

Traducción no-oficial por Christopher Acuña Quesada UTN – Estudiante ILE, revisado por el MSc Leonel Córdoba Gamboa

Técnicas de monitoreo pasivo para evaluar la exposición ambiental a plaguicidas: resultados del programa Infantes y Salud Ambiental (ISA)

Leonel Córdoba Gamboa^{a,*}, Karla Solano Diaz,^a Clemens Ruepert,^a Berna van Wendel de Joode^a

^aInstituto Regional de Estudios en Sustancias Tóxicas (IRET), Universidad Nacional de Costa Rica, Heredia, 86-3000, Costa Rica

Environmental Research 184 (2020) 109243

Available online 08 February 2020

0013-9351/ © 2020 Universidad Nacional de Costa Rica. Published by Elsevier Inc. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Para más información:

leonel.cordoba@gmail.com (L. Córdoba Gamboa).

Referencia del artículo original en inglés: [Passive monitoring techniques to evaluate environmental pesticide exposure: Results from the Infant's Environmental Health study \(ISA\)](#). Córdoba Gamboa L, Solano Diaz K, Ruepert C, van Wendel de Joode B. Environ Res. 2020 Feb 8;184:109243. doi: 10.1016/j.envres.2020.109243. [Epub ahead of print] PMID: 32078818 [Free Article](#)

RESUMEN

Antecedentes: El uso de plaguicidas en fincas agrícolas puede exponer poblaciones viviendo en la cercanía. Costa Rica es un importante país exportador de banano, su producción depende del uso extensivo de plaguicidas.

Objetivos: Para evaluar la exposición ambiental a plaguicidas se midieron los niveles de plaguicidas de uso actual en el aire y el polvo de 12 escuelas del cantón de Matina, Costa Rica, mediante métodos de muestreo pasivo.

Métodos: Se seleccionaron diez escuelas proximales y dos no-proximales a cultivos de banano. En cada escuela se colocó en el exterior un muestreador pasivo de aire conteniendo una espuma de poliuretano, durante cuatro períodos consecutivos. En tres de estas escuelas también se colocó un muestreador de aire activo durante las primeras 24 horas de cada período de muestreo. Se recolectaron muestras de polvo pasivo colocando un plato Petri de vidrio en el interior de cada escuela. Posteriormente se realizó un análisis químico de 18 plaguicidas usando la cromatografía de gases con detector de masas.

Resultados: Con los muestreadores de aire pasivo se detectaron diez plaguicidas diferentes: dos insecticidas, dos nematocidas y seis fungicidas, de los cuales nueve son utilizados en plantaciones de banano. Más de la mitad de las muestras contenían al menos cinco plaguicidas. El clorpirifos fue detectado con mayor frecuencia, en el 98% de las muestras, seguido por el nematocida etoprofos y el fungicida pirimetanil que fueron detectadas en el 81% de las muestras. Las concentraciones de clorpirifos fueron cinco veces más altas en escuelas proximales en comparación con las escuelas no proximales: media = 18.2 ng / m³ (rango = 6.1 – 36.1) y media = 3.5 ng / m³ (rango = <0.5 – 11.4) y hubo más diferencias entre las escuelas que en el tiempo (coeficiente de correlación intraclase = 0.80). En general, los resultados de muestreadores pasivos y activos mostraron patrones de exposición similares; sin embargo, las concentraciones medianas tendieron a ser más altas en muestreadores pasivos. En las muestras de polvo se detectaron en su mayoría fungicidas; el clorotalonil fue detectado con mayor frecuencia, en el 50% de las muestras.

Discusión: El muestreo de aire pasivo es una técnica prometedora para caracterizar la exposición ambiental a los plaguicidas de uso actual. Se necesitan más estudios para caracterizar las tasas, reproducibilidad y los tiempos de muestreo óptimos para los muestreadores pasivos. Los ambientes escolares cerca de las plantaciones de banano están contaminados con múltiples plaguicidas que incluyen insecticidas, nematocidas y fungicidas, lo cual es preocupante.

1. Introducción

Los plaguicidas utilizados en la agricultura pueden resultar en exposición a estas sustancias en poblaciones que viven cerca (Dalvie et al., 2014; Kawahara et al., 2005; Liu et al., 2014; van Wendel de Joode et al., 2012). Por ejemplo, estudios realizados en comunidades agrícolas de los Estados Unidos, Costa Rica y Sudáfrica han detectado plaguicidas en aire y polvo, tanto al exterior como interior (Dalvie et al., 2014; Gibbs et al., 2017; van Wendel de Joode et al., 2012). El aire es una ruta potencial de exposición a plaguicidas y, por lo tanto, es importante monitorearlo (Fenske et al., 2002, 2005; 2010; Lu et al., 2000, 2013).

Para medir las concentraciones de plaguicidas en el aire, tradicionalmente se han utilizado métodos de muestreo de aire activo (AAS) (Gouin et al., 2005, 2008; Kawahara et al., 2005; Weppner et al., 2006). Sin embargo desde el 2002, las técnicas de muestreo de aire pasivo (PAS) que utilizan espuma de poliuretano (PUF) se han empleado como una alternativa, particularmente cuando se miden compuestos persistentes (Gouin et al., 2005; Harner et al., 2004; Shoeib y Harner, 2002). Los dispositivos PUF-PAS son acumuladores de químicos; el grado de absorción del PUF depende de la proporción en la concentración del analito en el PUF dividido por la concentración en el aire cuando las dos fases están en equilibrio (Shoeib y Harner, 2002). A partir del 2008, el método PAS también se ha implementado para evaluar la exposición a plaguicidas de uso actual menos persistentes, incluidos el clorpirifos, el azinfos-metilo y análogos de oxígeno (Armstrong et al., 2014; Climente et al., 2019; Gibbs et al., 2017; Gouin et al., 2008). Mientras que AAS es particularmente útil para examinar diariamente las fluctuaciones de las concentraciones de los plaguicidas e identificar exposiciones máximas (Weppner et al., 2006). PAS obtiene una medida integrada de las concentraciones de plaguicidas durante un período más largo y no requiere equipos costosos ni electricidad para la recolección de muestras (Gibbs et al., 2017). Sin embargo, hasta donde se conoce, no existen estudios que midan una amplia gama de plaguicidas de uso actual con técnicas PAS.

Además, los plaguicidas se han medido frecuentemente en polvo ambiental para determinar concentraciones de plaguicidas por peso de polvo o por superficie, como un indicador de exposición ambiental en poblaciones agrícolas (Fenske et al., 2002; Hong et al., 2001; Obendorf et al., 2006; Starr et al., 2008). El muestreo de polvo se puede realizar por medio de un paño seco o húmedo, sin embargo estos métodos generalmente carecen de información sobre el período de tiempo durante el cual se produjo la contaminación del polvo (Boyle et al., 2015; Kim et al., 2013). Alternativamente, los plaguicidas se pueden medir en polvo depositado. Por ejemplo, Weppner et al. (2006), midieron el metamidofos en el polvo depositado al aire libre usando placas de cromatografía en gel de sílice, y los resultados mostraron que la distancia y las concentraciones medias de los plaguicidas estaban inversamente asociadas. Gibbs y col. (2017), utilizaron placas de deposición de polipropileno para recolectar partículas de polvo en ambientes interiores y encontraron que el 55% de las muestras tenían concentraciones detectables de clorpirifos; las placas ubicadas en casas proximales a los campos de árboles frutales (≤ 250 m) tenían niveles más altos de clorpirifos que las casas no proximales (> 250 m).

Costa Rica, ubicada en América Central, es uno de los mayores países exportadores de banano del mundo (FAO, 2001); su producción depende del uso intensivo de plaguicidas (Bravo et al., 2013; Bravo-Durán et al., 2015; Wesseling, 1997). En 2006, se reportó que 27 ingredientes activos (a.i.) de plaguicidas fueron usados en esas plantaciones, con un total de 49.3 kg de i.a. por hectárea al año (Bravo et al., 2013). El uso de i.a. de los plaguicidas incluye, entre otros, aplicaciones terrestres de nematocidas organofosforados

extremadamente tóxicos (Organización Mundial de la Salud Clase 1a y 1 b), bolsas tratadas con insecticidas, y alrededor de 16 tipos diferentes de fungicidas aplicados con aviones ligeros (Bravo et al., 2013). Los resultados de los estudios realizados en Costa Rica han evidenciado la contaminación ambiental con plaguicidas en las cuencas hidrográficas cercanas a las áreas agrícolas (Arias-Andrés et al., 2018; Castillo et al., 2000). Se detectaron hasta 32 plaguicidas durante un período de 4 años en el río Madre de Dios, ubicado río abajo de las plantaciones de banano y piña (Arias-Andrés et al., 2018). Otro estudio mostró elevadas concentraciones urinarias de 3, 5, 6-tricloro-2-piridinol (TCPy) -un metabolito específico de clorpirifos-, en niños de una comunidad contigua a plantaciones de banano en comparación con una comunidad predominantemente orgánica. Además, resultados de este estudio indicaron que el suelo, polvo obtenido en el interior de viviendas, polvo obtenido de colchones, y el aire exterior estaban contaminados con clorpirifos; sin embargo, solo se tomaron unas pocas muestras en cada matriz ambiental ($n = 2-12$) (van Wendel de Joode et al., 2012). Además, los resultados del Programa Infantes y Salud Ambiental (ISA), una cohorte de nacimientos realizado en el cantón de Matina, Costa Rica, donde hay cultivos extensivos de banano mostraron la contaminación por etileno tiourea (ETU), el metabolito principal del fungicida mancozeb que se rocía con aviones ligeros, en el 6% de las muestras de agua potable ($N = 126$) en las comunidades cercanas a las plantaciones de banano (van Wendel De Joode et al., 2016). Los resultados de la cohorte ISA también mostraron concentraciones elevadas de etilentiourea (ETU) en muestras de orina de mujeres embarazadas que viven cerca de plantaciones de banano (van Wendel de Joode et al., 2014).

Este estudio se realiza dentro del contexto del programa ISA con el objetivo de: 1) evaluar la exposición ambiental a una amplia gama de plaguicidas de uso actual, mediante el muestreo pasivo de aire y polvo en 12 escuelas del área de estudio del programa ISA durante cuatro períodos consecutivos de 1 a 3 meses; 2) comparar los resultados de las técnicas de muestreo de aire pasivo y activo; 3) comparar la contaminación por plaguicidas en diez escuelas proximales a las plantaciones de banano (<100 m) con la contaminación en dos escuelas no proximales (> 1.5 km); 4) comprender la variabilidad en las concentraciones de plaguicidas determinadas con PAS entre y dentro escuelas durante cuatro períodos de aproximadamente seis semanas.

