



CÁLCULO DE LA CARGA FLUVIAL DE PLAGUICIDAS EN EL RÍO PISQUE (ECUADOR) ENTRE JUNIO DE 2018 Y MAYO DE 2019

FLUVIAL LOADS OF PESTICIDES IN THE PISQUE RIVER (ECUADOR) BETWEEN JUNE 2018 AND MAY 2019

Renato Sánchez Proaño*¹, Carlos Cerón Pánchig², y Karla Landeta Jibaja²

¹Universidad Politécnica Salesiana del Ecuador sede Quito. Grupo de Investigación en Ecología y Gestión de los Recursos Naturales (GIERENA). Av. Morán Valverde y Rumichaca s/n, Quito, Ecuador.

²Carrera de Ingeniería Ambiental, Universidad Politécnica Salesiana. Código Postal 170517, Quito, Ecuador.

*Autor para correspondencia: rsanchezp@ups.edu.ec

Manuscrito recibido el 06 de septiembre de 2021. Aceptado, tras revisión, el 28 de abril de 2022. Publicado el 1 de septiembre de 2023.

Resumen

La cuenca del río Pisque en el Ecuador tiene alta presencia de industria florícola, desarrollándose aquí un estudio cuyo objetivo es la estimación de la magnitud de las pérdidas de plaguicidas que ingresan al agua fluvial por fuentes como escorrentía superficial, contacto con el suelo, permeado de una escorrentía previa o por infiltración, y que pueden ser medidas en el cauce final del río Pisque antes de su desembocadura. Para conocer los pesticidas utilizados se han realizado encuestas a los productores florícolas. Las mediciones se realizaron en los ríos Granobles y Guachalá, afluentes del río Pisque, y en dos puntos separados en el mismo río Pisque, uno inmediatamente después de la conjunción entre los dos afluentes y un punto antes de su desembocadura al siguiente río. Los aforos de caudal fueron mensuales desde junio 2018 hasta mayo 2019; como método de muestreo se usaron dispositivos pasivos SPMD y POCIS durante los tres meses secos, de junio a agosto de 2018. Para obtener las tasas de retención de los dispositivos pasivos se realizó una calibración con los plaguicidas en laboratorio mediante un canal hidrodinámico. De las encuestas se identificaron 24 ingredientes activos principales, en su mayoría compuestos con toxicidades Tipo III y Tipo IV. Según los resultados del modelo, la carga fluvial de pesticidas en aguas superficiales fue de 2982,24 Kg entre los meses de junio de 2018 a mayo de 2019, existiendo degradación ambiental de varios compuestos a lo largo del tramo del río.

Palabras clave: Floricultura, muestreadores pasivos SPMD y POCIS, degradación ambiental de pesticidas.

Abstract

The Pisque river basin in Ecuador has a high presence of the floricultural industry, hence the aim of the research is to estimate the losses of pesticides that enter the river water through sources such as surface runoff, contact with the ground, permeate of a previous runoff or by infiltration, and that can be measured in the final channel of the Pisque river before its mouth. In order to know the pesticides used, surveys have been carried out with flower producers. The measurements were made in the Granobles and Guachalá rivers, the two tributaries of the Pisque river; and at two separate points on the same river Pisque, one immediately after the conjunction between the two tributaries and a point before their mouth to the next river. The flow gauges were monthly from June 2018 to May 2019. As a sampling method, SPMD and POCIS passive devices were used during the three dry months, from June to August 2018. To obtain the retention rates of the passive devices, a calibration with the pesticides was carried out in the laboratory through a hydrodynamic channel. Twenty-four main active ingredients were identified from the surveys, mostly compounds with Type III and Type IV toxicities. According to the results of the model, the fluvial load of pesticides in surface waters was 2,982.24 Kg between the months of June 2018 to May 2019, with environmental degradation of various compounds along the stretch of the river.

Keywords: Floriculture, passive SPMD and POCIS samplers, environmental degradation of pesticides.

Forma sugerida de citar: Sánchez Proaño, R., Cerón Pánchig, C. y Landeta Jibaja, K. (2023). Cálculo de la carga fluvial de plaguicidas en el río Pisque (Ecuador) entre junio de 2018 y mayo de 2019. *La Granja: Revista de Ciencias de la Vida*. Vol. 38(2):96-105. <http://doi.org/10.17163/lgr.n38.2023.07>.

IDs Orcid:

Renato Sánchez Proaño: <http://orcid.org/0000-0002-5015-7570>

Carlos Cerón Pánchig: <http://orcid.org/0000-0003-3968-3681>

Karla Landeta Jibaja: <http://orcid.org/0000-0002-5996-7481>

1 Introducción

Los plaguicidas se aplican casi universalmente en terrenos de cultivos agrícolas, parcelas y en la industria florícola, centrándose el presente estudio en esta actividad económica, ya que es una de las principales actividades económicas dentro de la cuenca del río Pisque.

