permite evaluar los factores de riesgo de los plaguicidas y sus

metabolitos y prevenir los efectos tóxicos por un mal uso de estas sustancias, garantizando la calidad del recurso hídrico.

#### 4. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Doctor Jaime Alberto Palacio Baena, por sus valiosas sugerencias científicas y a EPM por su inclusión y financiación del proyecto "agroquímicos" dentro del programa de investigación en embalses. Finalmente, a Environmental Sampling Technologies (Est-Lab) por sus sugerencias y recomendaciones relacionadas con el uso de los muestreadores pasivos.

#### 5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Instituto Colombiano Agropecuario. ICA subgerencia de protección vegetal. Comercialización de plaguicidas 2009 [Internet]. Boletín técnico Código: 00.02.60.10 [Consultado 2011 Jul 20; citado 2011 Sep 16]. Disponible en: <http://www.ica.gov.co/getattachment/Areas/Agricola/Servicios/Regulacion-y-Control-de-Plaguicidas-Quimicos/Estadisticas/Comercializacion-plaguicidas-2009.pdf.aspx>.
- [2] Jekel, M. and T. Reemtsma. Organic pollutants in the water cycle: properties, occurrence, analysis and environmental relevance of polar compounds, 2006.
- [3] Arias-Estévez, M., E. López-Periago, et al. "The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources." *Agriculture, Ecosystems & Environment* 123(4): 247-260, 2008.
- [4] DeLorenzo, M. E., G. I. Scott, et al. "Toxicity of pesticides to aquatic microorganisms: A review." *Environmental Toxicology and Chemistry* 20(1): 84-98, 2001.
- [5] Ganzler, K., A. Salgo, et al. "Microwave extraction: A novel sample preparation method for chromatography." *Journal of Chromatography A* 371: 299-306, 1986.
- [6] Johnson, W. E., N. J. Fendinger, et al. "Solid-phase extraction of pesticides from water: possible interferences from dissolved organic material." *Analytical chemistry* 63(15): 1510-1513, 1991.
- [7] Chiron, S., A. Fernandez Alba, et al. "Comparison of on-line solid-phase disk extraction to liquid-liquid extraction for monitoring selected pesticides in environmental waters." *Environmental science & technology* 27(12): 2352-2359, 1993.
- [8] Beltran, J., F. J. Lopez, et al. "Solid-phase microextraction in pesticide residue analysis." *Journal of Chromatography A* 885(1-2): 389-404, 2000.
- [9] NARVAEZ V. JF. JIMENEZ CI. Pharmaceutical products in the environment: sources, effects and risks. *VITAE, Revista de la facultad de Química farmacéutica*. 19(1): 93-108, 2011. 2012.
- [10] Kot, A., B. Zabiegala, et al. "Passive sampling for long-term monitoring of organic pollutants in water." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 19(7): 446-459, 2000.
- [11] Setkova, L., J. Hajslova, et al. "Fast isolation of hydrophobic organic environmental contaminants from exposed semipermeable membrane devices (SPMDs) prior to GC analysis." *Journal of Chromatography A* 1092(2): 170-181, 2005.
- [12] Zhang, Z., A. Hibberd, et al. "Analysis of emerging contaminants in sewage effluent and river water: Comparison between spot and passive sampling." *Analytica chimica acta* 607(1): 37-44, 2008.
- [13] Söderström, H., R. H. Lindberg, et al. "Strategies for monitoring the emerging polar organic contaminants in water with emphasis on integrative passive sampling." *Journal of Chromatography A* 1216(3): 623-630, 2009.
- [14] Sabalinas, D., J. Lazutka, et al. "Acute toxicity and genotoxicity of aquatic hydrophobic pollutants sampled with semipermeable membrane devices." *Environmental Pollution* 109(2): 251-265, 2000.
- [15] Gilli, G., T. Schiliro, et al. "Application of semipermeable membrane device for assessing toxicity in drinking water." *Chemosphere* 61(11): 1691-1699, 2005.
- [16] Gorecki, T. and J. Namiesnik. "Passive sampling." *TrAC. Trends in analytical chemistry* 21(4): 276-291, 2002.
- [17] Zabiega a, B., A. Kot-Wasik, et al. "Passive sampling as a tool for obtaining reliable analytical information in environmental quality monitoring." *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 396(1): 273-296, 2010.
- [18] Esteve-Turrillas, F. A., V. Yus, et al. "New perspectives in the use of semipermeable membrane devices as passive samplers." *Talanta* 74(4): 443-457, 2008.
- [19] Greenwood, R., G. A. Mills, et al. "Potential applications of passive sampling for monitoring non-polar industrial pollutants in the aqueous environment in support of REACH." *Journal of Chromatography A* 1216(3): 631-639, 2009.