2. Materiales y métodos

2.1. Área de Estudio

ISA es un estudio de cohorte de nacimiento realizado en el cantón de Matina, Limón, Costa Rica, desde el 2010 que examina los posibles efectos de la exposición a plaguicidas y manganeso en el crecimiento y el neurodesarrollo de los niños (Mora et al., 2018, 2015, 2014; van Wendel de Joode et al., 2014). El cantón de Matina se encuentra en la Costa Norte del Caribe de Costa Rica y tiene un clima tropical húmedo con 3500–4500 mm de lluvia al año. El Norte del Caribe está influenciado por los vientos alisios del norte que cambian de dirección cuando golpean las montañas de la cordillera de Talamanca en el sur (IMN, 2017) (ver Fig.1 para la dirección del viento).

Durante el año 2010, el área de estudio ISA tuvo 33 escuelas primarias y se documentó la ubicación de estas escuelas utilizando un receptor del Sistema de Posicionamiento Global (GPS) (Garmin Etrex Venture HCto), un mapa geocodificado y un Sistema de Información Geográfica (SIG) Software ArcGIS 10.0, (ESRI, Redlands, CA, EE. UU.) (Fig. 2). Se identificó la ubicación de las plantaciones de banano utilizando fotografías aéreas [CARTA (Costa Rica Airborne Research and Technology Applications) project 2005; (Centro Nacional de Alta Tecnología, 2011)] y se midió la distancia euclidiana desde cada escuela hasta el límite más cercano con respecto a la plantación bananera. Se observó que el 50% de las escuelas estaban ubicadas a menos de 180 m de distancia de una plantación de banano (Fig. 2). Luego se seleccionaron diez escuelas que estaban ubicadas a menos de 100 m de una plantación bananera (escuelas proximales) y dos escuelas que estaban a una distancia mayor de una plantación bananera (> 1.5 km) (escuelas no proximales).

2.2. Estrategia de medición y muestreo.

Los datos se recolectaron de junio de 2010 a octubre de 2011 para cada una de las doce escuelas durante cuatro períodos (Cuadro 1) utilizando tres métodos de muestreo: 1) Técnica PAS con espuma de poliuretano (PUF) (Tisch Environmental, Cleves OH) según lo descrito por Shoeib y Harner (2002); Gouin y col. (2008); Gibbs y col. (2017); 2) AAS de alto volumen (600 L / min) con un filtro de fibra de vidrio precombustible ubicado en un cabezal de metal y un cilindro que contiene un disco PUF y resina XAD como lo describen Todd Gouin et al. (2008) y Wania et al. (2003); y 3) muestreo pasivo de polvo con platos Petri. Afuera de cada escuela se colocaron los PUF en una cámara con cúpula de acero inoxidable (22 cm de diámetro, Tisch Environmental) para proteger el PUF del viento, la precipitación y la luz solar a una altura de 3 a 5 m durante un promedio de 6,7 semanas (DE = 1,9). Además, se colocó el AAS fuera de tres escuelas proximales y una no proximal a 3 m de altura, al comienzo de cada medición PAS-PUF durante 24 horas. Finalmente, para recoger el polvo se colocó una placa de Petri dentro de cada escuela aproximadamente a 2 m de altura en un lugar con poco acceso y limpieza poco frecuente durante, en promedio, 15.7 semanas (DE = 5.9). Se dejó los platos Petri por más tiempo que las PUF para recoger suficiente polvo. Para cada una de las tres técnicas se recolectó una muestra blanca en el primer día de cada uno de los cuatro períodos de muestreo.

2.3. Materiales de muestreo y preparación

Antes de colocar los discos de PUF (14 cm de diámetro, 1,35 de espesor, área de superficie = 365 cm², masa = 4,40 g, volumen = 207 cm³; densidad = 0,0213 g / cm⁻³) (Tish Environmental) en el campo se limpiaron en el laboratorio. Primero se sumergieron en una solución al 2% de jabón libre de fosfato y, posteriormente se lavaron con agua corriente, agua destilada y agua desionizada (MilliQ Millipore). Luego, se limpiaron en un baño ultrasónico sumergiéndolos durante 1 hora en agua Milli-Q, 1 hora en acetona y dos veces en éter de petróleo durante 1 hora respectivamente. Todos los solventes fueron de grado Suprasolv y han sido adquiridos de Merck KGaA, Darmstadt, Alemania. Una vez que los solventes fueron evaporados, se añadió a cada PUF 10 ml de una mezcla que contenía 2 µg de PCB30 y 2 µg de PCB209 (materiales de referencia del Dr. Ehrenstorfer, Augsburg, Alemania) disueltos en éter de petróleo.

Para AAS, se utilizó una muestra de alto volumen (600 L / min), el aire es aspirado a través de un dispositivo similar al ORBO 2500 de Supelco (Supelco (North Harrison Road, Bellefonte, PA, EE. UU.) Que contiene un filtro de fibra de vidrio (VWR, 11 cm, grado 696) para capturar partículas y luego a través de XAD-2 (10 g de Supelpak -2SV, Supelco) almacenado entre dos tapones de PUF (ORBO, 2000; Supelco) para capturar compuestos gaseosos según lo descrito por Gouin et al. (2008). El filtro de fibra de vidrio se limpió con acetona y se calentó a 400 ° C durante 2 horas. Con respecto a las muestras de polvo pasivo, se utilizaron platos Petri de 10 cm de diámetro, previamente limpiadas con acetona, y calentadas a 400 ° C durante 2 horas. Se pesaron los platos Petri antes y después del muestreo. Las muestras se transportaron a 4 ° C y se almacenaron a -20 ° C hasta la extracción y análisis químico.

2.4. Análisis Químico

Se realizó un análisis químico de los 18 plaguicidas indicados en el Cuadro 2, de los cuales 17 se utilizan en plantaciones de banano y el metabolito terbufos sulfon mediante cromatografía de gases (Agilent 7890A) con detector de masa (Agilent, 5975C), en el modo de monitorización de iones seleccionados (SIM). De acuerdo con Gibbs et al. (2017), los compuestos con valores constantes de Henry > 10⁻⁸ y valores log K_{OA} 7–13 son adecuados para muestreo pasivo con PUF; estas condiciones se cumplieron para todos los 18 plaguicidas del Cuadro 2. Brevemente, cada muestra se enriqueció con clorpirifos D10 como patrón interno antes de la extracción. Para PUF- PAS, se extrajo cada PUF dos veces en un baño ultrasónico con una

mezcla de acetona-hexano (1:1) y luego se concentró la muestra con rotavapor y con un flujo de gas nitrógeno a 0,1 ml. Para AAS se extrajo los PUF y XAD con un procedimiento similar al PUF PAS. Los AAS se dividieron en dos muestras, parte A y B; la parte A es el conector PUF que entra primero en contacto con el flujo de aire, incluido XAD; la parte B es el PUF a la salida del cartucho. Cada parte se extrajo en un baño ultrasónico con una mezcla de acetona-hexano y se concentró usando un rotavapor y luego con un flujo de gas nitrógeno a 0,1 ml. Los extractos PUF-PAS y AAS se reconstituyeron con 1–2 ml de isooctano. Para los filtros de aire de fibra de vidrio, se extrajo el polvo de los filtros de fibra de vidrio en un baño ultrasónico con mezcla de acetona-hexano y se concentró con nitrógeno a 0.2 mL en isooctano. Las muestras de polvo recolectadas con placas de Petri también se extrajeron en un baño ultrasónico con una mezcla de acetona-hexano se concentraron con nitrógeno y se reconstituyeron en 1 ml de isooctano. Para cada grupo (PUF-PAS, PUF y XAD-AAS, filtro de vidrio AAS y placa de Petri) de muestras extraídas (n = 4), se utilizó un reactivo blanco como control de calidad.

Las muestras extraídas de PUF-PAS se cuantificaron mediante curvas de calibración preparadas en PUF. Se prepararon curvas de calibración agregando cuatro discos PUF con diferentes niveles de plaguicidas en soluciones de éter de petróleo, luego se extrajeron usando el mismo procedimiento de muestra para obtener cuatro niveles de extracto de 0.2 a 10 µg / mL, mientras que los extractos de PUF XAD-2, los filtros de fibra de vidrio y las placas de Petri se cuantificaron con curvas de calibración preparadas en isooctano. Para cada uno de los plaguicidas, se calculó su límite de detección (LOD) con WINSTAT® 3, versión 2.1.0.056 (Universidad de Estocolmo), utilizando una regresión lineal de las concentraciones de plaguicidas y la respuesta de MS. Los cuadros 3, 5 y 6 describen los LOD para las muestras recolectadas con PUF, PUF-XAD, filtro de fibra de vidrio y platos Petri, respectivamente. Para el clorotalonil, las concentraciones en PUF no se pudieron cuantificar porque fue degradado parcialmente por la acetona hexano, el solvente que se utilizó para extraer muestras PUF. Se determinó el porcentaje de recuperación y los coeficientes de varianza (CV) para siete agentes en cinco PUF, respectivamente: terbufos 100%, CV = 1.2; clorpirifos 92%, CV = 3.5; diazinon 92%, CV = 1.4; pirimetanil 90%, CV = 20; epoxiconazol 83%, CV = 10; difenoconazol 72%, CV = 7; terbufos-sulfona 98%, CV = 1.3).

Para estimar la concentración de plaguicidas en el aire en el PUF-PAS (ng / m³) se necesita conocer la masa de plaguicidas recolectada (M_{PUF}, ng) y el volumen de muestreo de aire (V_{aire}, m³) (ver Ecuación (1)).

$$C_{\text{aire}} (\text{ng/m}^3) = M_{\text{PUF}} (\text{ng}) / V_{\text{aire}} (\text{m}^3) \quad (1)$$

Para determinar el volumen de muestreo (V_{aire}) para cada PUF (ecuación (2)), se utilizó la ecuación de Shoeib y Harner (2002) y Koblizkova et al. (2012), suministrado como plantilla por la red GAPS (gaps.network@ec. Gc.ca) (Koblizkova et al., 2012).

$$V_{\text{aire}} (\text{m}^3) = (K'_{\text{PUF-a}}) \times (V_{\text{PUF}}) \times \{1 - \exp [- (t_{\text{días}}) \times (kA) / [(K'_{\text{PUF-a}}) \times (1 / (D_{\text{film}}))]] \} \quad (2)$$

Donde:

- V_{aire} es el volumen de aire muestreado (m³);
- K' _{PUF-a} es un coeficiente de partición entre el medidor de aire pasivo y el aire, calculado a partir del coeficiente de partición octanol-aire K_{oa} según Shoeib y Harner (2002) (véase la ecuación (3));
- V_{PUF} = el volumen del medio de muestreo pasivo (m³);
- t es el tiempo de muestreo en días;
- kA es el coeficiente de transferencia de masa del lado aire (masa / día). Al igual que Shoeib y Harner (2002) y Koblizkova et al. (2012), calculamos los valores de kA específicos del sitio a partir de la

pérdida de compuestos por depuración (PCB 30 y PCB 209), añadidos a cada PUF antes del despliegue;

- D_{film} es el espesor efectivo de la película (m).

$$\log K_{\text{PUF-a}} = 0.6366 \times \log K_{\text{oa}} - 3.1774 \quad (3)$$

$$K'_{\text{PUF-a}} = 10(\log K_{\text{PUF-a}} \times \text{PUF}_{\text{densidad}}) \quad (4)$$

En la ecuación (3), K_{oa} es el coeficiente de partición octanol /aire a 25 ° C. Para el clorpirifos y el diazinon, K_{oa} se calculó utilizando un modelo "Cálculo del volumen de aire eficaz en disco PUF / SIP para productos químicos objetivo" 2014 proporcionada por Tom Harner. Para los otros plaguicidas, el coeficiente de la partición octanol-aire se calculó utilizando Epi Suite™ (US-EPA, 2012). En la ecuación (4), $\text{PUF}_{\text{densidad}}$ es la densidad de PUF (g / m^3).