La cuenca del río Pisque es un valle en el cual se encuentran dos ciudades principales, Cayambe y Tabacundo, las cuales sumaron una población de 152 153 habitantes para el año 2018 (GAD Municipal de Pedro Moncayo, 2018; GADIP Cayambe, 2020), además de contar con 3 201,73 hectáreas de flores cultivadas en invernadero para el año 2017 (Cachipuendo, 2018). Se encuentra ubicada en la provincia de Pichincha y sus aguas desembocan en el río Guayllabamba, que posteriormente desem-

boca en el río Esmeraldas y en el océano Pacífico. Los invernaderos dedicados a la producción florícola acentuados entre las ciudades de Cayambe y Tabacundo se pueden apreciar en la ortofoto de la Figura 1.

En la cuenca, los cultivos florícolas para los años ochenta ocupaban 25 hectáreas (Bravo y Flores, 2006), e incrementaron a mediados de los años 90 debido a factores económicos como la eliminación de los aranceles para la exportación a Estados Unidos (Corrales, 2016) y a factores ambientales, como la gran iluminación solar que ocurre a los 2800 y 2900 msnm, las temperaturas estables durante todo el año (Bravo y Flores, 2006), y la cercanía a los puertos aéreos; este incremento de la producción florícola conllevó consecuentemente al incremento del uso de plaguicidas.

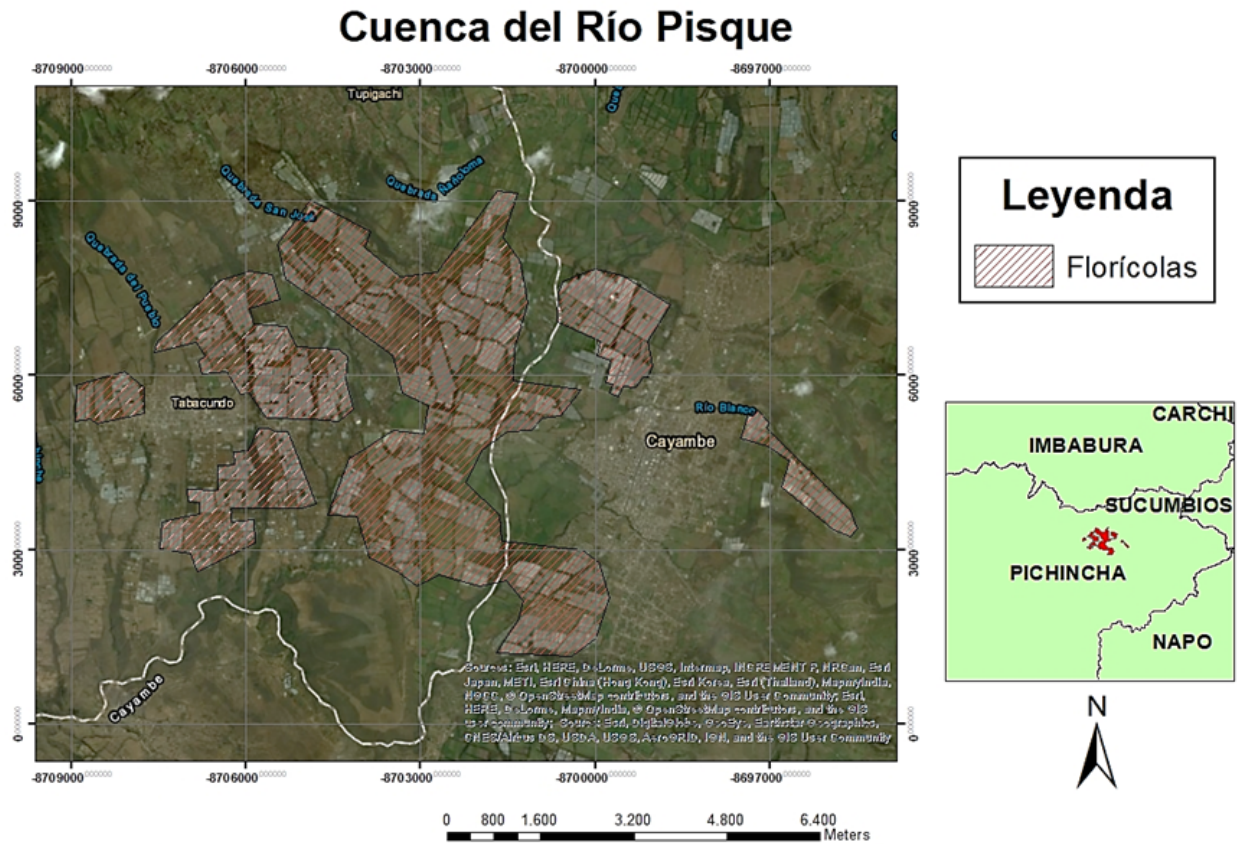


Figura 1. Área ocupada por florícolas entre las ciudades de Cayambe y Tabacundo en el año 2018.

