



**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA AGROPECUARIA DE MANABÍ  
MANUEL FÉLIX LÓPEZ**

**DIRECCIÓN DE CARRERA: MEDIO AMBIENTE**

**INFORME DE TRABAJO DE TITULACIÓN  
PREVIA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA EN  
MEDIO AMBIENTE**

**MODALIDAD:  
PROYECTO DE INVESTIGACIÓN**

**TEMA:  
EVALUACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE PLAGUICIDAS  
ORGANOFOSFORADOS EN EL AGUA DEL RÍO CARRIZAL**

**AUTORA:  
CHRISTINA SHARLENE MERO PEÑARRIETA**

**TUTOR:  
Q.F. PATRICIO NOLES AGUILAR, Mg.**

**CALCETA, NOVIEMBRE 2018**

## **DERECHOS DE AUTORÍA**

**CHRISTINA SHARLENE MERO PEÑARRIETA**, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría, que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional, y que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedo los derechos de propiedad intelectual a la Escuela Superior Politécnica Agropecuaria de Manabí Manuel Félix López, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual y su Reglamento.

---

**CHRISTINA S. MERO PEÑARRIETA**

## CERTIFICACIÓN DE TUTOR

PATRICIO JAVIER NOLES AGUILAR certifica haber tutelado el trabajo de titulación **EVALUACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE PLAGUICIDAS ORGANOFOSFORADOS EN EL AGUA DEL RÍO CARRIZAL**, que ha sido desarrollada por **CHRISTINA SHARLENE MERO PEÑARRIETA**, previa la obtención del título de Ingeniera en Medio Ambiente de acuerdo al **REGLAMENTO PARA LA ELABORACIÓN DE TRABAJO DE TITULACIÓN DE GRADO** de la Escuela Superior Politécnica Agropecuaria de Manabí Manuel Félix López.

---

**Q.F. PATRICIO J. NOLES AGUILAR, Mg.**  
**TUTOR**

## **APROBACIÓN DEL TRIBUNAL**

Los suscritos integrantes del tribunal correspondiente, declaramos que hemos **APROBADO** el trabajo de titulación **EVALUACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE PLAGUICIDAS ORGANOFOSFORADOS EN EL AGUA DEL RÍO CARRIZAL**, que ha sido propuesto, desarrollado y sustentado por MERO PEÑARRIETA CHRISTINA SHARLENE, previa la obtención del título de Ingeniero en Medio Ambiente, de acuerdo al **REGLAMENTO PARA LA ELABORACIÓN DE TRABAJO DE TITULACIÓN DE GRADO** de la Escuela Superior Politécnica Agropecuaria de Manabí Manuel Félix López.

---

EC. TEÓDULO ZAMBRANO FARÍAS, M.Sc.

**MIEMBRO**

---

BLGO. ENRIQUE RICHARD, PhD.

**MIEMBRO**

---

ING. LAURA MENDOZA CEDEÑO, M.Sc.

**PRESIDENTA**



## AGRADECIMIENTO

A **Dios** por ponerme en el lugar preciso y el momento correcto, para cumplir su voluntad.

A mis padres **JULIO** y **SORAYA** por ofrecerme la herencia más linda permitiéndome tener la mejor educación en el transcurso de mi vida, muchas gracias por su ayuda y paciencia. A mi hermano **JULIO ALBERTO** por todo su apoyo brindado durante este proceso y no dejarme decaer, recordándome siempre lo grande que soy **TE AMO GORDITO**.

A mis abuelos **CARLOS Y MODESTA** por haberme acogido en su hogar durante mis cinco años de estudio, y por considerarme una hija más para ellos. A mi abuelita **MODESTA** gracias por tenerme presente en cada una de sus oraciones.

A mis primas **MARENA Y LUPE** que durante estos cinco años se convirtieron en mis hermanas eternamente, gracias por cada momento de risa y el apoyo que me brindaron en cada situación.

Al **LABORATORIO DE ANÁLISIS QUÍMICOS Y BIOTÉCNOLÓGICOS DE LA UTM** por el servicio prestado para la realización de los análisis, y por el acogimiento brindado haciéndome sentir como en casa gracias a cada uno de las personas que conforman el laboratorio. Un especial agradecimiento al Dr. Joan Rodríguez y al Ing. Luis Zambrano por el interés brindado a la investigación y por la predisposición de su tiempo en cada etapa; **MUCHAS GRACIAS** ustedes son parte del éxito de esta investigación.

A LA **ESPAM** por los conocimientos brindados durante mi formación universitaria, a mi tutor QF. Patricio Noles y miembros del tribunal por ser guía en este proceso. Y un agradecimiento especial a cada una de las personas que fueron parte de mi crecimiento académico, humano y espiritual durante mis cinco años de estudio.

---

**CHRISTINA S. MERO PEÑARRIETA**

## DEDICATORIA

A **DIOS** por haberme guiado en esta etapa y darme la fortaleza para aquellos momentos de debilidad.

A mis padres **JULIO** y **SORAYA** por ser mi ejemplo para seguir adelante, por estar en los momentos más importantes de mi vida brindándome los consejos más valiosos. Este trabajo es el resultado de lo que me han enseñado en la vida. Gracias por confiar en mí y darme la paciencia y el tiempo para cada una de las oportunidades que me ha presentado la vida.

A mi hermano **JULIO ALBERTO** por ser el mejor compañero de tesis que nadie puede tener, este trabajo va para ti, por demostrarme en este proceso que eres mi apoyo, mis fuerzas y mi alegría cuando sentía que decaía. Soy tu fan número y quiero ser tu mayor ejemplo.

A mi prima **FABIANA GUADALUPE** por llegar a ser el ángel más especial que puede tener nuestra familia, por ser ejemplo de lucha, constancia y sobre todo por demostrarme que cuando se quiere se puede. A mi prima **FLOR MARENA** por toda la ayuda brindada, por cada consejo en el momento preciso, por cada complicidad entre las dos. Gracias a mis dos hermanas por permitirme ser su ejemplo ante cualquier situación y alegrarme con cada una de sus ocurrencias.

A mis abuelos **CARLOS QUINTO** y **MODESTA FLOR** por considerarme una hija más para ustedes, y por ser parte de mi crianza, mucho de lo que soy es gracias a ustedes.

---

**CHRISTINA S. MERO PEÑARRIETA**

## CONTENIDO GENERAL

|  |      |
|--|------|
| CÁRATULA.....  | i    |
| DERECHOS DE AUTORÍA .....                                  | ii   |
| CERTIFICACIÓN DE TUTOR .....                               | iii  |
| APROBACIÓN DEL TRIBUNAL.....                               | iv   |
| AGRADECIMIENTO.....  | v    |
| DEDICATORIA.....   | vi   |
| CONTENIDO GENERAL.....                                     | vii  |
| CONTENIDO DE CUADROS, TABLAS Y FIGURAS .....               | x    |
| RESUMEN .....  | xii  |
| ABSTRACT .....   | xiii |
| CAPÍTULO I. ANTECEDENTES .....                             | 1    |
| 1.1. PLANTEAMIENTO Y FORMULACIÓN DEL PROBLEMA .....        | 1    |
| 1.2. JUSTIFICACIÓN .....                                   | 2    |
| 1.3. OBJETIVOS.....  | 4    |
| 1.3.1. OBJETIVO GENERAL.....                               | 4    |
| 1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....                         | 4    |
| 1.4. HIPÓTESIS .....                                       | 4    |
| CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.....                            | 5    |
| 2.1. PLAGUICIDAS .....                                     | 5    |
| 2.2. HISTORIA DE LOS PLAGUICIDAS .....                     | 6    |
| 2.3. CLASIFICACIÓN DE LOS PLAGUICIDAS.....                 | 7    |
| 2.3.1. CLASIFICACIÓN TOXICOLÓGICA DE LOS PLAGUICIDAS ..... | 7    |

|   |   |    |
|---|---|----|
| 2.3.2.                                      | CLASIFICACIÓN SEGÚN EL AGENTE SOBRE EL QUE ACTUAN ...             | 8  |
| 2.3.3.                                      | CLASIFICACIÓN SEGÚN SU PERSISTENCIA .....                         | 9  |
| 2.3.4.                                      | CLASIFICACIÓN SEGÚN SU GRUPO QUÍMICO.....                         | 10 |
| 2.4.  | CONSUMO MUNDIAL DE LOS PLAGUICIDAS .....                          | 10 |
| 2.5.  | CONSUMO DE LOS PLAGUICIDAS EN EL ECUADOR .....                    | 11 |
| 2.6.  | PLAGUICIDAS Y EFECTOS EN EL AMBIENTE .....                        | 11 |
| 2.7.  | PLAGUICIDAS EN EL AGUA.....                                       | 16 |
| 2.8.  | PLAGUICIDAS ORGANOFOSFORADOS .....                                | 18 |
| 2.8.1.                                      | EFECTOS DEL USO DE ORGANOFOSFORADOS EN EL<br>AMBIENTE.....        | 19 |
| 2.9.  | CROMATOGRAFÍA GASEOSA .....                                       | 20 |
| 2.10.                                       | SPLITLESS.....  | 20 |
| 2.11.                                       | COLUMNAS CAPILARES.....   | 20 |
| 2.12.                                       | DETECTOR IONIZACIÓN DE LLAMA (FID).....                           | 21 |
| 2.13.                                       | EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA (SPE).....                              | 21 |
| 2.14.                                       | LINEALIDAD .....  | 21 |
| 2.15.                                       | LÍMITE DE DETECCIÓN .....   | 22 |
| 2.16.                                       | LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN .....                                    | 22 |
| 2.17.                                       | TEXTO UNIFICADO DE LEGISLACIÓN SECUNDARIA MEDIO<br>AMBIENTAL..... | 22 |
| CAPÍTULO III. DESARROLLO METODOLÓGICO ..... |   | 24 |
| 3.1.  | UBICACIÓN .....   | 24 |
| 3.2.  | DURACIÓN .....  | 25 |
| 3.3.  | VARIABLES EN ESTUDIO .....  | 25 |
| 3.3.1.                                      | VARIABLE DEPENDIENTE.....   | 25 |

|   |    |
|---|----|
| 3.3.2. VARIABLE INDEPENDIENTE .....   | 25 |
| 3.4. MÉTODO .....   | 25 |
| 3.5. TÉCNICA .....  | 25 |
| 3.5.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA .....   | 25 |
| 3.5.2. ENTREVISTA .....   | 25 |
| 3.5.3. ANÁLISIS DE LABORATORIO .....  | 26 |
| 3.6. PROCEDIMIENTO .....  | 28 |
| 3.6.1. FASE I. ESTABLECIMIENTO DE LA DISTRIBUCIÓN ESPACIAL A LO LARGO DE LA ZONA DE ESTUDIO .....                         | 28 |
| 3.6.2. FASE II. DESCRIPCIÓN DE LAS ACTIVIDADES AGRÍCOLAS EN LA ZONA DE ESTUDIO .....                                      | 29 |
| 3.6.3. FASE III. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE PLAGUICIDAS ORGANOFOSFORADOS EN EL AGUA DEL RÍO CARRIZAL .<br>..... | 29 |
| CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....   | 34 |
| 4.1. ESTABLECIMIENTO DE LA DISTRIBUCIÓN ESPACIAL A LO LARGO DE LA ZONA DE ESTUDIO .....                                   | 34 |
| 4.2. DESCRIPCIÓN DE ACTIVIDADES AGRÍCOLAS EN LA ZONA DE ESTUDIO .....   | 36 |
| 4.3. DETERMINACIÓN LA CONCENTRACIÓN DE PLAGUICIDAS ORGANOFOSFORADOS EN EL AGUA DEL RÍO CARRIZAL .....                     | 44 |
| CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....  | 61 |
| 5.1. CONCLUSIONES .....   | 61 |
| 5.2. RECOMENDACIONES .....  | 62 |
| BIBLIOGRAFÍA .....  | 63 |
| ANEXOS .....  | 72 |

## CONTENIDO DE CUADROS, TABLAS Y FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Cuadro 2.1.</b> Clasificación de plaguicidas según la plaga que atacan .....                        | 9  |
| <b>Cuadro 2.2.</b> Clasificación de plaguicidas según su persistencia .....                            | 9  |
| <b>Cuadro 2.3.</b> Límites máximos permisibles para aguas que requieren tratamiento convencional. .... | 23 |
| <b>Cuadro 3.1.</b> Parámetros cromatográficos .....  | 32 |
| <b>Cuadro 3.2.</b> Rampas de temperaturas del horno.....   | 32 |
| <br>   |    |
| <b>Tabla 4.1.</b> Coordenadas de la zona de estudio.....   | 34 |
| <b>Tabla 4.2.</b> Tiempos de retención de los plaguicidas. ....  | 45 |
| <b>Tabla 4.3.</b> Promedio de áreas de plaguicidas organofosforados .....                              | 45 |
| <b>Tabla 4.4.</b> Parámetros de calidad para la calibración .....                                      | 49 |
| <b>Tabla 4.5.</b> Límite de cuantificación y detección de los plaguicidas .....                        | 50 |
| <b>Tabla 4.6.</b> Porcentaje de recuperación de los plaguicidas.....                                   | 50 |
| <b>Tabla 4.7.</b> Concentraciones de plaguicidas mes de junio .....                                    | 54 |
| <b>Tabla 4.8.</b> Concentraciones de plaguicidas mes de julio .....                                    | 56 |
| <b>Tabla 4.9.</b> Concentraciones de plaguicidas mes de agosto .....                                   | 57 |
| <b>Tabla 4.10.</b> Resultado de las concentraciones de los plaguicidas.....                            | 60 |
| <br>   |    |
| <b>Figura 2.1.</b> Distribución de los plaguicidas en los sistemas bióticos y abióticos... ..          | 13 |
| <b>Figura 2.2.</b> Introducción de los plaguicidas a la cadena alimenticia .....                       | 14 |
| <b>Figura 4.1.</b> Puntos de muestreos en el Río Carrizal .....  | 34 |
| <b>Figura 4.2.</b> Cultivos que se realizan .....  | 36 |
| <b>Figura 4.3.</b> Realiza controles en su cultivo .....   | 37 |
| <b>Figura 4.4.</b> Tipos de cultivos.....  | 38 |
| <b>Figura 4.5.</b> Utiliza abonos .....  | 38 |
| <b>Figura 4.6.</b> Tipo de abono que se utiliza.....   | 39 |
| <b>Figura 4.7.</b> Frecuencia de controles .....   | 40 |
| <b>Figura 4.8.</b> Almacenamiento de los plaguicidas .....   | 40 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 4.9.</b> Utilización de EPP .....                                     | 41 |
| <b>Figura 4.10.</b> Depósito de los envases .....                               | 42 |
| <b>Figura 4.11.</b> Lavado de los equipos.....                                  | 43 |
| <b>Figura 4.12.</b> Cromatograma del mix en GC .....                            | 44 |
| <b>Figura 4.13.</b> Curvas de calibración para los plaguicidas de estudio. .... | 48 |
| <b>Figura 4.14.</b> Gráfico del pH en los puntos de muestreos.....              | 52 |
| <b>Figura 4.15.</b> Gráfica de la temperatura en los puntos de muestreo.....    | 53 |

## RESUMEN

El objetivo del presente trabajo fue evaluar la concentración de plaguicidas organofosforados en el agua del río Carrizal. El estudio fue ejecutado durante los meses de junio, julio y agosto del año 2018, donde se establecieron cinco puntos de muestreo ubicados en la parroquia Quiroga, el balneario Platanales, a la altura del puente de la ESPAM, la parroquia Ángel Pedro Giler (La Estancilla) y la parroquia Bachillero en las jurisdicciones del cantón Bolívar y Tosagua, en donde se desarrollan actividades agrícola y pecuaria. Las muestras de agua superficial fueron sometidas a una extracción de fase sólida (SPE), donde se analizó la presencia de plaguicidas organofosforados a través de un cromatógrafo gaseoso CG, con detector FID. Para la estandarización del método se establecieron varios parámetros los que cumplieron con los criterios de validación: coeficiente de correlación R: 0.9963, desviación estándar relativa %RDS 4.38%, porcentaje de recuperación 70-127%, límites de detección de 0.001 a 0.006  $\mu\text{g/mL}$  límites de cuantificación de 0.004 a 0.017  $\mu\text{g/mL}$ . Se analizaron 15 muestras en una se encontró la presencia de phorate a una concentración de 0.0044  $\text{mg.L}^{-1}$  y en ocho se encontró la presencia de famphur en concentraciones de 0.0072 a 0.022  $\text{mg.L}^{-1}$ , los que en ningún caso sobrepasa los límites máximos permisibles de la normativa ambiental vigente del Ecuador (TULSMA).

## PALABRAS CLAVES

Plaguicidas, agua, cromatógrafo gaseoso, phorate, famphur, TULSMA.



## **ABSTRACT**

The objective of this study was to evaluate the concentration of organophosphorus pesticides in the water of the river Carrizal. The study was carried out during the months of June, July and August of the year 2018, five sampling points were established located in the parish of Quiroga, the Balneario Platanales, at the height of the bridge of the ESPAM, the parish Pedro Ángel Giler (the Estancilla) and the parishes Bachillero that are located in the jurisdictions of the Bolivar and Tosagua Canton, are characterized by being dedicated to the agricultural and livestock activity. The surface water samples were subjected to a solid phase extraction (SPE), where the presence of organophosphorus pesticides was analyzed through a GC gas chromatograph with FID detector. For the standardization of the method several parameters were established that met the validation criteria: Linearity  $R^2:0.9963$ , relative standard deviation %RDS 4.38%, recovery percentage 70-127%, detection limits of 0.001 to 0.006  $\mu\text{g/mL}$  limits of quantification of 0.004 to 0.017  $\mu\text{g/mL}$ . We analyzed a total of 15 samples of which in one detected the presence of phorate at a concentration of 0.0044 mg. L-1 and in eight were detected the presence of Famphur in concentrations from 0.0072 to 0.022 mg. L-1, which in no case exceeds the maximum permissible limits of the current environmental regulations of Ecuador (TULSMA).

## **KEY WORDS**

Pesticides, water, gaseous chromatograph, phorate, famphur, TULSMA.

# CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

## 1.1. PLANTEAMIENTO Y FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

La contaminación ambiental es grave en el planeta; la protección y la conservación del ambiente y principalmente del recurso hídrico constituyen objeto de estudio de la sociedad.

El agua es un recurso finito que, debido a varios factores como la contaminación ambiental, vertido de productos químicos procedentes de las industrias entre otros ha desmejorado su calidad; al ser esta una problemática que afecta a todos los países del mundo (Romedi *et al.*, 2011), se manifiesta una preocupación de parte de los organismos competentes por proteger su calidad, manejo y uso sostenible (Orta, 2002).

El aumento de la población ha ocasionado un crecimiento en la agricultura de forma intensiva para generar una producción agrícola de alto rendimiento, lo que ha incrementado el uso indiscriminado de sustancias químicas sintéticas (Cardona, 2003), y ha originado que los recursos naturales sufran un proceso acelerado de degradación (Burillo *et al.*, 2014).

El uso excesivo de plaguicidas se ha convertido en un tema de preocupación a nivel mundial, estos contribuyen a la contaminación del agua con efectos negativos que reducen su calidad, la pérdida de hábitat, daños en la salud entre otros; y siendo una amenaza para los recursos naturales (Varona *et al.*, 2016).

Plaguicida, es el nombre genérico que recibe cualquier sustancia o mezcla que se usa para controlar plagas y enfermedades; son empleados en la agricultura, ganadería, acuicultura y salud pública (Karam *et al.*, 2004). Solo el 10% de los plaguicidas aplicados llegan al organismo blanco (plaga), y el restante se dispersa en el ecosistema (Usma *et al.*, 2008).

Hernández y Anne (2011) sostienen que debido a la inadecuada utilización de los plaguicidas se presenta la problemática de contaminación del agua y de sedimentos, a causa de la infiltración escurrimiento y erosión de los suelos en cuerpos de agua.

Las zonas aledañas a la cuenca del río Carrizal son principalmente agropecuarias donde se realizan cultivos de ciclos cortos y perennes como cacao, café, plátano, banano, maíz, tomate, pimiento, entre otros. En el manejo de estos cultivos se utiliza de manera indiscriminada una gran cantidad de plaguicidas como insecticidas, fungicidas, nematicidas, herbicidas y fertilizantes químicos; práctica que puede conllevar a que exista contaminación de los recursos agua, suelo y los alimentos con la consecuente afectación a la salud de quienes consumen estos productos.

No existe certeza del grado de contaminación provocado por el uso indiscriminado de plaguicidas organofosforados y otros en el río Carrizal, puesto que no se tiene información ni reportes de estudios realizados o publicados.

Por lo antes planteado se realiza la siguiente pregunta de investigación

¿Teniendo en cuenta las actividades agrícolas en los alrededores del río Carrizal existirá concentración de plaguicidas organofosforados?

## **1.2. JUSTIFICACIÓN**

El ser humano está expuesto a los efectos de los plaguicidas que son utilizados de manera indiscriminada; el uso de organofosforados es muy común para el control de plagas y enfermedades que afectan a los cultivos; los que son utilizados por quienes lo manipulan con alto grado de desconocimiento sobre su peligrosidad (Ramírez y Lacasaña, 2001).

La contaminación ambiental por plaguicidas está dada por aplicaciones directas en los cultivos agrícolas, lavado incorrecto de tanques contenedores, filtraciones en los depósitos de acopio, residuos descargados y dispuestos en el suelo, derrames accidentales, uso inapropiado de los contenedores que son colocados para

contener agua y alimentos en los hogares (Instituto Nacional de Higiene, Epidemiología y Microbiología, 2014). Del Puerto *et al.*, (2014), manifiestan que estas impurezas pueden llegar al hombre directamente a través del agua potable y en forma indirecta a través de la cadena biológica de los alimentos.

Durante varios años los agricultores han abusado de los plaguicidas en el control de plagas y enfermedades, causando graves problemas al medio ambiente y a la salud de las personas; estas sustancias químicas pueden ser resistentes a la degradación, y en secuela persistir por extensos períodos de tiempo en las aguas subterráneas y superficiales (Coll *et al.*, 2004). Los efectos adversos de los plaguicidas en los ecosistemas acuáticos dependen, no sólo de las características del tóxico y de su concentración, sino también de la naturaleza del ecosistema (Hilje, 1998).

En el Art. 14 de la Constitución de la República del Ecuador (2008) “Se reconoce el derecho de la población a vivir en un ambiente sano y ecológicamente equilibrado, que garantice la sostenibilidad y el buen vivir, “sumak kawsay”. El Objetivo 7 del Plan Nacional del Buen Vivir se establece “Garantizar los derechos de la naturaleza y promover la sostenibilidad ambiental territorial y global” (Secretaría Nacional de Planificación y Desarrollo, 2013).

La Empresa Municipal de Agua Potable EMAAR-SEP ubicada en la parroquia Ángel Pedro Giler del cantón Tosagua, capta el agua del río Carrizal para tratarla y luego distribuirla para consumo humano a los habitantes de los cantones Bolívar, Junín, Tosagua, Sucre y San Vicente; de ahí que la investigación propuesta es de gran importancia, ya que se evaluara el estado actual del agua superficial del río Carrizal para garantizar el bienestar de la población y su sostenibilidad en la demanda actual y futura.

### **1.3. OBJETIVOS**

#### **1.3.1.OBJETIVO GENERAL**

Evaluar la concentración de plaguicidas organofosforados en el agua del río Carrizal.

#### **1.3.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Establecer la distribución espacial a lo largo de la zona de estudio.

Describir las actividades agrícolas en la zona de estudio.

Determinar la concentración de plaguicidas organofosforados en el agua del río Carrizal.

### **1.4. HIPÓTESIS**

Las actividades agrícolas contribuyen a la presencia de plaguicidas organofosforados en el agua del río Carrizal.

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

### 2.1. PLAGUICIDAS

Karam *et al.*, (2004), menciona que plaguicida es el nombre genérico que recibe cualquier sustancia o mezcla de sustancias, usada para controlar plagas que atacan los cultivos o insectos que son vectores de enfermedades.

La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura FAO (1990), citado por Auquilla (2015), se refiere a los plaguicidas como la sustancia que controla plagas, vectores de enfermedades tanto humana como animal, idóneo para producir deterioro en la producción, procesamiento, almacenamiento, o transporte de los alimentos; que provoca perjuicios a la salud humana por su uso indiscriminado.

A partir de la segunda guerra mundial, la introducción y desarrollo de la industria química se consideró una revolución dentro de la agricultura, siendo el resultado los plaguicidas, pasando a convertirse en la principal sustancia para combatir y repeler plagas (Blain, 2001).

El daño ocasionado por plagas y enfermedades en los cultivos son considerados un problema de difícil solución, y esto ha ocasionado que la agricultura sea una de las actividades que más requiere el uso de estas sustancias, consumiendo aproximadamente el 85% de la producción mundial (Moses, 1993). Se estima que alrededor del 10% de la producción en el mundo se la utiliza en el control de vectores en la salud pública tales como mosquitos entre otros (Del Puerto *et al.*, 2014).

Prieto (2011), sostiene que el aumento de la hambruna conlleva a una mayor producción de cultivos y de alimentos, y por ende al uso indiscriminado de plaguicidas; con ello resurge el apareamiento de plagas mucho más resistentes, que generan más peligro para el ambiente y la salud humana. Los países reforman sus políticas para reducir estos problemas y garantizar una producción de alimentos intensificada a través de aplicación de nuevas alternativas.

## 2.2. HISTORIA DE LOS PLAGUICIDAS

Según la base de datos de la American Chemical Society, en el año 1993 se identificaron alrededor de 13 000 000 de sustancias químicas las cuales se incrementan por año en un alrededor de 500 000 compuestos. El crecimiento acelerado de la población mundial, el inadecuado manejo de los cultivos y la presencia de plagas generó que los plaguicidas tengan un papel elemental para el cuidado y calidad de los cultivos (FAO, 1993; Codex Alimentarius, 1993). Desde 1940 su uso ha crecido invariablemente a razón de 11% por año y alcanzando 5 000 000 ton en 1995 (Orta, 2002).

En las últimas décadas han ocurrido diversos cambios en el uso de la protección química de los cultivos y esta ha sido dirigida a la utilización de compuestos menos tóxicos y más selectivos (Dierksmeier, 2001). Al hablar de compuestos organoclorados se refiere a la primera generación de plaguicidas muy persistentes en el ambiente, tal es el caso del Dicloro difenil tricloroetano (DDT). En los años 1960 y 1970 se une una “segunda generación de plaguicidas” dando como renacimiento a los compuestos organofosforados y carbamatos que en comparación con los clorados eran menos tóxicos y se degradan rápidamente. Después de varios años apareció una “tercera generación de plaguicidas” llamados piretroides (Sulecki, 1998).

En el siglo XIX se dio un cambio radical y más moderno al concepto de plaguicidas, se simplificaron varias sustancias cuyas propiedades tóxicas se mostraron y se emplearon y dieron como resultado el aumento de los monocultivos y junto con esto a una amplia necesidad de almacenamiento, transporte y protección de los productos. Al mismo tiempo la industria química lanzó sustancias muy tóxicas, poco efectivas en la lucha contra las plagas y muy persistentes en el ambiente (hasta 50 años), denominados insecticidas de primera generación (Pinheiro, 2004).

La primera legislación sobre plaguicidas en el mundo se dio en el año 1900, con el uso de arsenito de cobre para combatir los escarabajos. El dicloro difenil tricloroetano (DDT), sintetizado en 1874, demostró su potencia insecticida en 1939

y comenzó a ser utilizado como tal en 1942. El hexaclorociclohexano (HCH), sintetizado en 1825, se usó como gas de guerra en la Primera Guerra Mundial y como insecticida en 1942. A partir de la segunda mitad del siglo XX se acelera la síntesis de productos organofosforados (dimefox en 1949, malation en 1950) y de carbamatos (carbaryl en 1956, aldicarb en 1965) (Costa, 1986).

La actividad agrícola es una fuente de contaminación importante, desde la introducción del dicloro difenil tricloroetano (DDT) en 1950 y el uso posterior de otros productos como toxafeno, endrín y organoclorados (aldrín, dieldrín y heptacloro) (Albert, 1996). A inicios de los 70 se sumaron a la lista el paratión etílico, paratión metílico y malatión. La aplicación de la mayoría de los organoclorados fue prohibida en 1988, aunque en 1992 aún se permitía el uso de clordano, metoxicloro, endosulfan, pentaclorofenol, dicofol y clorotalonil; algunos de ellos aún registrados para uso restringido (Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas y Sustancias Tóxicas de México, 1998).

## **2.3. CLASIFICACIÓN DE LOS PLAGUICIDAS**

La clasificación plaguicida se da de acuerdo a su uso, composición química, naturaleza química, acción específica, concentración, formulación, modo de acción, grado de toxicidad y persistencia en el ambiente (González *et al.*, 2010). Ferrer (2003), afirma que debido a la gran cantidad de familias químicas implicadas, la clasificación de los plaguicidas resulta difícil. Un recurso útil es clasificarlos en función de las plagas sobre las que se usan. Otra posibilidad es hacer una clasificación en relación a la familia química, que suministra mayor información sobre su toxicidad. En general, se tiende a hacer una clasificación mixta por ambos criterios.

### **2.3.1. CLASIFICACIÓN TOXICOLÓGICA DE LOS PLAGUICIDAS**

La Organización Mundial de la Salud (2010) estableció una clasificación basada en su peligrosidad o grado de toxicidad aguda; definida como el daño que puede causar



a la salud en un periodo de tiempo relativo. Esta toxicidad se mide a través de la dosis letal media (DL50)\* o de la concentración letal media (CL50); por vía oral o tópica.

- **Clase OMS I a - Producto sumamente peligroso**

Clasificación del peligro: MUY TÓXICO

Color de la banda: ROJO (PMS 199 C)

DL50: hasta 20 Mg/Kg (líquidos) y hasta 5 Mg/Kg (sólidos)

- **Clase OMS I b - Producto muy peligroso**

Clasificación del peligro: TÓXICO

Color de la banda: ROJO (PMS 199 C)

DL50: de 20 a 200 Mg/Kg (líquidos) y de 5 a 50 Mg/Kg (sólidos)

- **Clase OMS II - Producto moderadamente peligroso**

Clasificación del peligro: NOCIVO

Color de la banda: AMARILLO (PMS Amarillo C)

DL50: de 200 a 2000 Mg/Kg (líquidos) y de 50 a 500 Mg/Kg (sólidos)

- **Clase OMS III - Producto poco peligroso**

Clasificación del peligro: CUIDADO

Color de la banda: AZUL (PMS 293 C)

DL50: de 2000 a 3000 Mg/Kg (líquidos) y de 500 a 2000 Mg/Kg (sólidos)

- **Clase OMS IV - Producto que normalmente no ofrece peligro**

Clasificación del peligro: CUIDADO

Color de la banda: VERDE (PMS 347 C)

DL50: más de 3000 Mg/Kg (líquidos) y más de 2000 Mg/Kg (sólidos)

### 2.3.2. CLASIFICACIÓN SEGÚN EL AGENTE SOBRE EL QUE ACTUAN

Los plaguicidas según el agente sobre el que actúan o la plaga que controlan es la sustancia que impiden o retardan el desarrollo; esta clasificación puede causar confusiones, ya que en muchos casos unas de estas sustancias pueden ser

insecticida y nematicidas a la vez; además, no permite correlacionar la estructura de la sustancia y sus efectos tóxicos, su mecanismo de acción, la prevención de riesgos en su uso, el tratamiento médico, su comportamiento ambiental (Ramírez y Lacasaña, 2001).