Para el cálculo de la concentración de aire de PUF / XAD-2 y el filtro de fibra de vidrio de AAS, el flujo de aire se obtuvo de la bomba de muestreo de aire.

2.5. Análisis estadístico

Se utilizó estadísticas descriptivas para analizar las concentraciones de plaguicidas en escuelas proximales y no proximales. Se calcularon los percentiles 50, 75 y 90 para los plaguicidas detectados en más del 50% de las muestras. También se probó si las concentraciones seguían una distribución normal (prueba de Shapiro-Wilk W) o distribución logarítmica normal (prueba de Shapiro-Wilk W después de la transformación natural de las concentraciones de plaguicidas). Para evaluar si las concentraciones de plaguicidas eran diferentes en las escuelas proximales y no proximales se utilizó la prueba T de Student para las concentraciones de clorpirifos del PAS y test de suma de rangos de Wilcoxon/Kruskal-Wallis para medidas continuas de las demás concentraciones de plaguicidas, ya que no siguieron una distribución normal. Se comparó el porcentaje de muestras sobre LOD de escuelas proximales y no proximales con la prueba de Pearson's Chi-Square. Para verificar si las concentraciones de plaguicidas medidos en el medidor de aire pasivo (PUF) y de las muestras de aire activo (XAD-PUF) se correlacionaron, se calculó coeficientes de correlación (r) de Spearman para las concentraciones que fueron detectadas en más del 50% de muestras de PUF y XAD-PUF.

Para las concentraciones de plaguicidas que se detectaron en más del 80% de las muestras y siguieron una distribución normal o logarítmica normal (clorpirifos, etoprofos y pirimetanil), se estimó la variabilidad temporal de las concentraciones de plaguicidas entre las escuelas y dentro de las escuelas para calcular la correlación intraclase (ICC) utilizando los modelos de componentes de varianza con efectos aleatorios (Rosner y Bernard, 2000). Para estos plaguicidas también se utilizó el Método del Árbol de Decisión para modelos de Particionamiento recursivo (Cook y Goldman, 1984) con el fin de explorar la agrupación de las concentraciones de plaguicidas con respecto a las escuelas, y posteriormente se compararon las diferencias en la exposición entre grupos con Análisis de varianza de una vía (ANOVA), prueba Tukey HSD (diferencia honestamente significativa).

Se consideraron los hallazgos estadísticamente significativos si $p < 0.05$. Los datos se analizaron en JMP versión 8 (SAS Institute, Cary, NC).

3. Resultados

3.1. Descripción de escuelas con muestreo ambiental.

Los datos del Cuadro 1 muestran que las escuelas tenían poblaciones relativamente pequeñas de estudiantes con un promedio de 127 estudiantes (rango 40–343). Las escuelas aportan lecciones de preescolar y primaria, servicios de comidas y tienen servicio de limpieza permanente. Las escuelas se fundaron entre 1950 y 1984 para garantizar el acceso de los niños de los trabajadores bananeros a la educación. Diez de las 12 escuelas estaban situadas a menos de 100 m, de las cuales cuatro a menos de 50 m de plantaciones bananeras.

3.2. Muestras de aire pasivo con PUF

3.2.1. General

El Cuadro 3 muestra que en general se detectaron diez plaguicidas diferentes (dos insecticidas, dos nematicidas y seis fungicidas), de los cuales nueve han sido reportados para el uso en banano (clorpirifos, etoprofos, terbufos, pirimetanil, clorotalonil, fenpropimorf, espiroxamina, difenoconazol, epoxiconazol) y un metabolito de plaguicida (terbufos-sulfone). Se ha reportado que el etoprofos también se usa en las plantaciones de piña, mientras que el diazinon se usa en la piña y el pasto pero no en el banano (Bravo et al., 2013) (Cuadro 2). Cuatro de los plaguicidas detectados fueron plaguicidas organofosfatos (clorpirifos, diazinon, etoprofos y terbufos). En 28 de las 48 muestras (58%) se encontraron cinco o más plaguicidas al mismo tiempo (excluyendo terbufos-sulfone).

Los resultados del Cuadro 3 muestran que el clorpirifos se detectó con mayor frecuencia en el 98% de las muestras, seguido de etoprofos y pirimetanil (ambos detectados en el 81% de las muestras) y terbufos-sulfone (detectada en el 56% de las muestras). Los siete plaguicidas adicionales se detectaron en menos del 50% de las muestras. Solo las concentraciones de clorpirifos siguieron una distribución normal (Shapiro Wilks $W = 0.98$) mientras que las concentraciones de etoprofos y pirimetanil siguieron una distribución aproximadamente logarítmica normal (Shapiro-Wilks $W = 0.95$ y 0.93 , respectivamente, para las concentraciones transformadas logarítmicamente). Las concentraciones adicionales de plaguicidas no siguieron una distribución específica ($W < 0.83$) (datos no mostrados). Las concentraciones de clorpirifos se correlacionaron moderadamente con las concentraciones de pirimetanil (Spearman $r = 0.53$, $p < 0.0001$) pero no con concentraciones de etoprofos ($r = 0.21$, $p = 0.14$) o terbufos-sulfone ($r = 0.15$, $p = 0.32$). Las concentraciones de sulfona de etoprofos y terbufos se correlacionaron negativamente ($r = -0.58$, $p < 0.0001$), y no se correlacionaron con las concentraciones de pirimetanil ($r = 0.12$ y $r = 0.00$, respectivamente) (datos no mostrados). Finalmente, el clorpirifos y el etoprofos se correlacionaron negativamente con el número de días del PAS-PUF que se colocó en el campo, $r = -0.3$ $p = 0.03$ y $r = -0.7$ $p < 0.0001$, respectivamente, mientras que terbufos-sulfone mostró una correlación positiva ($r = 0.6$, $p < 0.0001$). Las otras concentraciones de plaguicidas que se detectaron en más del 50% de las muestras no se correlacionaron con los días de muestreo.

3.2.2. Insecticidas

En el Cuadro 3 se observa que se detectó clorpirifos en el 100% de las muestras obtenidas de escuelas proximales (rango 6.1–36.1 ng / m³) y en el 88% de las muestras de escuelas no proximales (<0.5–11.4 ng / m³). Las concentraciones medias de clorpirifos fueron cinco veces más altas en las escuelas proximales en comparación con las escuelas no proximales, 18.2 ng / m³ y 3.5 ng / m³, respectivamente

(diferencia promedio = 14.7, IC 95% 10.03–19.37) (Cuadro 3). Llama la atención que las dos escuelas no proximales aún diferían entre ellas: "Goshen" con concentraciones más altas (media = 6.3 ± 3.6) que "Corina" (media = 0.7 ± 0.4).

El 80% de la variabilidad de las concentraciones de clorpirifos se explicaron por diferencias entre las escuelas y solo el 20% por las diferencias dentro de las escuelas (ICC = 0.80, σ^2 entre las escuelas = 55.1 y σ^2 dentro de las escuelas = 14.1). Además, los resultados de los modelos de partición recursiva mostraron que cuatro grupos de exposición explica el 79% de la variabilidad; los grupos de moderada, alta y muy alta exposición a clorpirifos tenían concentraciones de clorpirifos significativamente más altas en comparación con el grupo de baja exposición a clorpirifos (=escuelas no proximales), las diferencias promedio de concentraciones de clorpirifos fueron 8.3, 15.4 y 22.5 ng / m³, respectivamente (Cuadro 4).

El Cuadro 3 también muestra que el insecticida diazinon se detectó en 16 de 52 muestras (31%) (Rango <0.3–4.0) y se detectó algo menos frecuente en escuelas proximales (28% > LOD, 11 de 40) en comparación con las escuelas no proximales (50% > LOD, 4 de Cada 8).

3.2.3. Nematicidas

Se detectó etoprofos en el 81% de las muestras (rango <0.5–60.9), algo más frecuente en escuelas proximales (85% de las muestras, n = 34) en comparación con escuelas no proximales (63%, n = 5), con un poco de concentraciones más altas en escuelas proximales (mediana = 1.6 y 0.7 ng/m³, respectivamente) (Wilcoxon-Kruskal Wallis p = 0.23). En general, para las diferencias de etoprofos dentro de las escuelas (entre períodos de muestreo) se explica el 100% de la variabilidad en la exposición (ICC = 0.00, σ^2 entre escuelas = 0.0, y σ^2 dentro de las escuelas = 2.0 para concentraciones transformadas en ln).

Se detectó terbufos en el 17% de las muestras de escuelas proximales (rango <3.0–61.7), y ninguna en las muestras de escuelas no proximales. Se detectó terbufos sulfona, un metabolito de terbufos, más frecuentemente en escuelas proximales (60%, n = 24) que en escuelas no proximales (38%, n = 3). Las concentraciones en escuelas proximales tendieron a ser más altas que las escuelas no proximales, la mediana fue de 2.6 ng / m³ contra <0.5 ng / m³, respectivamente (prueba de Wilcoxon / Kruskal-Wallis p = 0.06).

3.2.4. Fungicidas

Se encontró pirimetanil con mayor frecuencia, y las concentraciones de la mediana fueron mayores en escuelas proximales (90% > LOD, n = 36; mediana = 1.7) en comparación con las escuelas no proximales (38% > LOD, n = 3; mediana <0,5 ng / m³) (prueba de Wilcoxon / Kruskal-Wallis p <0,0001). Las diferencias entre escuelas explican el 80% de la variabilidad en la exposición (CCI = 0.80, σ^2 entre escuelas = 2.0 y σ^2 dentro de las escuelas = 0.3 después de transformar las concentraciones a escala logarítmica natural). Se detectaron los fungicidas fenpropimorf, espiroxamina, epoxiconazol y difenoconazol solo en muestras de escuelas proximales, en 31%, 10%, 27% y 6%, respectivamente con un rango de <1.0 a 61.9 ng / m³. Se detectó clorotalonil en el 48% de las muestras pero no se pudo cuantificar debido a limitaciones analíticas químicas.