Se estima que menos del 0,1% de los pesticidas aplicados a los cultivos alcanzan su objetivo, mientras que el resto terminan contaminando el aire, el suelo y el agua (Arias y col., 2008). Mucha de esta liberación de pesticidas se transporta al agua, afectando su calidad y salud humana. Entre las afectaciones al agua se tiene el incremento de la toxicidad, del carbón orgánico no biodegradable, de la conductividad eléctrica, y de la materia sólida (Calamari y Barg, 1993); mientras que las principales afectaciones a la salud humana son daños al sistema nervioso, alteraciones hormonales, cáncer, daños al sistema inmunológico, daños reproductivos, entre otros (Badr, 2020). Por esta razón es necesario el monitoreo de pesticidas, lo cual generalmente se realiza mediante muestreos activos y únicamente de Compuestos Orgánicos Persistentes (COP) (Alvarez y col., 2014; Miège y col., 2012). Por lo cual, se propone para el presente trabajo un muestreo de los químicos más usados en la industria florícola para evaluar su permanencia, y registrar descargas continuas mediante técnicas de muestreo pasivo, evitando descargas puntuales (Alvarez y col., 2007).

Para el muestreo de los plaguicidas se usó una técnica útil en la evaluación de los compuestos orgánicos en cuerpos de agua naturales, como son los métodos de muestreo pasivo (Narváez, López y Molina, 2013). Estos pueden permanecer en el agua por periodos acumulados de tiempo de forma pasiva adsorbiendo los contaminantes por procesos de difusión y partición (Vrana y col., 2005). El uso de un muestreador pasivo para monitorear contaminantes en el medio acuático es más simple y práctico que la medición de plaguicidas bioacumulados en organismos vivos (Alvarez y col., 2004; Vrana y col., 2005; Fedorova y col., 2014; Kot, Zabięga y Namieśnik, 2000). Sin embargo, su uso en el campo ambiental requiere de una calibración de laboratorio previa para determinar el valor de la tasa de muestreo del compuesto específico (Morin y col., 2012), obteniéndose como resultado final el arrastre o carga fluvial que tiene cada químico en un flujo de agua superficial.

2 Materiales y Métodos

En esta sección se explicarán los protocolos que se usaron para la medición del caudal, el muestreo pasivo de aguas, los análisis de laboratorio y la

calibración de los dispositivos de muestreo. Para esto, primero se definieron los plaguicidas que se evaluarán mediante una encuesta a 20 productores florícolas.

Para los aforos se buscó en cada río una pequeña sección donde el agua fluya continua y unidireccionalmente, sin la interrupción de rocas u obstáculos para realizar la medición del área transversal del cuerpo de agua mediante una batimetría (Swanson, Brownawell y O'Connell, 2009), y para la medición de la velocidad se usó un micromolinetete marca Simtech, modelo FP111. Este procedimiento se realizó un día al mes, cada mes durante un año, iniciándose en junio de 2018. Hubo tres puntos de aforo, uno en el río Granobles, otro en el río Pisque (punto 1) después de la unión con el río Guachalá y un último en el río Pisque (punto 2) antes de aportar su caudal al río Guayllabamba. Para el cálculo del caudal del río Guachalá se procedió a restar el caudal del río Granobles del caudal del río Pisque (punto 1), ya que como se observa en la Figura 2, no se encuentran aportes importantes dentro del tramo estudiado.

Para la medición de plaguicidas polares se usaron dispositivos SPMD (Semipermeable Membrane Devices/Dispositivos de membrana semipermeable) y para no polares POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler/Muestreador integrador de compuestos orgánicos polares). La diferencia de potenciales químicos del analito entre los medios líquido y sólido de los muestreadores hacen que estos dos lleguen al equilibrio en el tiempo en el que se realiza el análisis, obteniendo como resultado en el muestreador pasivo la concentración media de analito que se encontraba en el cuerpo de agua (Górecki y Namieśnik, 2002). Para el cálculo de la masa del analito acumulado respecto a la concentración en el agua se usó la Ecuación 1 propuesta por Vrana y col. (2005).

$$M_s(t) = C_w R_s t \quad (1)$$

Donde $M_s(t)$ es la masa del analito acumulada en el muestreador luego del tiempo de exposición. R_s es la constante de proporcionalidad, C_w es la concentración de analito en el ambiente acuoso, y t corresponde al tiempo de exposición. Los dispositivos usados son los distribuidos por la empresa "EST-Lab" ubicada en St. Joseph, Missouri, Estados Unidos. Los dispositivos POCIS son del modelo "Oasis HLB rectangular" y los dispositivos SPMD son

del modelo “99% purity 15cm with loops”. Ambas membranas fueron sujetadas por una estructura de metal y colocadas dentro de una carcasa plástica de tubo PVC (Figura 3).