**Cuadro 2.1.** Clasificación de plaguicidas según la plaga que atacan

| <b>PLAGUICIDA</b>   | <b>ATACA</b> |
|---------------------|--------------|
| <b>Insecticida</b>  | Insectos     |
| <b>Fungicida</b>    | Hongos       |
| <b>Molusquicida</b> | Moluscos     |
| <b>Ovicida</b>      | Huevecillos  |
| <b>Herbicida</b>    | Malezas      |
| <b>Ácaricida</b>    | Ácaros       |
| <b>Rodenticida</b>  | Roedores     |
| <b>Nematicidas</b>  | Nematodos    |

Fuente: Ramírez y Lacasaña, 2001.

### 2.3.3. CLASIFICACIÓN SEGÚN SU PERSISTENCIA

Los plaguicidas de acuerdo a su vida media se clasifican en permanentes, persistentes, moderadamente persistentes y no persistentes (Ramírez y Lacasaña, 2001). Al hablar del termino persistencia en plaguicidas González *et al.*, (2013) lo definen como la capacidad de una sustancia o un compuesto, de subsistir en un sustrato del ambiente en particular, posteriormente de que ha cumplido la razón del uso por el cual se aplicó.

La vida media se considera el lapso de tiempo preciso para que se degrade la mitad del agregado o mezcla aplicada (Stoorvogel *et al.*, 2003).

**Cuadro 2.2.** Clasificación de plaguicidas según su persistencia

| <b>Persistencia</b>              | <b>Vida media</b>          |
|----------------------------------|----------------------------|
| <b>No persistente</b>            | 12 hasta 18 semanas        |
| <b>Moderadamente persistente</b> | 1 a 18 meses               |
| <b>Persistente</b>               | Varios meses hasta 20 años |
| <b>Permanentes</b>               | Indefinidamente            |

Fuente: Ramírez y Lacasaña, 2001

### **2.3.4. CLASIFICACIÓN SEGÚN SU GRUPO QUÍMICO**

Los plaguicidas de acuerdo a su estructura química se clasifican en diversas familias (Ramírez y Lacasaña, 2001).

- Organoclorados
- Organofosforados
- Carbamatos
- Tiocarbamatos
- Piretroides
- Derivados bupiridilos
- Derivados del ácido fenoxiacético
- Derivados cloronitrofenólicos
- Derivados de triazinas
- Compuestos orgánicos del estaño
- Compuestos inorgánicos
- Compuestos de origen botánico.

### **2.4. CONSUMO MUNDIAL DE LOS PLAGUICIDAS**

Para García y Rodríguez (2012), a nivel mundial la producción de plaguicidas orgánicos sintéticos aumento desde los inicios del siglo XX, debido al desarrollo de la industria petrolera. No obstante, la producción y uso de estos compuestos, así como de lubricantes, solventes, gasolinas u otros, han aumentado la carga de estas sustancias en la atmósfera, hidrosfera, suelos y sedimentos, lo que ha provocado episodios críticos de contaminación en el ambiente (Galán *et al.*, 2003).

En la actualidad, uno de los mayores problemas es el uso indiscriminado y sin control de estos compuestos. En 1992 la producción mundial se estimó en 10 000 000 ton (López *et al.*, 1992); de estas más del 80% se emplearon en Europa y Estados Unidos.

En los siete países del istmo centroamericano (Belice, Costa Rica, El Salvador, Guatemala, Honduras, Nicaragua y Panamá) existió un aumento constante en el uso de plaguicidas en las últimas décadas, con un consumo per cápita de plaguicidas de 1.3 kg/por año, convirtiéndose en uno de los más altos en el mundo (Arata, 2013). Se calcula que en años recientes se ha alcanzado un uso promedio de 45 000 000 kg de ingredientes activos importados y preparados en 42 plantas industriales localizadas en esos países. Ese gran empleo de plaguicidas estuvo acompañado de falta de cuidado en su uso, mercadeo y por su depósito muchas veces inadecuado (Chelala, 2013).

## **2.5. CONSUMO DE LOS PLAGUICIDAS EN EL ECUADOR**

Según el Instituto Nacional de Estadísticas y Censos INEN (2013) en Ecuador se sembraron 2 595 075 ha de las cuales 1 191 131 ha son tratadas con plaguicidas, existiendo cultivos donde un alto porcentaje de productores (66 a 100%) utilizan regularmente estas sustancias. De acuerdo a cifras del Ministerio de Agricultura y Ganadería, en la campaña agrícola del 2010 en Manabí se invirtió 36 millones de USD para el manejo fitosanitario de más de 152 000 ha en 14 cultivos de ciclo corto lo que representa el 18% de sus costos de producción (Valarezo y Muñoz, 2011). Un ejemplo del uso inadecuado de estas sustancias se refleja en la región Litoral o Costa en donde, en la anterior década se alcanzó el 53% de las intoxicaciones en humanos reportadas en el país (Solórzano, 2010).

Los insecticidas representan el 27% del total de plaguicidas importados en años recientes, este grupo está considerado como el más peligroso dentro de los agroquímicos, principalmente porque entre ellos se ubican los de mayor toxicidad para los seres humanos y los más persistentes en el ambiente (Valarezo *et al.*, 2008).

## **2.6. PLAGUICIDAS Y EFECTOS EN EL AMBIENTE**

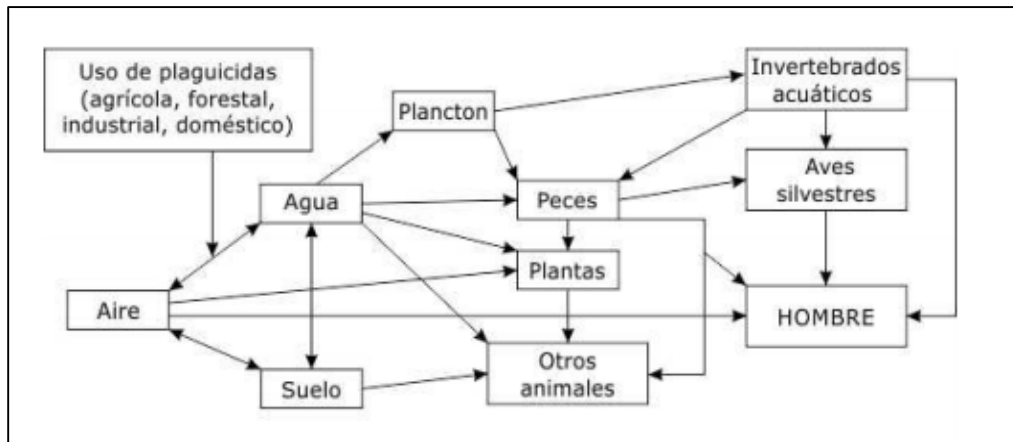
García y Rodríguez (2012) reconocen a los plaguicidas como sustancias químicamente complejas, que una vez aplicadas en el ambiente están sujetas a una

serie de transformaciones a nivel físico, químico y biológico (fenómenos de adsorción y absorción sobre suelos y plantas, volatilización, fotólisis y degradación química o microbiana).

También pueden ser arrastrados por las corrientes de aire y agua que permiten su transporte a grandes distancias; hay que añadir que los residuos volátiles pasan a la atmósfera y regresan con la lluvia a otros lugares (López *et al.*, 1992). Estas transformaciones pueden conducir a la generación de fracciones o a la degradación total de los compuestos que en sus diversas formas pueden llegar a afectar en los diferentes niveles un ecosistema (Garrido *et al.*, 1998).

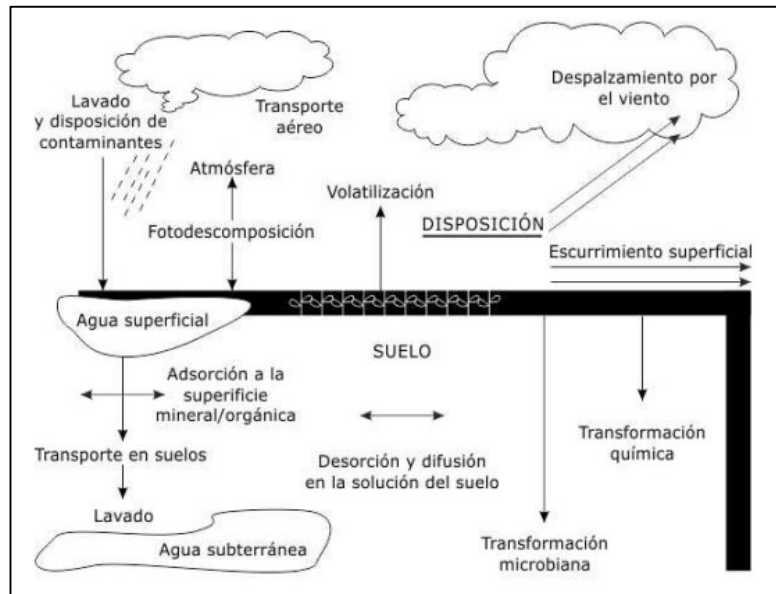
Según Salcedo *et al.*, (2012) en muchos países los plaguicidas forman parte esencial de la agricultura y han sido de gran ayuda en el intento de erradicar insectos y proteger bosques y plantaciones (Ecobichon, 2001). Sin embargo, el uso excesivo o inadecuado de estas sustancias puede producir serias consecuencias para el medio ambiente, como la contaminación del suelo, agua y para la salud pública; aun cuando se usan correctamente, algunos se quedan en el ambiente durante años, se evaporan en la atmósfera y contaminan el planeta (FAO, 2010); por eso la dependencia mundial de esos agentes por sus características y uso es controvertida (Alvaja, 2009).

La unión de estos factores provoca su distribución en la naturaleza. Los restos de estos plaguicidas se dispersan en el ambiente y se convierten en contaminantes para los sistemas biótico (animales y plantas principalmente) y abiótico (suelo, aire y agua) amenazando su estabilidad y representando un peligro de salud pública (ver figura 2.1). Factores como sus propiedades físicas y químicas, el clima, las condiciones geomorfológicas de los suelos y las condiciones hidrogeológicas y meteorológicas de las zonas, definen la ruta que siguen los mismos en el ambiente (Red de acción en plaguicidas y sus alternativas en América latina, 2007).



**Figura 2.1.** Distribución de los plaguicidas en los sistemas bióticos y abióticos  
Fuente: FAO, 2003

El grado de lixiviación (el movimiento de las sustancias a través de las fases del suelo) depende de la solubilidad del compuesto en agua, de su naturaleza química y del valor del pH del suelo, que se favorece por la capacidad de adsorción de este, que varía por el porcentaje de arcillas, arenas y limos presentes en él, por las altas temperaturas y por la precipitación pluvial (Del Puerto *et al.*, 2014). Cuando los plaguicidas ingresan en las cadenas alimentarias se distribuyen a través de ellas (ver figura 2.2), se concentran en cada nicho ecológico y se acumulan sucesivamente hasta que alcanzan una concentración letal para algún organismo constituyente de la cadena, o bien hasta que llegan a niveles superiores de la red trófica (FAO, 2003).



**Figura 2.2.** Introducción de los plaguicidas a la cadena alimenticia

Fuente: FAO, 1993

Tosi *et al.*, (2009) mencionan que el potencial contaminante depende de sus propiedades toxicológicas y de las concentraciones ambientales. Su uso en la agricultura, además de traer beneficios de producción, trae consigo grandes riesgos para la salud del ser humano, tales como: defectos congénitos, daños en el sistema nervioso central, ojos, piel, mucosas, sistema inmunológico, pulmones, infertilidad y cáncer (Loewy *et al.*, 2003).

Según Bustamante *et al.*, (2014) no solo se difunden de manera directa con el humano, ya sea por exposición directa al producto, si no que contaminan tanto los ambientes terrestres como los acuáticos. Los plaguicidas en los suelos y en la biota pueden persistir desde unos días hasta años (Bandii y Landeros, 2007).

Pérez *et al.*, (2010) afirman que suelen dispersarse en el aire para combatir los insectos voladores, aunque en ciertos casos los ingredientes activos de dichos productos sólo actúan después de depositarse en objetos fijos, como la vegetación, donde pueden entrar en contacto con los insectos. En general se volatilizan desde el suelo, fenómeno que depende sobre todo de la presión de vapor, la solubilidad

en agua, las condiciones ambientales y la naturaleza del sustrato tratado (Rengel, 2013).

La contaminación del suelo se debe tanto a tratamientos específicos (por ejemplo: insecticidas aplicados al suelo), como a contaminaciones provenientes de tratamientos al caer al suelo el excedente de los plaguicidas, o ser arrastradas por las lluvias las partículas depositadas en las plantas. En la acumulación de residuos de plaguicidas influye el tipo de suelo; los arcillosos y orgánicos retienen más residuos que los arenosos. Los mayores riesgos se presentan con la aplicación de algunos plaguicidas que son de eliminación más difícil, persistiendo en el suelo más tiempo (Vega, 2013).

Los plaguicidas entran en contacto con el ser humano a través de todas las vías de exposición posibles: respiratoria, digestiva y dérmica, pues estos pueden encontrarse en función de sus características, en el aire inhalado, en el agua y en los alimentos, entre otros medios ambientales. Tienen efectos agudos y crónicos en la salud; se entiende por agudos aquellas intoxicaciones vinculadas a una exposición de corto tiempo con efectos sistémicos o localizados, y por crónicos aquellas manifestaciones o patologías vinculadas a la exposición a bajas dosis por largo tiempo (Bertolote *et al.*, 2006).

De acuerdo Weinberg (2013) la toxicidad de los plaguicidas se puede expresar en cuatro formas:

- **Toxicidad oral aguda:** se refiere a la ingestión "de una sola vez", que causa efectos tóxicos en un ser vivo. Puede afectar tanto al manipulador como al resto de la población expuesta, aunque el riesgo de ingerir en una sola dosis la cantidad correspondiente a la DL 50 oral aguda sólo puede ocurrir por accidente, error, ignorancia o intento suicida.
- **Toxicidad dérmica:** se refiere a los riesgos tóxicos debidos al contacto y absorción por la piel, aunque es menos evidente y sus dosis letales son siempre



superiores a las orales, es por eso que presenta mayor riesgo para el manipulador que para el resto de la población.

- **Toxicidad por inhalación:** se produce al respirar una atmósfera contaminada por el plaguicida, como ocurre con los fumigantes, o cuando un ser vivo está inmerso en una atmósfera cargada de un polvo insecticida o en pulverizaciones finas (nebulización, rociamiento o atomización).
- **Toxicidad crónica:** se refiere a la utilización de dietas alimenticias preparadas con dosis variadas del producto tóxico, para investigar los niveles de riesgo del plaguicida, mediante su administración repetida a lo largo del tiempo.

## 2.7. PLAGUICIDAS EN EL AGUA

De acuerdo a Del Puerto *et al.*, (2014) los plaguicidas utilizados en la agricultura llegan a los cursos de aguas subterráneas y superficiales (ríos y lagos) fundamentalmente por arrastre y lixiviación, pudiendo contaminar los reservorios de agua para consumo humano que son alimentados por estos recursos hídricos. La dinámica en el suelo es muy compleja y depende de una serie de factores que influyen en los procesos antes mencionados.

Estas sustancias químicas pueden ser resistentes a la degradación, y en consecuencia, persistir por largos períodos de tiempo en las aguas subterráneas y superficiales. Imparten al agua potable olores y sabores desagradables, aún a bajas concentraciones. Como generalmente el ser humano rechaza el agua con sabor u olor extraños, bastan ínfimas cantidades para hacer que un agua sea impropia para el consumo desde el punto de vista organoléptico (Bertolote *et al.*, 2006).

Ramírez y Lascaña (2001) señalan que los plaguicidas se incorporan a las aguas mediante diferentes mecanismos de contaminación, como son:

- Por aplicación directa a los cursos de agua, para el control de plantas acuáticas, insectos o peces indeseables.

- Por infiltración a los mantos de agua subterráneos o escurrimiento superficial a ríos, arroyos, lagos y embalses desde las zonas agrícolas vecinas.
- Por aplicación aérea sobre el terreno.
- Por descarga de aguas residuales de industrias productoras de plaguicidas.
- Por descargas provenientes del lavado de equipos empleados en la mezcla y aplicación de dichos productos, como puede ocurrir en los aeropuertos de fumigación aérea al regreso de los vuelos, en el proceso de descontaminación de los aviones y sus equipos de aplicación.

En las aguas se encuentran seres vivos (peces, ostiones, almejas, etc.) que se alimentan por filtrado del agua, de la que retienen las partículas orgánicas aprovechables, esto es lo que se entiende como bioacumulación el que es conocido como el proceso de acumulación de sustancias químicas en los organismos vivos de forma que estos alcanzan concentraciones más elevadas. Si hay residuos de un plaguicida orgánico, como el dicloro difenil tricloroetano (DDT), esta capacidad de filtración hace que se vaya acumulando el tóxico, dándose el proceso de biomagnificación el que consiste que la bioacumulación se transmite a través de la red trófica; por lo que aparecerán residuos en estos seres vivos aunque no sean detectables en el medio circundante (Weinberg, 2013).

Cuando las ostras u otros organismos similares son presa de otros más voraces, se acumula en estos últimos más cantidad del plaguicida, y la escalada prosigue a través de seres inferiores, moluscos, peces, aves, etc., hasta alcanzar niveles peligrosos para ciertas especies. Los medios ambientales que se contaminan, determinan el punto de contacto de los seres humanos con estas sustancias, entre los que se pueden encontrar: el medio laboral, el doméstico, lugares de recreación o cuando se consumen alimentos que contienen residuos de estas sustancias (Vega, 2013).

## 2.8. PLAGUICIDAS ORGANOFOSFORADOS

Los insecticidas organofosforados se encuentran ampliamente extendidos en la actualidad ya que son utilizados tanto en el medio laboral (agrícola y no agrícola) como en el doméstico, en industrias, salud pública e incluso como armamento químico (Farrera, 2004).

En la actualidad los organofosforados son los empleados con mayor frecuencia en todo el mundo (Sánchez *et al.*, 2010). Cobraron un gran auge después de la prohibición de los organoclorados y han resultado ser muy eficientes y económicos en el control de plagas (Juan *et al.*, 2003); sin embargo, pese a que son menos persistentes en el ambiente, no dejan de representar un riesgo para la salud humana y para el deterioro de los ecosistemas, sobre todo si no se manejan de manera adecuada.

Los organofosforados penetran principalmente por la piel, la absorción por esta vía es generalmente lenta, aunque suele acelerarse cuando hay temperaturas altas, en presencia de dermatitis y por los solventes orgánicos utilizados en su formulación. La inhalación repetida o el contacto con la piel pueden aumentar progresivamente la susceptibilidad a la intoxicación sin que aparezcan síntomas (Blain, 2001).

El primer efecto bioquímico asociado con la toxicidad de los organofosforados es la inhibición de la acetilcolinesterasa. Presentan problemas especiales debido a que cuando hay combinación entre algunos organofosforados, se producen diversos efectos, entre otros, sinergia, potenciación e inhibición de la detoxificación (Lacayto *et al.*, 2000).

De acuerdo a Kegley y Wise (1998), Otero *et al.*, (2000) y Valencia *et al.*, (2005), existe un riesgo importante para varios sectores de la población; por un lado, los productores y trabajadores que manejan agroquímicos y cosechan los productos agrícolas, y por otro los consumidores donde el sector más vulnerable lo constituyen los niños. Calonge *et al.*, (2002) mencionan que los organofosforados tienen en la

actualidad un papel preponderante como plaguicidas fitosanitarios, a pesar de su problemática toxicológica.

### **2.8.1. EFECTOS DEL USO DE ORGANOFOSFORADOS EN EL AMBIENTE**

Mohammad y Varela (2008) sostienen que los organofosforados son de gran importancia en la interacción plaguicida-suelo-agua por su impacto en el ambiente, sobre todo en aplicaciones aéreas donde un gran porcentaje del producto llega al suelo o cuerpos de agua, así también como resultado del lavado ocasionado por las lluvias, o bien, por el arrastre provocado por el viento, sobre todo en los tratamientos al follaje, sin embargo tienen la importante ventaja de que son degradados biológico y químicamente en forma rápida en planta, en animales y en el suelo a materiales atóxicos.

Son degradados mediante hidrólisis en la planta, a excepción de los compuestos que contienen el grupo tioeter-oxidado, la tasa de transformación química y bioquímica puede depender de factores como; la naturaleza del compuesto, método de aplicación, estado de desarrollo del cultivo y clima, propiedades físico-químicas del compuesto por ejemplo estabilidad a luz solar, presión de vapor, pueden influenciar grandemente la residualidad (Fernández *et al.*, 2010). Los coloides del suelo desempeñan una importante función en el destino del pesticida en el suelo, la adsorción a coloides del suelo puede resultar en la inactivación del pesticida, contribuirá su persistencia a catalizar cambios químicos de la molécula (Mohammad y Varela, 2008).

La mayoría de los microorganismos del suelo encuentran su fuente de energía y de nutrientes en la materia orgánica, dado que la mayoría de los plaguicidas son compuestos orgánicos, éstos resultan afectados para la actividad microbiana constituyendo el principal medio de su degradación y descomposición y está influida por contenido de materia orgánica, temperatura, humedad, pH y nutrientes minerales lo que se hace más favorable para el desarrollo de microorganismos y se descomponen con mayor rapidez (Barbera, 1990).

## **2.9. CROMATOGRAFÍA GASEOSA**

La cromatografía es un método físico de separación en el que los componentes a separar se distribuyen entre dos fases, una de las cuales está en reposo (fase estacionaria o lecho estacionario) mientras que la otra (fase móvil) se mueve en una dirección definida (Skoog y Leary, 1996).

En cromatografía de gases (GC), la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de un gas inerte, y a diferencia de la mayoría de los tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna. Existen dos tipos de cromatografía de gases: la cromatografía gas - sólido (GSC) y la cromatografía gas-líquido (GLC) (Loro, 2001).

### **2.10. SPLITLESS**

La inyección tipo splitless es utilizada en cromatografía gaseosa para muestras que contiene cantidades muy pequeñas de analito. Chasteen (2008) indica que en la inyección splitless toda la muestra del analito es vaporizada en el inyector y va a la columna directamente, es decir toda la masa del analito en una inyección de 1  $\mu\text{L}$  va completamente a la columna sin dividirse. Es considerado uno de los métodos más sensibles.

### **2.11. COLUMNAS CAPILARES**

Una columna capilar es básicamente un tubo muy estrecho con la fase estacionaria que recubre la superficie interior. Se la utiliza ampliamente en cromatografía gaseosa ya que tiene una separación más eficiente de la muestra puesto que la velocidad a la que se desplaza cada muestra por la columna depende mucho de la estructura química y la del compuesto, pero se sobrecarga más fácilmente al introducir demasiada parte de la muestra (Steele, 2015).

## **2.12. DETECTOR IONIZACIÓN DE LLAMA (FID)**

El detector de ionización de llama conocido por sus siglas en inglés como Flame Ionization Detector (FID), es reconocido por ser uno de los detectores más utilizados en la cromatografía gaseosa, considerado por ser más sensible a la masa (Linde, 2015).

Realiza su proceso a través de una llama de aire o hidrógeno, respondiendo al número de átomos que ingresa al detector por unidad de tiempo (Linde, 2015); es decir por la cual se pasa la muestra para oxidar las moléculas orgánicas y que produce partículas con carga eléctrica (iones). Los iones se recogen y se produce una señal eléctrica, que se mide a continuación (Grupo Air Products, 2013).

## **2.13. EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA (SPE)**

La extracción en fase sólida SPE es una técnica que se utiliza para realizarle un clean up a la muestra previo a la cuantificación y concentración del analito que se encuentra en presente en la muestra (Señoráns, 2008).

Se le llama extracción en fase sólida al material que se encuentra en el soporte, ya que esto está formado por un sólido que absorbe los analitos que se encuentra presentes en la muestra, para luego ser eluidos (Skoog, 2001).

## **2.14. LINEALIDAD**

Para la validación de métodos analíticos como indica Castillo (1996) es necesario realizar la linealidad de este, donde se define como la capacidad para lograr resultados correspondientes a la concentración del analito, se proporciona mediante un procedimiento matemático de los resultados obtenidos, del analito en diferentes concentraciones.

Rampazo (2000) recomienda que el estudio de linealidad se lo realice entre 3- 4 días, es importante tomar en cuenta que para que el método se considere lineal el coeficiente de correlación debe ser mayor que 0.99.

### **2.15. LÍMITE DE DETECCIÓN**

Quino *et al.*, (2007) indican que se entiende por límite de detección instrumental a la concentración del componente que producirá una señal/ruido de 3. Es decir se considera la amplitud de la señal y el ruido de la línea de fondo, además la concentración más baja que se puede distinguir claramente a partir del cero.

### **2.16. LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN**

El límite de cuantificación es la cantidad más pequeña del analito que puede ser cuantificada con exactitud. Es un parámetro para niveles bajos de compuestos en matrices de muestra y se usa particularmente para impurezas y productos de degradación (Sosa, 2012).

### **2.17. TEXTO UNIFICADO DE LEGISLACIÓN SECUNDARIA DEL MINISTERIO DEL AMBIENTE**

El libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente, regula las actividades y responsabilidades tanto públicas como privadas con respecto al ambiente; tales como aire, agua, suelo y biodiversidad y regeneración de los ciclos vitales, estructura, funciones y procesos evolutivos de la naturaleza (Ministerio del Ambiente de Ecuador, 2015).

**Cuadro 2.3.** Límites máximos permisibles para aguas que requieren tratamiento convencional.

| <b>Párametro</b>                  | <b>Expresado como</b>                     | <b>Unidad</b> | <b>LMP</b> |
|-----------------------------------|---|---------------|------------|
| <b>Xilenos (totales)</b>          |   | µg/l          | 10 000     |
| Pesticidas y herbicidas           |   |               |            |
| <b>Carbamatos totales</b>         | Concentración de carbamatos totales       | mg/l          | 0.1        |
| <b>Organoclorados totales</b>     | Concentración de organoclorados totales   | mg/l          | 0.01       |
| <b>Organofosforados totales</b>   | Concentración de organofosforados totales | mg/l          | 0.1        |
| <b>Dibromocloropropano (DBCP)</b> | Concentración total de DBCP               | µg/l          | 0.2        |
| <b>Dibromoetileno (DBE)</b>       | Concentración total de DBE                | µg/l          | 0.05       |
| <b>Dicloropropano (1,2)</b>       | Concentración total de Dicloropropano     | µg/l          | 5          |

Fuente:MAE,2015



# CAPÍTULO III. DESARROLLO METODOLÓGICO

## 3.1. UBICACIÓN

La investigación se realizó en cinco puntos del río Carrizal, desde Quiroga hasta Bachillero, jurisdicción de los cantones Bolívar y Tosagua, provincia de Manabí.



Fuente. Autora del proyecto

## **3.2. DURACIÓN**

El trabajo tuvo una duración de nueve meses en el cual se determinó la realización de los objetivos específicos.

## **3.3. VARIABLES EN ESTUDIO**

### **3.3.1. VARIABLE DEPENDIENTE**

Concentración de plaguicidas organofosforados en el agua.

### **3.3.2. VARIABLE INDEPENDIENTE**

Actividades agrícolas.

## **3.4. MÉTODO**

La investigación realizada fue de tipo cuantitativa no experimental; se recolectaron los datos necesarios en cada uno de los puntos de muestreos determinados para hacer incidencia en los niveles de concentración de los plaguicidas organofosforados.

## **3.5. TÉCNICAS**

Las técnicas utilizadas en esta investigación fueron:

### **3.5.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

La revisión bibliográfica se la realizó mediante fuentes de investigación primaria y secundaria y así se obtuvo la información necesaria acerca de los plaguicidas organofosforados.

### **3.5.2. ENTREVISTAS**

Las entrevistas se la realizó a una estimación de cinco persona, pertenecientes a cada punto uno de los puntos de muestreo, con un total de 25 entrevistas se conoció

como utilizan los plaguicidas, frecuencia de aplicación, manejo de envases, lugar de almacenamiento y uso de equipos de protección (Varona *et al.*, 2016).

### **3.5.3. ANÁLISIS DE LABORATORIO**

Se estableció el montaje y las técnicas adecuadas para el análisis de plaguicidas organofosforados en agua, en el Laboratorio Central del Instituto de Investigación Científica, Desarrollo y Transferencia Tecnológica de la Universidad Técnica de Manabí, ubicado en el cantón Portoviejo en el área de análisis químicos y biotecnológicos en el que se utilizaron los siguientes equipos, reactivos y materiales que se describen a continuación:

- **EQUIPOS**

#### **Cromatógrafo de Gases**

El cromatógrafo utilizado es TRACE™ 1310 Gas Chromatograph de la marca Thermo Fisher Scientific, con un detector de Ionización de Llama (FID), y el tipo de inyector utilizado tipo splitless el cual vaporizó y transfirió la mayor parte de la muestra a la columna.

#### **Columna Cromatográfica**

TR- II PESTICIDE

Marca: Thermo Fisher Scientific

Columna Capilar

Longitud: 30m

Diámetro interno: 0.25mm

Grosor del Film: 0.25µm

Temperatura Máxima: 360°/350°C

#### **Equipo de concentración**

HyperSep™ Glass Block Vacuum Manifolds

Marca: Thermo Fisher Scientific

**Bomba de vacío para concentración**

Marca: Gast

Voltios: 115

Amperios: 4.2

Hz: 60

**Multiparámetro**

Refiliable pH

Marca: EXTECH

- **STANDARD**

EPA 8270 Organophosphorus Pest Mix, 1x1 ml, 2000 µg/ml hexane:acetone (80:20)

SUPELCO

Lot Number: XA26820 (Ver anexo 3).

- **REACTIVOS**

**Acetona**

Fisher Scientific

Calidad HPLC grade

**Hexano**

Fisher Scientific

Calidad HPLC grade

**Acetonitrilo**

Fisher Scientific

Calidad HPLC grade

**Ácido Fosfórico**

Fisher Scientific

- **MATERIALES**

Cartuchos para Clean up C18.

Micropipetas de 0,5-10 mL.

Puntas plásticas para las micropipetas.

Pipetas volumétricas de 1, 2, 5,10 ml.

Viales ámbar.

Vasos de precipitación de 10, 20, 50, 500 ml.

Pipeta de Pasteur.

Balones aforados de 5 y 10ml.

Tubos de ensayo.

Membranas de Nylon de poro de 0.45  $\mu\text{m}$ .