3.3. Muestras de Aire Activo

3.3.1. PUF-XAD

En el Cuadro 5 se presentan los resultados de las muestras obtenidas simultáneamente con PAS y AAS en tres escuelas proximales y una no proximal, las AAS se obtuvieron el primer día del período de medición del PAS utilizando una muestra de aire de alto volumen. Al igual que PUF de PAS, se detectaron 10 plaguicidas y un metabolito (terbufos sulfona) en el PUF-XAD de AAS. Se detectaron los mismos plaguicidas en PUF de PAS y PUF-XAD de AAS, excepto de difenoconazol y epoxiconazol (solo detectado con PAS en

7% y 20% de las muestras, respectivamente) y buprofezina (solo detectado con AAS en 7% de muestras). Para los plaguicidas detectados con mayor frecuencia, las concentraciones se correlacionaron moderadamente para las muestras de PUF y PUF-XAD obtenidas con PAS y AAS, respectivamente: los resultados de r de Spearman fueron para clorpirifos $r = 0,69$, $p < 0,01$; etoprofos $r = 0.61$ $p < 0.05$, y pirimetanil $r = 0.47$ $p = 0.08$. Las concentraciones de terbufos y terbufos sulfona para PUF y PUF-XAD no se correlacionaron, ya que las frecuencias de detección diferían: Terbufos = 7% (PUF) y 80% (PUF-XAD); y sulfona de terbufos = 60% (PUF) y 20% (PUF-XAD), respectivamente. Para clorpirifos, etoprofos y pirimetanil, las concentraciones medias en PUF de PAS tendieron a ser de dos a cinco veces mayores que las concentraciones en PUF-XAD de AAS. Sin embargo, las concentraciones máximas de etoprofos y terbufos fueron dos y cuatro veces mayores en PUF-XAD de AAS en comparación con PUF de PAS.

Al igual que el clorpirifos medido en PUF de PAS, se detectaron concentraciones de clorpirifos en todas las 15 muestras y las concentraciones medianas fueron cinco veces más altas en los PUF-XAD de escuelas proximales en comparación con las escuelas no proximales, 5.3 y 0.6 ng / m^3 , respectivamente (prueba de Wilcoxon / Kruskal-Wallis $p < 0.01$). Además, las concentraciones medias de terbufos y pirimetanil en PUF-XAD de AAS parecían ser más altas en escuelas proximales (terbufos medianos = 2.3 ng / m^3 ; pirimetanil mediano = 1.3 ng / m^3) en comparación con las escuelas no proximales (terbufos medianos = 0.3 mg / m^3 ; mediana de pirimetanil = 0.1 ng / m^3) (Cuadro 5, nota del cuadro (d) y (e)). El Terbufos fue el segundo más detectado en PUF-XAD de AAS (80% de las muestras). Para PUF-XAD de AAS, cadusafos, etoprofos y pirimetanil fueron los terceros plaguicidas más detectados (73% de las muestras). El pirimetanil solo se detectó en escuelas proximales en 11 de 12 muestras. Cadusafos se detectó en 10 de 12 muestras de escuelas proximales y en una de cada tres muestras de escuelas no proximales, mientras que el etoprofos se detectó en 9 de 12 muestras de escuelas proximales y dos de tres en escuelas no proximales.

3.3.2. Filtros de Fibra de vidrio

El Cuadro 5 muestra los resultados del polvo recolectado con los filtros de fibra de vidrio en tres escuelas proximales y una no proximal ($n = 15$). Al igual que en PUF y PUF-XAD se detectaron 11 plaguicidas y un metabolito (terbufos-sulfone). Sin embargo, el patrón de los plaguicidas detectados fue diferente de los resultados de PUF y XAD-PUF; por ejemplo, el clorpirifos no se detectó en ninguno de los polvos recolectados, mientras que la espiroxamina y el difenoconazol se detectaron con mayor frecuencia en el polvo de los filtros de fibra de vidrio (80% y 47%, respectivamente) en comparación con los PUF (27% y 7 %, respectivamente) y PUF-XAD (20% y 0%, respectivamente). Además de la espiroxamina, solo se detectó cadusafos en más del 50% de las muestras de polvo (Cuadro 5). No se observaron diferencias claras entre las escuelas proximales y no proximales (resultados no informados).

3.3.3. Polvo colocado de placas de Petri

Se recolectaron 42 muestras en 12 escuelas, 36 en escuelas proximales y seis en escuelas no proximales. Se detectaron nueve plaguicidas y un metabolito ambiental (terbufos-sulfone, Cuadro 6). Ocho de estos plaguicidas eran fungicidas aplicados por vía aérea en banano (clorotalonil, epoxiconazol, difenoconazol, espiroxamina, tebuconazol, propiconazol, pirimetanil, bitertanol), y uno era el insecticida cipermetrina que se informó que se usaba en las plantaciones de arroz así como el vector control y uso doméstico. En general, las frecuencias de detección fueron bajas; solo se detectó clorotalonil en el 50% de las muestras. Las frecuencias de detección de clorotalonil fueron similares para las escuelas proximales (56%, $n = 20$) y no proximales (50%, $n = 21$), las concentraciones tendieron a ser más altas en las escuelas proximales que en las no proximales (mediana 2.79 y 0.30 $\mu\text{g} / \text{g}$ respectivamente ($p = 0.13$)).

3. Discusión

En este estudio se evidencia que los dispositivos de muestra PAS-PUF pueden usarse para caracterizar las concentraciones de aire en una amplia gama de plaguicidas de uso actual. El método es una técnica prometedora para monitorear las concentraciones actuales de plaguicidas en múltiples regiones obteniendo una estimación integrada de exposición durante varias semanas. Los resultados de este estudio evidencian que el aire externo de las escuelas situadas en la cercanía de plantaciones de banano está contaminado por múltiples plaguicidas. Se detectaron 13 plaguicidas diferentes con PAS y AAS, de los cuales 12 reportaron ser utilizados en banano y un metabolito de plaguicida. Resultó que el insecticida clorpirifos, detectado en casi todas las muestras de aire, presentó concentraciones aproximadamente cinco veces más altas en las escuelas proximales en comparación con las escuelas no proximales. Además, los nematocidas y fungicidas se detectaron con frecuencia en muestras de aire, y generalmente con mayor frecuencia en escuelas proximales. Los resultados indican la deriva de plaguicidas de la pulverización aérea, bolsas tratadas con insecticidas y aplicaciones en el suelo, lo que coincide con previos estudios (por ejemplo, Ramaprasad et al., 2004). La deriva de plaguicidas no solo ocurre en las escuelas proximales situadas a menos de cien metros, algunos plaguicidas como las clorpirifos contaminaron escuelas ubicadas a más de 1.5 km de distancia de los campos de aplicación.

En las plantaciones de banano, se usan bolsas tratadas con clorpirifos (1% p/p) para proteger los bananos de las aves y los insectos (Matlock y De La Cruz, 2002). Su detección constante en el aire externo es notable, ya que la exposición al clorpirifos se ha asociado con problemas de crecimiento fetal y desarrollo neurológico, así como con problemas de conducta (Fortenberry et al., 2014; Rauh et al., 2011, 2006; 2012; van Wendel De Joode et al., 2016; Whyatt et al., 2004). Los bananos se cultivan durante todo el año y cada bolsa cubre un racimo de bananos durante su maduración. Al momento del estudio, se conoció que en algunas plantaciones las bolsas tratadas con clorpirifos se rotaban con bolsas tratadas tanto con bifentrina (piretroide) como con buprofezina (tiadiazina). No obstante, los resultados de este estudio mostraron una deriva constante de las concentraciones de clorpirifos a las escuelas, que incluso llegaron a las escuelas ubicadas a 1,5 km; las concentraciones fueron aproximadamente cinco veces más altas en escuelas proximales (<100 m) que en escuelas no proximales (> 1.5 km). El ICC de 0.80 indica que las diferencias entre las escuelas fueron mayores que las diferencias en el tiempo (dentro de las escuelas). Los resultados del modelado de partición dieron como resultado la agrupación de escuelas en cuatro grupos, lo que explicaba el 79% de la variabilidad total; las concentraciones medias en las escuelas con mayor exposición fueron siete veces mayores que las escuelas con menor exposición. Algunas escuelas pueden estar más inmersas en las plantaciones bananeras que otras, la dirección del viento y la presencia o ausencia de barreras entre las escuelas y las plantaciones bananeras.

En un área agrícola en el estado de Washington donde se cultivaron manzanas y cerezas, Gibbs et al. (2017) analizaron el aire interior y exterior utilizando PUF-PAS; al igual que nuestro estudio detectaron clorpirifos en todas las muestras al aire libre en hogares de trabajadores agrícolas y no agrícolas proximales a 100 m de los campos de cultivo. En primavera, las concentraciones dentro de las casas de los trabajadores agrícolas excedieron aproximadamente cuatro veces nuestros niveles de clorpirifos (media 72 ng / m³ frente a 18.2 ng / m³) mientras que las concentraciones en los hogares de personas que no son trabajadores agrícolas fueron similares a los niveles de nuestro estudio (media 23 ng / m³ frente a 18.2 ng / m³). En contraste, en la temporada de invierno, las concentraciones de clorpirifos en el estudio en los hogares de los trabajadores agrícolas fueron cinco veces más bajas que nuestros niveles (media 3.5 ng / m³ frente a 18.2 ng / m³). Más recientemente en Chile (Climent et al., 2019), se usaron PUF-PAS para medir plaguicidas en el aire de un área agrícola; las concentraciones de clorpirifos fueron más altas en verano que en primavera (3.47 ng / m³ y 1,18 ng / m³, respectivamente). En ambos períodos de muestreo, las concentraciones de clorpirifos en Chile fueron inferiores a la concentración media de clorpirifos medida en este estudio (18,2 ng / m³ en PUF-PAS). Finalmente, las concentraciones medias de clorpirifos en escuelas proximales en este estudio (PAS = 18.4 ng

/ m³ (n = 40), AAS = 5.3 ng / m³ (n = 12)) también fueron más altas que las medidas en una escuela proximal a las plantaciones de banano en Talamanca, Costa Rica (PAS = 8.3 ng / m³, AAS = 3.1 ng / m³) (van Wendel de Joode et al., 2012), pero solo se obtuvieron dos muestras pasivas y tres activas en este estudio anterior. Además, Morgan et al. (2005) analizaron el aire interno y externo con AAS en las guarderías y detectaron clorpirifos en muestras de aire interno (mediana = 3 ng / m³, n = 20) y en muestras de aire externo (mediana = 0.3 ng / m³, n = 13). Las diferencias entre lo interno y lo externo se explicaron por el uso de clorpirifos para el control de vectores dentro de las guarderías, ya que los datos se recopilaban antes de que US-EPA prohibiera el uso en los residentes en 2001 (US-EPA, 2002). En el presente estudio, las concentraciones de aire se midieron afuera; sin embargo, como las aulas están bien ventiladas y, a menudo las ventanas no tienen vidrio debido al clima tropical, se espera que las concentraciones en exteriores e interiores sean similares. Además, a veces los estudiantes reciben clases afuera debido al clima cálido (ver Fig. 3). Las concentraciones medias detectadas por muestreo de aire activo en escuelas proximales (5 ng / m³) fueron ligeramente más altas que las concentraciones internas de aire reportadas por Morgan et al. (2005), y aproximadamente cinco veces mayor que las concentraciones reportadas en el aire externo por Morgan et al. (2005). En contraste, las concentraciones medias en las escuelas no proximales fueron aproximadamente tres veces más bajas que las concentraciones para el aire interno y ligeramente más altas que las concentraciones reportadas para el aire externo, respectivamente reportadas por Morgan et al. (2005). Estas diferencias pueden explicarse por el uso distinto de clorpirifos, el cual en este estudio fue externo, fuera de las escuelas en plantaciones de banano, mientras que en el estudio de Morgan et al. (2005), el uso estaba dentro de las escuelas para controlar insectos.