Figura 2. Zona de muestreo y puntos de aforo en la conjunción de los ríos Granobles y Guachalá para formar el Pisque.

Hubo cuatro puntos de muestreo pasivo, tres ubicados en los sitios en que se realizaron los aforos de caudal, y un cuarto en el río Guachalá. Se realizaron dos puntos de muestreo en el mismo río Pisque con el fin de conocer que químicos permanecen en el agua y qué químicos se degradan. Se colocaron un muestreador SPMD y un POCIS en cada uno de los cuatro puntos de muestreo con una permanencia de 28 días en el agua en cada mes, durante los tres meses secos, que en la zona corresponden de junio a agosto. El objetivo de realizar el muestreo en los meses secos es detectar concentraciones más bajas de plaguicidas, lo cual se dificulta si existen diluciones de concentración debido a precipitaciones.

Para el análisis de pesticidas se realizó un procedimiento de extracción conocido como diálisis, en el cual se separan los analitos de las membranas con métodos distintos para los SPMD y los POCIS, según señala el procedimiento propuesto por Narváez, López y Molina (2013). Con esto se procedió a utilizar la técnica de preparación de la muestra para medición recomendada por Aguilar (1998) y López-Roldán, Alda y Barceló (2004) y Rodrigues y col. (2007), entre otros. La medición se realizó por el método de Cromatografía líquida de alta eficiencia o High Performance Liquid Chromatography (HPLC). Para esto se consideraron las técnicas para pesticidas desarrolladas por Kiso y col. (1996) y Hernández y col. (2001) y Ferrer y Thurman (2007),

entre otros. Estas técnicas se aplicaron tanto en la fase normal de los compuestos polares, para lo cual se utiliza una fase estacionaria polar, y una fase móvil no polar; como también para compuestos no polares en las cuales la fase estacionaria es no polar y la fase móvil polar.



Figura 3. Muestreadores pasivos colocados en los cuerpos de agua.

Para la medición se utilizó un equipo de HPLC marca Waters, los modelos de sus componentes son 1525 de la bomba binaria, 2998 del detector de matriz de fotodiodos y el software Empower 3 desarrollado por la misma marca. Como columna se usó una C18 marca Restek con código 9534565.

Según Huckins y col. (1999) y Luellen y Shea (2002) y Murdock y col. (2001), la calibración de

la cinética de intercambio en el muestreo pasivo se puede realizar en el laboratorio. El método experimental es el más conveniente para conocer los coeficientes de transferencia, ya que la velocidad de transferencia depende de varios factores hidrodinámicos como turbulencia, propiedades ambientales, forma y permeabilidad de la carcasa, entre otros, los cuales se simplifican en un solo factor (Yabuki y col., 2016). Experimentalmente la obtención de este único factor en el laboratorio se realizó en un canal hidrodinámico marca Armfield modelo S16-11-b; con la degradación de los plaguicidas en el mismo canal se obtuvieron los valores de degradación de cada analito. En el canal hidrodinámico se colocaron los ingredientes a analizar en una concentración de 1 ppm mediante productos comerciales; se verificó la concentración inicial y se colocaron tres dispositivos SPMD y tres dispositivos POCIS retirándose y analizándose un par cada tres días. Por último, para la cuantificación de los agrotóxicos en los cuerpos de agua se usan las constantes de proporcionalidad de laboratorio corregidas mediante los datos obtenidos desde los dispositivos SPMD y los POCIS de campo, obteniéndose una concentración de plaguicida media en el agua por cada mes, la cual al multiplicarse por el caudal del mismo mes da como resultado el

valor de la carga del pesticida en el cuerpo hídrico en movimiento en magnitudes de masa sobre tiempo.

3 Resultados

Los resultados en medidas de caudal en metros cúbicos por segundo (m^3/s) de los aforos para cada mes se muestran en la Tabla 1, con una medición realizada en el río Granobles y dos en el río Pisque, en dos puntos distintos. Para el caso del río Guachará, el valor de caudal corresponde al cálculo matemático explicado anteriormente.