### **3.6. PROCEDIMIENTO**

Los procedimientos utilizados se basaron en metodologías para análisis de plaguicidas organofosforados, captación de muestras de agua para plaguicidas y comparación de resultados libro VI del Texto Unificado Legislación Secundaria de Medio Ambiente en el anexo 1 (Norma de Calidad y de descarga de efluentes: recurso agua, en la tabla 1 (criterios de calidad de fuentes de agua para consumo humano y doméstico que solamente requieren tratamiento convencional).

#### **3.6.1. FASE I. ESTABLECIMIENTO DE LA DISTRIBUCIÓN ESPACIAL A LO LARGO DE LA ZONA DE ESTUDIO**

##### **3.6.1.1. Actividad 1.- Georreferenciación del sitio de estudio**

Se reconoció la zona de estudio para establecer los puntos de monitoreo: Quiroga, Platanales, ESPAM MFL, La Estancilla y Bachillero, ubicados en zonas estratégicas; representados en la cartografía a través de los Sistemas de Información Geográfica.

### **3.6.1.2. Actividad 2. Determinación del tipo y número de muestras**

Se manejó un tipo de muestra simple. Se tomaron tres muestras por cada punto de estudio, con un total de 15 muestras, las que de acuerdo a Guerrero (2003), son representativas para este tipo de estudio.

El tipo de muestreo realizado es sistemático, recomendado por Mejía y Jerez (2015), quienes sostienen que se debe tomar las muestras de agua cada 30 días. Para esta investigación se muestrearon cada uno de los puntos en los meses de junio, julio y agosto del año 2018.

## **3.6.2. FASE II. DESCRIPCIÓN DE LAS ACTIVIDADES AGRÍCOLAS EN LA ZONA DE ESTUDIO**

### **3.6.2.1. Actividad 3. Estructuración de la entrevista**

Se realizó un formato de entrevista para conocer acerca de los tipos de cultivos que se realizan en la zona de estudio, los plaguicidas utilizados y el manejo de los mismos (Ver anexo 2).

### **3.6.2.2. Actividad 4. Aplicación de las entrevistas**

Se aplicó las entrevistas a una población de cinco personas por cada punto de muestreo, información que sirvió para conocer las actividades agrícolas que se realizan en la jurisdicción del río Carrizal, zona de estudio.

## **3.6.3. FASE III. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE PLAGUICIDAS ORGANOFOSFORADOS EN EL AGUA DEL RÍO CARRIZAL**

### **3.6.3.1. Actividad 5. Preparación de los envases para la toma de muestra**

La preparación de los envases para la toma de muestras se lo realizó basado en lo señalado por Issem (2002), quien sugiere se muestree en botellas de plástico tipo

1 PET de 500ml, se la identificó con una etiqueta en el tercio superior de la botella usando un marcador permanente; se colocó el nombre del colector, fecha, hora y sitio de colección, además, se ubicó una cinta adhesiva transparente al rotulo para evitar el deterioro del mismo.

### **3.6.3.2. Actividad 6. Toma de muestra en los puntos**

Para la toma de muestra en cada uno de los puntos, se aplicó lo establecido por Mejías y Jerez (2015), en la guía para la toma de muestras de residuos de plaguicidas agua, sedimento y suelo, la que consiste en ubicar un punto medio de la corriente principal del río, en donde se introdujo la botella a una profundidad intermedia entre la superficie y el fondo, se mantuvo la parte de la boca del envase en contra corriente hasta que la botella se llenó completamente, se le colocó la tapa teniendo el cuidado necesario para evitar contaminación de las muestras. Fue necesario el uso de guantes de látex para realizar el muestreo.

Las muestras luego de ser recolectadas fueron ubicadas en una hielera a una temperatura adecuada para mantenerlas durante el tiempo de traslado al laboratorio.

### **3.6.3.3. Actividad 7. Análisis de las muestras en el laboratorio**

La determinación de plaguicidas organofosforados se la realizó en varias etapas:

- **Elaboración de la curva de calibración**

A partir del estándar Organophosphorus Pest Mix, 1x1 ml, 2000µg/ml hexane: acetone (80:20) SUPELCO de SIGMA-ALDRICH de Alemania, se preparó soluciones de la mezcla de los nueve plaguicidas organofosforados a 10 concentraciones diferentes que van desde 0.5 µg/mL – 1 µg/mL – 1.5 µg/mL - 2 µg/mL – 2.5 µg/mL - 3 µg/mL – 3.5 µg/mL - 4 µg/mL – 4.5 µg/mL y 5 µg/mL.

- **Preconcentración de las muestras**

Se realizó la preparación adecuada para las muestras con la técnica de extracción en fase sólida (Quenguan y Eraso, 2015) en la que se utilizó cartuchos C18, el cual debido a las fuerzas atractivas del adsorbente los analitos presentes son retenidos.

Se filtró la muestra a través de papel filtro y luego por medio de discos de filtro de membranas de material Nylon con un tamaño de poro de 0.45  $\mu\text{m}$ , para garantizar una muestra más pura. A continuación la muestra se pasó a través de un cartucho C18, utilizando una bomba de vacío; activándolo respectivamente con 6 ml de hexano, 6 ml de acetonitrilo y 6 ml de agua MilliQ ajustada a pH 3 con ácido fosfórico, finalmente se pasó 500 ml de la muestras y se lavó el cartucho con 5 ml de agua MilliQ aplicándole vacío por 30 min y se realizó la elución con 2 ml de acetona.

- **Análisis de Laboratorio**

La técnica establecida para la detección de plaguicidas organofosforados se realizó a través de cromatografía gaseosa, en la que se estableció las condiciones cromatográficas necesarias para plaguicidas organofosforados en agua; las cuales se describen a continuación:

Para el análisis de plaguicidas organofosforados se utilizó un cromatógrafo de gases TRACE™ 1310 Gas Chromatograph usando una columna capilar TR- II PESTICIDE y siendo identificados con un detector de Ionización de Llama (FID).



**Parámetros:****Cuadro 3.1.** Parámetros cromatográficos

|                                 |  |
|---------------------------------|--|
| <b>Temperatura del inyector</b> | 280°C  |
| <b>Tiempo de muestreo</b>       | 19.33 minuto   |
| <b>Volumen de inyección</b>     | 1 µl   |
| <b>Modo de inyección</b>        | Splitless  |
| <b>Flujo de Purga</b>           | 5.0 ml/min   |
| <b>Flujo de Helio</b>           | 108.2 kPa  |
| <b>Flujo de Aire</b>            | 350 ml/min   |
| <b>Flujo de Hidrógeno</b>       | 35 ml/min  |
| <b>Columna</b>                  | TR- II PESTICIDE<br>Longitud: 30m, Diámetro interno: 0.25mm, Grosor del Film: 0.25µm |
| <b>Detector</b>                 | FID  |
| <b>Temperatura del detector</b> | 280°C  |

**Rampas de temperaturas del horno:**

Se acondiciono el instrumento, manteniendo la temperatura del horno a 50°C por dos minutos, a continuación a razón de 10°C/min se incrementó la temperatura a 150°C y se mantuvo por un minutos posteriormente a razón de 30°C/min se elevó la temperatura a 280°C manteniéndose por dos minutos. El tiempo total de la corrida para cada muestra fue de 19.33 minutos.

**Cuadro 3.2.** Rampas de temperaturas del horno

| <b>Razón de Calentamiento (°C/min)</b> | <b>Temperatura (°C)</b> | <b>Tiempo de espera (min)</b> |
|--|-------------------------|-------------------------------|
|  | 50.0                    | 2.0                           |
| 10.0                                   | 150.0                   | 1.0                           |
| 30.0                                   | 280.0                   | 2.0                           |

#### **3.6.3.4. Actividad 8. Contrastar los resultados del laboratorio con la normativa ambiental vigente del Ecuador**

Los resultados obtenidos en el laboratorio fueron comparados con el libro VI del Texto Unificado Legislación Secundaria de Medio Ambiente en el anexo 1 (Norma de Calidad y de descarga de efluentes: recurso agua, en la tabla 1 (criterios de calidad de fuentes de agua para consumo humano y doméstico que solamente requieren tratamiento convencional).

## CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. ESTABLECIMIENTO DE LA DISTRIBUCIÓN ESPACIAL A LO LARGO DE LA ZONA DE ESTUDIO

#### GEORREFERENCIACIÓN DEL SITIO DE ESTUDIO

La representación de las coordenadas cartográficas proyectadas en UTM, de los puntos de muestreo son:

Tabla 4.1. Coordenadas de la zona de estudio

| N° | PUNTOS DE MUESTREO | COORDENADAS |         |
|----|--------------------|-------------|---------|
|    |                    | X           | Y       |
| 1  | Quiroga            | 600327      | 9902651 |
| 2  | Platanales         | 594687      | 9905890 |
| 3  | ESPAM              | 591219      | 9908520 |
| 4  | La Estancilla      | 587735      | 9909591 |
| 5  | Bachillero         | 587370      | 9915098 |

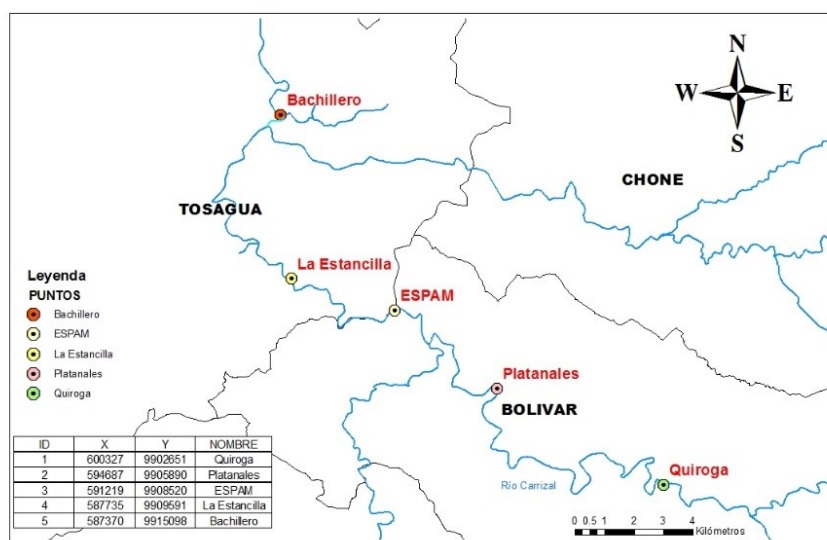


Figura 4.1. Puntos de muestreo en el Río Carrizal

La cuenca del río Carrizal- Chone cubre un área de aproximadamente 2 267 Km<sup>2</sup>, a lo largo de ella se distingue tres zonas: alta, media y baja. Para el estudio se establecieron cinco puntos de muestreo.

El primer punto está ubicado en Quiroga el que pertenece a la zona alta, catalogado por tener un clima semitropical, considerado aparentemente como libre de contaminación. El río en este sector, presenta características correntosas, los habitantes de esta zona la utilizan para cubrir sus necesidades básicas, actividades recreacionales como la pesca y actividades agropecuarias para la producción de cultivos de ciclos corto como: maíz, tomate y cultivos perennes como: cacao y plátano. Los meses que se da mayor producción agrícola son junio, julio, agosto y septiembre. De acuerdo a FAO (2010), en este sector existe alrededor de 1 500 ha productivas, una estimación de 60 familias no poseen propiedades y laboran como jornaleros en la zona.

El segundo punto se localizó en el Balneario Platanales, ubicado en la zona media, con clima tropical. Este sector es un atractivo turístico del cantón Bolívar al que acuden muchas personas, especialmente los fines de semana, feriado y festivo. En este punto, el agua se la utiliza para satisfacer las necesidades básicas de la población que habita en este sector.

El tercer punto ubicado a la altura de la Escuela Superior Politécnica Agropecuaria de Manabí “Manuel Félix López” es considerado uno de los más importantes, debido a que en este sector está ubicada la universidad, y la producción de varios cultivos de ciclo corto como maíz, tomate, pimiento y cultivos de ciclo perenne como cacao, plátano destacando la bananera “Exocep S.A.” producida a través de agricultura convencional (fumigaciones con avionetas). El río en este sector también es utilizado como recreativo.

El cuarto punto ubicado en la Parroquia Ángel Pedro Giler, conocido también como “La Estancilla” sector con un alto atractivo turístico en el que hay la afluencia de personas, es una zona netamente agrícola donde existe cultivos de

ciclo corto como tomate, pimiento, maíz, sandía y cultivos perennes como cacao y plátano. En este punto se encuentra ubicada una bananera orgánica llamada “Nueva Esperanza” de la empresa Dole, productora de banano orgánico más grande del país (Gobierno Autónomo Descentralizado Municipal del cantón Tosagua, 2012). En este sector se capta el agua para darle tratamiento y distribución a cinco cantones de la provincia de Manabí (Calceta, Junín, Tosagua, Bahía y San Vicente)

Bachillero es el quinto punto, sector recreacional. El agua es utilizada para actividades de comercio y agropecuarias como cultivos de maíz, maní, haba, frejol, arroz y ganadería.

El área de influencia del río Carrizal es considerada altamente agropecuaria, puesto que a sus alrededores existen variedades de cultivos de ciclo corto y perenne, donde se evidencia que estos no son manejados adecuadamente y se utiliza una gran cantidad de plaguicidas.

## 4.2. DESCRIPCIÓN DE ACTIVIDADES AGRÍCOLAS EN LA ZONA DE ESTUDIO

Se realizó un total de 25 entrevistas las cuales fueron realizadas a vendedores agropecuarios, agricultores, ingenieros, y técnicos pertenecientes de la zona de estudio.

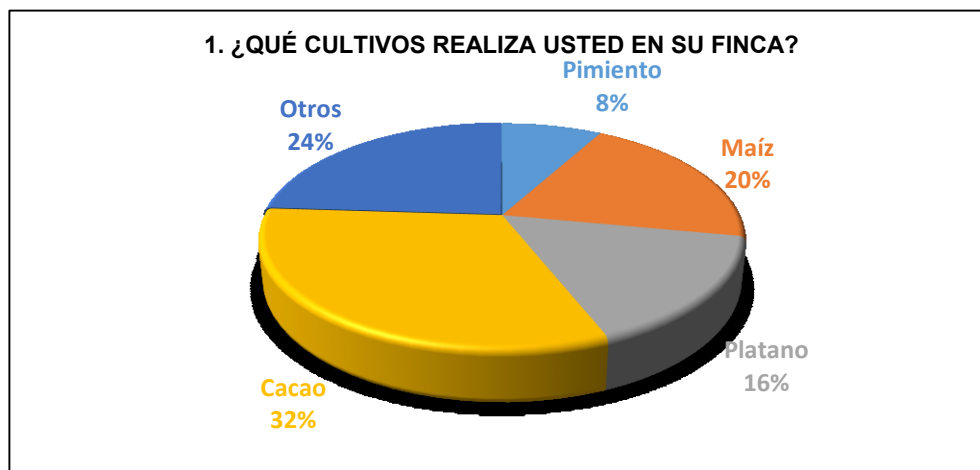


Figura 4.2. Cultivos que se realizan

La provincia de Manabí está caracterizada por estar orientada a la agricultura, donde la producción agrícola contribuye como una de las mayores a nivel nacional, de acuerdo a la figura 4.2 referente a los cultivos que se realizan en las zonas del río Carrizal el 32% de los entrevistados indicaron que cultivan cacao, el 24% manifestaron que realizan otros cultivos como tomate, limón, sandía siendo estos característicos de la zona en ciertas épocas del año, el 20% indicó que realizan cultivos de maíz, el 16% plátano y un 8% pimiento. La zona de influencia de la investigación en la que se desarrollan distintos tipos de cultivo de ciclos cortos y perennes, por ende la gama y la aparición de sustancias químicas como los plaguicidas es amplia, ya que no solo se limita el uso a un solo tipo de cultivo, sino a diferentes tipos en donde la variedad de productos utilizados suele ser extensa; lo que podría estar contribuyendo a la contaminación del ecosistema.



Figura 4.3. Realiza controles en su cultivo

En la figura 4.3 donde se indica la realización de control en los cultivos presentes dentro de la zona de influencia del río Carrizal, el 100% de los productores entrevistados manifestaron que realizan el control de plagas y vectores de enfermedades en sus cultivos; lo que implica que los plaguicidas estarían teniendo un uso más frecuente dentro de la agricultura y de la misma forma pudiendo contribuir a la contaminación del ecosistema.

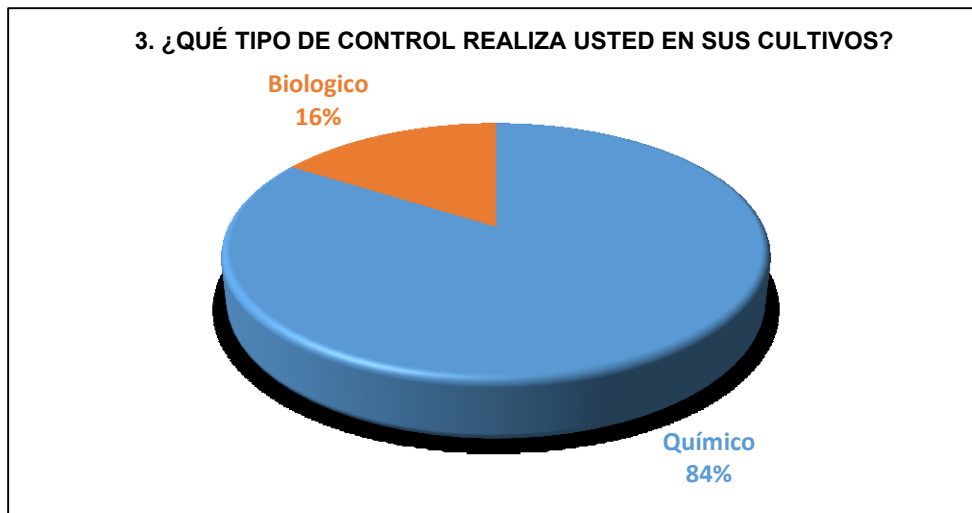


Figura 4.4. Tipos de cultivos

En la figura 4.3 donde se indica que el 100% de los entrevistados realizan controles en sus cultivos; se puede revelar que dentro de este porcentaje un 84% de los productores efectúan controles químicos es decir la utilización de agroquímicos, lo que implicaría un alto nivel de estas sustancias en conjunto con el aumento de probabilidades de contaminación. Un 16% de los entrevistados revelaron usar un control de tipo biológico lo que resulta ser de beneficio para la conservación del medio ambiente.



Figura 4.5. Utiliza abonos

El 100% de los entrevistados manifestó que utilizan un tipo de abono para fertilizar el suelo y la vía foliar de sus cultivos, lo que indicaría que el uso de estos fertilizantes contribuiría a la presencia de residuos de plaguicidas en el suelo, agua, siendo el resultante a todo esto las actividades agrícola como se lo indica en la figura 4.5.



Figura 4.6. Tipo de abono que se utiliza

Del 100% de los entrevistados que manifestaron que utiliza un tipo de abono para el suelo y la vía foliar, un 92% de los productores mencionaron usar un tipo de abono químico entre ellos la “urea”, “10-30-10”, “completo” los que podrían ocasionar la infiltración de las aguas superficiales y la escorrentía hacia el río Carrizal. La fertilización edáfica y foliar con agroquímicos produce contaminación de las aguas con metales como Níquel, Cobre, Cobalto, Manganeso entre otros, sobre todo en las fertilizaciones completas y mixtas.

Un 8% de los entrevistados mencionaron usar abonos orgánicos como “bio-orgánicos”, como se lo muestra en la figura 4.6 los que suelen ser más favorables con el ambiente.



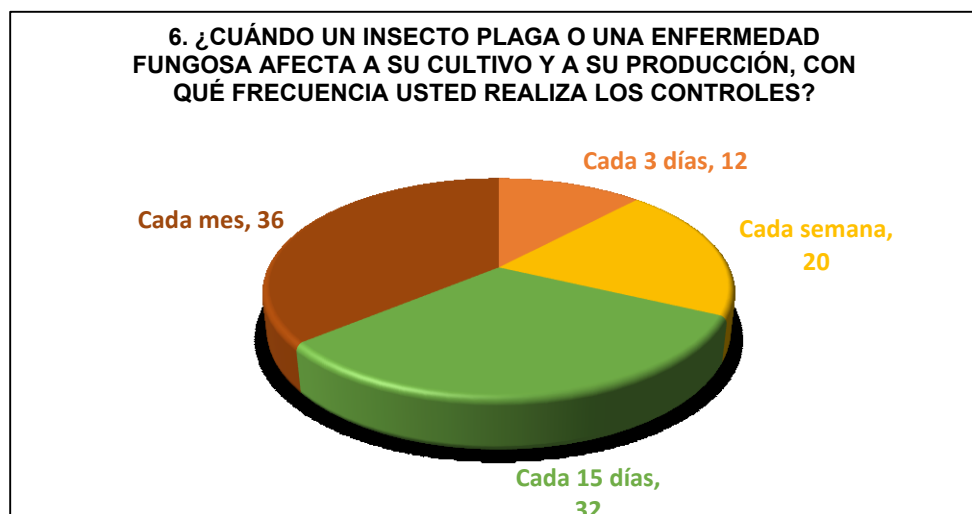


Figura 4.7. Frecuencia de controles

El 100% de los entrevistados aplica un uso constante de plaguicidas, insecticidas, bactericidas, nematocidas y fungicidas productos que son 100% contaminantes del suelo y de las aguas superficiales y subterráneas. Se modifica la frecuencia de aplicación en un 36% cada mes, un 32% cada 15 días, el 20% cada semana y un 12% cada tres días. A medida que se a corte el ciclo de tratamiento se eleva el nivel de contaminación.

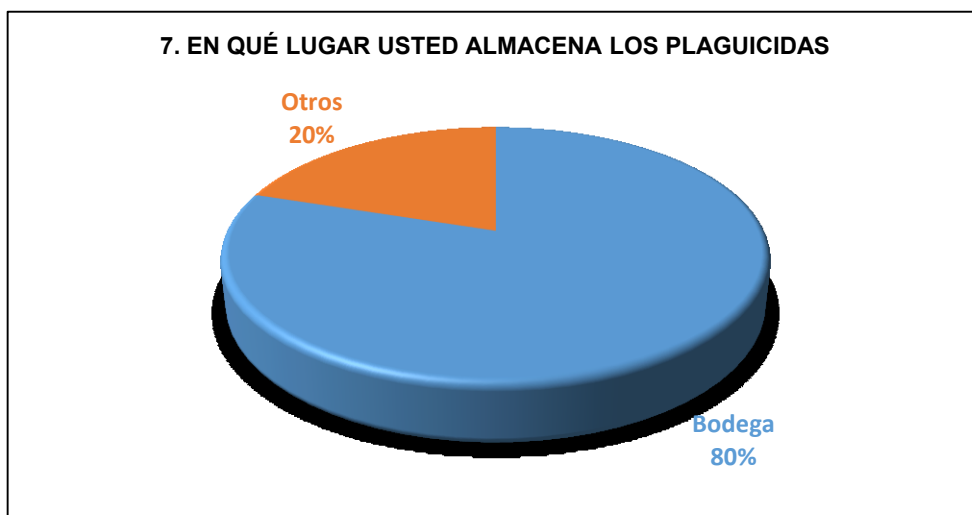


Figura 4.8. Almacenamiento de los plaguicidas

Para el almacenamiento de los plaguicidas el 80% de los productores entrevistados indicaron que almacenan estos productos dentro de una bodega que suelen estar ubicada lejos de su hogar; el 20% manifestó que almacenan los plaguicidas en otros lugares que suele encontrarse aledañosamente a los terrenos de los cultivos lo que específicamente no cuentan con una estructura adecuada, es decir se encuentran en muy malas condiciones. De acuerdo a la Universidad de Costa Rica (2010) el lugar adecuado para el almacenamiento de los plaguicidas debe ser una bodega alejada del hogar, que tenga pozos de aguas, acceso de vehículos, estar construida con materiales de cemento, hierro y existir un balde con arena seca.

Se evidencia que para el almacenamiento de los envases de los plaguicidas la mayoría de los productores suelen guardarlos en bodegas de las cuales se desconocen sus condiciones sanitarias, y el restante evidencia una mala práctica de almacenamiento debido al desconocimiento de la peligrosidad que pueden llegar a causar los plaguicidas al ambiente y a la salud de las personas.

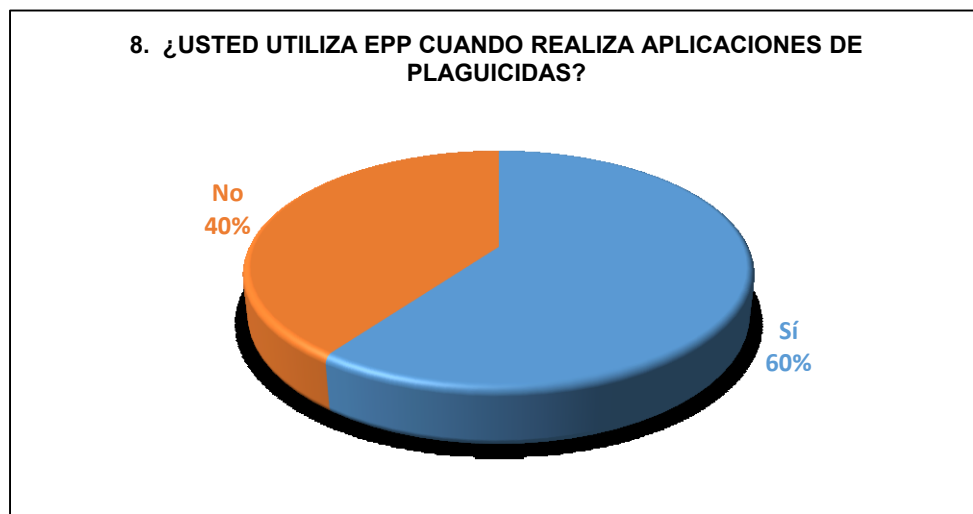


Figura 4.9. Utilización de EPP

De acuerdo a la FAO (2012) en su manual sobre almacenamiento y el control de existencia de plaguicidas, la indumentaria adecuada para la aplicación de estos es necesario el uso de guantes de material resistente a los químicos, camisetas de mangas largas, botas de goma alta hasta la pantorrilla, anteojos de protección o

máscaras, mascarillas livianas desechables, que protegen la boca y la nariz y delantales de policloruro de vinilo.

Como se muestra en la figura 4.9 el 60% de los productores entrevistados indicaron que utilizan los equipos de protección personal como overoles de jean, guantes, gafas, botas y mascarillas con filtro, mientras el 40% manifestó que para la aplicación de estos productos solo utiliza mascarillas sencillas; lo que demuestra que se desconoce acerca de la utilización de EPP para el manejo y aplicación de los plaguicidas a causa de la falta de información de la peligrosidad de estas sustancias, lo que aumenta las posibilidades a los problemas causados tanto al ambiente, como a la salud de las personas.

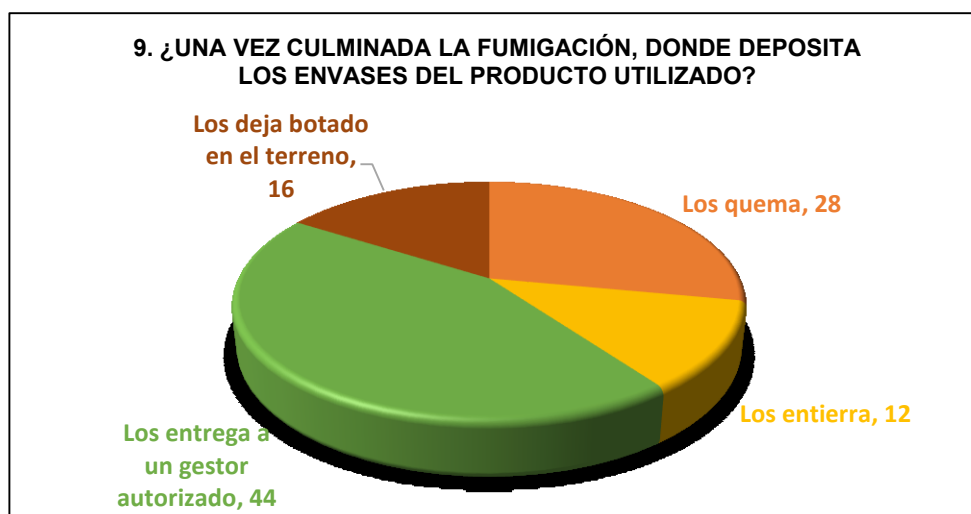


Figura 4.10. Depósito de los envases

Después de la fumigación realizada el 44% de los productores entrevistados indicaron que los envases de los productos los entregan a un gestor autorizado de acuerdo al Instituto Ecuatoriano de Normalización INEN (2013) para la entrega de envases de plaguicidas es necesario que el usuario haga el proceso de triple lavado el que consiste en el lavado del envase vacío por lo menos tres veces de forma sucesiva, utilizando agua en un volumen no menor al del contenedor y por consiguiente llenar un formulario para la entrega de estos a un centro de acopio autorizado, el 28% los quema alejados de sus casas, el 16% indicó que abandona

los envases en terrenos aledaños a sus cultivos y el 12% los entierran; más de la mitad de los productores no dan un manejo adecuado a los envases vacíos de los plaguicidas con la posible consecuencia del aumento de los niveles de contaminación como lo indica (FAO, 2013 citado por Gavilanes, 2014) que no se debe dejar abandonados los envases vacíos de plaguicidas más aun aquellos que han sido enjuagados ya que suelen ser muy peligrosos para las personas, los animales y el medio ambiente, también, el enterrar los recipientes vacíos de, las cantidades aún pequeñas de estos pueden llegar hasta los suministros de agua.

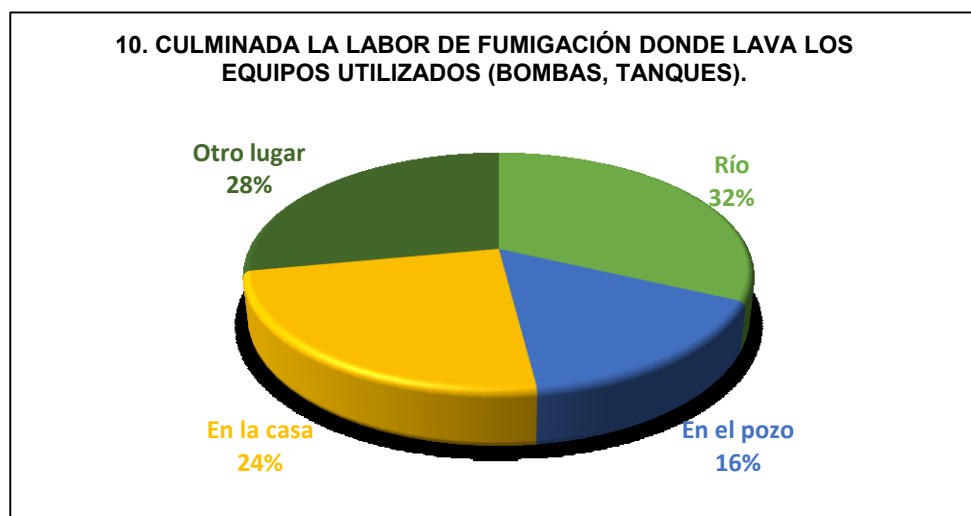


Figura 4.11. Lavado de los equipos

De acuerdo a la figura 4.11 el 32% de los productores entrevistados manifestaron que después de la labor de fumigación lavan los equipos utilizados (bombas, tanques) en el río, el 28% en otros lugares como los terrenos que se encuentran aledaños a los cultivos con la utilización de manguera, el 24% los lavan en su casa y el 16% hacen el lavado en pozos de agua.