Además del clorpirifos, se detectó etoprofos y pirimetanil en el 81% de las muestras de PAS-PUF. Las concentraciones de etoprofos variaron más en el tiempo que entre las escuelas (ICC = 0,00), lo cual es consistente con la frecuencia de aplicación de nematicidas de aproximadamente tres veces al año (Wesseling, 1997). Para PAS-PUF, la correlación negativa entre etoprofos y terbufos-sulfona nematicidas (r = -0.58) también es coherente con los patrones de aplicación ya que los distintos nematicidas se aplican alternativamente. El pirimetanil es un fungicida aplicado por aviones alternativo con otros fungicidas. Posee baja toxicidad aguda pero posiblemente sea cancerígeno (US-EPA, 2018). En algunas escuelas, las concentraciones de pirimetanil fueron más altas que en otras, como lo refleja el ICC = 0.80, lo que indica una exposición bastante constante al pirimetanil en parte de las escuelas. Las concentraciones medias de pirimetanil medidas en este estudio en escuelas cercanas (5.4 ng / m³) fueron aproximadamente cien veces más altas que las concentraciones máximas medidas con PAS-PUF en un área rural en Chile (0.05 ng / m³) (Climent et al., 2019).

Al comparar los resultados de PAS-PUF con AAS-PUF-XAD, excepto terbufos, se observan patrones de exposición similares a los reflejados por las correlaciones moderadas (r = 0.5 a 0.7) entre los plaguicidas más detectados con PAS y AAS (clorpirifos, etoprofos y pirimetanil). Esto último es sorprendente ya que el tiempo de muestreo de PAS fue mucho más largo (media = 6,7 semanas) que el AAS (media = 25 h). Sin embargo, las concentraciones absolutas entre PAS-PUF y AAS-PUF-XAD fueron diferentes. Las concentraciones medias de plaguicidas tienden a ser de dos (por ejemplo, clorpirifos, etoprofos) a cinco (pirimetanil) veces más altas en PAS en comparación con AAS. Este hallazgo coincide con Gouin et al. (2008) que también detectó concentraciones más altas con PAS-PUF en comparación con AAS-PUF-XAD. Sin embargo, las concentraciones máximas con PAS no siempre fueron mayores que las concentraciones medidas con AAS: por ejemplo, las concentraciones máximas de etoprofos fueron dos veces más bajas en PAS-PUF en comparación con PAS-PUF-XAD de AAS. Las diferencias en las concentraciones de plaguicidas entre PAS-PUF y AAS-PUF-XAD pueden explicarse por varias razones. Primero, por diferencias en los períodos de muestreo; los plaguicidas son más probables que se detecten con PAS-PUF ya que la muestra se colocó durante más tiempo en el campo, por lo tanto aumentó la posibilidad de que se usen plaguicidas durante el período de muestreo. En segundo lugar, el volumen de

aire con PAS se mide indirectamente y es menos preciso que el AAS. Tercero, con el tiempo PAS-PUF puede saturarse, lo que lleva a una disminución de la absorción de plaguicidas por PAS-PUF y, cuarto, o los plaguicidas pueden degradarse en PAS-PUF, lo que resultaría en una subestimación de las concentraciones de plaguicidas en el aire. Por ejemplo, en PAS-PUF clorpirifos y etoprofos, ambos están inversamente correlacionados con el número de días que se colocó la muestra en el campo ($r = -0.3$ y $r = -0.7$, respectivamente), lo que indica que parte de la sustancia puede haberse degradado. Además, en PAS-PUF, terbufos-sulfone, la producción de degradación de terbufos se detectó con mayor frecuencia que terbufos, en 56% y 17% de las muestras, respectivamente, lo que sugiere que parte de terbufos se degradó en terbufos-sulfone durante el período de medición. Esto coincide con la correlación positiva entre la concentración de terbufos-sulfone y el número de días que el PAS-PUF se colocó en el campo ($r = 0.7$). En contraste, para PUF-XAD con AAS, el terbufos se detectó con más frecuencia que terbufos-sulfone, en el 80% y el 20% de las muestras, respectivamente. Las concentraciones máximas de nematocida detectadas con AAS fueron considerables, por ejemplo, la concentración máxima de terbufos fue 242.9 ng/m^3 . Se necesitan más estudios para caracterizar las tasas de muestreo y los tiempos de muestreo óptimos de PAS-PUF y para comprender mejor cómo los resultados de PAS-PUF se relacionan con AAS.

Con respecto a las concentraciones medidas con AAS-PUF-XAD y filtro de fibra de vidrio AAS, es sorprendente que se haya detectado clorpirifos en todas las muestras de PUF-XAD y en ninguna de las muestras de polvo lo que indica que el clorpirifos estaba presente principalmente en el gas / vapor fase. Además, el diazinon, el cadusafos, el etoprofos, el terbufos, el pirimetanil y el clorotalonil se detectaron con mayor frecuencia en PUF-XAD que, en polvo inhalable, lo que sugiere que su presencia estaba principalmente en fase gaseosa / vapor, pero también se extendieron hasta cierto punto partículas de polvo. En contraste, el difenoconazol y el epoxiconazol estaban presentes principalmente en el polvo medido con filtros de fibra de vidrio que corresponde a la volatilidad y otras propiedades físico-químicas de los plaguicidas. Con respecto al polvo depositado en las placas de Petri, dentro de las escuelas, se detectaron casi exclusivamente fungicidas aplicados con aviones ligeros, el clorotalonil se detectó con mayor frecuencia.

Sobre las limitaciones de este estudio. Primero, no se pudo estandarizar el período de muestreo de PAS-PUF por condiciones de logística. El objetivo fue tomar muestras durante seis semanas; sin embargo, el período de muestreo medio (DE) fue de 6,7 (1,9) semanas (rango 3,9–12,1 semanas). Aunque la longitud del período de muestreo explicó las concentraciones de plaguicidas en cierta medida, es poco probable que esta variación en los períodos de muestreo contribuya a las diferencias en las concentraciones de plaguicidas entre las escuelas, ya que los períodos de muestreo no fueron sistemáticamente diferentes entre las escuelas. Segundo, no se pudo colocar el PAS-PUF simultáneamente en las 12 escuelas. Sin embargo, no se considera que esto haya influido en nuestros hallazgos porque: (i) El banano se cultiva todo el año; (ii) Las condiciones climáticas en la vertiente del Caribe son similares durante el año, con temperaturas que varían entre 31 y 21 ° C y precipitaciones durante todo el año con un período relativamente más seco de febrero a abril y septiembre y octubre; (iii) Se tomaron muestras de las escuelas durante los meses relativamente más secos y húmedos; iv) Los plaguicidas se aplican durante todo el año. Una tercera limitación era que no teníamos acceso a los registros de aplicación de plaguicidas en las plantaciones de banano y se carecía de información sobre el uso específico de plaguicidas durante los períodos de muestreo; esta información habría dado más información sobre el alcance de la deriva de plaguicidas de las plantaciones de banano, y la deriva de otros plaguicidas que no se informaron para su uso en el banano, pero se detectaron en el curso de este estudio. Una cuarta limitación fue el número de sitios para el muestreo de aire activo, que solo se realizó en tres de cada 12 escuelas. Por otro lado, el número de muestreos en el método PAS fue una fortaleza, ya que este podría considerarse el primer estudio que mide la contaminación del aire utilizando PAS-PUF en 12 ubicaciones durante cuatro períodos para una amplia gama de plaguicidas de uso actual. Una quinta limitación fue que en las placas Petri solo

se depositó una pequeña cantidad de polvo, lo que resultó en que muchas muestras tenían concentraciones de plaguicidas por debajo del límite de detección. En un estudio futuro, se recomienda dejar los platos durante más tiempo en el campo. Como limitación final de PAS-PUF, solo se han realizado unas pocas investigaciones que miden plaguicidas no persistentes, y aún menos información está disponible en climas tropicales. Es recomendable, medir la temperatura y la humedad relativa dentro del PAS durante el muestreo, colocar simultáneamente dos PAS en un sitio de muestreo para estudiar la variabilidad en las concentraciones, cambiar el PUF después de períodos de dos, cuatro y seis semanas para comprender mejor la degradación, la pérdida de plaguicidas de PUF, las tasas de muestreo y los tiempos de muestreo óptimos. También extender el muestreo simultáneo con PAS-PUF y AAS para comprender qué clasificación de concentraciones de plaguicidas es similar.

A pesar de las limitaciones, en este estudio se midió repetidamente una amplia gama de plaguicidas de uso actual utilizando técnicas de muestreo pasivo en un país tropical. Los resultados evidencian que el PAS-PUF es una técnica prometedora para monitorear y evaluar la exposición ambiental a esta variedad de plaguicidas, lo que permite clasificar y agrupar las exposiciones que pueden usarse en estudios epidemiológicos. Además, se observa que los plaguicidas utilizados en las plantaciones de banano se dirigen a las escuelas situadas cerca, lo que demuestra la necesidad de medidas para reducir esta deriva, no solo para los plaguicidas pulverizados por vía aérea, sino también para los plaguicidas aplicados en suelo. En Costa Rica, la fumigación aérea de plaguicidas solo se puede realizar a más de 100 m de áreas residenciales en ausencia de una barrera vegetal natural, como árboles, y 30 m en presencia de una barrera vegetal natural (La Gaceta, 2008), para aplicaciones terrestres no se definen zonas de amortiguamiento. Los resultados de este estudio demuestran que la legislación actual es insuficiente para prevenir la exposición a plaguicidas en las escuelas cercanas a plantaciones agrícolas.

Cuadro 1. Características de las escuelas con muestreo de aire y polvo y número de muestras obtenidas entre junio de 2010 y octubre de 2011, Estudio ISA, Cantón de Matina, Costa Rica.