Con las encuestas realizadas a los productores florícolas se pudo comprobar el uso en mayor cantidad de 24 plaguicidas, los cuales se presentan en la Tabla 2. En ninguno de estos ingredientes se encontró una toxicidad del Tipo I o compuestos clasificados como COP; de los encontrados tres son de toxicidad Tipo II, 13 de Tipo III y 9 de Tipo IV. Sin embargo, se decidió incrementar la medición del DDT 4,4' con el fin de comprobar la permanencia de este químico en el suelo que presenta contacto con el agua y que posiblemente fue usado en décadas anteriores.

Tabla 1. Resultados de aforos realizados en los ríos en m^3/s .

No.	Fuente	2019						2018					
		Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic
1	Río Granobles	1,2	3,4	2,8	3,6	5,4	2,1	1,6	1,4	0,8	2,1	2,4	3,6
2	Río Guachalá	3,1	5,9	21,9	24,4	13,5	0,2	4,7	0,4	2	5,6	7,5	7,1
3	Río Pisque (punto 1)	4,3	9,3	24,7	28	18,9	2,3	6,3	1,8	2,8	7,7	9,9	10,7
4	Río Pisque (punto 2)	9,6	15,4	20,9	25,8	35,5	6,3	11,2	5,2	6,5	12,9	13,4	15

Con estos plaguicidas, se procedió a la calibración de los muestreadores pasivos SPMD y POCIS los cuales se presentan en la Tabla 2, el tipo de dispositivo de muestreo usado para su análisis según la polaridad del ingrediente, las concentraciones temporales medidas directamente en el agua luego de realizarse una mezcla del químico, y las mediciones obtenidas desde los dispositivos pasivos a los 3,

6 y 9 días.

De los valores anteriores se obtuvieron las constantes de proporcionalidad con estas tasas, y los caudales mensuales se obtuvieron las cargas fluviales de plaguicidas transportadas al año en los cuatro puntos de medición, los cuales se presentan en la Tabla 3.

Tabla 2. Plaguicidas medidos, dispositivos usados para esta medición y concentraciones obtenidas al tiempo 0, 3, 6 y 9 días.

Ingrediente	Dispositivo usado para la medición	Muestras de agua			
		Iniciales a 0 días ($\mu\text{g/L}$)	A 3 días ($\mu\text{g/L}$)	A 6 días ($\mu\text{g/L}$)	A 9 días ($\mu\text{g/L}$)
Abamectina	SPMD	0,646695501	0,53849858	0,54167056	0,47745176
Bifenazato	SPMD	0,518783287	0,340566	0,273792	0,150416
Captan	SPMD	0,560243903	0,46804891	0,46794318	0,41566033
Carboxina	SPMD	0,693843997	0,68067431	0,49621795	0,42715263
Clofentezine	SPMD	0,563645605	0,47704974	0,45991542	0,38852853
Clorotalonil	POCIS	0,619721452	0,55072321	0,56884298	0,53318026
Clorfenapir	SPMD	0,562550269	0,51234852	0,43466815	0,40084613
Ciproconazol	SPMD	0,96418066	0,84196316	0,86543625	0,68150459
Dazomet	SPMD	0,712663906	0,57978667	0,59948895	0,59945474
DDT 4,4'	POCIS	0,80498488	0,7250131	0,7246846	0,7596978
Diafentiuron	SPMD	0,917674635	0,5788426	0,46744052	0,39246549
Difenoconazol	SPMD	0,760377939	0,6463111	0,62050694	0,53513305
Furalaxyl	SPMD	0,615093338	0,55017808	0,47513903	0,41824266
Hexythiazox	POCIS	0,886933592	0,60465611	0,46895995	0,38146892
Imidacloprid	POCIS	0,56145588	0,51898931	0,50362015	0,52374401
Isopyrazam	SPMD	1,079953092	0,96459406	0,96196111	0,97657145
Kasugamicina	SPMD	0,961088186	0,82968248	0,84669486	0,89287705
Mancozeb	SPMD	0,999337494	0,8777455	0,83864724	0,72522865
Mandipropamida	SPMD	0,727720428	0,68136426	0,64661057	0,64078673
Metalaxil-M	SPMD	0,70121361	0,55710826	0,51705397	0,52321987
Oxicarboxina	SPMD	0,6815315	0,56779358	0,51636684	0,54778815
Tiabendazol	SPMD	0,814691604	0,49154876	0,42893184	0,33380668
Tiametoxam	SPMD	0,536073681	0,35322476	0,29355718	0,23723684
Thiocyclam	SPMD	1,067956414	0,87624062	0,90435532	0,78547042
Thiram	SPMD	0,505084445	0,41808088	0,37347192	0,34748851

4 Conclusiones y Discusión

De los 25 agrotóxicos medidos, todos fueron detectados por los dispositivos SPMD y POCIS a excepción del Ciproconazol. De estos, el Tiabendazol ya fue previamente detectado en la cuenca mediante un muestreo compuesto directo en el río Granobles en el estudio realizado por Breilh y col. (2009), por lo que 24 químicos no se han caracterizado antes en la cuenca debido a su producción comercial menor a diez años (Securities and Exchange Commission, 2017).