Los lavados de los envases no se dan de una forma correcta, en la mayoría de los casos suele realizarse in situ en terreno aledaños a los cultivos, cercanos a su hogar o en afluentes de agua. De esta manera se procede a posibilidades de afectación tanto por la infiltración a las aguas superficiales y subterráneas en el río Carrizal a causa del desconocimiento de la peligrosidad de estos.

Se evidencia que la utilización y aplicación fitosanitaria en el área agrícola de estudio impacta negativamente a la contaminación de las aguas superficiales del río Carrizal. Dentro de la aplicación de las 25 entrevistas se pudo notar el descuido y falta de conocimiento de buenas prácticas por parte de los productores de la zona de estudio para el uso y manejo de los plaguicidas para evitar la contaminación causada por residuos de estas sustancias.

Es conveniente elevar el control necesario por parte de los organismos competentes, y la capacitación e información adecuada por los proveedores de insumos agropecuarios para el manejo de los mismos para el cuidado de estos con referencia al ambiente y salud de las personas.

#### 4.3. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE PLAGUICIDAS ORGANOFOSFORADOS EN EL AGUA DEL RÍO CARRIZAL

Se preparó una muestra del patrón a 2 ppm para poder determinar los tiempos de retención indicados en la tabla 4.2 de los nueve plaguicidas de estudio y así poder compararlos con los del certificado del estándar.

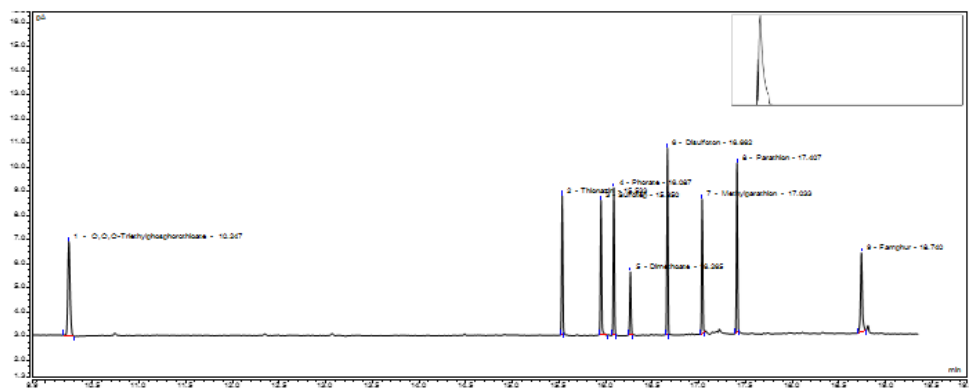


Figura 4.12. Cromatograma del mix en GC

**Tabla 4.2.** Tiempos de retención de los plaguicidas.

| N° | Nombre                           | Tiempo de Retención (min) |
|----|----------------------------------|---------------------------|
| 1  | O,O,O – Triethylphosphorothioate | 10.242                    |
| 2  | Thionazin                        | 15.532                    |
| 3  | Sulfotep                         | 15.948                    |
| 4  | Phorate                          | 16.085                    |
| 5  | Dimethoate                       | 16.260                    |
| 6  | Disulfoton                       | 16.660                    |
| 7  | Methylparathion                  | 17.032                    |
| 8  | Pharation                        | 17.405                    |
| 9  | Famphur                          | 18.735                    |

### CURVA DE CALIBRACIÓN

Se realizó la calibración del método cromatográfico en el que se prepararon diluciones a partir del estándar, usando 10 niveles de concentración donde se efectuó tres lecturas por cada nivel. A través del software Chromeleon Console con el cual se maneja el cromatógrafo de gases automáticamente se generaron 270 datos en total, pertenecientes al área y concentraciones de cada uno de los plaguicidas en estudios. En la tabla 4.3 se muestra los promedios de área para cada plaguicida en sus respectivos niveles de concentración.

**Tabla 4.3.** Promedio de áreas de plaguicidas organofosforados

| PROMEDIO DE ÁREAS |                                  |           |          |         |           |            |                 |          |        |
|-------------------|----------------------------------|-----------|----------|---------|-----------|------------|-----------------|----------|--------|
| Conc. (ppm)       | O,O,O – Triethylphosphorothioate | Thionazin | Sulfotep | Phorate | Dimetoate | Disulfoton | Methylparathion | Paration | Famfur |
| 0.5               | 0.0089                           | 0.0069    | 0.0071   | 0.0074  | 0.0034    | 0.0092     | 0.0063          | 0.0083   | 0.0054 |
| 1.00              | 0.0153                           | 0.0113    | 0.0113   | 0.0120  | 0.0047    | 0.0156     | 0.0103          | 0.0150   | 0.0666 |
| 1.50              | 0.0246                           | 0.0200    | 0.0200   | 0.0210  | 0.0080    | 0.0260     | 0.0183          | 0.0226   | 0.0130 |
| 2.00              | 0.0340                           | 0.0266    | 0.0270   | 0.0280  | 0.0113    | 0.0360     | 0.0250          | 0.0320   | 0.0200 |
| 2.50              | 0.0436                           | 0.0340    | 0.0343   | 0.0350  | 0.0146    | 0.0436     | 0.0320          | 0.0406   | 0.0226 |
| 3.00              | 0.0496                           | 0.0418    | 0.0406   | 0.0420  | 0.0180    | 0.0523     | 0.0380          | 0.0483   | 0.0280 |
| 3.50              | 0.0646                           | 0.0550    | 0.0533   | 0.0530  | 0.0246    | 0.0646     | 0.0460          | 0.0616   | 0.0370 |
| 4.00              | 0.0656                           | 0.0556    | 0.0536   | 0.0560  | 0.0246    | 0.0670     | 0.0490          | 0.0623   | 0.0390 |
| 4.50              | 0.0733                           | 0.0643    | 0.0606   | 0.0626  | 0.0286    | 0.0776     | 0.0570          | 0.0723   | 0.0430 |
| 5.00              | 0.0833                           | 0.0723    | 0.0653   | 0.0676  | 0.0313    | 0.0840     | 0.0620          | 0.0770   | 0.0483 |

Para la estandarización del método de cada una de las curvas de calibración conseguidas se estimó varios parámetros estadísticos, denominados “parámetros de calidad”; los cuales para Cardona y Giraldo (2008), son necesarios para la validación del método cromatográfico.

Parámetros estadísticos:

R: Coeficiente de correlación

SD: Desviación estándar

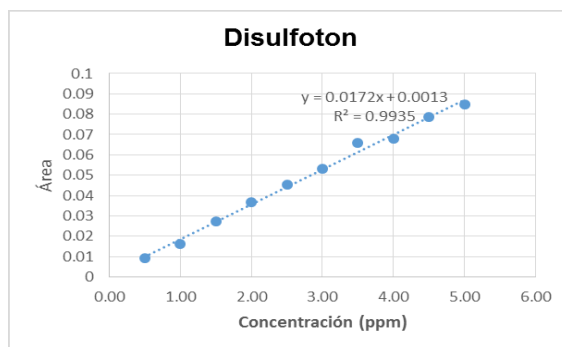
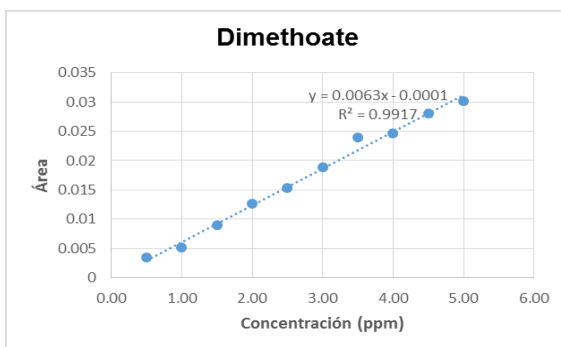
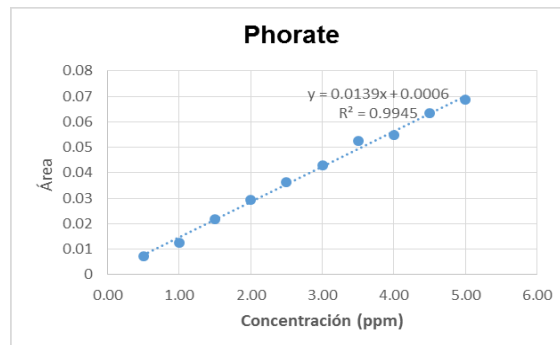
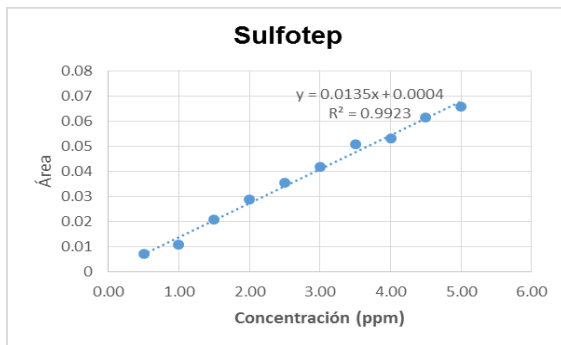
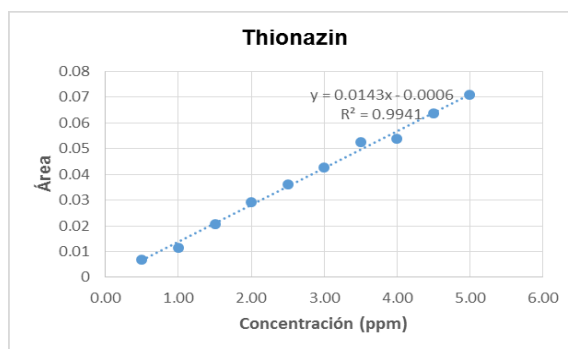
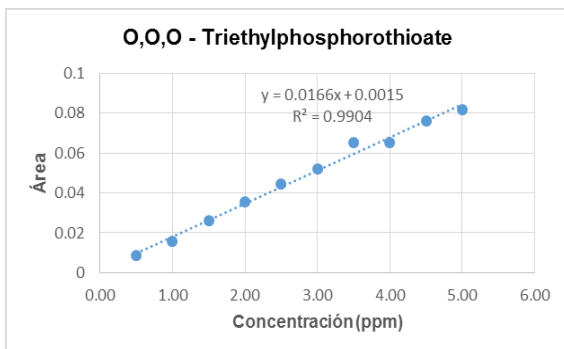
RSD: Desviación estándar relativa

LD: Límite de detección

LC: Límite de cuantificación

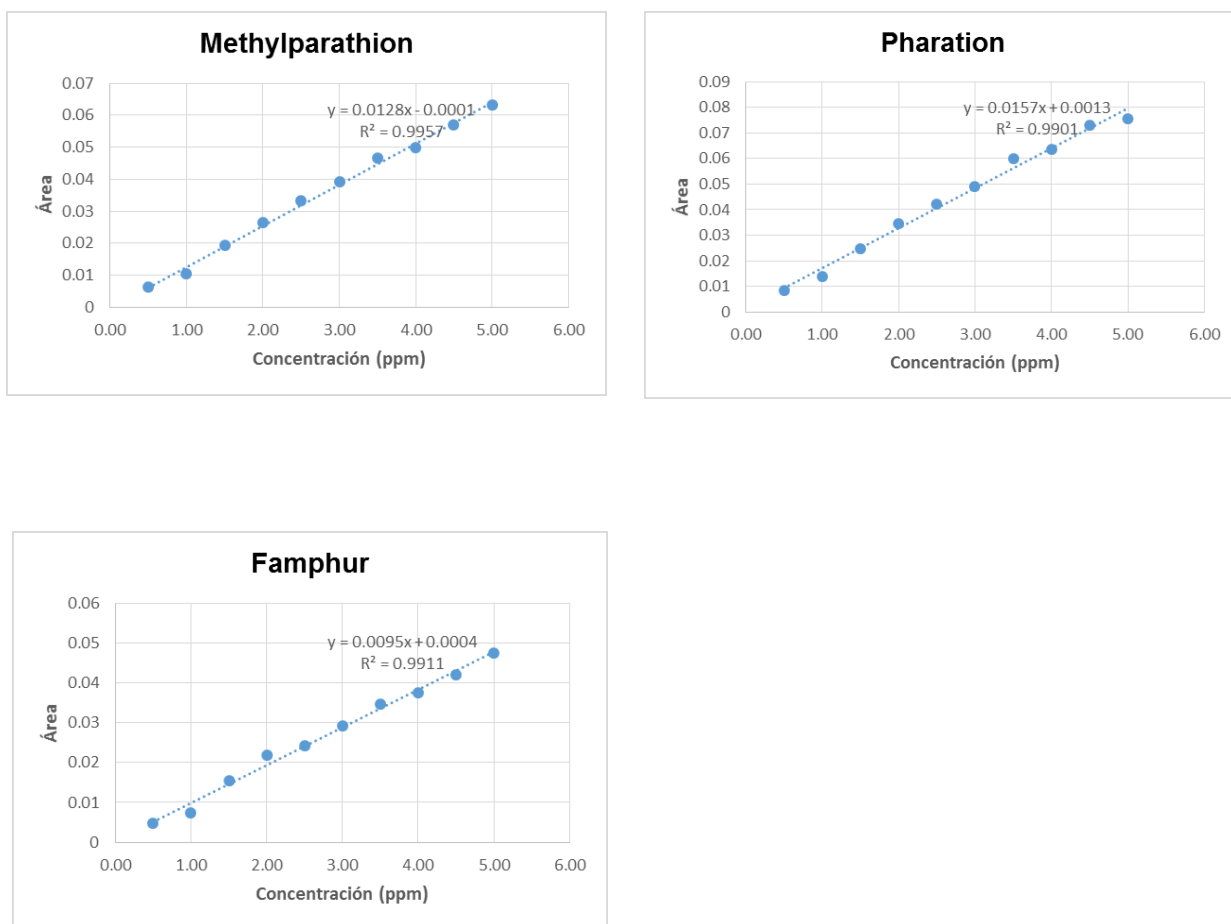
%Rec: Porcentaje de recuperación

La curva de la calibración para cada uno de los plaguicidas de estudio se muestra a continuación:



Continúa en la siguiente página...





**Figura 4.13.** Curvas de calibración para los plaguicidas de estudio.

Se prepararon diluciones sucesivas a partir del estándar, para determinar el valor de relación lineal de las curvas de calibración, obteniéndose las nueve ecuaciones de las rectas correspondientes, para determinar el comportamiento, la respuesta y el tipo de función de la calibración.

Se obtuvo que en relación a los nueve plaguicidas en estudio la respuesta obtenida es lineal. Los valores de los coeficientes de correlación son altos y positivos, (0.9950 – 0.9978), valor que se aproxima a 1. Lo que indica la estrecha relación de ambas variables.

Tabla 4.4. Parámetros de calidad para la calibración

| Plaguicida                              | Coef. Correlación | SD     | RSD (%) |
|---|-------------------|--------|---------|
| <b>O,O,O – Triethylphosphorothioate</b> | 0.9952            | 0.0025 | 5.26    |
| <b>Thionazin</b>                        | 0.9971            | 0.0017 | 4.70    |
| <b>Sulfotep</b>                         | 0.9962            | 0.0012 | 3.50    |
| <b>Phorate</b>                          | 0.9973            | 0.0009 | 2.96    |
| <b>Dimethoate</b>                       | 0.9958            | 0.0012 | 7.59    |
| <b>Disulfoton</b>                       | 0.9967            | 0.0009 | 2.11    |
| <b>Methylparathion</b>                  | 0.9978            | 0.0008 | 2.62    |
| <b>Pharation</b>                        | 0.9950            | 0.0015 | 4.12    |
| <b>Famphur</b>                          | 0.9955            | 0.0020 | 6.54    |

De acuerdo a (Miller y Miller, 1988), (citado por Cardona y Giraldo, 2008) para el análisis de trazas de muestras complejas el valor establecido para el %RSD por la Environmental Protection Agency (EPA) es <16%. Los valores calculados para cada una de las curvas de calibración de los plaguicidas en estudio son adecuados ya que se encuentran por debajo de los límites establecido por la EPA.

El límite de cuantificación mostró la menor cantidad de concentración que llega a ser cuantificada con exactitud y precisión; se lo calculó para aquella concentración que provea una señal 10 veces superior a la señal producida por el ruido. El límite de detección se define como la menor cantidad de analito que se detecta con exactitud y precisión, se lo calculó para la señal que proporcione una señal 3 veces superior para el ruido (Maldonado, 2016).

Para los valores obtenidos en el límite de cuantificación LC el mayor valor obtenido fue para el dimethoate con 0.017 µg/mL y el menor para phorate con 0.004 µg/MI. Para el límite de detección LD el valor más alto conseguido fue para dimethoate con 0.006 µg/mL y el menor para phorate con 0.001 µg/mL (Ver tabla 4.5).

Los valores obtenidos tanto para el límite de cuantificación y límite de detección, son considerados buenos porque permite la detección y cuantificación de una baja concentración de los plaguicidas en las muestras de agua para los análisis de cromatografía de gases, ya que las muestras previamente de ser analizadas fueron

concentradas 500 veces más para así obtener una mejor detección de los plaguicidas en estudio.

Los límites de detección y de cuantificación se encuentra debajo de los límites máximos permisibles establecidos en el TULSMA Libro VI (2015), Anexo 1 Norma de calidad y descargas de efluentes: recurso agua, Tabla 1 Criterios de calidad de fuentes de agua para consumo humano y uso doméstico que solamente requieren tratamiento convencional.

**Tabla 4.5.** Límite de cuantificación y detección de los plaguicidas

| <b>Plaguicida</b>                       | <b>LC<br/>µg/mL</b> | <b>LD<br/>µg/mL</b> |
|---|---------------------|---------------------|
| <b>O,O,O – Triethylphosphorothioate</b> | 0.005               | 0.002               |
| <b>Thionazin</b>                        | 0.012               | 0.004               |
| <b>Sulfotep</b>                         | 0.011               | 0.004               |
| <b>Phorate</b>                          | 0.004               | 0.001               |
| <b>Dimethoate</b>                       | 0.017               | 0.006               |
| <b>Disulfoton</b>                       | 0.009               | 0.003               |
| <b>Methylparathion</b>                  | 0.005               | 0.002               |
| <b>Pharation</b>                        | 0.014               | 0.005               |
| <b>Famphur</b>                          | 0.011               | 0.004               |

A través de la extracción fase sólida, se pudo obtener los valores de porcentaje de recuperación los que se demuestran en la tabla 4.6.

**Tabla 4.6.** Porcentaje de recuperación de los plaguicidas

| <b>Plaguicida</b>                     | <b>%Recuperación</b> |
|---------------------------------------|----------------------|
| <b>O,O,O-Triethylphosphorothioate</b> | 70.78                |
| <b>Thionazin</b>                      | 96.58                |
| <b>Sulfotep</b>                       | 97.43                |
| <b>Phorate</b>                        | 97.03                |
| <b>Dimethoate</b>                     | 12.16                |
| <b>Disulfoton</b>                     | 90.26                |
| <b>Methylparathion</b>                | 94.76                |
| <b>Parathion</b>                      | 100.33               |
| <b>Famphur</b>                        | 127.36               |

De acuerdo a la (EPA, 1998) citado por (Torres *et al.*, 2003) indican que los valores aceptables para el porcentaje de recuperación va de 70% como mínimo y de 130% como máximo.

El método de extracción de fase sólida utilizado en la investigación con el solvente empleado en este caso acetona, demuestran que son eficientes para ocho de los nueve plaguicidas en estudio los que son: O,O,O-triethylphosphorothioate, thionazin, sulfotep, phorate, disulfoton, methylparathion, parathion y famphur los que se encuentra en un rango de valores de 70 a 127% cumpliendo con lo establecidos por la EPA; sin embargo para el caso de dimethoate se demuestra que no es tan eficiente ya que su porcentaje de recuperación se encuentra por debajo de lo establecido según la EPA (1998).

El mayor porcentaje de recuperación se lo obtuvo para el plaguicida famphur siendo este de 127.36%, que mostró una buena recuperación y eficiencia del método para este plaguicida; lo que comparado con los porcentajes de recuperación obtenidos con otras investigaciones ejecutadas para residuos de plaguicidas organofosforados en agua en el Estado de Mérida, Venezuela (Flores *et al.*, 2011) se puede afirmar que el método de extracción es el correcto para los ocho plaguicidas que presentaron el porcentaje aceptable, pues se alcanzan resultados equivalentes, que van desde 65 a 100%, donde se utilizó 2x1 ml de acetona como solvente para la extracción.

El menor porcentaje de recuperación alcanzado en la investigación fue para el plaguicida dimethoate el que fue de 12.16%, lo que es corroborado por Guerrero y Velandia (2014) en su estudio de comparación de dos metodologías para la determinación de residuos de plaguicidas en agua potable, quienes destacaron que los organofosforados con mayor polaridad como es el caso del dimethoate presenta un porcentaje de recuperación muy bajo o nulo, siendo la explicación a todo esto que este plaguicida presenta una elevada solubilidad en el agua.

## Análisis

### Mediciones de pH y Temperatura en los puntos de muestreo

Se realizaron tres muestreos en total, comprendido en los meses de junio, julio y agosto del año 2018. Los valores de pH y temperatura obtenidos en el lugar de estudio se muestran a continuación:

### Potencial de hidrógeno pH

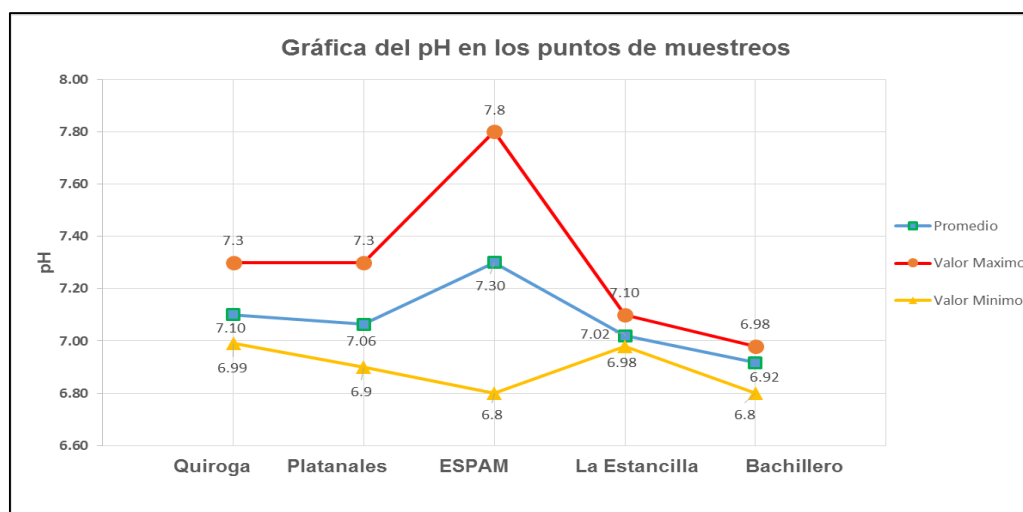


Figura 4.14. Gráfico del pH en los puntos de muestreos

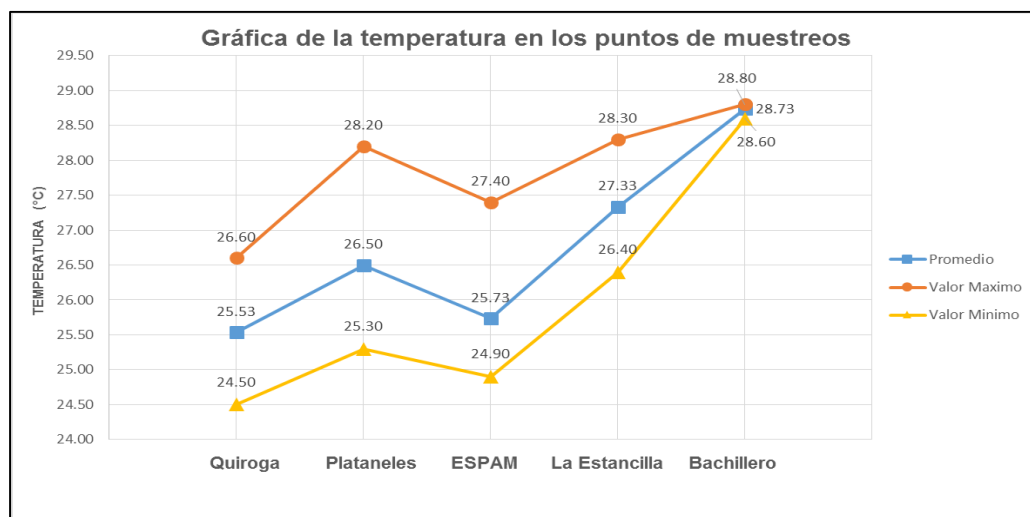
Los valores encontrados en el pH durante los tres muestreos en la parroquia Quiroga se encontró en un mínimo 6.99 y un máximo de 7.3 y con un promedio de 7.10, en el punto del balneario Platanales se halló un valor mínimo de pH de 6.99 y un máximo de 7.03, en el punto de la ESPAM se nota un cambio brusco en el segundo muestreo, teniendo un valor mínimo de 6.8, un máximo de 7.8, y un promedio de 7.30, en la Estancilla se obtuvo un promedio del pH de 7.01 y en Bachillero se nota la disminución del promedio del pH a 6.92 (Ver figura 4.4.).

En la figura 4.4 se evidencia los valores de pH obtenidos en cada uno de los puntos escogidos en el río Carrizal, se obtuvieron promedios de valores desde 6.92 a 7.30; de acuerdo al Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales España (2000) indica que el pH afecta la estabilidad de los plaguicidas organofosforados en el agua y resalta

que los pH alcalinos pueden ser utilizados en plantas de tratamientos de aguas ya que este es capaz de eliminarlos. Los plaguicidas organofosforados llegan a ser más estables frente a pH ácidos que de acuerdo a Cardona y Giraldo (2008), es posible que pueda existir degradación o hidrólisis.

Los valores de pH encontrados en el río Carrizal se encuentran dentro del rango normal de pH para agua superficial, en los puntos de Quiroga y ESPAM donde se encontró valores mínimos que se hallan en 6.8 los plaguicidas organofosforados suelen sufrir un proceso de degradación o hidrólisis, es decir convirtiéndose en sustancias mucho más peligrosas.

## Temperatura



**Figura 4.15.** Gráfica de la temperatura en los puntos de muestreo.

La figura 4.5 muestra la temperatura tomada en los tres muestreo la que oscila en un promedio de 25.53°C a 28.73°C, registrando la menor en la parroquia Quiroga y las may en Bachillero. Los plaguicidas organofosforados presentan la característica de infiltrarse hacia las aguas subterráneas dependiendo de un principal factor como lo es la temperatura, a elevadas temperaturas estas sustancias provocan una mayor tasa de volatilización Index of Common Names

(2005) siendo esto un componente para poder alterar las concentraciones existentes en el agua.

A temperaturas elevadas encontradas dentro del punto de Bachillero, los plaguicidas organofosforados suelen incrementar su volatilidad aumentando su actividad bacteriana y con ello la inactivación del ingrediente activo, a temperaturas un poco bajas como las que se encontró en el punto de Quiroga influye negativamente el proceso de degradación de esta sustancia la que en este caso suele estar sujeta a un proceso de degradación en el que el ingrediente activo pasa por un proceso de activación es decir dando paso a convertirse en una sustancia más aun peligrosa.

### **Análisis de muestras de plaguicidas organofosforados en el río Carrizal**

El análisis de plaguicidas en aguas superficiales es muy empleado para la determinación de compuestos que pueden llegar a ser altamente peligrosos para la salud y el ambiente .En las tablas 4.7, 4.8 y 4.9 se presentan los resultados obtenidos para plaguicidas organofosforados en el agua del río Carrizal, realizado en los cinco puntos de muestreo.

**Tabla 4.7.** Concentraciones de plaguicidas mes de junio

| Plaguicida                            | Punto 1                             | Punto 2                             | Punto 3                             | Punto 4                             | Punto 5                             | LMP<br>(TULSMA)<br>Tabla 1 |
|---------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|
|                                       | Quiroga                             | Platanales                          | ESPAM                               | Estancilla                          | Bachillero                          |                            |
| <b>O,O,O-Triethylphosphorothioate</b> | ND                                  | ND                                  | ND                                  | ND                                  | ND                                  | 0.1 mg/l                   |
| <b>Thionazin</b>                      | ND                                  | ND                                  | ND                                  | ND                                  | ND                                  | 0.1 mg/l                   |
| <b>Sulfotep</b>                       | ND                                  | ND                                  | ND                                  | ND                                  | ND                                  | 0.1 mg/l                   |
| <b>Phorate</b>                        | <b>0.0044<br/>mg.L<sup>-1</sup></b> | ND                                  | ND                                  | ND                                  | ND                                  | 0.1 mg/l                   |
| <b>Dimethoate</b>                     | ND                                  | ND                                  | ND                                  | ND                                  | ND                                  | 0.1 mg/l                   |
| <b>Disulfoton</b>                     | ND                                  | ND                                  | ND                                  | ND                                  | ND                                  | 0.1 mg/l                   |
| <b>Methylparathion</b>                | ND                                  | ND                                  | ND                                  | ND                                  | ND                                  | 0.1 mg/l                   |
| <b>Parathion</b>                      | ND                                  | ND                                  | ND                                  | ND                                  | ND                                  | 0.1 mg/l                   |
| <b>Famphur</b>                        | ND                                  | <b>0.0072<br/>mg.L<sup>-1</sup></b> | <b>0.0089<br/>mg.L<sup>-1</sup></b> | <b>0.0184<br/>mg.L<sup>-1</sup></b> | <b>0.0079<br/>mg.L<sup>-1</sup></b> | 0.1 mg/l                   |

\*ND No detectado

Del primer muestreo realizado en el mes de junio del año 2018, se analizaron los nueve plaguicidas en estudio; se detectó presencia de dos plaguicidas en los cinco puntos, a concentraciones bajas y consideradas por varias organizaciones como peligrosas.

El punto establecido en la parroquia Quiroga, apreciado como uno de los lugares con menos contaminación, se detectó la presencia del plaguicida phorate o también conocido como forato a concentraciones de  $0.0044 \text{ mg.L}^{-1}$  como lo indica la tabla 4.8, con concentraciones bajas dentro de los límites de detección de la investigación (Tabla 4.5.).

De acuerdo a la EPA (1988) el phorate es un insecticida de uso exclusivo agrícola el cual en el agua suele estar sujeto a un proceso de hidrólisis lenta que es la separación de este compuesto, generando los siguientes productos de degradación: dietil disulfuro, ácido sulfhídrico y formaldehído lo que son compuestos altamente tóxicos, es decir que llega a ser un contaminante igual de complejo que los plaguicidas, que de acuerdo a la Pesticide Action Network International (2016), al Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (IARC) y a la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) el formaldehído es un plaguicida que contribuye a la aparición del cáncer en las personas.