- [20] Roig, N., M. Nadal, et al. "Novel approach for assessing heavy metal pollution and ecotoxicological status of rivers by means of passive sampling methods." *Environment international*, 2009.
- [21] Stuer-Lauridsen, F. "Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment." *Environmental Pollution* 136(3): 503-524, 2005.
- [22] Vrana, B., I. J. Allan, et al. "Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 24(10): 845-868, 2005.
- [23] Aguilar-Martínez, R., R. Greenwood, et al. "Assessment of Chem catcher passive sampler for the monitoring of inorganic mercury and organotin compounds in water." *Talanta* 88(2): 75-90, 2008.
- [24] Merja, L., et al. Analysis of Pesticides in Water and Sediment Under Different Storage Conditions Using Gas Chromatography. *Archives of environmental contamination and toxicology* 44: 437-444, 2003.
- [25] Namiesnik, J., et al. Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review. *Analytical Bioanalytical Chemistry* 381: 279-301, 2005.
- [26] Chunxia, W., et al. Ecotoxicological and chemical characterization of selected treatment process effluents of municipal sewage treatment plant. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 56: 211-217, 2003.
- [27] Hornsby, A. G., R. D. Wauchope, et al. *Pesticide properties in the environment*, Springer Verlag, 1996.
- [28] Barceló, D. and M. C. Hennion. *Trace determination of pesticides and their degradation products in water*, Elsevier Science Ltd, 1997.
- [29] Nollet, L. M. L. and H. S. Rathore. *Handbook of pesticides: methods of pesticide residues analysis*, CRC, 2009.
- [30] Sabalinas, D. and A. Södergren. "Use of semi-permeable membrane devices to monitor pollutants in water and assess their effects: A laboratory test and field verification." *Environmental Pollution* 96(2): 195-205, 1997.
- [31] Vrana, B., I. J. Allan, et al. "Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 24(10): 845-868, 2005.
- [32] Esteve-Turrillas, F. A., A. Pastor, et al. "Using semi-permeable membrane devices as passive samplers." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 26(7): 703-712, 2007.
- [33] Hyne, R. and M. Aistrop. "Continuous sampling of pesticides in waterways." *IREC Farmer Newsletter* 171: 21-23, 2006.
- [34] R. Tortajada, J. L. o., J. M. Juárez-Galán, et al. "Avances en el muestreo pasivo de las aguas. Nuevo muestreador automático de bolsillo" *Ingeniería química* 480: 66-72, 2010.
- [35] Tertuliani, J. S. Occurrence of Organic Wastewater Compounds in the Tinkers Creek Watershed and Two Other Tributaries to the Cuyahoga River, Northeast Ohio, US Dept. of the Interior, US Geological Survey, 2008.
- [36] Kingston, J. K., R. Greenwood, et al. "Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments." *Journal of Environmental Monitoring* 2(5): 487-495, 2000.
- [37] Alvarez, D., P. Stackelberg, et al. "Comparison of a novel passive sampler to standard water-column sampling for organic contaminants associated with wastewater effluents entering a New Jersey stream." *Chemosphere* 61(5): 610-622, 2005.
- [38] Vrana, B., G. A. Mills, et al. "Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water." *Environmental Pollution* 142(2): 333-343, 2006.
- [39] Bartkow, M. E., K. E. Kennedy, et al. "Photodegradation of polyaromatic hydrocarbons in passive air samplers: Field testing different deployment chambers." *Environmental Pollution* 144(2): 371-376, 2006.
- [40] Environmental sampling technology. Est-lab 2011 [Internet]. Portafolio de productos [Consultado 2011 Jul 20; citado 2011 Oct 04]. Disponible en: <http://www.est-lab.com/spmd.php>.
- [41] Maloschik, E., et al. Monitoring water-polluting pesticides in Hungary. *Microchemical Journal* 85: 88-97, 2007.
- [42] Bonansea, R., et al. Determination of priority pesticides in water samples combining SPE and SPME coupled to GC-MS. A case study: Suquia River basin (Argentina). *Chemosphere*. Article in press.
- [43] Vilchez, J., et al. Determination of fipronil by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 919: 215-221, 2001.
- [44] Greenwood, R., G. Mills, et al. *Passive sampling techniques in environmental monitoring*, Elsevier Science, 2007.
- [45] Zhu, X., G. Ding, et al. "Relationship of air sampling rates of semipermeable membrane devices with the properties of organochlorine