En el río Granobles el químico con mayor concentración fue el acaricida Hexythiazox con una cantidad descargada de 1,2 T/año, otros con alta concentración fueron el acaricida Clofentezine y el fungicida-bactericida Kasugamicin con concentraciones mayores a media tonelada al año. En el río Guachalá el químico con mayor concentración fue el acaricida Hexythiazox con una descarga medida de 5,5 T/año, mientras que el insecticida-acaricida Abamectin tiene una descarga de media tonelada al año. El químico con mayor concentración en la

desembocadura del río Pisque fue el acaricida Clofentezine con una permanencia en el arrastre en el río de 0,605 T/año, mientras que entre el fungicida Diafeconazol y fungicida-bactericida Kasugamicin superan la permeancia de arrastre en el río superior a 0,4 T al año. Los resultados confirman que los insecticidas y los fungicidas en Ecuador son los agrotóxicos más utilizados (Valarezo y Muñoz, 2011).

El arrastre más alto de DDT en aguas superficiales fue en el río Granobles con 0,194 T/año, debido a que en esta subcuenca se encuentran las industrias florícolas. Sin embargo, este valor de arrastre es bajo comparado al resto de agrotóxicos, ya que en el Ecuador desde el año 2008 no se importa este plaguicida persistente; por lo tanto, la contaminación de los suelos y el agua con sustancias químicas y residuos persistentes es el resultado de muchos años de su aplicación sin restricciones, encontrándose metabolitos como el DDT 4,4' aún en los cuerpos hídricos (Cairns y Sherma, 1992; Kouzayha y col., 2013).

Tabla 3. Cargas fluviales de plaguicidas desde junio de 2018 a mayo de 2019 en los puntos de muestro Granobles, Guachalá, Pisque (punto 1) y Pisque (punto 2).

Agrotóxico	Masa trasportada en el río al año (Kg/año)			
	Río Granobles	Río Guachalá	Río Pisque (Punto 1)	Río Pisque (Punto 2)
Abamectin	6,653528	505,477019	629,176347	122,808668
Bifenazate	6,620319	160,148325	77,819682	64,863366
Captan	144,33157	0,360573	160,588781	28,004311
Carboxine	39,944796	18,24502	96,992282	370,995619
Clofentezine	852,05047	1,020008	953,89041	605,280247
Chlorothalonil	29,324674	117,808407	103,970527	0,051113
Chlorfenapyr	16,68012	0,833866	10,451968	12,665925
Ciproconazol	0	0	0	0
Dazomet	12,829044	10,348819	30,244102	14,955096
DDT 4,4'	194,122733	0	15,599694	0,533583
Diafenthuiuron	17,144261	354,515585	264,258417	235,911596
Difeconazol	121,341225	0,244132	322,424488	430,743341
Furalaxyl	347,413055	4,556359	491,844465	253,193159
Hexythiazox	1207,15446	555,134675	935,364327	1,356934
Imidacloprid	467,290891	68,016049	965,451402	35,350273
Isopyrazam	68,172396	21,459916	129,310744	131,940685
Kasugamicin	644,610004	84,379842	956,951816	441,095821
Mancozeb	205,192694	0	78,173762	29,875791
Mandipropamid	2,579379	0	4,215016	2,875818
Metalaxyl-M	6,479502	0,240234	7,657236	1,748932
Oxycarboxine	463,488287	0,879675	178,184092	82,686197
Thiabendazole	7,520012	3,113556	10,797758	6,585262
Tiametoxam	21,313513	14,81764	49,24951	11,928538
Thiocyclan	11,820493	2,312543	37,89562	20,001449
Thiran	84,577268	6,421586	144,596888	76,786843

Existe una disminución de las concentraciones de plaguicidas aguas abajo comparando los puntos 1 y 2 del río Pisque, esto en parte se correlaciona con las disminuciones de las concentraciones encontradas en laboratorio (Tabla 2). En los análisis de campo esto se puede deber a factores ambientales, además de condiciones climáticas variables, incluidas la sequía, desertificación y otros factores presentes en la zona de estudio (Aisha y col., 2017). El acaricida Clofentezine tiene una mayor permanencia en los cuerpos hídricos a pesar de tener una toxicidad del Tipo IV, con una disminución de únicamente el 37% entre los puntos 1 y 2 del río Pisque. No se puede comparar la presencia y degradación de estos químicos con otras cuencas o microcuencas del país, ya que no existen estudios similares.