El phorate tiene una persistencia moderada en el ambiente y es catalogado por la OMS (2010) citado por Rainforest Alliance (2017), como extremadamente peligroso debido a su efecto de toxicidad aguda y crónica incluso encontrándose a bajos niveles, según lo establecido por la Lista Internacional de Plaguicidas Altamente Peligrosos de la PAN (2016) es muy tóxico para las abejas.

En Platanales, ESPAM, Estancilla y Bachillero se encontró la presencia del plaguicida famphur el que de acuerdo a Veterinary Substances DataBase (2018) es un insecticida y antihelmíntico aprobado para uso sistémico de animales, en ganado infectado con: gusanos del estómago, gusanos intestinales, gusanos pulmonares,



larvas de ganado, piojos picadores y piojos chupadores (National Center for Advancing Translational Sciences, 2017).

El famphur se caracteriza por reaccionar con radicales hidroxilo en la atmósfera, teniendo una vida media de cinco horas en el suelo y agua; se especifica la fotodegradación si existe la suficiente presencia de luz solar suele ser un mecanismo predominante, pueden ser hidrólisis, dependen de la presencia de luz, temperatura o actividad enzimática (Drugs, 2018).

En la lista de plaguicidas de la OMS (2016), el famphur se encuentra como altamente peligroso, indicando que estos productos causan muchos problemas de salud especialmente a niños y generando daños al ambiente.

En los puntos de Platanales, ESPAM y Bachillero se detectó la presencia del plaguicida famphur en concentraciones de 0.0072 mg.L<sup>-1</sup>, 0.0089 mg.L<sup>-1</sup>, 0.0079 mg.L<sup>-1</sup>. La concentración más alta detectada en el primer muestreo fue en el punto de La Estancilla donde en la tabla 4.8 se puede observar la presencia del plaguicida famphur a una concentración de 0.0184 mg.L<sup>-1</sup>; en este sector se encuentra ubicada una bananera orgánica, y se asume que en dicha bananera se podría estar dando el uso de abonos orgánicos provenientes de origen animal que podrían haber sido tratados con plaguicidas de este tipo.

Tabla 4.8. Concentraciones de plaguicidas mes de julio

| Plaguicida                            | Punto 1                             | Punto 2    | Punto 3                             | Punto 4    | Punto 5                            | LMP<br>(TULSMA)<br>Tabla 1 |
|---------------------------------------|-------------------------------------|------------|-------------------------------------|------------|------------------------------------|----------------------------|
|                                       | Quiroga                             | Platanales | ESPAM                               | Estancilla | Bachillero                         |                            |
| <b>O,O,O-Triethylphosphorothioate</b> | ND                                  | ND         | ND                                  | ND         | ND                                 | 0.1 mg/l                   |
| <b>Thionazin</b>                      | ND                                  | ND         | ND                                  | ND         | ND                                 | 0.1 mg/l                   |
| <b>Sulfotep</b>                       | ND                                  | ND         | ND                                  | ND         | ND                                 | 0.1 mg/l                   |
| <b>Phorate</b>                        | ND                                  | ND         | ND                                  | ND         | ND                                 | 0.1 mg/l                   |
| <b>Dimethoate</b>                     | ND                                  | ND         | ND                                  | ND         | ND                                 | 0.1 mg/l                   |
| <b>Disulfoton</b>                     | ND                                  | ND         | ND                                  | ND         | ND                                 | 0.1 mg/l                   |
| <b>Methylparathion</b>                | ND                                  | ND         | ND                                  | ND         | ND                                 | 0.1 mg/l                   |
| <b>Parathion</b>                      | ND                                  | ND         | ND                                  | ND         | ND                                 | 0.1 mg/l                   |
| <b>Famphur</b>                        | <b>0.0072<br/>mg.L<sup>-1</sup></b> | ND         | <b>0.0104<br/>mg.L<sup>-1</sup></b> | ND         | <b>0.022<br/>mg.L<sup>-1</sup></b> | 0.1 mg/l                   |

\*ND No detectado

El mes de julio del año 2018 se realizó el segundo muestreo; el que de acuerdo a los análisis realizados se encontró concentraciones del plaguicida famphur en tres puntos de muestreo como se lo especifica en la tabla 4.8. En la parroquia Quiroga se encontró concentraciones bajas la cual es de 0.0072 mg.L<sup>-1</sup>.

Las concentraciones más altas se las encontró en los siguientes puntos: a la altura del puente de la ESPAM de 0.0104 mg.L<sup>-1</sup> de acuerdo al uso pecuario que se le da al plaguicida famphur, se puede atribuir que dentro de esta zona se encuentra la presencia de ganado bovino.

En la parroquia Bachillero se obtuvo concentraciones de 0.022 mg.L<sup>-1</sup> del plaguicida famphur lo que de acuerdo al Gobierno Autónomo Descentralizado Municipal del cantón Tosagua, (2012) este punto se considera altamente agrícola y pecuario, lo que en el recorrido de la zona se pudo verificar, presencia de animales en las zonas de influencia.

Tabla 4.9. Concentraciones de plaguicidas mes de agosto

| Plaguicida                            | Punto 1 | Punto 2    | Punto 3                             | Punto 4    | Punto 5    | LMP<br>(TULSMA)<br>Tabla 1 |
|---------------------------------------|---------|------------|-------------------------------------|------------|------------|----------------------------|
|                                       | Quiroga | Platanales | ESPAM                               | Estancilla | Bachillero |                            |
| <b>O,O,O-Triethylphosphorothioate</b> | ND      | ND         | ND                                  | ND         | ND         | 0.1 mg/l                   |
| <b>Thionazin</b>                      | ND      | ND         | ND                                  | ND         | ND         | 0.1 mg/l                   |
| <b>Sulfotep</b>                       | ND      | ND         | ND                                  | ND         | ND         | 0.1 mg/l                   |
| <b>Phorate</b>                        | ND      | ND         | ND                                  | ND         | ND         | 0.1 mg/l                   |
| <b>Dimethoate</b>                     | ND      | ND         | ND                                  | ND         | ND         | 0.1 mg/l                   |
| <b>Disulfoton</b>                     | ND      | ND         | ND                                  | ND         | ND         | 0.1 mg/l                   |
| <b>Methylparathion</b>                | ND      | ND         | ND                                  | ND         | ND         | 0.1 mg/l                   |
| <b>Parathion</b>                      | ND      | ND         | ND                                  | ND         | ND         | 0.1 mg/l                   |
| <b>Famphur</b>                        | ND      | ND         | <b>0.0074<br/>mg.L<sup>-1</sup></b> | ND         | ND         | 0.1 mg/l                   |

\*ND No detectado

El tercer muestreo realizado en el mes de agosto del año 2018 se presencié una calidad de agua distinta a la de los dos muestreos anteriores, es decir con una apariencia más limpia.

Como puede observarse en la tabla 4.9 en este muestreo solo se detectó la presencia del plaguicida famphur en el tercer punto ubicado a la altura del puente de la ESPAM a una concentración de  $0.0074 \text{ mg.L}^{-1}$ .

En los tres meses de muestreo se observó que en el agua superficial del río Carrizal existe concentraciones bajas de dos plaguicidas como son phorate y famphur encontrando la presencia de este en ocho de las 15, de acuerdo a la FAO (2010), los valores ND (no detectado) no significan de la ausencia de plaguicidas, es muy posible que ello signifique únicamente que no se consiguió recopilar datos en el momento oportuno o que no fueron analizados.

Las bajas concentraciones encontradas de acuerdo a Quengan y Eraso (2015) se deben a que los organofosforados presentan una alta volatilidad en el agua; Index of Common Names (2005) afirma que para los plaguicidas organofosforados la principal ruta de disipación es la volatilización, hidrólisis y el pH; asumiendo que en los resultados obtenidos en la investigación pudo existir una disminución en las concentraciones debido a varios de los factores mencionados anteriormente.

De las 15 muestras analizadas se nota que en la ESPAM fue el único punto que en los tres muestreos se encontró de manera persistente la presencia del plaguicida famphur atribuyendo a esto que el plaguicida además de ser uso sistémico pecuario podría estar presente como excipiente de otro plaguicida.

De acuerdo a la Lista de Plaguicidas Prohibidos y de Uso con Mitigación de Riesgo de la Rainforest Alliance (2017) donde se menciona la prohibición de 152 plaguicidas los cuales presentan riesgos, así se consideren las medidas de mitigación necesaria, se encuentran los plaguicidas phorate y famphur.

## COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS DEL LABORATORIO CON LA NORMATIVA AMBIENTAL VIGENTE DEL ECUADOR

Los resultados obtenidos en el muestreo durante los meses de junio, julio y agosto del año 2018 en el agua superficial del río Carrizal, de los cinco puntos de muestreo, se encuentran valores que van desde 0.0044 mg.L<sup>-1</sup> a 0.022 mg.L<sup>-1</sup> como se lo muestra en la tabla 4.10.

Según lo indica el Texto Unificado de la Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente en el libro VI, Anexo 1 Norma de calidad y de descarga de efluentes recurso agua, en la Tabla 1 criterios de calidad de fuentes de agua para consumo humano y uso doméstico, que únicamente requieren tratamiento convencional MAE (2015) los límites máximos permisibles para plaguicidas organofosforados totales es de 0.1 mg/l; lo que demostraría que los valores obtenidos dentro de esta investigación se encuentran dentro de lo establecido en la normativa ambiental vigente del Ecuador.

Aunque los valores obtenidos de la investigación se encuentre dentro de lo que establece la normativa ambiental vigente, los plaguicidas organofosforados pueden llegar a ser tóxico y contribuir a problemas en la salud y el ambiente, de acuerdo a Coll *et al.*,(2004) la peligrosidad de los plaguicidas se debe a que estas sustancias químicas pueden ser resistentes a la degradación y persistir por extensos períodos de tiempo llegándose a convertir en una sustancia aún más peligrosa.

**Tabla 4.10.** Resultado de las concentraciones de los plaguicidas.

| <b>Plaguicida</b> | <b>Quiroga</b>            | <b>LMP<br/>(TULSMA)</b> |
|-------------------|---------------------------|-------------------------|
| <b>Phorate</b>    | 0.0044 mg.L <sup>-1</sup> |                         |
| <b>Famphur</b>    | 0.0072 mg.L <sup>-1</sup> |                         |
|                   | <b>Platanales</b>         |                         |
| <b>Famphur</b>    | 0.0072 mg.L <sup>-1</sup> |                         |
|                   | <b>ESPAM</b>              |                         |
|                   | 0.0089 mg.L <sup>-1</sup> |                         |
| <b>Famphur</b>    | 0.0104 mg.L <sup>-1</sup> | 0.1 mg/L                |
|                   | 0.0074 mg.L <sup>-1</sup> |                         |
|                   | <b>Estancilla</b>         |                         |
| <b>Famphur</b>    | 0.0184 mg.L <sup>-1</sup> |                         |
|                   | <b>Bachillero</b>         |                         |
| <b>Famphur</b>    | 0.0079 mg.L <sup>-1</sup> |                         |
|                   | 0.022 mg.L <sup>-1</sup>  |                         |

## **CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

### **5.1. CONCLUSIONES**

- De los cinco puntos muestreados en los meses de junio, julio y agosto en el mes de junio se encontró presencia del plaguicida phorate en el punto de Quiroga a una concentración de  $0.0044 \text{ mg.L}^{-1}$ , este se encuentra sujeto a un proceso de hidrólisis generando sustancias más peligrosas, todo ello confirma que las actividades agrícolas contribuyen a la presencia de organofosforados en el agua del río Carrizal.
- El 60% de las muestras tomadas en los cinco puntos de muestreos en los meses de junio, julio y agosto se encontró la presencia del plaguicida famphur en los puntos Quiroga, Platanales, ESPAM, Estancilla y Bachillero a concentraciones de  $0.0072 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $0.022 \text{ mg.L}^{-1}$  el que es de uso pecuario y está catalogado como altamente peligroso contribuyendo a la presencia de organofosforados en el agua del río Carrizal.
- Los resultados obtenidos en los tres muestreos realizados en los meses de junio, julio y agosto se encontró presencia de plaguicidas phorate y famphur en los cinco puntos de muestreos en bajas concentraciones encontrándose dentro de los límites máximos permisibles establecidos por el Texto Unificado de Legislación Secundaria del Medio Ambiente en el libro VI, anexo 1 norma de calidad y de descarga de efluentes recurso agua, tabla 1 criterios de calidad de fuentes de agua para consumo humano y uso doméstico que únicamente requieren tratamiento convencional, siendo perjudiciales para la salud y el ambiente.
- De acuerdo a los análisis realizados mediante cromatografía gaseosa se encontró una alta concentración del plaguicida famphur posiblemente por el uso de abonos orgánicos de origen animal, en el primer muestreo del punto de la Estancilla localizado cerca de la bananera orgánica “Nueva Esperanza”.

## 5.2. RECOMENDACIONES

- Ampliar el muestreo de análisis de plaguicidas organofosforados en aguas superficiales en diferentes épocas del año y en varios puntos del río Carrizal para tener un diagnóstico más completo de como contribuyen las actividades agrícolas a la presencia de plaguicidas organofosforados.
- Optimizar la técnica para la recuperación del plaguicida dimethoate para obtener una mejor recuperación y resultados en los análisis de plaguicidas organofosforados.
- Realizar un análisis de residuos de plaguicidas organofosforados de la biota y sedimentos en el río Carrizal para evaluar la biomagnificación y bioacumulación de los organismos presentes en el río.
- Efectuar análisis de residuos de plaguicidas en el agua que se trata para consumo humano en la planta potabilizadora EMAARS-EP y poder comparar con el Texto Unificado de Legislación Secundaria del Medio Ambiente en el libro VI, anexo 1 norma de calidad y de descarga de efluentes recurso agua, tabla 1 criterios de calidad de fuentes de agua para consumo humano y uso doméstico que únicamente requieren tratamiento convencional.
- Realizar transferencia de tecnología y diseñar un proceso educativo a los agricultores en el uso y manejo de los plaguicidas.

## BIBLIOGRAFÍA

- Albert, L. 1996. Persistent pesticides in Mexico. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 147, 1-4.
- Alvaja, M. 2009. Pesticides use and exposure extensive worldwide. *Reviews on Environmental Health*, 24 (4), 303-309.
- Arata, A. 2013. *Perspectivas del uso de plaguicidas: Historia, situación actual y necesidades futuras*. Xalapa, Veracruz: INIREB.
- Auquilla, B. 2015. Efectos colinesterasicos y contaminación del agua causados Por el uso de plaguicidas en zonas agrícolas del cantón Santa Isabel. Ecuador. p 19.
- Bandii, M. y Landeros, J. 2007. Plaguicidas que afectan a la salud humana y la sustentabilidad. *Culcyt*, 19, 2-8.
- Barbera, C. 1990. *Pesticidas agrícolas*. España: Ediciones Omega.
- Bertolote, J.; Fleischmann, A.; Eddleston, M. y Gunnell, D. 2006. Deaths from pesticide poisoning: a global response. *The British Journal of Psychiatry*, 189 (3), 201-203.
- Blain, P. 2001. Adverse Health Effects after Low-Level Exposure to Organophosphates. *Occupational and Environmental Medicine*, 58 (11), 689-693
- Burillo, G.; Luzardo, O., Pérez, C.; Zumbado, M.; Yanes, C.; Trujillo, M.; Boada, C. y Boada, L. 2014. Exposición a plaguicidas persistentes y no persistentes en población no expuesta laboralmente de la isla de Tenerife. *Gaceta Sanitaria*, 28 (4), 301-304,
- Bustamante, S.; Segales, D.; Loyda, Z.; Fernandez, M.; Torrico, S. y Jarro, R. 2014. Uso inadecuado de plaguicidas y sus consecuencias en la salud de la población La Villa, Punata, Cochabamba, Bolivia, 2013. *Gaceta Médica Boliviana*, 37 (1), 53-59.
- Calonge, M., Pérez, P., Ordóñez, C., Reguera, M., Balaña, F. y Ordóñez, D. 2002. Determinación de residuos de siete insecticidas organofosforados en frutas



mediante cromatografía de gases con detector de nitrógeno fósforo y confirmación por espectrometría de masas. *Revista Toxicología*, 19, 55-60.

Cardona, A., Giraldo, L. 2008. Evaluación del grado de contaminación por pesticidas organofosforados, de la cuenca del Río Otún, del Departamento de Risaralda. Universidad Tecnológica de Pereira

Cardona, J. 2003. Calidad y riesgo de contaminación de las aguas superficiales en la microcuenca del Río La Soledad, Valle de Angeles, Honduras.

Castillo, B., y González, R. 1996. Protocolo de validación de métodos analíticos para la cuantificación de fármacos. *Revista Cubana de Farmacia*, 30 (1)

Chasteen, T. 2008. Split/Splitless Gas Chromatography Injection. Department of Chemistry Sam Houston State University.

Chelala, C. 2013. Un reto constante: los plaguicidas y su efecto sobre la salud y el medio ambiente. Washington, DC: OPS.

CICOPLAFEST (Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas y Sustancias Tóxicas). 1998. Catálogo oficial de plaguicidas. México.

Codex, Alimentarius. 1993. Pesticides Residues in Food

Coll, M., Cortés, J., Sauma, D. 2004. Características físico-químicas y determinación de plaguicidas en el agua de la laguna de Gandoca, Limón, Costa Rica. *Revista de biología tropical*, 52, 33-42.

Constitución de la República del Ecuador. 2008. Capítulo segundo Biodiversidad y recursos naturales.

Costa, L. 1986. *Toxicology of Pesticides. A brief history.* Springer-Verlag.

Del Puerto, A., Asela, M., Suárez, M. y Palacio, D. 2014. Efectos de los plaguicidas sobre el ambiente y la salud. *Revista Cubana de Higiene y Epidemiología*, 52 (3), 372-387.

Dierksmeier, G. 2001. Plaguicidas, residuos, efectos y presencia en el medio. La Habana: Ed. Científico-Técnica.

Drugs. 2017. Famphur. United States.

Ecobichon, D. 2001. Pesticide use in developing countries. *Toxicology*, 1 (3), 27-33.

EPA (Environmental Protection Agency). 1988. Phorate (Thimet) EPA Pesticide Fact Sheet 12/88.

FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura) . 1993. Weed Management for Developing Countries. *Boletín* (120), 65-70. Codex, A. Pesticides Residues in Food.

FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura). 2003. Código Internacional de conducta para la distribución y utilización de plaguicidas. Roma: Organización de las Naciones Unidas para la agricultura y la alimentación.

FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura). 2010. Asistencia A Los Países Andinos En La Reducción De Riesgos Y Desastres En El Sector Agropecuario Buenas Prácticas: Manejo Integral De La Cuenca Del Chone.

FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura). 2010. Alimentos para siempre: plaguicidas. Organización de las Naciones Unidas para la agricultura y la alimentación.

FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura). 2012. Manual sobre el almacenamiento y el control de existencias de plaguicidas.

Farrera, P. 2004. Acerca de los plaguicidas y su uso en la agricultura. *Revista digital del Centro de Investigaciones Agropecuarias de Venezuela*, 1(6), 45-50.

Fernández, A.; Mancipe, G.; Fernández A. 2010. Intoxicación por organofosforados. *Revista Med* 18 (1), 84-92.

Ferrer, A. 2003. Intoxicación por plaguicidas. *Anales del Sistema Sanitario de Navarra*, 26 (1), 26-29.

Flores, M., Molina, Y., Balza, A., Benítez, P., Miranda, L. 2011. Residuos de plaguicidas en aguas para consumo humano en una comunidad agrícola del estado Mérida, Venezuela. *Invest Clin* 52 (4), 295 – 311.

- Galán, E., Gómez, A., Bellinfante, P. y Fernández, A. 2003. Contaminación de suelos por compuestos orgánicos. Sevilla.
- García, C. y Rodríguez, G. 2012. Problemática y riesgo ambiental por el uso de plaguicidas en Sinaloa. *Ra Ximhai*, 8 (3), 1-10.
- Garrido, T., Costa, J., Fraile, E., Orejudo, J., Niñerota, A., Ginebra, L., Figueras, M. 1998. Análisis de la presencia de plaguicidas en diversos acuíferos de Cataluña. España: Jornadas sobre la contaminación de las aguas subterráneas.
- Gavilanes, G. 2014. La acumulación de envases de plaguicidas y su incidencia en la contaminación ambiental en el cantón Quero. Universidad Técnica de Ambato.
- Gobierno Autónomo Descentralizado Municipal del cantón Tosagua. 2012. Plan de Desarrollo y Ordenamiento Territorial del cantón Tosagua.
- González, C., Robledo, M., Medina, I., Velásquez, J., Girón, B., Quintanilla, P., . . . Rojas, A. 2010. Patrón de uso y venta de plaguicidas en Nayarit, México. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 26 (3), 15-20.
- González, L., Irigoyen, R., Ortega, V., Jáquez, S. 2013. Comportamiento De Plaguicidas Persistentes En El Medio Ambiente.
- Grupo Air Products, 2013. Aplicaciones para laboratorios de analítica GC con detector de ionización de llama (GC-FID). Barcelona.
- Guerrero, Jairo. 2003. Estudio de residuos de plaguicidas en frutas y hortalizas en áreas específicas de Colombia *Agronomía Colombiana*. 21 (3), 198-209
- Guerrero, J. y Velandia, N. 2014. Comparación de dos metodologías para la determinación de residuos de plaguicidas en agua potable. *Rev Colomb. Quím* 43 (1), 17-24.
- Hernández A. y Anne A. 2011. Uso de plaguicidas en dos zonas agrícolas de México y evaluación de la contaminación de agua y sedimentos. México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. (27), 115-127.
- Hilje, A. (1998). Uso de los plaguicidas en Costa Rica. Helicon/EUNED.

- Index of Common Names. 2005. Compendium of Pesticide Common Names.
- INEC (Instituto Nacional de Estadística y Censos) 2013. Módulo Ambiental Uso de Plaguicidas en la Agricultura. Quito.
- INEN (Instituto Ecuatoriano de Normalización) 2013. Plaguicidas y productos afines de uso agrícola manejo y disposición final de envases vacíos tratados con triple lavado. Quito.
- INHEM (Instituto Nacional de Higiene, Epidemiología y Microbiología). 2014. Efectos de los plaguicidas sobre el ambiente y la salud. Cuba. Revista Cubana de Higiene y Epidemiología. 52 (3), 372-387.
- Issern, D. 2002. La Química De Los Pesticidas Y Su Metodología Analítica.
- Juan, A., Picó, Y. y Font, G. 2003. Revisión de los métodos de determinación de residuos de plaguicidas Revisión de los métodos de determinación de residuos de plaguicidas. Revista Toxicológico, 20, 166-175.
- Karam, A., Ramírez, G., Bustamante, L. y Galván, J. 2004. Plaguicidas y salud de la población. Ciencia Ergo Sum, 11(3), 246-254.
- Kegley, S. y Wise, L. 1998. Pesticides in fruits and vegetables. EUA: University Science Books.
- Lacayto, M., Dorea, J. y Cruz, A. 2000. Concentrations of Organochlorine Pesticide in Milk of Nicaragua Mothers. Archives of Environmental & Occupational Health, 55 (4), 45-59.
- Linde, A. 2015. Cromatografía de gases: Detector de ionización de llama y detector termoiónico. Barcelona.
- Loewy, R., Carvajal, L., Novelli, M. y Pechen, D. 2003. Effect of Pesticide Use in Fruit Production Orchards on Shallow Ground Water. Journal of Environmental Science and Health, 38 (3), 317-325.
- López, J., Martínez, L., Moreno, P. y Navarrete, P. 1992. Las aguas subterráneas y los plaguicidas. Instituto Geológico y minero de España. España.

- Loro, J. 2001. Manual de cromatografía. Dirección General de Universidades e Investigación.
- Maldonado, D. 2016. Desarrollo E Implementación De Un Método Para La Determinación De Plaguicidas Organofosforados En Aguas Crudas Y Tratadas En El L3c-Epmaps. Universidad Central del Ecuador. Ecuador-Quito.
- MAE (Ministerio del Ambiente Ecuatoriano). 2015. Reforma del libro VI del texto unificado de legislación secundaria
- Mejías, J.; Jerez, J. 2015. Guía para la toma de muestras de residuos de plaguicidas Agua, Sedimento y Suelo. Chile. Ministerio De Agricultura Servicio Agrícola Y Ganadero Instituto De Investigaciones Agropecuarias. p 8-9.
- Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales España, 2000. Plaguicidas organofosforados (I): aspectos generales y toxicocinética.
- Mohammad, B. y Varela, S. 2008. Insecticidas Organofosforados: Efectos sobre la Salud y el Ambiente. Culcyt, 5 (28), 5-12.
- Moses, M. 1993. Pesticides. Baltimore: Williams & Wilkins.
- NCATS (National Center for Advancing Translational Sciences). 2017. Famphur. U.S. Department of Health & Human Services Organización Mundial de la Salud, 2016. Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas. Plaguicidas altamente peligrosos.
- OMS (Organización Mundial de la Salud). 2010. The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification 2009. Geneva: World Health Organization.
- OMS (Organización Mundial de la Salud). 2016. Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas. Plaguicidas altamente peligrosos
- Orta, L. 2002. Contaminación de las aguas por plaguicidas químicos. Revista Fitosanidad, 6 (3), 55-62.
- Otero, G., Porcayo, R., Aguirre, D. y Pedraza, M. 2000. Estudio neuroconductual en sujetos laboralmente expuestos a plaguicidas. Revista Internacional Contaminación Ambiental, 16, 67-74.

- PAN (Pesticide Action Network International). 2016. Lista de Plaguicidas Altamente Peligrosos. Hamburg, Germany.
- Pérez, N., Infante, C., Rosquete, C., Ramos, A. y González, C. 2010. Disminuyendo la relevancia de los plaguicidas. *Agroecología*, 5, 79-87.
- Pinheiro, S. 2004. Historia de los plaguicidas. Uruguay. Centro para el Desarrollo Agropecuario y Forestal, Inc. p 65.
- Prieto, V. 2011. Los plaguicidas. La Habana: INHEM.
- Quenguam, F.; Eraso, E. 2015. Determinación de plaguicidas organofosforados y Carbamatos en agua para consumo humano del departamento de Nariño mediante cromatografía líquida de alta eficiencia.
- Quino, I., Ramos, O., Guisbert, E. 2007. Determinación del límite de detección instrumental y límite de cuantificación instrumental en elementos traza de agua subterránea. *Revista Boliviana de Química*, 24(1), 53-57.
- Rain Forest Alliance, 2017. Listas para la Gestión de Plaguicidas. Lista de Plaguicidas Prohibidos y de Uso con Mitigación de Riesgo. V 1.3.
- Ramírez J., Lacasaña, M. 2001. Plaguicidas: clasificación, uso, toxicología y medición de la exposición. México. *Arch Prev Riesgos Labor*, vol. 4, no 2, p 67-75.
- Rampazoo P. 2000. Standardisation and validation of analytical methods in the pharmaceutical industry. *Il Farmaco* ;(45), 807-15.
- RAPAL (Red de acción en plaguicidas y sus alternativas en América latina) . 2007. Cuba reduce el uso de plaguicidas químicos en 50 %. Cuba: RAPAL.
- Rengel, S. 2013. Alternativas ecológicas, para evitar el uso de plaguicidas. Fundación Plagbol: La Paz; Bolivia.
- Romedi, A.; Nassetta, Mirtha.; Córpora, R. 2011. Validación de la metodología para análisis de residuos de plaguicidas en agua para consumo humano. *Revista de Salud Pública*, (XV) 2:27-35.

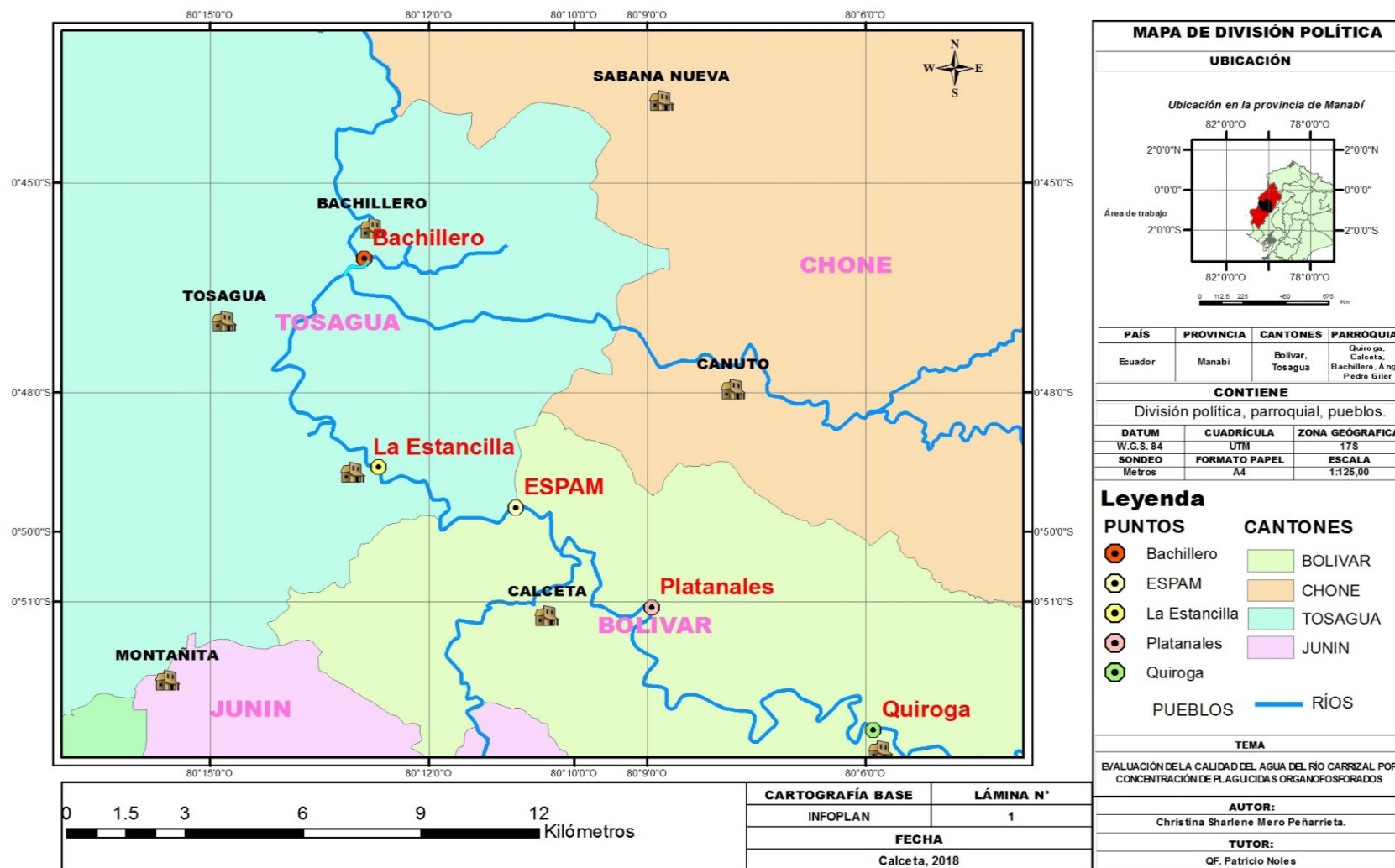
- Salcedo, A., Díaz, S., González, J., Rodríguez, A. y Varona, M. 2012. Exposición a plaguicidas en los habitantes de la ribera del río Bogotá (Suesca) y en el pez Capitán. *Revista Ciencias de la Salud*, 10, 29-41.
- Sánchez, Y., Reyes, R., Ramos, J. y Rodríguez, A. 2010. Comportamiento clínico epidemiológico de la intoxicación por organofosforados. *Revista de Ciencias Médicas de Pinar del Río*, 14(4), 85-90.
- SENPLADES (Secretaría Nacional de Planificación y Desarrollo). 2013. Plan Nacional del Buen Vivir 2013-2017. Objetivo Nacionales de Desarrollo.
- Señoráns, J. 2008. Preparación de las muestras. Facultad de Ciencias, Departamento de Química Física Aplicada. Universidad Autónoma de Madrid
- Skoog, D. y Leary, J. 1996. *Análisis Instrumental*. Madrid: McGraw-Hill.
- Skoog, A., Holler, J., Nieman, A. 2001. *Principios de Análisis Instrumental*. McGraw-Hill. Madrid. 5ta Edición.
- Sosa, D. 2012. Disminución del límite de cuantificación de algunos ensayos físico-químicos del agua en el laboratorio de estudios ambientales del CEAC. *Revista Cubana de Química*, XXIV (1), 65-69.
- Solórzano, M. 2010. *Proceso Direccionamiento Estratégico*. Portoviejo: MAGAP.
- Stoorvogel, J. J., Jaramillo, R., Merino, R., Kosten, S. (2003). Plaguicidas en el medio ambiente. In *Los Plaguicidas. Impactos en producción, salud y medio ambiente en Carchi, Ecuador*. Centro Internacional de la Papa. p. 49-69.
- Steele, V. 2015. *Capillary Column GC*. University of Bradford. Inglaterra.
- Sulecki, C. 1998. Argentina, Rapidly Modernizing Agriculture Sector a Power House in Grain and Oilseed Export Is Developing a Giant Appetite for Agrochemicals, Fertilizers, Biotech Seeds and New Equipment. *Farm Chemicals International*, 12(2), 98-102.
- Torres, D., Capote, T., Matute, S. 2003. Evaluación de un Método de Extracción para la determinación de Pesticidas Organoclorados en Sedimentos. *Revista Fac. Agronomía*. 29, 161-169.