Escuela	Distancia más corta entre la escuela y la plantación de banano (m.a.s.l. ^a)	Comunidad	Número de Estudiantes (n)	Número de profesores y otro personal (n)	Año de construcción	Altitud (m.a.s.l.)	Número de muestras de aire pasivo con PUF (n)	Muestras de aire activo PUF-XAD y el filtro (n)	Número de muestras de polvo pasivo (n)
Barmouth	5	Agrodisa	40	5	1984	5	4		4
La Maravilla	10	La Maravilla	57	7	1979	7	4		4
Larga Distancia	12	Larga Distancia	54	8	1961	5	4		4
Saborío	12	Saborío	63	14	1966	7	4		3
4 Millas	24	4 Millas	97	9	1960	6	4		3
Zent	30	Zent	343	17	1957	18	4	4	4
Venecia	47	Venecia	301	19	1958	13	4		4
Los Almendros	70	Los Almendros	100	8	-- ^b	13	4	4	4
Santa María	74	Bananita	112	12	1964	6	4	4	4
Boston	75	Boston	169	16	1950	18	4		2
Corina	1640	Corina	132	9	1959	40	4		4
San Juan	2090	Goshen	58	5	1976	6	4	3 ^c	2
Total							48	15	42

^a m.a.s.l.: Metros por encima del nivel de ver;^b Información que falta;^c Falta n=1 ya que no había electricidad disponible el día del muestreo

Cuadro 2. Plaguicidas analizados en este estudio y sus propiedades químicas

Tipo de plaguicida	Método de aplicación en banano ^a	Grupo de sustancias	Ingrediente activo	Mol. peso ^b	LogK _{OW} ^b	LogK _{OA} ^c	Solubilidad (mg/L) ^b	Constante de Henry (Pa.m ³ /mol) ^d	Presión de Vapor (25°) (mPa) ^d	Volatilidad ^d	
Insecticidas	Bolsa tratada	Organofosforado	Clorpirifos	350.58	4.96	8.40	0.39	0.478	1.43	Moderado	
			Tiadiazina	Buprofezina ^e	305.44	4.93	8.97	0.90	2.8 X 10 ⁻⁰²	0.04	No volátil
		Organofosforado	Diazinón ^f	304.34	3.69	8.89	60	6.09 X 10 ⁻⁰²	11.97	No volátil	
Nematicidas	Uso no reportado Dispensador manual Dispensador manual	Carbamato	Carbofuran	221.25	2.32	8.11	351	5.0 X 10 ⁻⁰⁵	0.08	No volátil	
		Carbamato	Cadusafos	270.38	3.90	8.18	245	0.13	119.60	Moderado	
		Organofosforado	Etoprofos ^g	242.33	3.59	8.77	750	1.35 X 10 ⁻⁰²	78.00	No volátil	
			Fenamifos	303.35	3.23	9.72	329	9.90 X 10 ⁻⁰⁵	0.12	No volátil	
Fungicidas	Fumigación aérea	Anilino pirimidinas	Pirimetanil	199.25	2.84	8.67	121	3.60 X 10 ⁻⁰³	1.10	No volátil	
			Cloronitrilo	265.90	2.94	8.11	0.81	2.50 X 10 ⁻⁰²	0.07	No volátil	
			Morfolina	Fenpropimorph ⁱ	303.49	4.50 ^j	8.93	4.32	2.74 X 10 ⁻⁰⁴	3.90	No volátil
		Estrobilurina	Espiroxamina	297.48	2.89	10.87	405	3.80 X 10 ⁻⁰³	3.50	No volátil	
			Azoxistrobina	403.39	2.50	14.03	6.00	7.40 X 10 ⁻⁰⁹	1.10 X 10 ⁻⁰⁷	No volátil	
			Bitertanol	337.42	4.10	12.17	3.80	2.60 X 10 ⁻⁰⁷	1.36 X 10 ⁻⁰⁶	No volátil	
		Triazol	Difenoconazol	406.26	4.40	11.93	15.0	9.00 X 10 ⁻⁰⁷	3.33 X 10 ⁻⁰⁵	No volátil	
			Epoxiconazol	329.75	3.30	9.11	7.1	4.71 X 10 ⁻⁰⁴	1.00 X 10 ⁻⁰²	No volátil	
			Propiconazol	342.22	3.72	9.24	100	9.20 X 10 ⁻⁰⁵	0.05	No volátil	
	Tebuconazol	307.82	3.70	10.19	36	1.00 X 10 ⁻⁰⁵	1.30 X 10 ⁻⁰³	No volátil			

^a Se reportó que Bravo et al. (2013) utilizaban también los siguientes plaguicidas, pero no se analizaron: bifentrina, mancozeb, tridemorf piraclostrobina, trifloxistrobina, diquat, paraquat, glufosinato, glifosato;

^b Los datos sobre propiedades químicas proceden de Pubchem <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>, solubilidad en agua a 20°C, pH 7 (mg/L);

^c Log K_{OA} (coeficiente de partición octanol-aire) se calcula a partir del log K_{OW} (coeficiente de partición octanol/agua) utilizando la constante de gas ideal y el valor constante de Henry (Meylan & Howard, 2005);

^d Los datos sobre propiedades químicas proceden de la base de datos de propiedades de plaguicidas de la IUPAC (PPDB) <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/>; De acuerdo con Gibbs et al. (2017), los valores constantes de Henry > 10⁻⁸ y los valores logK_{OA} 7–13 indican que el compuesto es ideal para el muestreo pasivo con PUF; la interpretación de volatilidad según la constante de Henry.

^e Se informó que se usa junto con bifentrina en bolsas para proteger la fruta del banano (Ruepert, comunicación personal);

^f No se informó su uso en banano.

^g También se informó su uso en piñas,

^h Se analizó el metabolito terbufos sulfona;

ⁱ no se cuantificó para muestreo pasivo de aire (PAS);

^j Los datos sobre las propiedades químicas son de EPA https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-121402_01-Mar-06.pdf

Cuadro 3

Descripción de las concentraciones de plaguicidas medidas en PUF por muestreo pasivo de aire (PAS) para escuelas proximales (n=40, escuelas=10) y no proximales (n=8, escuelas=2) durante cuatro períodos en promedio, 6.7 semanas (SD=1.9, rango: 3.9; 12.1), de Junio 2010 a Octubre Estudio ISA, Cantón de Matina, Costa Rica.

Plaguicida	LD (ng/m ³)	Total % >LD	Total CCI	Escuelas proximales (ng/m ³) (n=40, escuela=10)										Escuela no-proximales (ng/m ³) (n=8, escuelas=2)							
				% > LOD	Promedio (DE)	Min	p10	p25	p50	p75	p90	Max	% > LOD	Promedio (DE)	Min	p10	p25	p50	p75	p90	max
Insecticidas																					
Clorpirifos ^a	0.5	98%	0.80	100%	18.2 (6.3)	6.1	10.7	13.4	18.4	22.0	25.9	36.1	88%	3.5 (3.8)	<0.5	<0.5	0.6	2.1	5.4	11.4	11.4
Diazinon	0.3	31%		28%	0.6 (1.0)	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	0.7	2.8	4.0	50%	1.2 (1.3)	<0.3	<0.3	<0.3	0.9	2.0	3.8	3.8
Nematicidas																					
Etoprofos	0.5	81%	0.00	85%	5.5 (10.9)	< 0.5	<0.5	0.6	1.6	4.8	18.7	60.9	63%	2.2 (3.0)	<0.5	<0.5	<0.5	0.7	4.5	8.2	8.2
Terbufos	3.0	17%		20%	6.2 (13.7)	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	16.0	61.7	0%								
Terbufos-sulfone	0.5	56%		60%	6.3 (8.0)	<0.5	<0.5	<0.5	2.6	10.7	21.3	28.7	38%	1.2 (1.9)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	1.5	6.1	6.1
Fungicidas																					
Pirimetanil ^b	0.5	81%	0.80	90%	5.4 (6.9)	< 0.5	< 0.5	1.0	1.7	8.3	19.1	22.2	38%	0.4 (0.2)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0.5	0.7	0.7
Clorotalonil ^c	---	48%		48%	--	--	---	--	--	--	--	--	50%	--	--	--	--	--	--	---	--
Fenpropimorf ^d	1.5	31%		38%	2.3 (3.5)	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	2.2	5.1	21.0	0%								
Espiroxamina	3.0	10%		13%	5.5 (12.1)	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	21.4	61.9	0%								
Difenoconazol	1.0	6%		8%	1.3 (3.4)	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	0.5	21.3	0%								
Epoxiconazol	1.0	27%		33%	3.1 (4.5)	2.5	<1.0	<1.0	<1.0	4.3	10.6	15.9	0%								

^a Las concentraciones de las escuelas proximales fueron más altas y se detectaron con más frecuencia que las escuelas no proximales: prueba t de Student $p < 0.0001$, Pearson's Chi Square $p < 0.05$.

^b Las concentraciones de escuelas proximales superiores y más frecuentemente detectadas que las escuelas no proximales Wilcoxon / Kruskal Wallis $p < 0.0001$. Pearson's Chi-Square $p < 0.0001$

^c Las concentraciones de clorotalonil no pudieron cuantificarse porque se degradaron parcialmente por la acetona hexana utilizada para extraer la muestra.

^d Las concentraciones de escuelas proximales detectadas con mayor frecuencia que las escuelas no proximales: Pearson's Chi Square $p < 0,05$.

LD=Límite de detección; CCI=coeficiente de correlación intraclase; DE=desviación estándar.

Cuadro 4. Resultados del modelado de partición de las concentraciones de clorpirifos, que explican el 79% de la variabilidad total, medida desde junio de 2010 hasta octubre de 2011, estudio ISA, Cantón de Matina, Costa Rica

Grupo	Escuelas	Media (95% CI)	Diferencia significativa en comparación con el grupo bajo
Bajo	Corina, San Juan	3.5 (0.7 - 6.2)	..
Moderado	Boston, Larga Distancia, Almendros	11.8 (9.6 - 14.1)	8.3 (3.6 - 13.1)
Alto	4-Millas, la Maravilla, Saborio, Zent, Santa María	18.8 (17.1 - 20.6)	15.4 (11.0 - 19.7)
Muy alto	Barmouth, Venecia	26.0 (23.2 - 28.8)	22.5 (17.3 - 27.7)

Cuadro 5: Descripción de las concentraciones de plaguicidas detectadas en muestras de aire pasivo y activo en tres escuelas proximales (Zent, Santa María, Los Almendros) en cuatro ocasiones (n = 12), y una escuela no-proximal (San Juan) en tres ocasiones (n = 3), de junio de 2010 a octubre de 2011, estudio ISA, Cantón de Matina, Costa Rica.