El perfil químico del río Pisque es relativamente similar a los observados en el lago Ziway en Etiopía, el cual tiene también presencia de industria florícola en su cuenca (Lamessa y col., 2021). El conocimien-

to sobre el tipo y cantidad de pesticidas presentes en la cuenca permite evaluar su efecto en la salud humana y los ecosistemas, para esto se deberá analizar el ciclo de vida completo de los plaguicidas en la cuenca, analizando sus destinos finales y la exposición humana y de otras especies a través de los diferentes medios y vías, como por ejemplo alimentos, evaporación al aire, transferencia al suelo o al agua subterránea (Margni y col., 2002).

Agradecimientos

Este proyecto fue financiado por la Universidad Politécnica Salesiana con sede en Quito- Ecuador, sin este apoyo no hubiera sido posible llevar a buen fin el mismo.

Referencias

- Aguilar, C. (1998). «Comparison of automated on-line solid-phase extraction followed by liquid chromatography–mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization and particle beam mass spectrometry for the determination of a priority group of pesticides in environ». En: *Journal of Chromatography A* 794, 1-2. Online:https://bit.ly/3LD6Hq5.
- Aisha, A. y col. (2017). «Monitoring of 45 pesticides in Lebanese surface water using polar organic chemical integrative sampler (POCIS)». En: *Ocean Science Journal* 52, 455-466. Online:https://bit.ly/3JweeVg.
- Alvarez, D. y col. (2004). «Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments». En: *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal* 23.7, 1640-1648. Online:https://bit.ly/3FyOJBd.
- Alvarez, D. y col. (2007). «Passive sampling techniques in environmental monitoring». En: vol. 48. *Comprehensive Analytical Chemistry*. Cap. Tool for monitoring hydrophilic contaminants in water: polar organic chemical integrative sampler (POCIS), págs. 171-197.
- Alvarez, D. y col. (2014). «Spatial and temporal trends in occurrence of emerging and legacy contaminants in the Lower Columbia River 2008-2010». En: *Science of the total environment* 484, 322-330. Online:https://bit.ly/3JqFjZQ.
- Arias, M. y col. (2008). «The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources». En: *Agriculture, ecosystems & environment* 123.4, 247-260. Online:https://bit.ly/40mdh8J.
- Badr, A. (2020). «Organophosphate toxicity: Updates of malathion potential toxic effects in mammals and potential treatments». En: *Environmental Science and Pollution Research* 27.21, 26036-26057. Online:https://bit.ly/3LDjEAd.
- Bravo, M. y S. Flores (2006). «Incidencia de la producción de rosas en el sector de Cayambe período 2000–2005». Tesis de mtría. Guayaquil.
- Breilh, J. y col. (2009). *Consolidación del estudio sobre la relación entre impactos ambientales de la floricultura, patrones de exposición y consecuencias en comunidades de la cuenca del Granobles (Sierra Norte, Ecuador): informe técnico final*. Inf. téc. Universidad Andina Simón Bolívar.
- Cachipuendo, C. (2018). «Modelo dinámico para a gestão e manejo sustentável de sistemas de irrigação comunitários, no marco do Bom Viver: estudo do caso na bacia do Rio Pisque». Tesis doct. Universidade de São Paulo.
- Cairns, T. y J. Sherma (1992). *Emerging strategies for pesticide analysis*. CRC press.
- Calamari, D. y U. Barg (1993). «Prevention of Water Pollution by Agriculture and Related Activities». En: *Comprehensive Analytical Chemistry*. Cap. Hazard assessment of agricultural chemicals by simple simulation models, págs. 207-222.
- Corrales, J. (2016). «Análisis del sector florícola ecuatoriano periodo 2005-2015 caso Cayambe». Tesis de mtría. Pontificia Universidad Católica del Ecuador.
- Fedorova, G. y col. (2014). «A passive sampling method for detecting analgesics, psycholeptics, antidepressants and illicit drugs in aquatic environments in the Czech Republic». En: *Science of the total environment* 487, 681-687. Online:https://bit.ly/3JZu384.
- Ferrer, I. y E. Thurman (2007). «Multi-residue method for the analysis of 101 pesticides and their degradates in food and water samples by liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry». En: *Journal of Chromatography A* 1175.1, 24-37. Online:https://bit.ly/3LlifIF.
- GAD Municipal de Pedro Moncayo (2018). *Plan de Desarrollo y Ordenamiento Territorial PDOT Actualización 2018 - 2025*. Inf. téc. GAD Municipal de Pedro Moncayo.
- GADIP Cayambe (2020). *Plan de desarrollo y ordenamiento territorial del cantó Cayambe 2020-2030*. Inf. téc. GAD Municipal de Pedro Moncayo.
- Górecki, T. y J. Namieśnik (2002). «Passive sampling». En: *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 21.4, 276-291. Online:https://bit.ly/3nf6r6w.
- Hernández, F. y col. (2001). «Rapid direct determination of pesticides and metabolites in environmental water samples at sub- $\mu\text{g}/\text{l}$ level by on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry». En: *Journal of Chromatography A* 939.1-2, 1-11. Online:https://bit.ly/3JBjzU.
- Huckins, J. y col. (1999). «Determination of uptake kinetics (sampling rates) by lipid-containing semipermeable membrane devices (SPMDs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water». En: *Environmental science & technology* 33.21, 3918-3923. Online:https://bit.ly/3FIHXca.