- Tosi, A., Pechen, D., Savini, M. y Loewy, R. 2009. Evaluación de riesgo por plaguicidas sobre aguas superficiales de la región Norpatagónica Argentina. *Acta Toxicológica*, 17(1), 1-6.
- Universidad Costa Rica. 2010. Almacenamiento y Manipulación de los Agroquímicos. Costa Rica.
- Usma, J; Villegas, C; Arrubla, J. 2008. Grado De Contaminación Por Pesticidas Organoclorados Del Río Otún, Mediante Gc-Ms. Colombia. *Revista Scientia et Technica* Año XIV, (40), 234-239.
- Valarezo, O. y Muñoz. 2011. Insecticidas de uso agrícola en el Ecuador. Quito: INIAP.
- Valarezo, O., Navarrete, B., Cañarte, E., Carrillo, R. y Carvajal, T. 2008. Guía para el uso racional de plaguicidas. Portoviejo: INIAP.
- Valencia, Q., Sánchez, A., Gómez, O., Juárez, S., García, G., Montiel, G. y García, N. 2005. Vydate L-24, un plaguicida carbámico que induce aberraciones cromosómicas en células meristemáticas de *Vicia faba*. *Revista internacional de Contaminación Ambiental*, 21(1), 63-70.
- Varona, M., Díaz, S., Briceño, L., Sánchez, C., Torres, C., Palma, R., Groot, H., Idrovo, A. 2016. Determinantes sociales de la intoxicación por plaguicidas entre cultivadores de arroz en Colombia. *Revista de Salud Pública*. p 617-629. Colombia.
- Veterinary Substances DataBase. 2018. Famphur Environmental Fate - Ecotoxicology - Human Health. University of Hertfordshire. England.
- Vega, L. 2013. Uso de plaguicidas en Cuba, su repercusión en el ambiente y la salud. *La Revista Cubana de Alimentación y Nutrición*, 11(2), 59-63.
- Weinberg, J. 2013. Guía para las ONG sobre los plaguicidas peligrosos y el SAICM. Filipinas: IPEN.

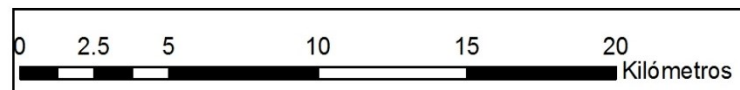


# **ANEXOS**

**ANEXO 1**  
**MAPAS TEMÁTICOS DEL RÍO**  
**CARRIZAL**



Anexo 1.a. Mapa de la división política



|                         |                  |
|-------------------------|------------------|
| <b>CARTOGRAFÍA BASE</b> | <b>LÁMINA N°</b> |
| INFOPLAN                | 2                |
| <b>FECHA</b>            |                  |
| Calceta, 2018           |                  |

### LÍMITES DE LA CUENCA

**UBICACIÓN**

*Ubicación en la provincia de Manabí*

| PAÍS    | PROVINCIA | CANTONES         | PARROQUIAS                                      |
|---------|-----------|------------------|---|
| Ecuador | Manabí    | Bolívar, Tosagua | Quiroga, Calceta, Bachillero, Ángel Pedro Giler |

**CONTIENE**

División de las cuencas, río principal y secundario.

| DATUM     | CUADRÍCULA    | ZONA GEÓGRAFICA |
|-----------|---------------|-----------------|
| W.G.S. 84 | UTM           | 17 S            |
| SONDEO    | FORMATO PAPEL | ESCALA          |
| Metros    | A4            | 1:125,00        |

**Leyenda**

|                 |                  |
|-----------------|------------------|
| <b>PUNTOS</b>   | <b>CUENCAS</b>   |
| ● Bachillero    | ■ RIO CHONE      |
| ● ESPAM         | ■ RIO PORTOVIEJO |
| ● La Estancilla | — Ríos           |
| ● Platanales    |                  |
| ● Quiroga       |                  |

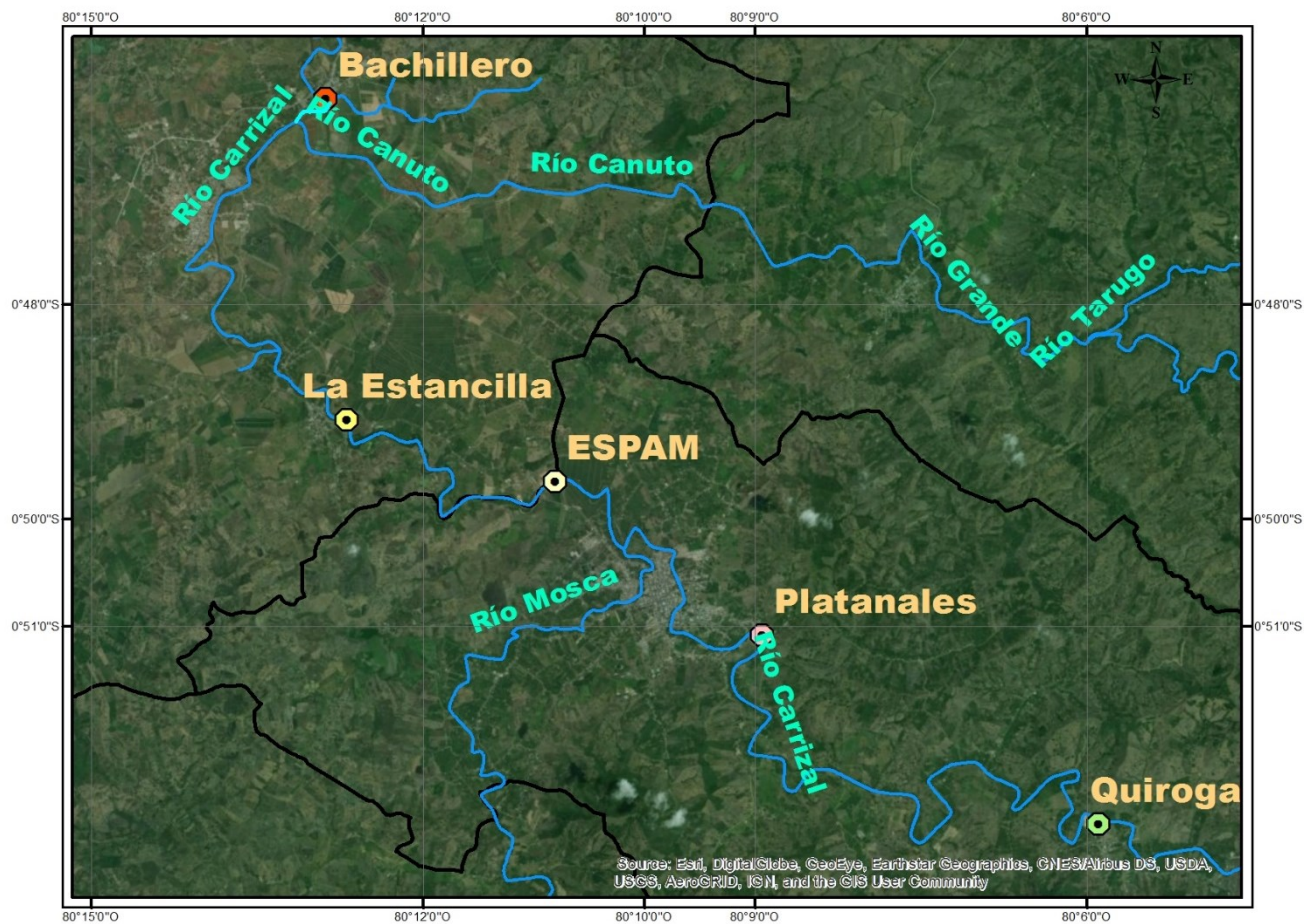
**TEMA**

EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DEL AGUA DEL RÍO CARRIZAL POR CONCENTRACIÓN DE PLAGUICIDAS ORGANOFOSFORADOS

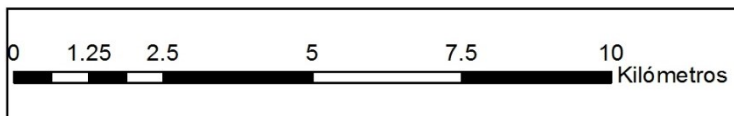
**AUTOR:**  
Christina Sharlene Mero Peñarrieta.

**TUTOR:**  
QF. Patricio Noles

Anexo 2.b. Mapa de los límites de la cuenca



Source: Esri, DigitalGlobe, GeoEye, Earthstar Geographics, CNES/Airbus DS, USDA, USGS, AeroGRID, IGN, and the GIS User Community



|                         |                  |
|-------------------------|------------------|
| <b>CARTOGRAFÍA BASE</b> | <b>LÁMINA N°</b> |
| INFOPLAN                | 3                |
| <b>FECHA</b>            |                  |
| Calceta, 2018           |                  |

**MAPA DE UBICACIÓN DE PUNTOS**

**UBICACIÓN**

*Ubicación en la provincia de Manabí*

Área de trabajo

| PAÍS    | PROVINCIA | CANTONES            | PARROQUIAS  |
|---------|-----------|---------------------|---|
| Ecuador | Manabí    | Bolivar,<br>Tosagua | Guiroga,<br>Calceta,<br>Bachillero, Ángel<br>Peña Güler |

**CONTIENE**

Imagen satelital con los puntos de muestreo y red hídrica

| DATUM     | CUADRÍCULA    | ZONA GEÓGRAFICA |
|-----------|---------------|-----------------|
| W.G.S. 84 | UTM           | 17S             |
| SONDEO    | FORMATO PAPEL | ESCALA          |
| Metros    | A4            | 1:125,00        |

**Legenda**

**PUNTOS**

- Bachillero
- ESPAM
- La Estancilla
- Platanales
- Quiroga
- Cantones
- Ríos

**TEMA**

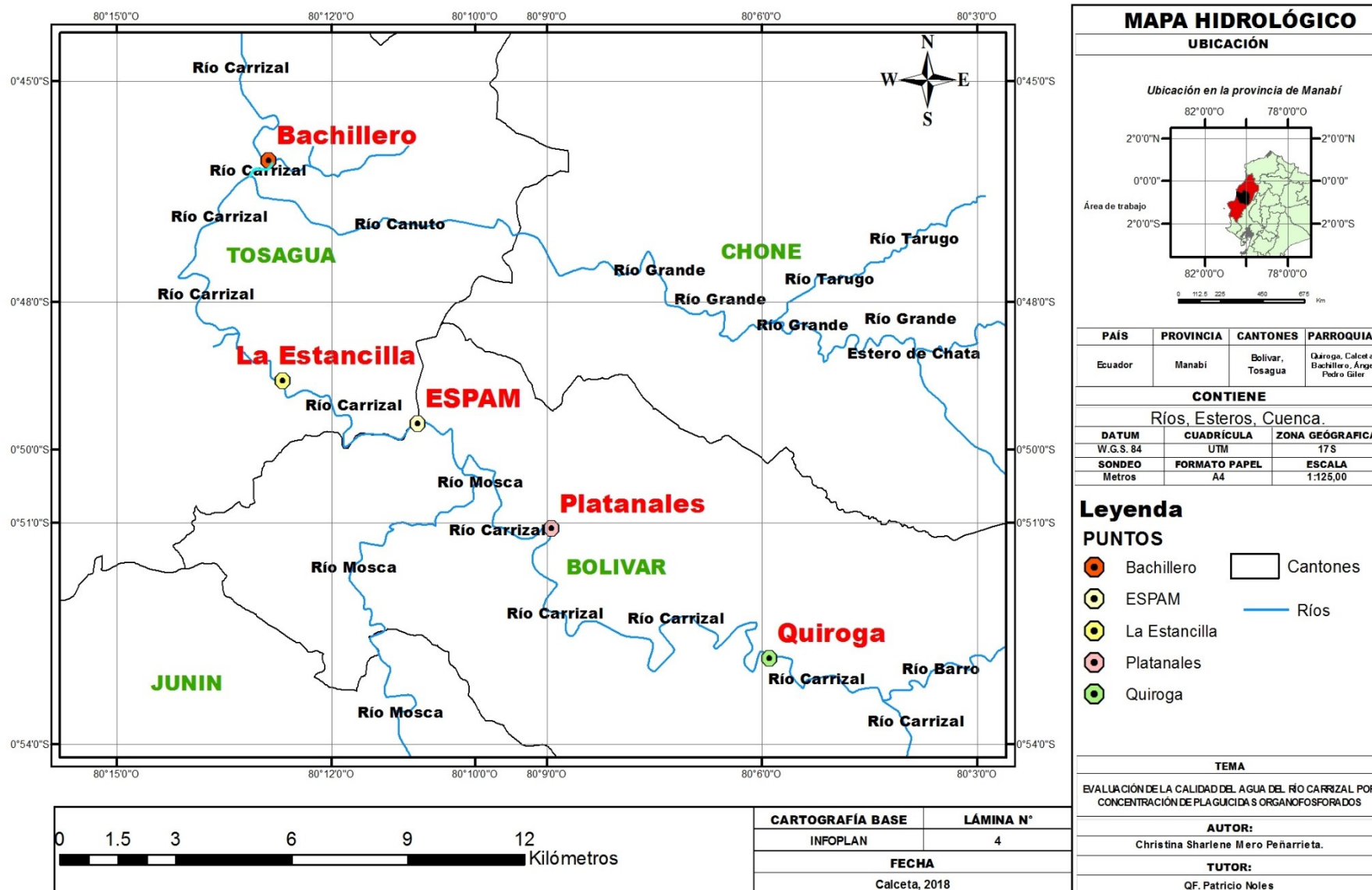
EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DEL AGUA DEL RÍO CARRIZAL POR CONCENTRACIÓN DE PLÁGLUCIDOS Y ORGANOFOSFORADOS

**AUTOR:**  
Christina Sharlene Mero Peñarrieta.

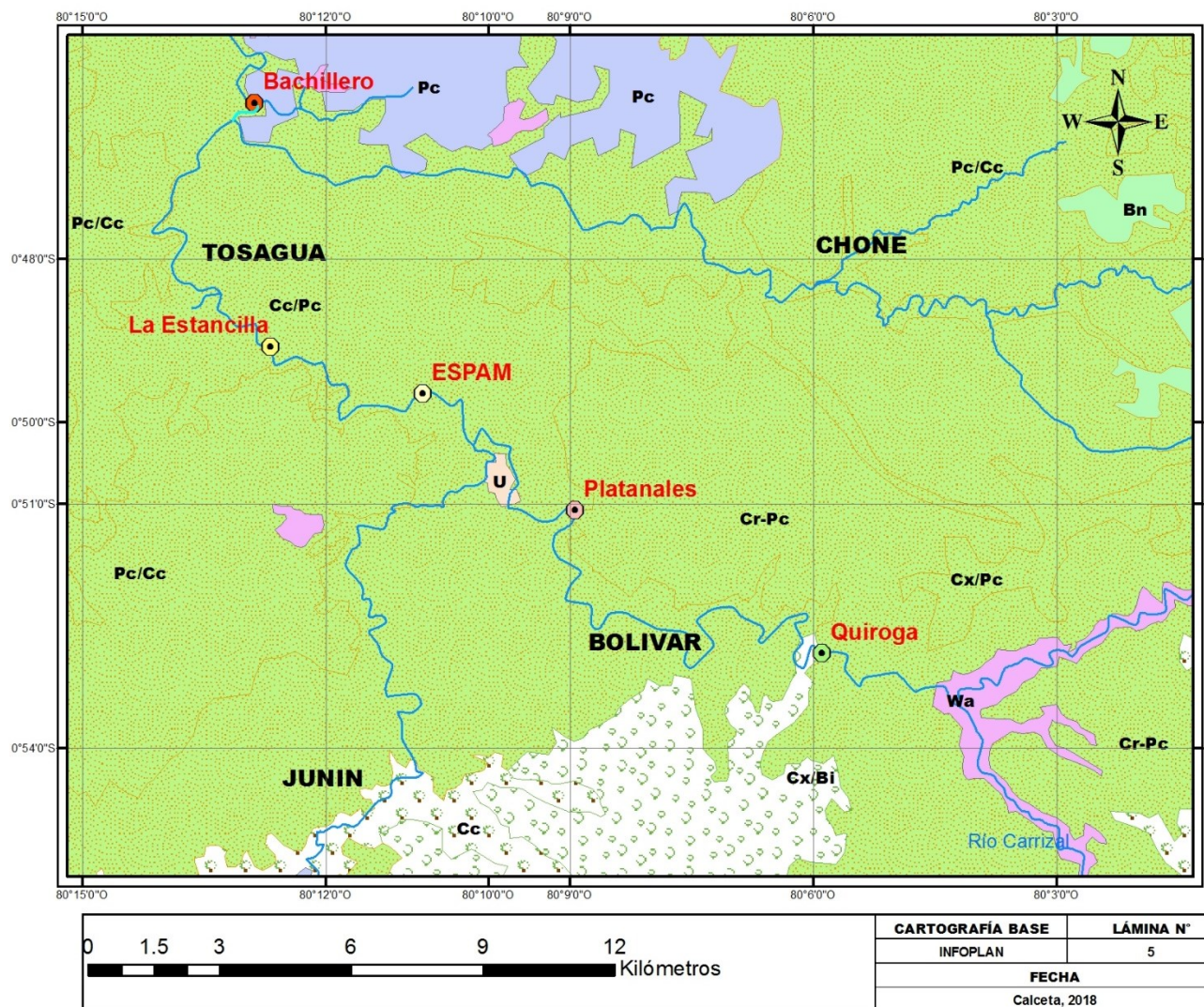
**TUTOR:**  
QF. Patricio Noles

Anexo 3.c. Mapa satelital





Anexo 4.d. Mapa Hidrológico



### MAPA DE USO DE SUELO

**UBICACIÓN**

Ubicación en la provincia de Manabí

Área de trabajo

| PAÍS    | PROVINCIA | CANTONES         | PARROQUIAS                                     |
|---------|-----------|------------------|--|
| Ecuador | Manabí    | Bolívar, Tosagua | Qáiresa, Calcuta, Bachillero, Ángel Pedro Güez |

**CONTIENE**

Uso de suelo en el área de estudio

| DATUM     | CUADRICULA | ZONA GEÓGRAFICA |
|-----------|------------|-----------------|
| W.G.S. 84 | UTM        | 17 S            |

| SONDEO | FORMATO PAPEL | ESCALA   |
|--------|---------------|----------|
| Metros | A4            | 1:125,00 |

**Leyenda**

**USO**

- AGRICOLA
- AGRICOLA - CONSERVACION Y PROTECCION
- AGROPECUARIO FORESTAL
- AGROPECUARIO MIXTO
- ANTROPICO
- CONSERVACION Y PROTECCION
- PECUARIO
- PECUARIO - CONSERVACION Y PROTECCION
- CUERPO DE AGUA

**TEMA**

EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DEL AGUA DEL RÍO CARRIZAL POR CONCENTRACIÓN DE PLAGUICIDAS ORGANOFOSFORADOS

**AUTOR:**  
Christina Sharlene Mero Peñarrieta.

**TUTOR:**  
QF. Patricio Noles

Anexo 5.e. Mapa de uso de suelo

## **ANEXO 2**

# **FORMATO DE ENTREVISTA**





## FORMATO DE ENTREVISTA

### 1. ¿Qué cultivos realiza usted en su finca?

\_\_\_ Tomate

\_\_\_ Pimiento

\_\_\_ Maíz

\_\_\_ Sandia

\_\_\_ Melón

\_\_\_ Plátano

\_\_\_ Cacao

\_\_\_ Otros \_\_\_\_\_

### 2. ¿Realiza usted control en sus cultivos?

\_\_\_ Sí

\_\_\_ No

### 3. ¿Qué tipo de controles realiza usted en sus cultivos?

\_\_\_ Químico

\_\_\_ Físico

\_\_\_ Biológico

### 4. ¿Cuándo usted fertiliza al suelo y vía foliar utiliza algún tipo de abono?

\_\_\_ Sí

\_\_\_ No

### 5. ¿Qué tipo de abono utiliza?

\_\_\_ Químico

\_\_\_ Orgánico

\_\_\_ Otros

**6. ¿Cuándo un insecto plaga o una enfermedad fungosa afecta a su cultivo y a su producción, con qué frecuencia usted realiza los controles?**

Cada 3 días

Cada semana

Cada 15 días

Cada mes

**7. En qué lugar usted almacena los plaguicidas**

Bodega

Dentro de la casa

Otros \_\_\_\_\_

**8. ¿Usted utiliza equipos de protección personal cuando realiza aplicaciones de plaguicidas?**

Sí

No

**9. ¿Una vez culminada la fumigación, donde deposita los envases del producto utilizado?**

Los quema

Los entierra

Los entrega a un gestor autorizado

Los deja botado en el terreno

Los utiliza como recipiente para transportar agua u otros

Los vierte en el río

**10. Culminada la labor de fumigación donde lava los equipos utilizados (bombas, tanques).**

Río

Estero

En el pozo

En la casa

Otro lugar \_\_\_\_\_

**ANEXO 3**  
**CERTIFICADO DE ANÁLISIS**

**TraceCERT**<sup>®</sup>  
Traceable Certified Reference Materials

**SUPELCO**<sup>®</sup>  
Solutions within.<sup>™</sup>  
595 North Harrison Road · Bellefonte, PA  
16823-0048 USA · Phone(814)359-3441

## Certificate of Analysis

Description: EPA 8270 Organophosphorous Pest Mix, 1x1ml, 2000µg/ml  
hexane:acetone(80:20)

Part Number: 48469

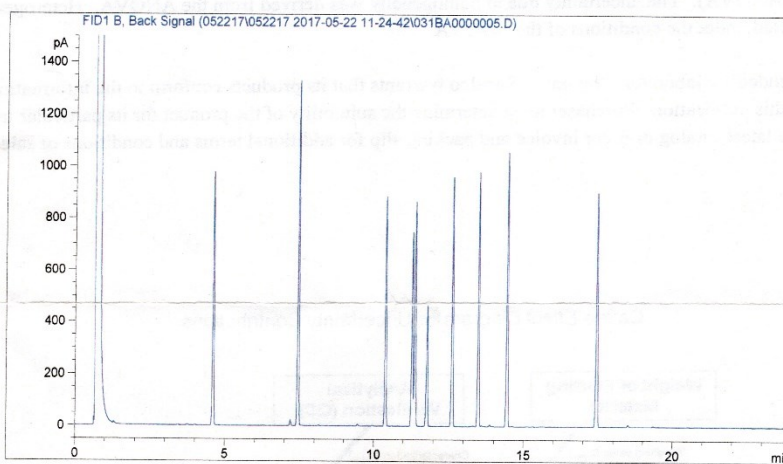
Lot Number: XA26820V

Expiration Date: May 2020

Storage: Refrigerate

Analytical Method Parameters:

Column: SPB-5 30m x 0.53mm x 1.5µm df  
100°C for 2 min to 280°C (4 min) at 10°C/min  
Detector: FID, 280°C  
Injection Volume: 1µL



| Elution | Analyte                        | Lot Number | CAS Number | Chromatographic Purity % | Certified Gravimetric Conc. µg/ml | Ucrm µg/ml | Analytical Conc. µg/ml |
|---------|--------------------------------|------------|------------|--------------------------|-----------------------------------|------------|------------------------|
| 1.      | O,O,O-Triethylphosphorothioate | LC10106    | 126-68-1   | 99.4                     | 1988.0                            | ±320       | 1923.4                 |
|         | Internal Standard              | N/A        | N/A        | N/A                      | N/A                               | N/A        | N/A                    |
| 3.      | Thionazin                      | LC21971    | 297-97-2   | 99.9                     | 1998.0                            | ±300       | 1890.4                 |
| 4.      | Sulfotep                       | LC10107    | 3689-24-5  | 96.2                     | 2000.2                            | ±310       | 1918.1                 |
| 5.      | Phorate                        | LC01591    | 298-02-2   | 98.4                     | 1968.8                            | ±310       | 1923.9                 |
| 6.      | Dimethoate                     | LB29190    | 60-51-5    | 98.6                     | 1972.8                            | ±310       | 1915.4                 |
| 7.      | Disulfoton                     | LC03139    | 298-04-4   | 99.9                     | 1998.0                            | ±310       | 1923.0                 |
| 8.      | Methyl parathion               | LC26637    | 298-00-0   | 99.3                     | 1986.8                            | ±310       | 1923.6                 |
| 9.      | Parathion                      | LC13656    | 56-38-2    | 99.8                     | 1996.4                            | ±330       | 1960.2                 |
| 10.     | Famphur                        | LC04349    | 52-85-7    | 98.0                     | 1960.8                            | ±330       | 1941.2                 |



Cert# AT-1607



Cert# AR-1606

Produced in double accredited  
laboratory fulfilling

**ISO/IEC 17025** and  
**ISO Guide 34**

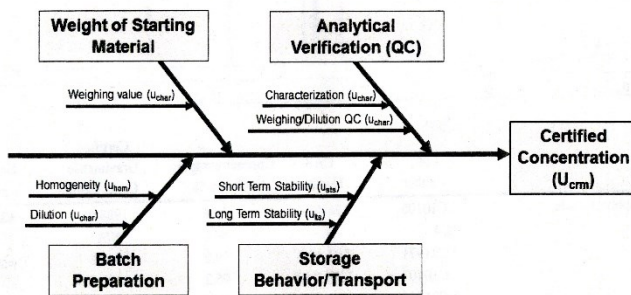
Page 1 of 2

**SIGMA-ALDRICH**<sup>®</sup>

Notes:

- NIST traceable weights are used to verify balance calibration with the preparation of each lot. Concentration of analyte in solution is µg/ml.
- Certified value is the gravimetric concentration weighed at room temperature and verified analytically by comparison to an independently prepared Quality Control Standard. Uncertainty of the gravimetric concentration in this document is expressed as Expanded Uncertainty (U<sub>crm</sub>) corresponding to the 95% confidence interval. U<sub>crm</sub> is derived from the combined standard uncertainty multiplied by the coverage factor k = 2. The components of combined standard uncertainty include the uncertainties due to characterization, homogeneity, long-term stability and short-term stability. The components due to stability are generally considered to be negligible unless otherwise indicated by stability studies.
- Homogeneity was assessed in accordance with ISO Guide 35. Completed units were sampled using a random stratified sampling protocol. The results of chemical analysis were then compared by Single Factor Analysis of Variance (ANOVA). The uncertainty due to homogeneity was derived from the ANOVA. Heterogeneity was not detected under the conditions of the ANOVA.
- Product intended for laboratory use only. Supelco warrants that its products conform to the information contained in this publication. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. Please see the latest catalog or order invoice and packing slip for additional terms and conditions of sale.