Plaguicida	Muestras de aire pasivo PUF (ng / m ³) Tiempo muestro: promedio (DE) = 7.1 (2.2) semanas					Muestras de aire activo PUF-XAD (ng / m ³) Tiempo de muestreo medio (DE) = 24.6 (0.5) horas					r para PUF y XAD-Puf ^a	Filtro de fibra de vidrio de muestras de aire activo (ng/m ³) Tiempo medio de muestreo (DE) = 24,6 (0,5) horas				
	LD (ng/m ³)	% > LD	p50	p75	max	LD (ng/m ³)	% > LD	p50	p75	max		LD (ng/m ³)	% > LD	p50	p75	max
Insecticidas																
Clorpirifos ^b	0.5	100%	15.4	12.0	22.3	0.3	100%	5.0	10.3	16.0	0.69	0.02	0%			
Buprofezina	0.2	0%				0.1	7%	<0.1	<0.1	0.2		0.01	7%	<0.01	<0.01	0.29
Diazinon	0.3	53%	0.7	2.9	4.0	0.1	27%	<0.1	0.7	6.4		0.01	13%	<0.01	<0.01	0.04
Nematicidas																
Carbofuran	N.A.					1	0%					0.01	7%	<0.01	<0.01	0.26
Cadusafos ^c	N.A.					0.3	73%	2.1	16.7	100.9		0.01	53%	0.03	0.16	0.57
Etoprofos	0.5	93%	2.2	4.5	23.2	0.4	73%	1.2	4.0	57.4	0.61	0.01	33%	<0.01	0.05	0.35
Terbufos ^d	3.0	7%	<0.3	<0.3	61.2	0.1	80%	1.7	5.7	242.9		0.01	13%	<0.01	<0.01	0.06
Sulfona terbufos	0.5	60%	1.6	6.3	25.2	0.2	20%	<0.2	<0.2	1.6		0.02	33%	<0.02	0.03	0.24
Fungicidas																
Pirimetanil ^e	0.5	93%	4.9	19.3	22.2	0.1	73%	1.0	2.3	3.7	0.47	0.01	7%	<0.01	<0.01	0.03
Clorotalonil ^f	---	33%				0.1	60%	0.9	5.0	43.2		0.01	27%	<0.01	0.08	0.17
Fenpropimorf	1.5	40%	<1.5	2.1	21.0	N.A.						N.A.				
Espiroxamina	3.0	27%	<3.0	22.0	61.9	0.1	20% ^e	<0.1	<0.1	4.4		0.01	80%	0.09	0.30	0.57
Difenoconazol	1.0	7%	<1.0	<1.0	4.4	1	0%					0.05	47%	<0.05	0.44	6.92
Epoxiconazol	1.0	20%	<1.0	<1.0	9.3	0.5	0%					0.05	20%	<0.05	<0.05	0.12

Abreviaturas: LD= Límite de detección; r=coeficiente de correlación de Spearman; N.A. no analizado.

^a Solo se presentó para concentraciones que se detectaron en más del 50% de las muestras del PUF y XAD-PUF.

^b Las concentraciones de Clorpirifos fueron mayores en muestras de escuelas próximas en comparación con escuelas no próximas: 1) mediana de PUF = 17.2 y 4.9 ng / m³, respectivamente, p <0.01; 2) mediana de PUF-XAD = 5.3 y 0.8 ng / m³, p= 0.01.

^c Spearman r para concentraciones de XAD-PF y filtro de vidrio fueron r= 0.64, p <0.001.

^d Las concentraciones de terbufos tendieron a ser más altas en las muestras de escuelas próximas en comparación con las escuelas no próximas: mediana XAD-PUF= 2.3 y 0.3 ng / m³ respectivamente, p = 0.07.

^e Las concentraciones de pirimetanil fueron mayores en las muestras de escuelas próximas en comparación con las escuelas no próximas: 1) mediana de PUF = 12.7 y 0.5 ng / m³, respectivamente, p <0.01; 2) mediana de PUF-XAD= 1.3y 0.1 ng / m³, p= 0.02.

^f Las concentraciones de clorotalonil no pudieron cuantificarse en PUF debido a una degradación parcial por acetona-hexano utilizada para extraer la muestra.

Cuadro 6. Descripción de las concentraciones de plaguicidas detectadas en muestras de polvo (n=42) en doce escuelas durante cuatro períodos de 1 a 3 meses, de junio de 2010 a octubre de 2011, estudio ISA, Cantón de Matina, Costa Rica.

Plaguicidas	LD (µg/g)	Total % > LD	Muestras de Polvo (µg/g) (n=42, escuelas=10)				
			Mean (SD)	p50	p75	p90	Max
Insecticidas							
Cipermetrina	1.5	4%	0.77 (0.36)	<1.5	<1.5	<1.5	2.6
Nematicidas							
Sulfona terbufos	1	2%	--	<1.0	<1.0	<1.0	1.9
Fungicidas							
Pirimetanil	0.4	4%	0.33 (0.65)	<0.2	<0.2	<0.2	4.01
Clorotalonila	0.5	50% ^a	16.69 (39.02)	0.9	12.7	58.7	209.3
Espiroxamina	0.9	11%	2.23 (9.85)	<0.9	<0.9	3.0	64.1
Difenoconazol	5.5	16%	7.14 (13.45)	<5.5	<5.5	20.6	77.7
Epoxiconazol	3.1	21%	10.91 (38.14)	<3.1	<3.1	18.1	242.0
Tebuconazol	3.6	7%	2.75 (5.19)	<3.6	<3.6	<3.6	35.3
Propiconazol	1.6	0%	--	<1.6	<1.6	<1.6	< 1.6
Bitertanol	4.7	2%	--	<4.7	<4.7	<4.7	32.3

^aLas concentraciones tendieron a ser mayores en muestras de escuelas proximales en comparación con escuelas no proximales, mediana 2.79 y 0.30 µg/g respectivamente, prueba de Wilcoxon / Kruskal-Wallis, p = 0.13.

Declaración de autor de crédito

Leonel Córdoba: Conceptualización, Metodología, Investigación, Curación de datos, Análisis formal, Escritura-Preparación de borrador original. **Karla Solano:** Metodología, Escritura-Revisión y Edición. Metodología, Investigación, Escritura-Revisión y Edición. **Clemens Ruepert:** Metodología, Escritura-Revisión y Edición. Metodología, Investigación, Escritura-Revisión y Edición. **Berna van Wendel de Joode:** Conceptualización, Metodología, Investigación, Redacción-Revisión y Edición, Adquisición de fondos, Supervisión, Administración de proyectos.

Declaración de intereses en competencia

Los autores declaran que no tienen intereses financieros reales o potenciales en competencia.

Agradecimientos

Nos gustaría agradecer a Horacio Chamizo, profesor de la Escuela de Salud Ambiental de la Universidad de Costa Rica, por todos sus consejos. A Marilú Morera por toda su ayuda en el laboratorio. Y a todos los directores de las escuelas de Matina por permitirnos trabajar en cada una de las escuelas.

Referencias

- Arias-Andrés, M., Rämö, R., Mena Torres, F., Ugalde, R., Grandas, L., Ruepert, C., Gunnars-son, J.S., 2018. Lower tier toxicity risk assessment of agriculture pesticides detected on the Río Madre de Dios watershed, Costa Rica. *Environ. Sci. Pollut. Control Ser.* 25 (14), 13312–13321. doi:10.1007/s11356-016-7875-7.
- Armstrong, J.L., Yost, M.G., Fenske, R.A., 2014. Development of a passive air sampler to measure airborne organophosphorus pesticides and oxygen analogs in an agricultural community. *Chemosphere* 111, 135–143. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.03.064.
- Boyle, E.B., Deziel, N.C., Specker, B.L., Collingwood, S., Weisel, C.P., Wright, D.J., Del-larco, M., 2015. Feasibility and informative value of environmental sample collection in the national children's vanguard study. *Environ. Res.* 140, 345–353. doi:10.1016/j.envres.2015.04.006.
- Bravo, V., De la Cruz, E., Herrera, G., Ramirez, F., 2013. Uso de Plaguicidas en Cultivos Agrícolas como Herramienta para el Monitoreo de Peligros en Salud. *UNICIENCIA* 27, 351–376.
- Bravo-Durán, V., Berrocal-Montero, S.E., Ramírez-Muñoz, F., Cruz - Malavassi, E., de la, Canto-Mai, N., Tatis-Ramírez, A., Mejía-Merino, W., Rodríguez-Altamirano, T., 2015. Importación de plaguicidas y peligros en salud en América Central durante el periodo 2005 -2009. *Uniciencia* 29 (2), 84–106. doi:http://dx.doi.org/10.15359/ru.29-2.6. https://www.revistas.una.ac.cr/index.php/uniciencia/article/view/6760/6903. (accessed 11 February 2020).
- Castillo, L., Ruepert, C., Solís, E., 2000. Pesticide residues in the aquatic environment of banana plantation areas in the north Atlantic zone of Costa Rica. *Environmental Toxicology and Chemistry* 19 (8), 1942–1950.
- Centro Nacional de Alta Tecnología, 2011. Misiones Aerotransportadas desplegadas en Costa Rica. ([in Spanish]).
- Climont, M.J., Coscollà, C., López, A., Barra, R., Urrutia, R., 2019. Legacy and current-use pesticides (CUPs) in the atmosphere of a rural area in central Chile, using passive air samplers. *Sci. Total Environ.* 662, 646–654. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.01.302.
- Cook, E.F., Goldman, L., 1984. Empirical comparison of multivariate analytic techniques: advantages and disadvantages of recursive partitioning analysis. *J. Chron. Dis.* 37 (9–10), 721–731. doi:10.1016/0021-9681(84)90041-9.
- Dalvie, M., Sosan, M.B., Africa, A., Cairncross, E., London, L., 2014. Environmental monitoring of pesticide residues from farms at a neighbouring primary and pre-school in the Western Cape in South Africa. *Sci. Total Environ.* 466–467, 1078–1084. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.07.099.
- FAO, 2001. Current Market Situation-Intergovernmental Group on Bananas and Tropical Fruits. Retrieved from. <http://www.fao.org/docrep/MEETING/004/Y1982e.HTM>.
- Fenske, R., Bradman, A., Whyatt, R.M., Wolff, M.S., Barr, D.B., 2005. Lessons learned for the assessment of children's pesticide exposure: critical sampling and analytical issues for future studies. *Environ. Health Perspect.* 113 (10), 1455–1462. doi:10.1289/ehp.7674.
- Fenske, R., Lu, C., Barr, D., Needham, L., 2002. Children's exposure to chlorpyrifos and parathion in an agricultural community in central Washington State. *Environ. Health Perspect.* 110 (5), 549–553. doi:10.1289/ehp.02110549.
- Fenske, R., Lu, C., Simcox, N.J., Loewenherz, C., Touchstone, J., Moate, T.F., Kissel, J.C., 2010. Strategies for assessing children's organophosphorus pesticide exposures in agricultural communities. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 10 (S6), 662–671. doi:10.1038/sj.jea.7500116.
- Fortenberry, G.Z., Meeker, J.D., Sánchez, B.N., Barr, D.B., Panuwet, P., Bellinger, D., Tellez-Rojo, M.M., 2014. Urinary 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (TCPY) in pregnant women from Mexico City: distribution, temporal variability, and relationship with child attention and hyperactivity. *Int. J. Hyg Environ. Health* 217 (2–3), 405–412. doi:10.1016/j.ijheh.2013.07.018.
- Gibbs, J.L., Yost, M.G., Negrete, M., Fenske, R.A., 2017. Passive sampling for indoor and outdoor exposures to chlorpyrifos, azinphos-methyl, and oxygen analogs in a rural agricultural community. *Environ. Health Perspect.* 125 (3), 333–341. doi:10.1289/EHP425.
- Gouin, T., Harner, T., Blanchard, P., Mackay, D., 2005. Passive and active air samplers as complementary methods for investigating