- Kiso, Y. y col. (1996). «Pesticide analysis by high-performance liquid chromatography using the direct injection method». En: *Journal of chromatography A* 733.1-2, 259-265. Online: <https://bit.ly/3lwCazI>.
- Kot, A., B. Zabiegała y J. Namieśnik (2000). «Passive sampling for long-term monitoring of organic pollutants in water». En: *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 19.7, 446-459. Online: <https://bit.ly/3JEJd18>.
- Kouzayha, A. y col. (2013). «Occurrence of pesticide residues in Lebanon's water resources». En: *Bulletin of environmental contamination and toxicology* 91, 503-509. Online: <https://bit.ly/3LIG0R6>.
- Lamessa, M. y col. (2021). «Biological and chemical monitoring of the ecological risks of pesticides in Lake Ziway, Ethiopia». En: *Chemosphere* 266, 129214. Online: <https://bit.ly/3JE15Jx>.
- López-Roldán, P., M. López de Alda y D. Barceló (2004). «Simultaneous determination of selected endocrine disrupters (pesticides, phenols and phthalates) in water by in-field solid-phase extraction (SPE) using the prototype PROFEXS followed by on-line SPE (PROSPEKT) and analysis by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation-mass spectrometry». En: *Analytical and bioanalytical chemistry* 378, 599-609. Online: <https://bit.ly/40JYC7F>.
- Luellen, D. y D. Shea (2002). «Calibration and field verification of semipermeable membrane devices for measuring polycyclic aromatic hydrocarbons in water». En: *Environmental science & technology* 36.8, 1791-1797. Online: <https://bit.ly/3naONkr>.
- Margni, M. y col. (2002). «Life cycle impact assessment of pesticides on human health and ecosystems». En: *Agriculture, ecosystems & environment* 93.1-3, 379-392. Online: <https://bit.ly/3LIN6VK>.
- Miège, C. y col. (2012). «An in situ intercomparison exercise on passive samplers for monitoring metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface waters». En: *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 36, 128-143. Online: <https://bit.ly/3TBNlhB>.
- Morin, N. y col. (2012). «Chemical calibration, performance, validation and applications of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in aquatic environments». En: *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 36, 144-175. Online: <https://bit.ly/3FHx6zk>.
- Murdock, C. y col. (2001). «DGT as an in situ tool for measuring radiocesium in natural waters». En: *Environmental science & technology* 35.22, págs. 4530-4535.
- Narváez, J., C. López y F. Molina (2013). «Passive sampling in the study of dynamic and environmental impact of pesticides in water». En: *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia* 68, 147-159. Online: <https://n9.cl/59jyk>.
- Rodrigues, A. y col. (2007). «Determination of several pesticides in water by solid-phase extraction, liquid chromatography and electrospray tandem mass spectrometry». En: *Journal of Chromatography A* 1150.1-2, 267-278. Online: <https://bit.ly/42B1QMb>.
- Securities and Exchange Commission (2017). «ANNUAL REPORT PURSUANT TO SECTION 13 OR 15(d) OF 1934».
- Swanson, R., B. Brownawell y C. O'Connell (2009). «The Forge River, Problem Identification».
- Valarezo, O. y X. Muñoz (2011). *Insecticidas de uso agrícola en el Ecuador*. Inf. téc. GAD Municipal de Pedro Moncayo.
- Vrana, B. y col. (2005). «Performance optimisation of a passive sampler for monitoring hydrophobic organic pollutants in water». En: *Journal of Environmental Monitoring* 7.6, 612-620. Online: <https://rsc.li/3Jjt0rU>.
- Yabuki, Y. y col. (2016). «Temperature dependence on the pesticide sampling rate of polar organic chemical integrative samplers (POCIS)». En: *Bioscience, biotechnology, and biochemistry* 80.10, 2069-2075. Online: <https://bit.ly/3nc78Oa>.