Cause-Effect Diagram for Uncertainty Contributions



$$U_{crm} = k\sqrt{u_{char}^2 + u_{hom}^2 + u_{sts}^2 + u_{lts}^2}$$

Test Date: May 23, 2017  
Form: 48469

*Duane Funk*

Duane Funk  
QC Manager



Cert# AT-1607



Cert# AR-1606

Produced in double accredited laboratory fulfilling  
**ISO/IEC 17025** and  
**ISO Guide 34**



**ANEXO 4**  
**REGISTRO FOTOGRÁFICO**





**Anexo 4.a.** Reconocimiento del área de estudio en Quiroga



**Anexo 4.b.** Reconocimiento del área de estudio en Platanales



**Anexo 4.c.** Reconocimiento del área de estudio en el puente de la ESPAM



**Anexo 4.d.** Reconocimiento del área de estudio en Bachillero





**Anexo 4.e.** Muestreo en Quiroga mes de junio



**Anexo 4.f.** Muestreo en Platanales mes de junio



**Anexo 4.g.** Muestreo en ESPAM mes de junio



**Anexo 4.h.** Muestreo en Bachillero mes de junio





**Anexo 4.i.** Muestreo en la Estancilla mes de junio



**Anexo 4.j.** Muestreo en Quiroga mes de julio



**Anexo 4.k.** Muestreo en Platanales mes de julio



**Anexo 4.l.** Muestreo en Quiroga mes de agosto





Anexo 4.m. Muestreo en Platanales mes de agosto



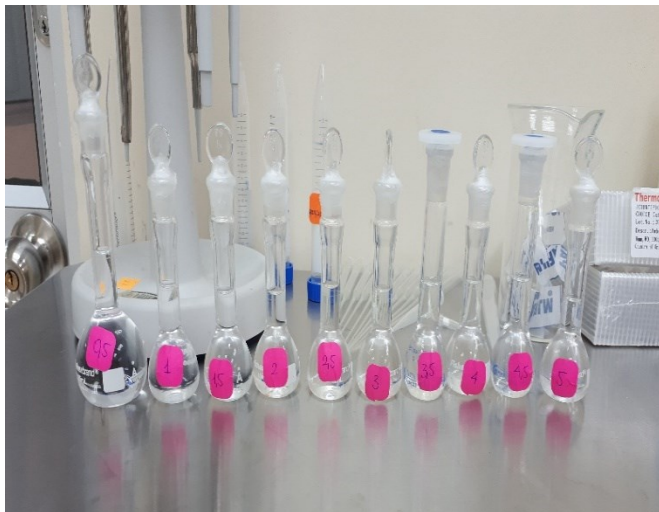
Anexo 4.n. Muestreo en la Estancilla mes de agosto



Anexo 4.o. Toma de temperatura



Anexo 4.p. Toma de pH



**Anexo 4.q.** Preparación de la curva de calibración



**Anexo 4.r.** Cartucho C18

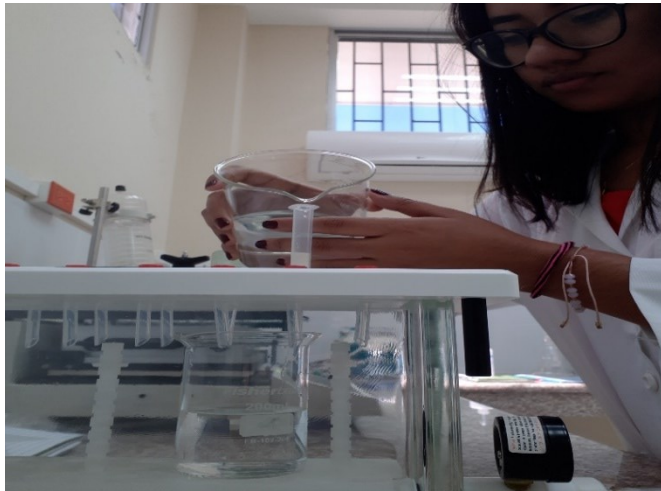


**Anexo 4.s.** Filtrado de las muestras



**Anexo 4.t.** Equipo de Preconcentración





Anexo 4.u. Preconcentración de muestras



Anexo 4.v. Preconcentración de muestras



Anexo 4.w. Presencia de ganado bovino en un punto



Anexo 4.x. Toma de pH



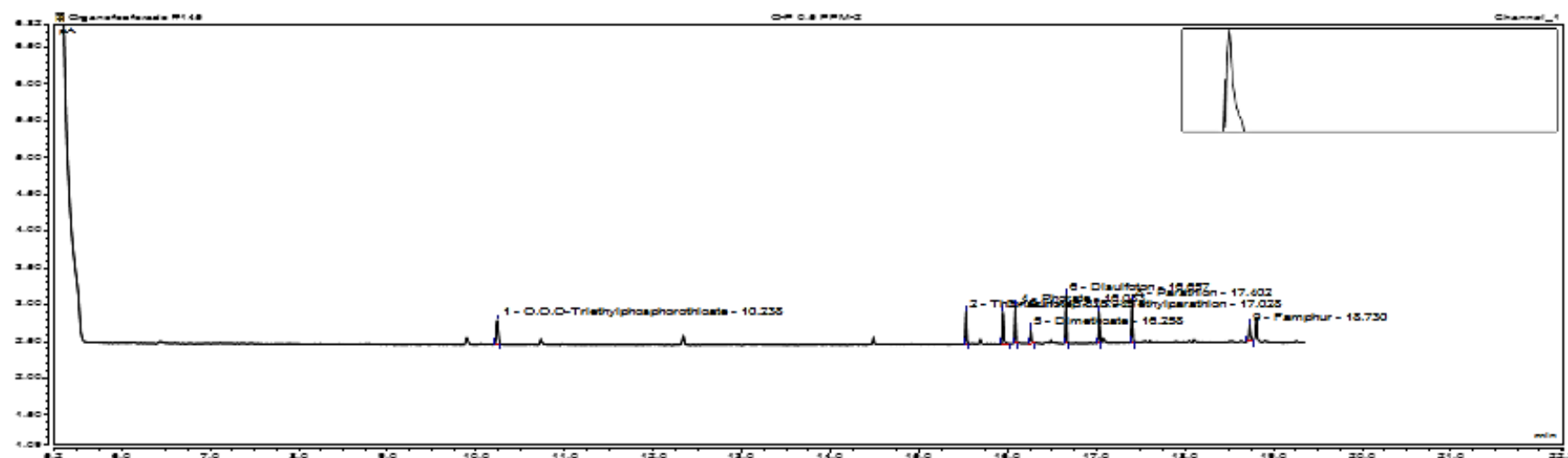
**Anexo 4.y.** Realización de encuestas



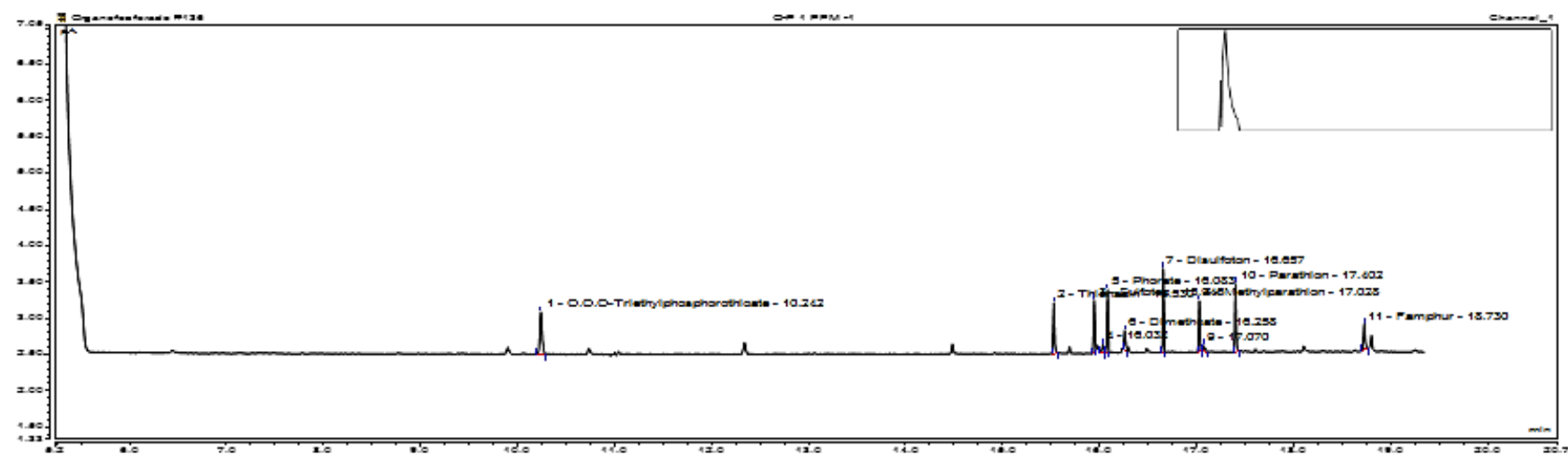
**Anexo 4.z.** Realización de encuestas

# **ANEXO 5**

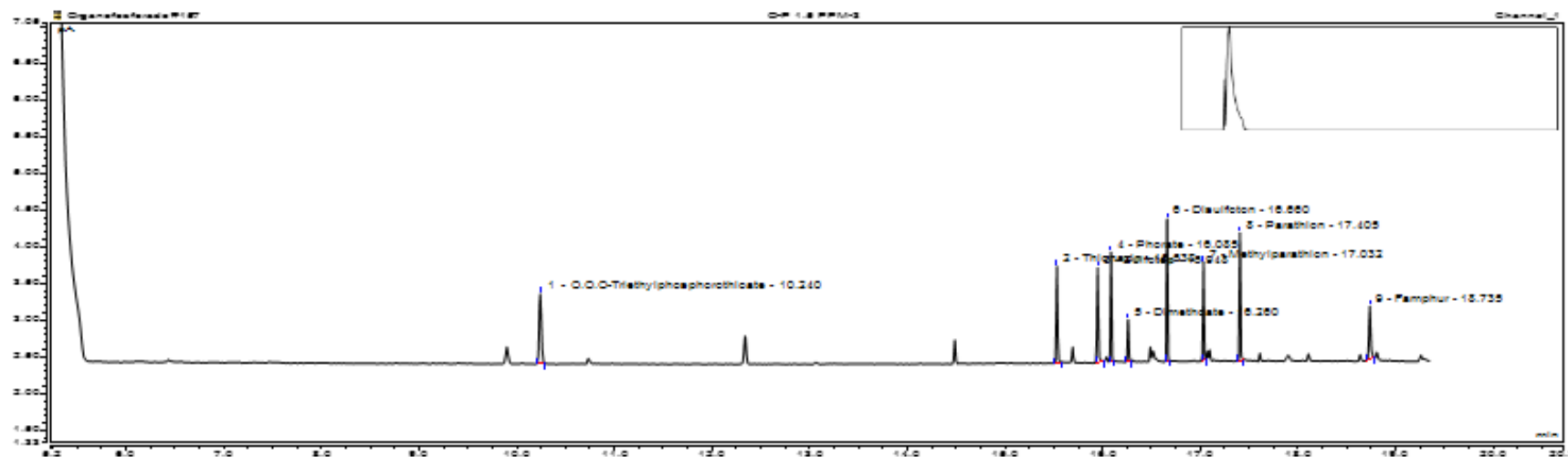
## **CROMATOGRAMAS**



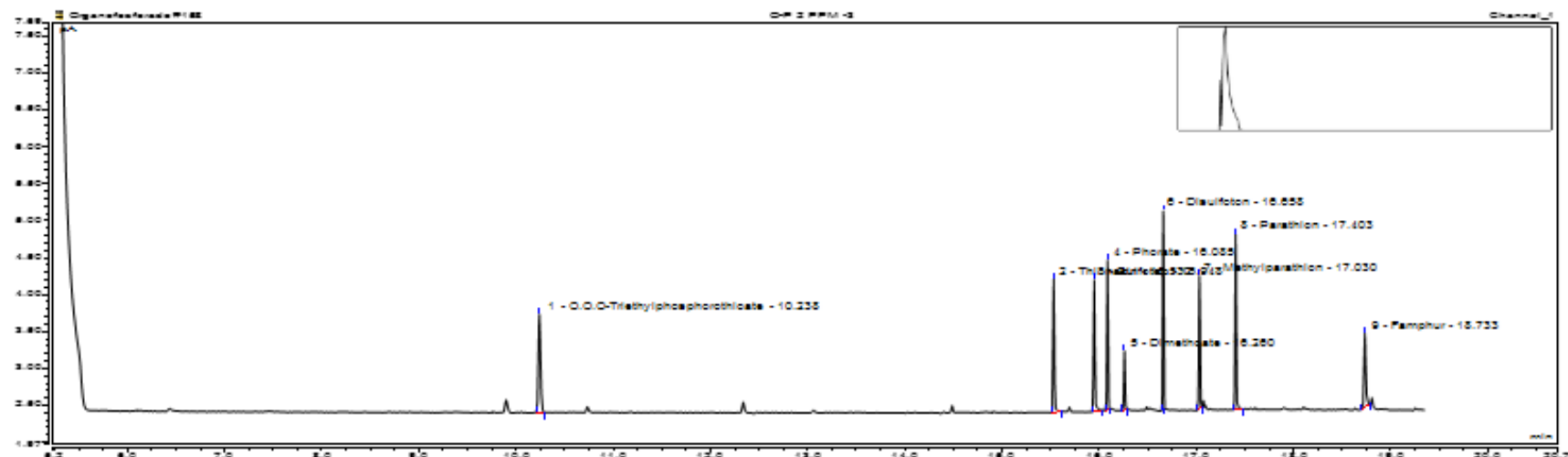
Anexo 5.a. Cromatograma del primer nivel de la curva de calibración



Anexo 5.b. Cromatograma del segundo nivel de la curva de calibración

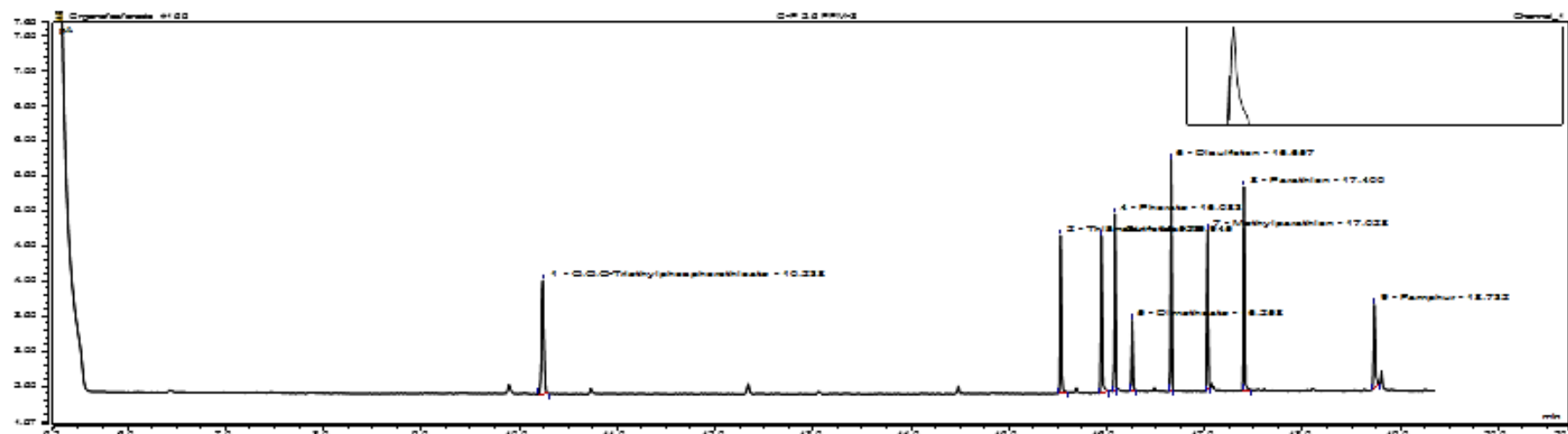


Anexo 5.c. Cromatograma del tercer nivel de la curva de calibración

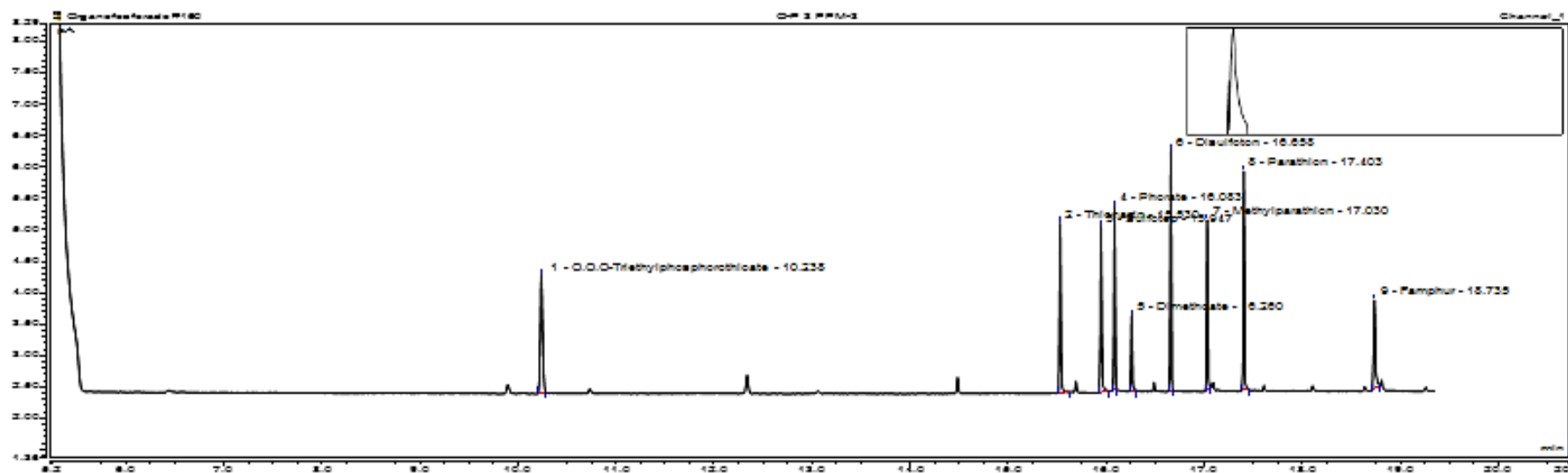


Anexo 5.d. Cromatograma del cuarto nivel de la curva de calibración

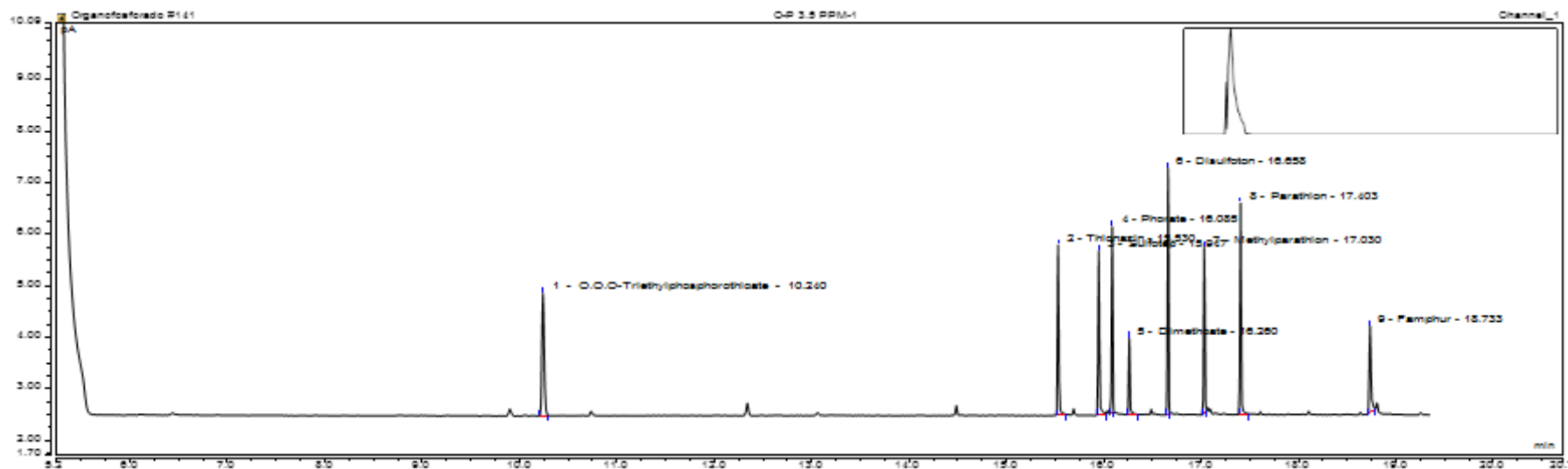




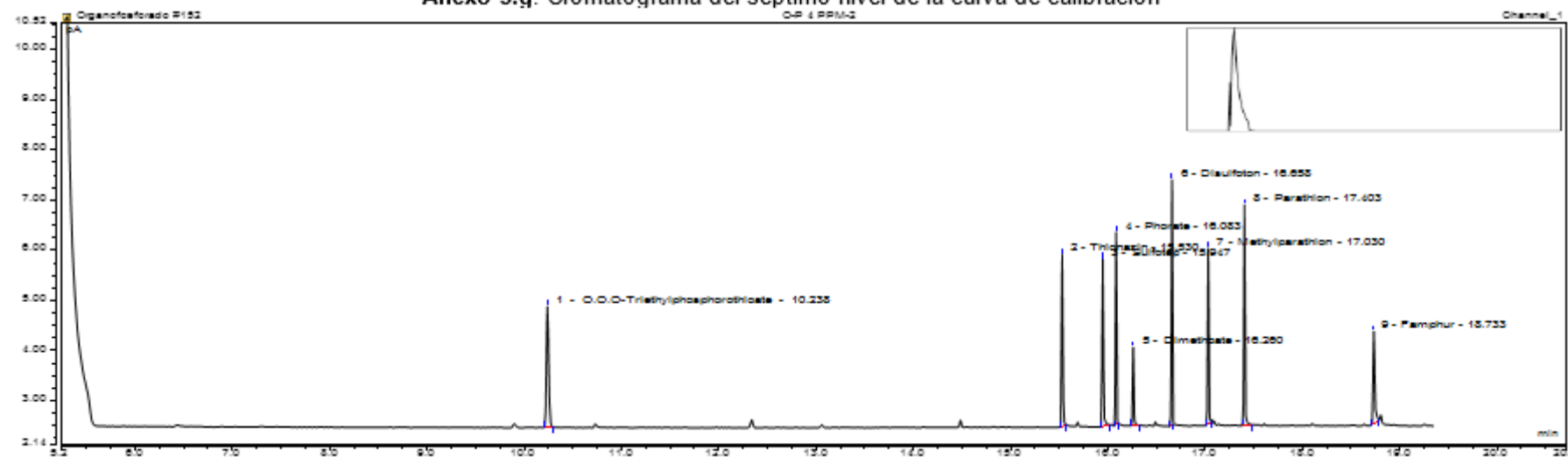
Anexo 5.e. Cromatograma del quinto nivel de la curva de calibración



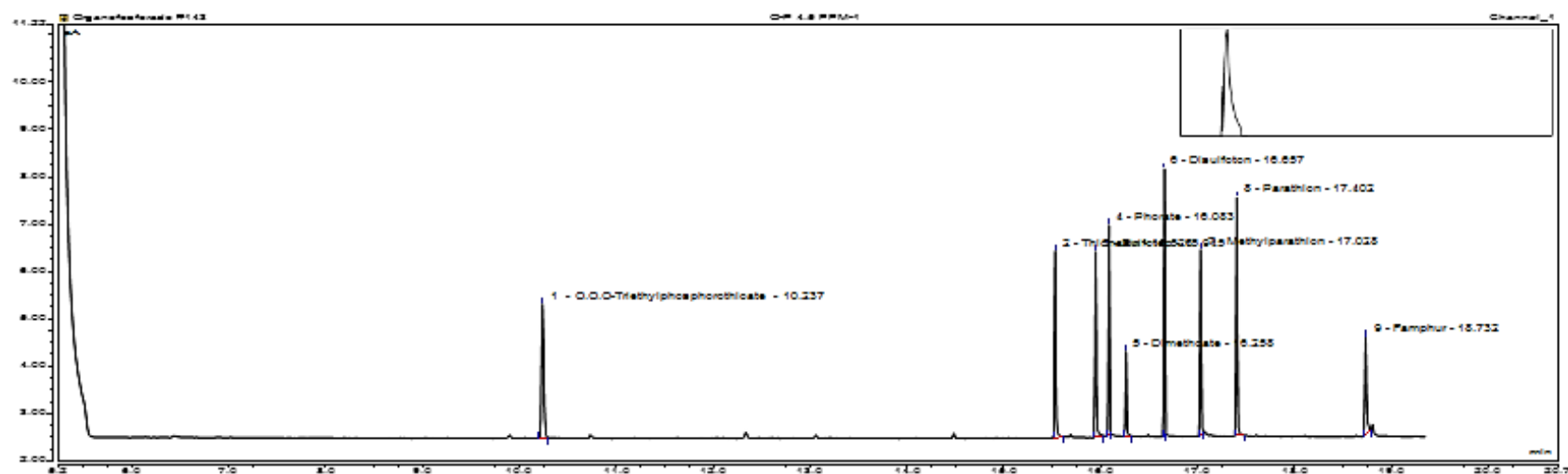
Anexo 5.f. Cromatograma del sexto nivel de la curva de calibración



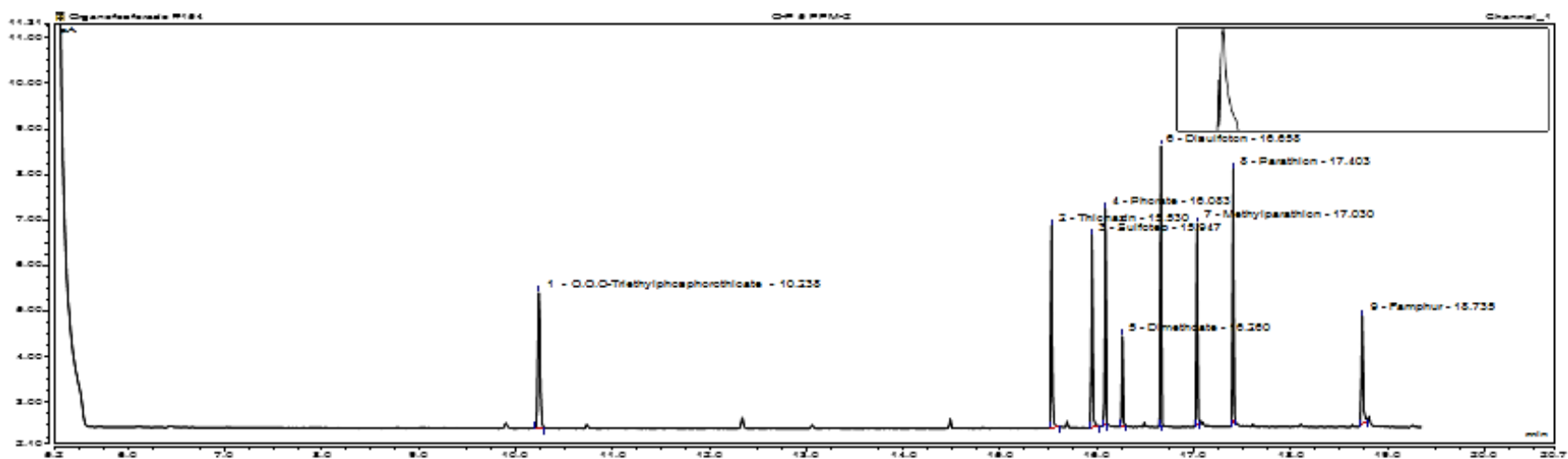
Anexo 5.g. Cromatograma del séptimo nivel de la curva de calibración



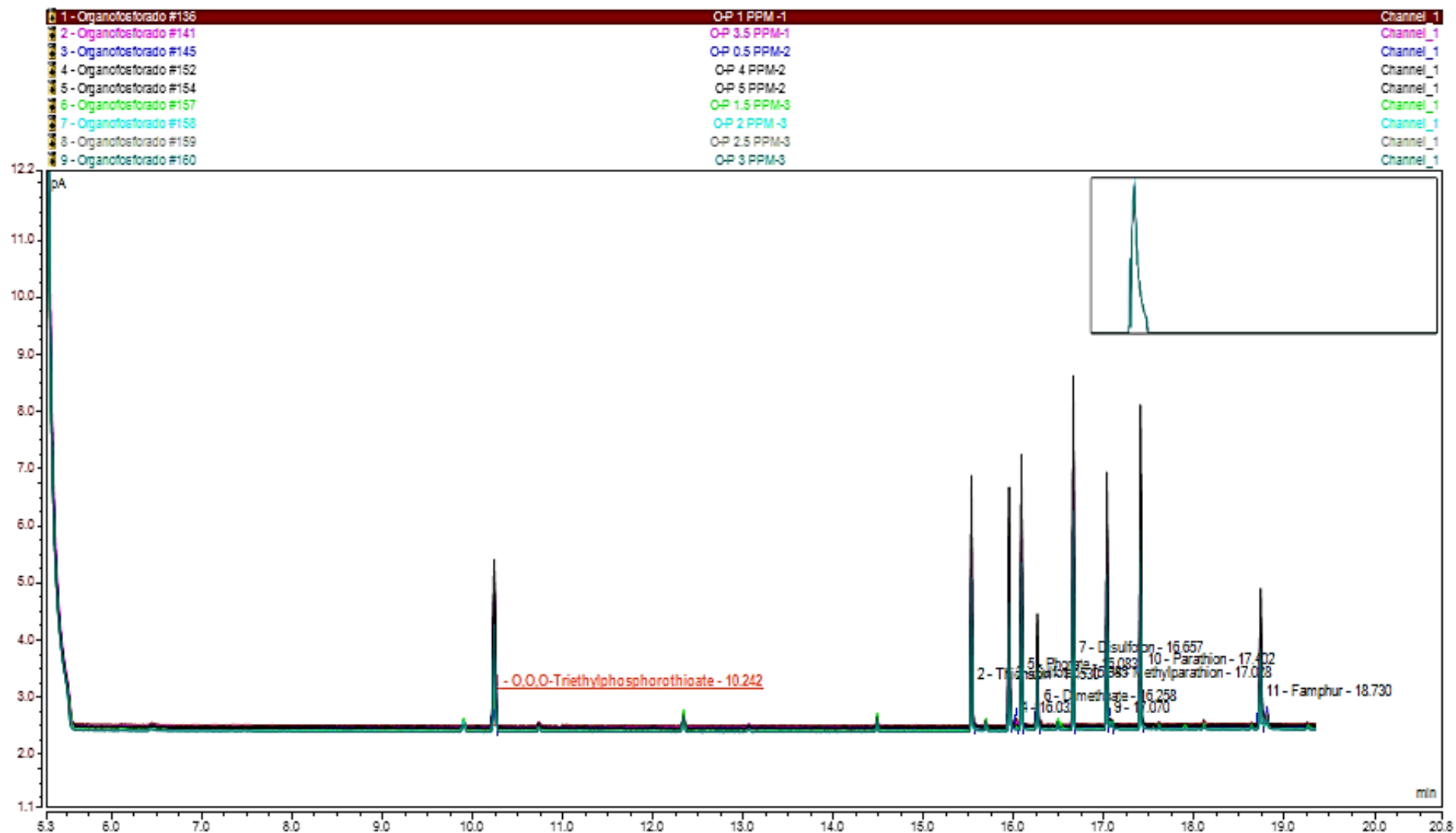
Anexo 5.h. Cromatograma del octavo nivel de la curva de calibración



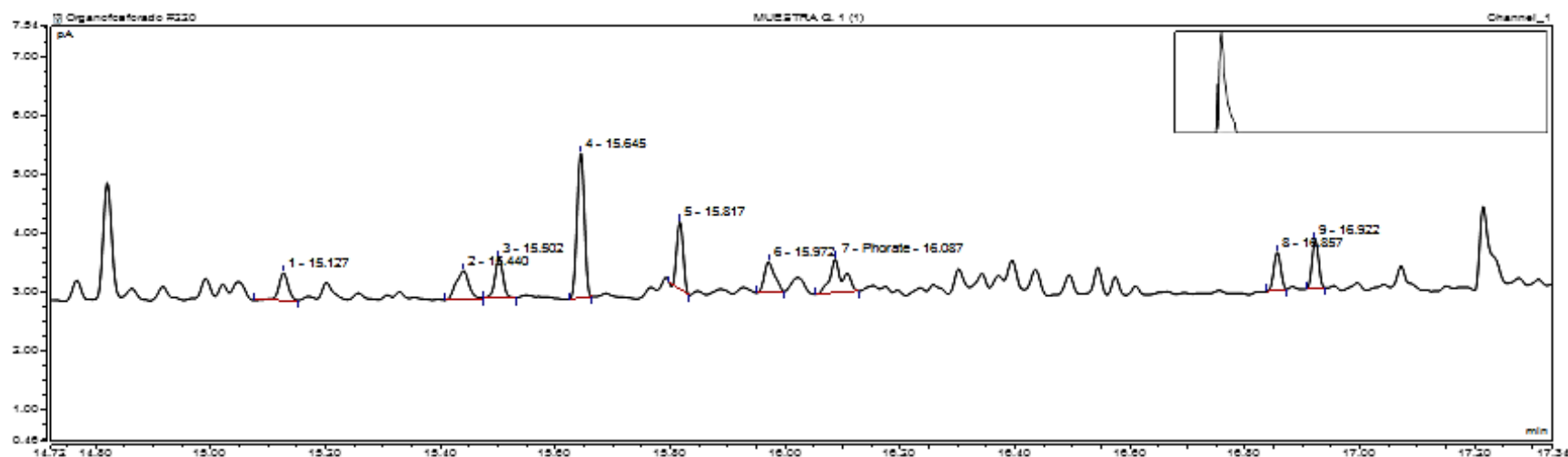
Anexo 5.i. Cromatograma del noveno nivel de la curva de calibración