- persistent organic pollutants in the Great Lakes Basin. *Environ. Sci. Technol.* 39 (23), 9115–9122. doi:10.1021/es051397f.
- Gouin, T., Wania, F., Ruepert, C., Castillo, L.E., 2008. Field testing passive air samplers for current use pesticides in a tropical environment. *Environ. Sci. Technol.* 42 (17), 6625–6630. doi:10.1021/es8008425.
- Harner, T., Shoeib, M., Diamond, M., Stern, G., Rosenberg, B., 2004. Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants. 1. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides. *Environ. Sci. Technol.* 38 (17), 4474–4483. doi:10.1021/es040302r.
- Hong, S., Kim, J., Lemley, A.T., Obendorf, S.K., Hedge, A., 2001. Analytical method development for 18 pesticides in house dust and settled residues using SEC, SPE, TMS methylation, and GC-MS. *J. Chromatogr. Sci.* 39 (3), 101–112. doi:10.1093/chromsci/39.3.101. IMN, 2017. Clima en Costa Rica. vertiente del Caribe.
- Kawahara, J., Horikoshi, R., Yamaguchi, T., Kumagai, K., Yanagisawa, Y., 2005. Air pollution and young children's inhalation exposure to organophosphorus pesticide in an agricultural community in Japan. *Environ. Int.* 31 (8), 1123–1132. doi:10.1016/j.envint.2005.04.001.
- Kim, H.H., Lim, Y.W., Yang, J.Y., Shin, D.C., Ham, H.S., Choi, B.S., Lee, J.Y., 2013. Health risk assessment of exposure to chlorpyrifos and dichlorvos in children at childcare facilities. *Sci. Total Environ.* 444, 441–450. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.11.102.
- Koblizkova, M., Lee, S.C., Harner, T., 2012. Sorbent impregnated polyurethane foam disk passive air samplers for investigating current-use pesticides at the global scale. *Atmos. Pollut. Res.* 3 (4), 456–462. doi:10.5094/apr.2012.052.
- G. de C.R. La Gaceta Reforma al artículo 70 del Decreto Ejecutivo N° 31520-MS-MAG-MOPT-MGSP, Reglamento para las actividades de Aviación Agrícola del 16 de octubre del 2003. Retrieved from <http://www.pgrweb.go.cr/scij/Busqueda/Normativa/Normas/norma.aspx?param1=NRM&nValor1=1&nValor2=62128&nValor3=70786&strTipM=FN2008>
- Liu, P., Wu, C., Chang, H., Li, X., Qi, X., Zheng, J., Lan, M., Zhou, Z. Jun, 2014. Assessment of chlorpyrifos exposure and absorbed daily doses among infants living in an agricultural area of the Province of Jiangsu, China. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 87 (7), 753–762. doi:10.1007/s00420-013-0918-1.
- Lu, C., Adamkiewicz, G., Atfield, K.R., Kapp, M., Spengler, J.D., Tao, L., Xie, S.H., 2013. Household pesticide contamination from indoor pest control applications in urban low-income public housing dwellings: a community-based participatory research. *Environ. Sci. Technol.* 47 (4), 2018–2025. doi:10.1021/es303912n.
- Lu, C., Fenske, R. A., Simcox, N.J., Kalman, D., 2000. Pesticide exposure of children in an agricultural community: evidence of household proximity to farmland and take home exposure pathways. *Environ. Res.* 84 (3), 290–302. doi:10.1006/enrs.2000.4076.
- Matlock, R.B., De La Cruz, R., 2002. An inventory of parasitic Hymenoptera in banana plantations under two pesticide regimes. *Agric. Ecosyst. Environ.* 93 (1–3), 147–164. doi:10.1016/S0167-8809(02)00002-6.
- Meylan, W.M., Howard, P.H., 2005. Estimating octanol-air partition coefficients with octanol-water partition coefficients and Henry's law constants. *Chemosphere* 61 (5), 640–644. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.03.029.
- Mora, A.M., Córdoba, L., Cano, J.C., Hernandez-Bonilla, D., Pardo, L., Schnaas, L., van Wendel de Joode, B., 2018. Prenatal manganese exposure, excess manganese, and neurodevelopment at 1 Year of age in the infants' environmental health (ISA) study. *Environ. Health Perspect.* 126 (5), 057007. doi:10.1289/EHP1955.
- Mora, A.M., van Wendel de Joode, B., Mergler, D., Córdoba, L., Cano, C., Quesada, R., Eskenazi, B., 2015. Maternal blood and hair manganese concentrations, fetal growth, and length of gestation in the ISA cohort in Costa Rica. *Environ. Res.* 136. doi:10.1016/j.envres.2014.10.011.
- Mora, A.M., Van Wendel De Joode, B., Mergler, D., Córdoba, L., Cano, C., Quesada, R., Eskenazi, B., 2014. Blood and hair manganese concentrations in pregnant women from the Infants' Environmental Health Study (ISA) in Costa Rica. *Environ. Sci. Technol.* 48 (6), 3467–3476. doi:10.1021/es404279r.
- Morgan, M.K., Sheldon, L.S., Croghan, C.W., Jones, P.A., Robertson, G.L., Chuang, J.C., Lyu, C.W., 2005. Exposures of preschool children to chlorpyrifos and its degradation product 3,5,6-trichloro-2-pyridinol in their everyday environments. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.* 15 (4), 297–309. doi:10.1038/sj.jea.7500406.
- Obendorf, S.K., Lemley, aT, Hedge, A., Kline, a a, Tan, K., Dokuchayeva, T., 2006. Distribution of pesticide residues within homes in central New York State. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 50 (1), 31–44. doi:10.1007/s00244-004-0185-y.
- Ramaprasad, J., Tsai, M.Y., Elgethun, K., Hebert, V.R., Felsot, A., Yost, M.G., Fenske, R.A., 2004. The Washington Aerial Spray Drift Study: Assessment of Off-Target Organophosphorus Insecticide Atmospheric Movement by Plant Surface Volatilization. *Atmospheric Environment.* doi:10.1016/j.atmosenv.2004.04.035.
- Rauh, V.A., Arunajadai, S., Horton, M., Perera, F., Hoepner, L., Barr, D.B., Whyatt, R., 2011. Seven-year neurodevelopmental scores and prenatal exposure to chlorpyrifos, a common agricultural pesticide. In: *Everyday Environmental Toxins: Childrens Exposure Risks.* doi:10.1201/b18221.
- Rauh, V.A., Garfinkel, R., Perera, F.P., Andrews, H.F., Hoepner, L., Barr, D.B., Whyatt, R.W., 2006. Impact of prenatal chlorpyrifos exposure on neurodevelopment in the first 3 years of life among inner-city children. *Pediatrics* 118 (6), e1845–e1859. doi:10.1542/peds.2006-0338.
- Rauh, V.A., Perera, F.P., Horton, M.K., Whyatt, R.M., Bansal, R., Hao, X., Peterson, B.S., 2012. Brain anomalies in children exposed prenatally to a common organophosphate pesticide. *Proc. Natl. Acad. Sci. Unit. States Am.* 109 (20), 7871–7876. doi:10.1073/pnas.1203396109.
- Rosner, B., Bernard, A., 2000. *Fundamentals of Biostatistics.* sixth ed. Duxbury Press, CA: Pacific Grove. Retrieved from. <https://www.worldcat.org/title/fundamentals-of-biostatistics/oclc/924719350?referer=di&ht=edition>.
- Shoeib, M., Harner, T., 2002. Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 36 (19), 4142–4151. <https://doi.org/10.1021/es020635t>.
- Starr, J., Graham, S., Stout, D., Andrews, K., Nishioka, M., 2008. Pyrethroid pesticides and their metabolites in vacuum cleaner dust collected from homes and day-care centers. *Environ. Res.* 108 (3), 271–279. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2008.07.022>.

- US-EPA, 2002. Interim Reregistration Eligibility Decision for Chlorpyrifos (Case No. 0100). EPA 738-R-01-007. Washington, DC.
- US-EPA, 2012. Estimation Programs Interface (EPI) Suite™ for Microsoft® Windows 4.11 Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- US-EPA, 2018. US Environmental Protection Agency Office of Pesticide Programs Chemicals Evaluated for Carcinogenic Potential Annual Cancer Report 2017.
- van Wendel De Joode, B., Barbeau, B., Bouchard, M.F., Mora, A.M., Skytt, Å., Córdoba, L., Mergler, D., 2016. Manganese concentrations in drinking water from villages near banana plantations with aerial mancozeb spraying in Costa Rica: results from the Infants' Environmental Health Study (ISA). *Environ. Pollut.* 215, 247–257. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.015>.
- van Wendel de Joode, B., Barraza, D., Ruepert, C., Mora, A.M., Córdoba, L., Öberg, M., Lindh, C.H., 2012. Indigenous children living nearby plantations with chlorpyrifostreated bags have elevated 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (TCPy) urinary concentrations. *Environ. Res.* 117, 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2012.04.006>.
- van Wendel de Joode, B., Mora, A.M., Córdoba, L., Cano, J.C., Quesada, R., Faniband, M., Lindh, C.H., 2014. Aerial application of mancozeb and urinary ethylene thiourea (ETU) concentrations among pregnant women in Costa Rica: the infants' environmental health study (ISA). *Environ. Health Perspect.* 122 (12), 1321–1328. <https://doi.org/10.1289/ehp.1307679>.
- Wania, F., Shen, L., Teixeira, C., Muir, D.C.G., 2003. Development and Calibration of a resin-based passive sampling system for. *Environ. Sci. Technol.* 37 (7), 1352–1359.
- Weppner, S., Elgethun, K., Lu, C., Hebert, V., Yost, M.G., Fenske, R.a., 2006. The Washington aerial spray drift study: children's exposure to methamidophos in an agricultural community following fixed-wing aircraft applications. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 16 (5), 387–396. <https://doi.org/10.1038/sj.jea.7500461>.
- Wesseling, C., 1997. Health Effects from Pesticide Use in Costa Rica: an Epidemiological Approach. Karolinska University Press.
- Whyatt, R.M., Rauh, V., Barr, D.B., Camann, D.E., Andrews, H.F., Garfinkel, R., Perera, F.P., 2004. Prenatal insecticide exposures and birth weight and length among an urban minority cohort. *Environ. Health Perspect.* 112 (10), 1125–1132. <https://doi.org/10.1289/ehp.6641>.