pesticides." *Journal of Environmental Sciences* 23: S40-S44, 2011.

[46] Yusa, V., A. Pastor, et al. "Microwave-assisted extraction of OCPs, PCBs and PAHs concentrated by semi-permeable membrane devices (SPMDs)." *Analytica chimica acta* 540(2): 355-366, 2005.

[47] Liu, G., G. Zhang, et al. "Spatial distribution and seasonal variations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) using semi-permeable membrane devices (SPMD) and pine needles in the Pearl River Delta, South China." *Atmospheric Environment* 40(17): 3134-3143, 2006.

[48] Harman, C., S. Brooks, et al. "Field comparison of passive sampling and biological approaches for measuring exposure to PAH and alkylphenols from offshore produced water discharges." *Marine pollution bulletin*, 2011.

[49] Huckins, J. N., J. D. Petty, et al. "Development of the permeability/performance reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices." *Environmental science & technology* 36(1): 85-91, 2002.

[50] Aguilar-Martínez, R., M. Palacios-Corvillo, et al. "Calibration and use of the Chemcatcher® passive sampler for monitoring organotin compounds in water." *Analytica chimica acta* 618(2): 157-167, 2008.

[50] Gourlay-Francé, C., C. Lorgeoux, et al. "Polycyclic aromatic hydrocarbon sampling in wastewaters using semipermeable membrane devices: Accuracy of time-weighted average concentration estimations of truly dissolved compounds." *Chemosphere* 73(8): 1194-1200, 2008.

[52] Harman, C., K. E. Tollefsen, et al. "Uptake rates of alkylphenols, PAHs and carbazoles in semipermeable membrane devices (SPMDs) and polar organic chemical integrative samplers (POCIS)." *Chemosphere* 72(10): 1510-1516, 2008.

[53] Shaw, M., M. J. Furnas, et al. "Monitoring pesticides in the Great Barrier Reef." *Marine pollution bulletin* 60(1): 113-122, 2010.

[54] USGS. Columbia Environmental Research Center. USGS 2011 [Internet]. Environmental chemistry [Consultado 2011 Jul 20; citado 2011 Oct 04]. Disponible en: <http://www.cerc.usgs.gov/Branches.aspx?BranchId=8>.

[55] Komarova, T. V., M. E. Bartkow, et al. "Evaluation and in situ assessment of photodegradation of polyaromatic hydrocarbons in semipermeable membrane devices deployed in ocean water." *Environmental Pollution* 157(3): 731-736., 2009.

[56] Verweij, F., K. Booij, et al. "Assessment of bioavailable PAH, PCB and OCP concentrations in water, using semipermeable membrane devices (SPMDs), sediments and caged carp." *Chemosphere* 54(11): 1675-1689, 2004.