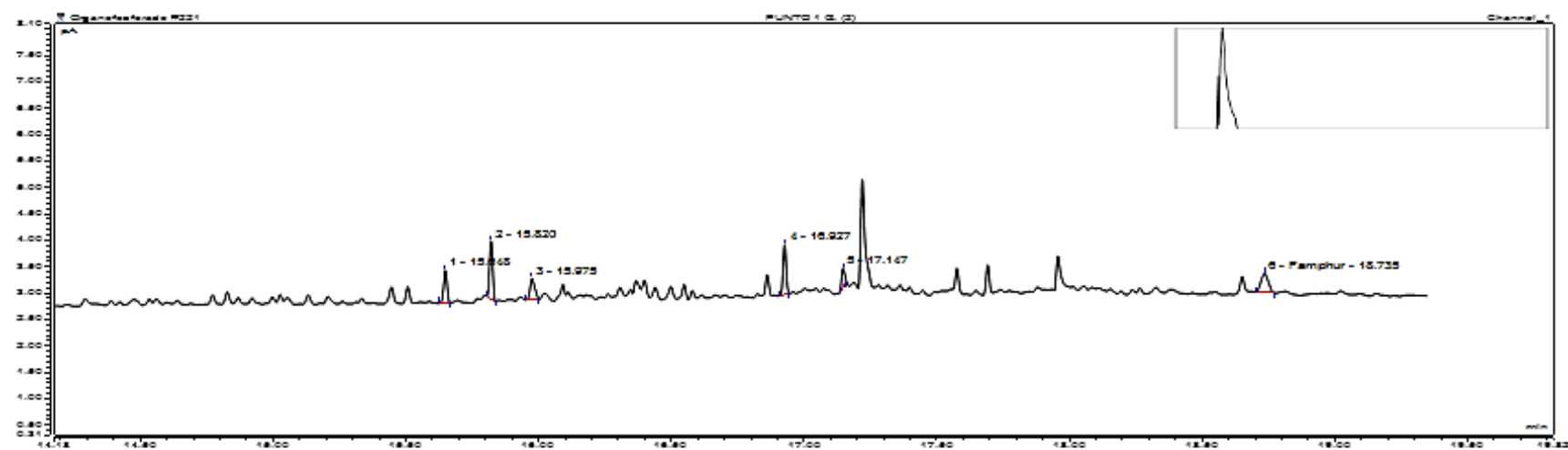
Anexo 5.j. Cromatograma del décimo nivel de la curva de calibración



Anexo 5.k. Overlay de la curva de calibración

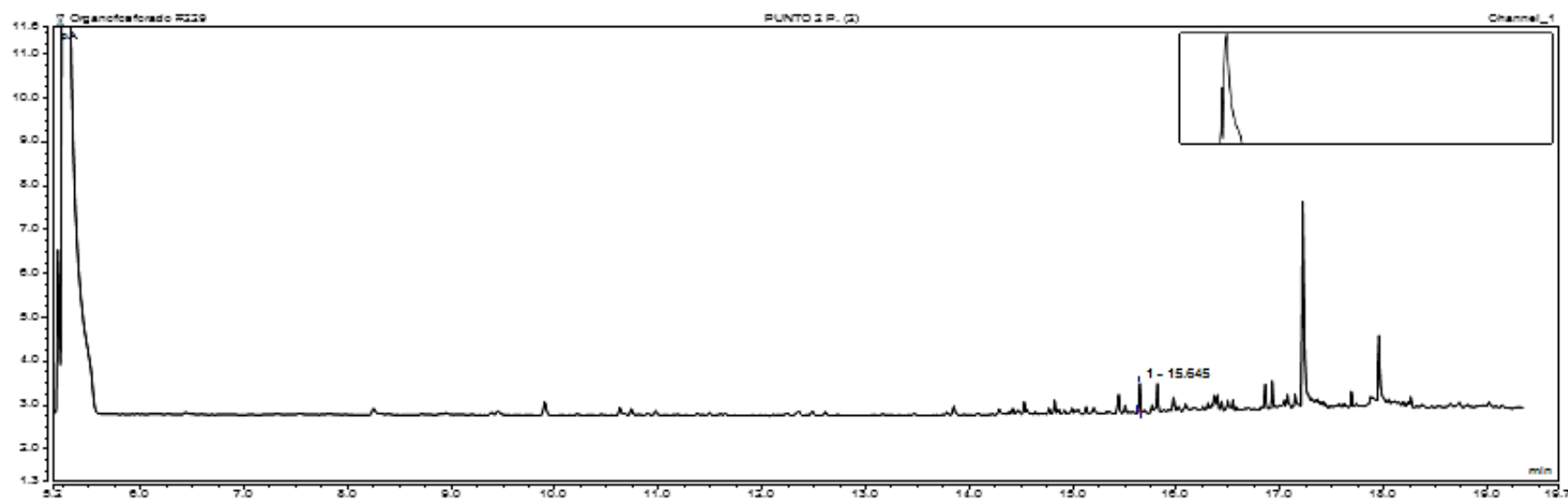


Anexo 5.l. Cromatograma de Quiroga primer muestreo

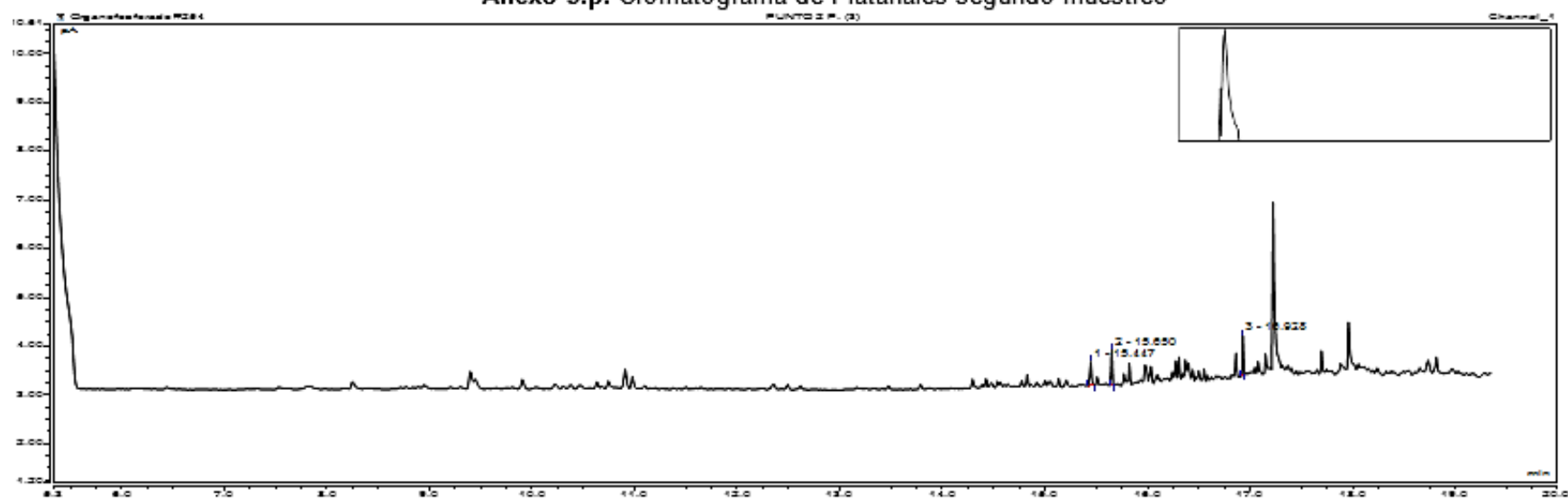


Anexo 5.m. Cromatograma de Quiroga segundo muestreo

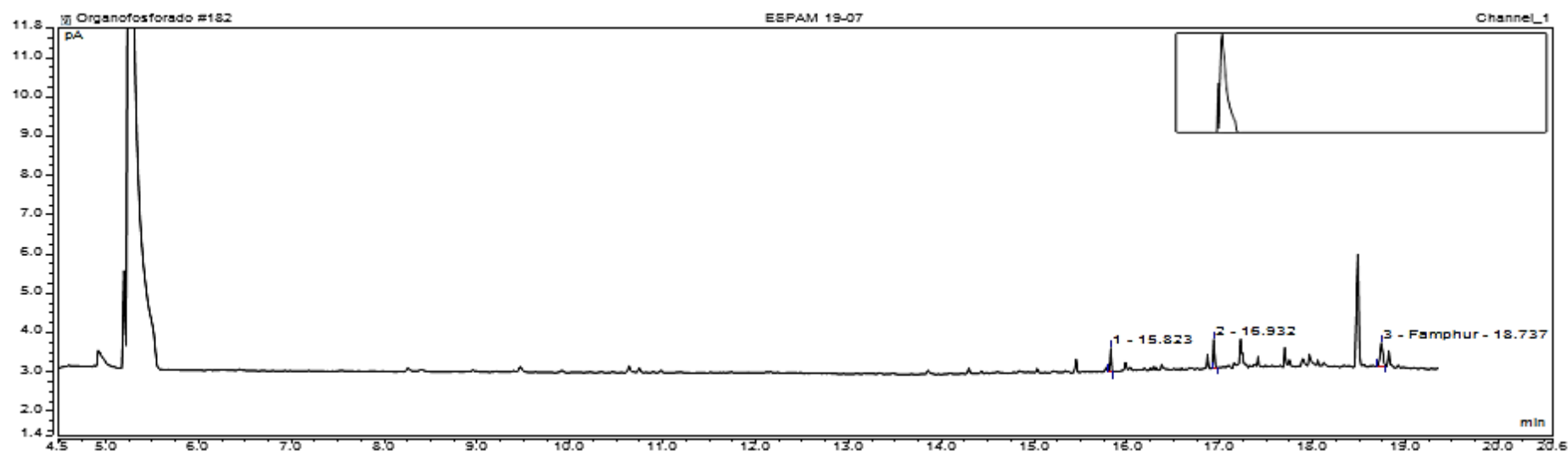




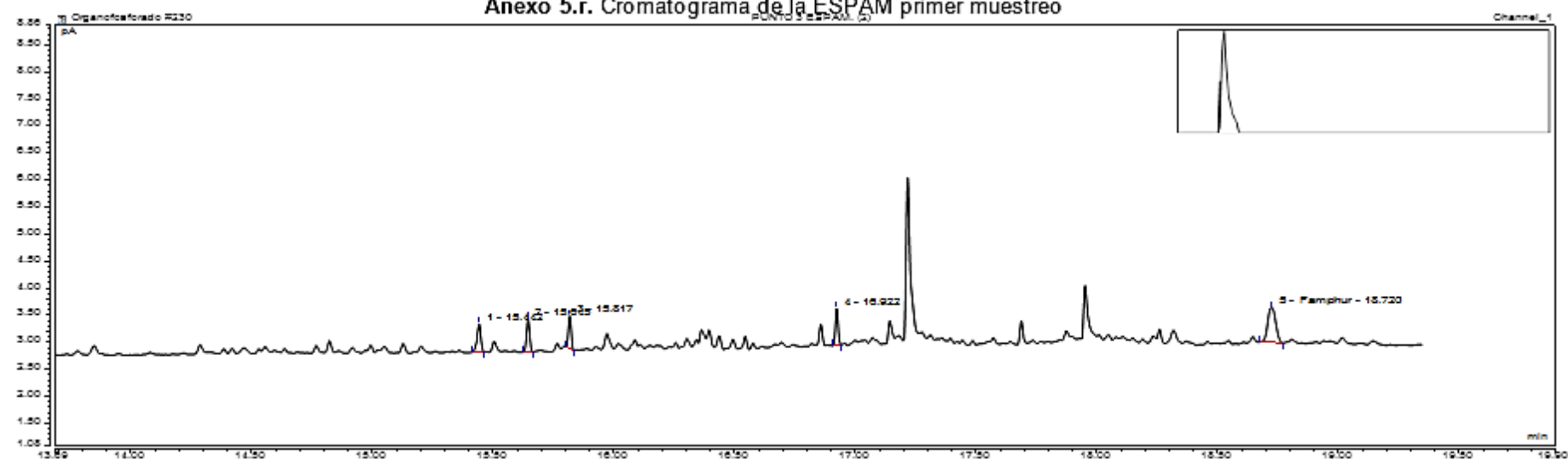
Anexo 5.p. Cromatograma de Platanales segundo muestreo



Anexo 5.q. Cromatograma de Platanales tercer muestreo

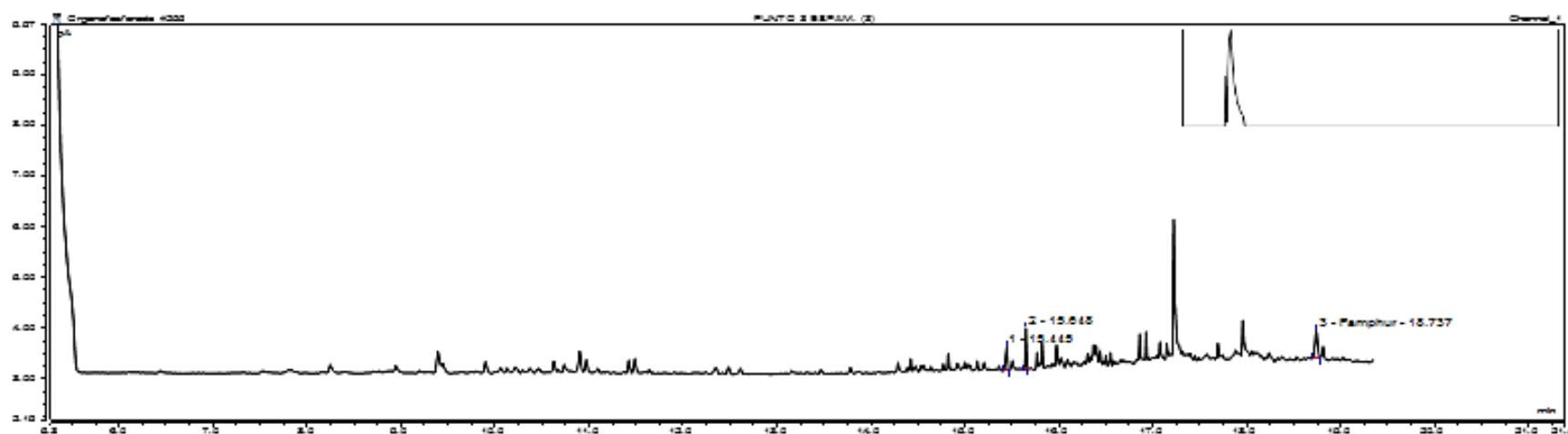


Anexo 5.r. Cromatograma de la ESPAM primer muestreo

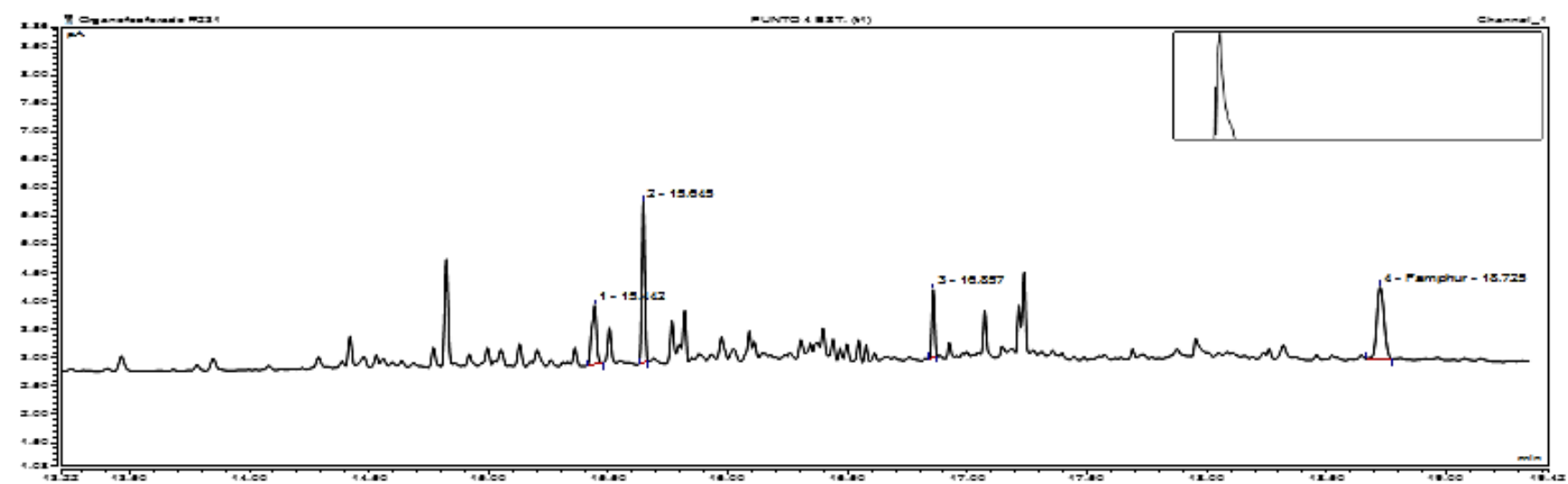


Anexo 5.s. Cromatograma de la ESPAM segundo muestreo

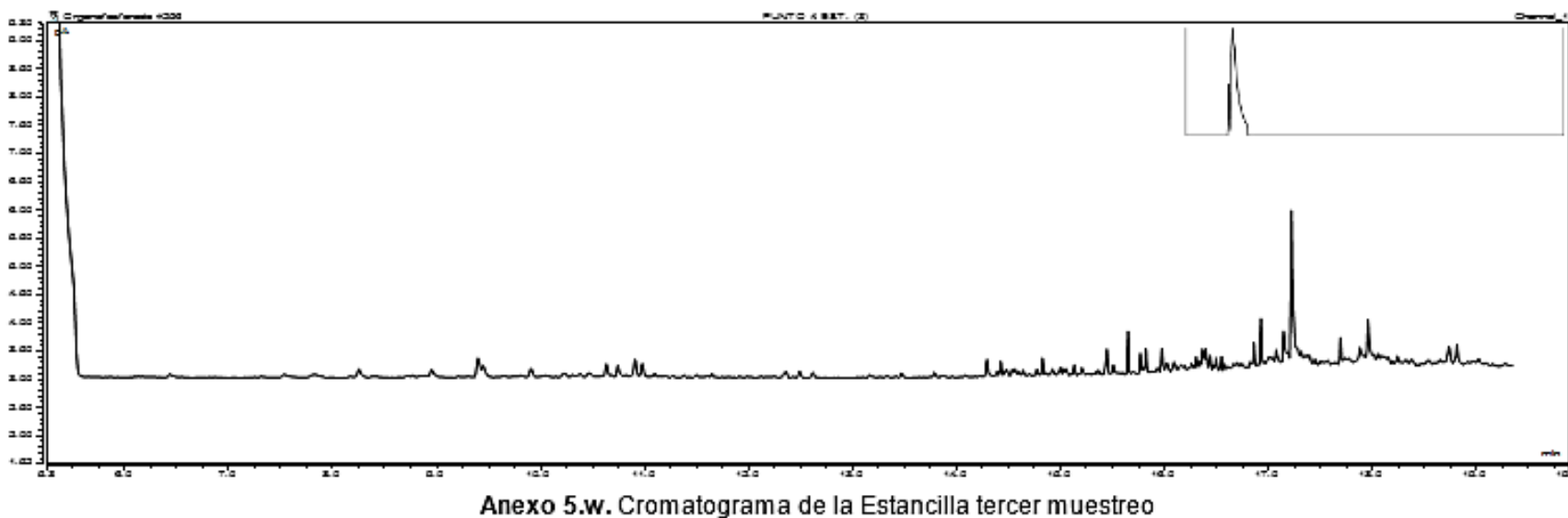
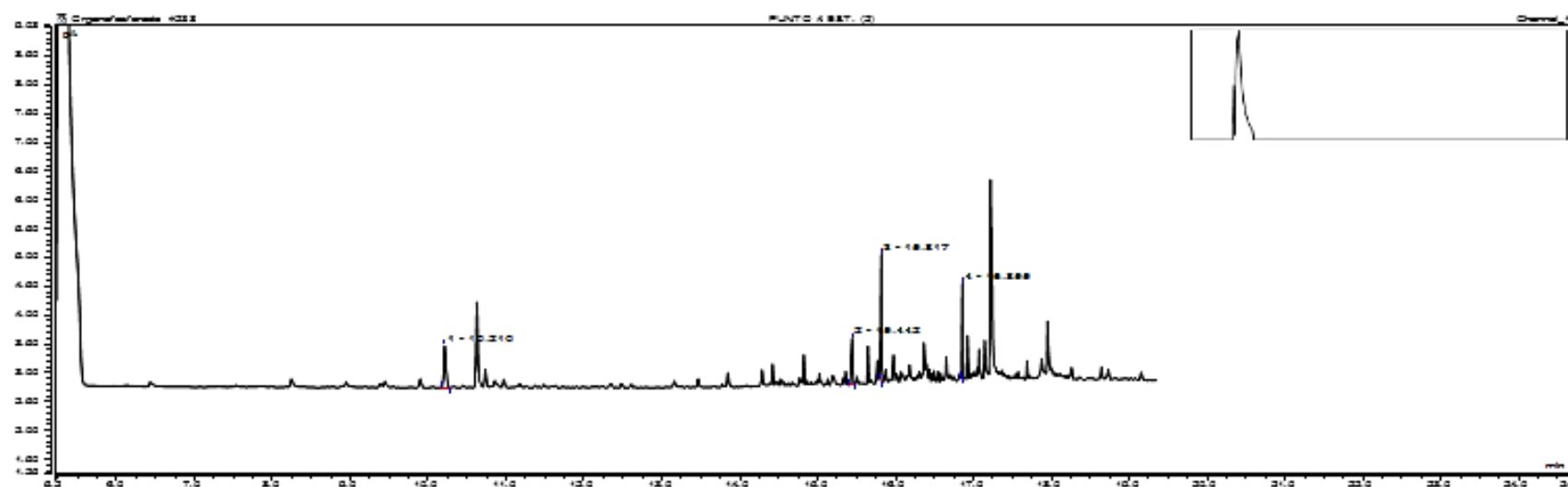


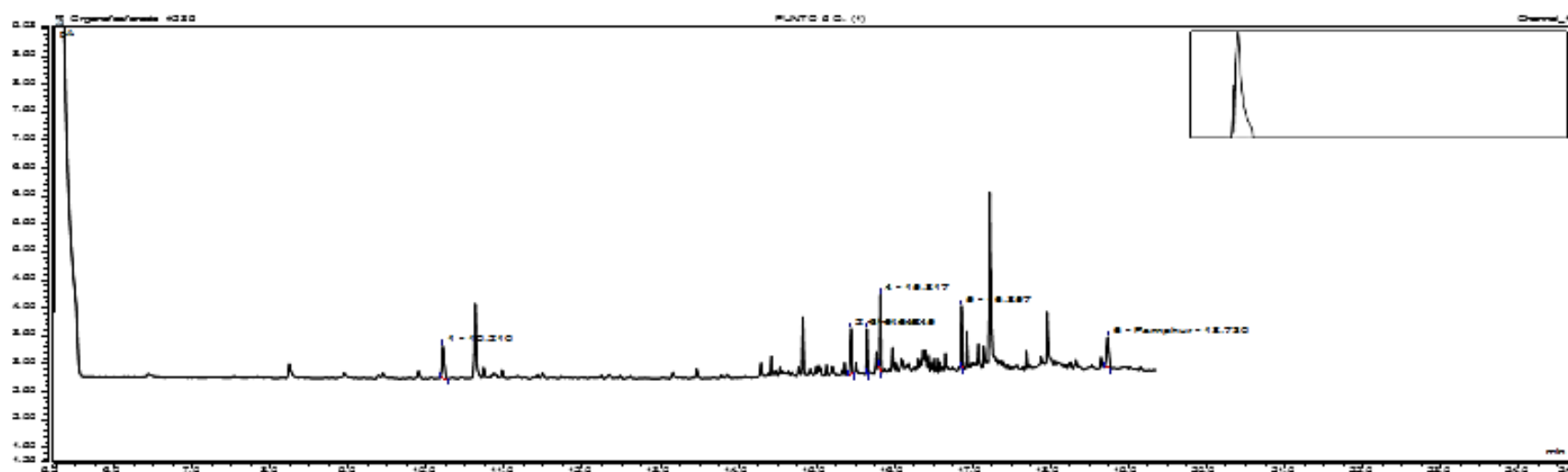


Anexo 5.t. Cromatograma de la ESPAM tercer muestreo

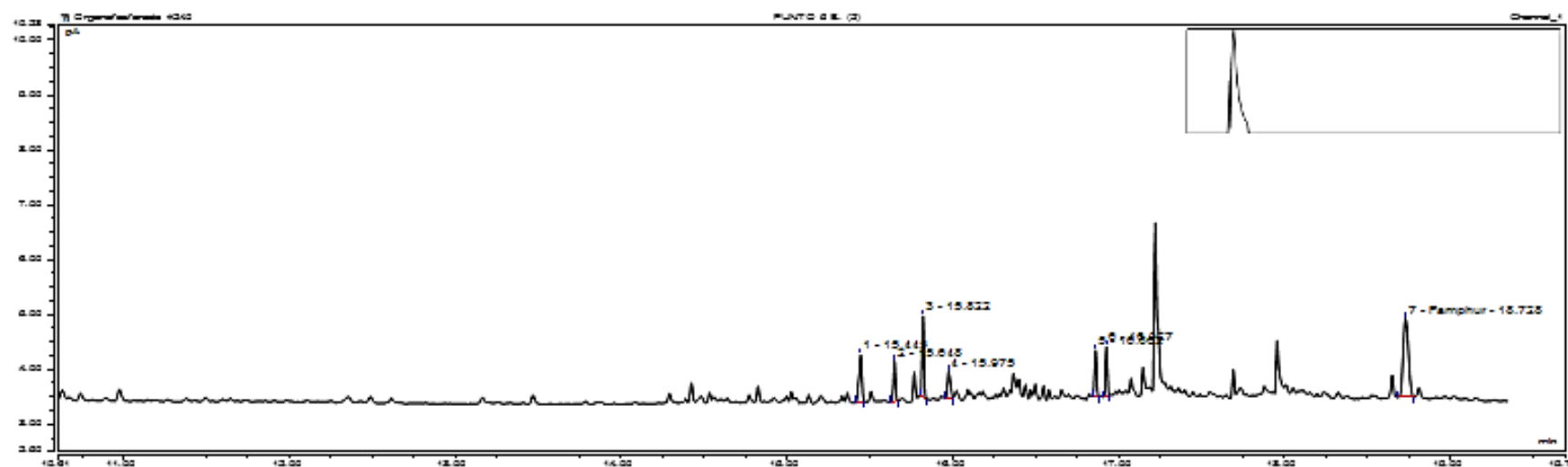


Anexo 5.u. Cromatograma de la Estancilla primer muestreo

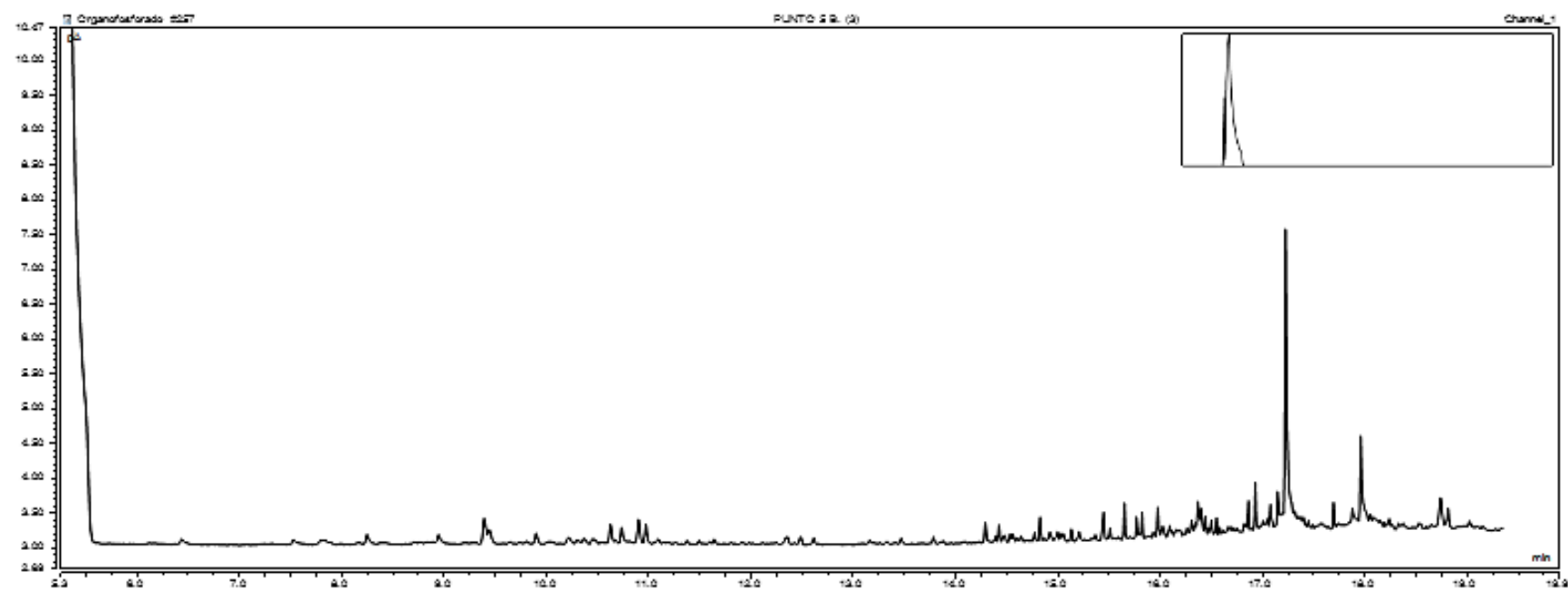




Anexo 5.x. Cromatograma de Bachillero primer muestreo



Anexo 5.y. Cromatograma de Bachillero segundo muestreo



Anexo 5.z. Cromatograma de Bachillero tercer muestreo