



El Colegio de la Frontera Sur

"Comparación del riesgo ecológico de plaguicidas utilizados en plantaciones de papaya: uso y validación del indicador SYNOPS.

TESIS
presentada como requisito parcial para optar al grado de
Maestría en Ciencias en Recursos Naturales y Desarrollo Rural

por

Carlos Noé Alejandro Hernández Hernández

2006

El presente trabajo fue desarrollado en los laboratorios de Química Básica de El Colegio de la Frontera Sur, Unidad Tapachula, bajo la dirección del Dr. Ricardo Bello Mendoza y la asesoría del Dr. Cristian Tovilla Hernández y el M.E. Javier Valle Mora.

A mi papá Antonio, mi mamá Alejandra y Tania,
por su amor y cuidado cuando fui pequeño
y cuando quise dejar de serlo.

A mi Esposa, Maricela,
por su amor, su apoyo incondicional y su consejo.

A *Jesús*, mi mejor amigo, mi hermano y mi pastor
y a nuestro *Padre*.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y al Colegio de la Frontera Sur, por financiar el proyecto, crear este espacio, esta oportunidad.

Al Dr. Ricardo Bello Mendoza, por su dirección, su ejemplo y su paciencia.

A los Doctores Hugo Ángeles, Cristian Tovilla y Remy Vandame por la multidisciplinaria, pero sobre todo por su amistad.

Al Dr. Francisco Holguín, por su apoyo en los contactos.

Al M.E. Javier Valle, por recomunicarme el amor a las matemáticas.

Al Químico Santiesteban, por ese gran ejemplo de dar apoyo, cuantioso y valioso, sin pedir nada a cambio.

A la Sra. Rosy, por sus comentarios, su asistencia en los detalles administrativos y académicos.

A todas las personas que en la plantación me ayudaron, con quienes sude la tesis.

A Juan Carlos, Zinnia y Gilberto, por su apoyo en los experimentos.

A Luis Carlos, Christian, Janeth y al Pastor Ruperto por su testimonio y su amistad.

A mis nuevos padres, Walter y Marta.

A Juan Carlos L, Ángel Héctor, María Esperanza, Sandra, Michelle, Jhibran, Adriana Q., Gabriela, Alma B., Yolanda B. por su amistad nacida en ECOSUR y querida fuera de él.

Resumen.

Los plaguicidas son utilizados intensivamente en la producción de frutas tropicales. Existe una preocupación creciente por los posibles impactos ambientales de su uso. Para diseñar planes de manejo que minimicen y reduzcan estos impactos, se requiere de una evaluación comparativa de los riesgos relativos que ocasionan los plaguicidas en el ámbito agrícola. Se utilizó el indicador SYNOPSIS_2 para evaluar los riesgos a ecosistemas acuáticos causados por los plaguicidas que son aplicados en una plantación de papaya. La plantación se ubica en la región Soconusco del estado de Chiapas, México. Se midió la deriva aérea y la intercepción por el cultivo en 6 aplicaciones de tres plaguicidas (clorotalonil, clorpirifos y malatión) las cuales fueron realizadas por medio de un turboatomizador. La intercepción por los árboles de papaya fue ligeramente más alta en árboles maduros con más de 8 meses de edad ($42.6 \pm 12.7\%$, $p=0.04$) que en los juveniles de cuatro meses ($20.1 \pm 25.3\%$). Se obtuvieron valores similares entre los percentil 90 de deriva aérea medidos y los reportados para SYNOPSIS_2 para los muestreos que fueron realizados en dirección perpendicular a la del viento. Los percentil 90 en la dirección del viento, fueron hasta 140 veces mayores que en los muestreos realizados en dirección perpendicular. Después de la aplicación, se encontraron concentraciones de clorotalonil en agua de hasta $11.0 \mu\text{-g-L}^{-1}$ en muestras tomadas de un canal adyacente. Para las dos pruebas realizadas, la contaminación medida por deriva aérea fue 1.4 y 5.2 veces mayor que la estimada. Posteriormente se midió la contaminación en agua de escurrimiento por precipitaciones que ocurrieron 2 o 4 días después de la aplicación de los plaguicidas. La concentración de clorotalonil ($7.4 \pm 4.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) fue significativamente mayor ($p < 0.01$) que la de malatión ($2.4 \pm 1.9 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) y clorpirifos ($0.8 \pm 0.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$). Las concentraciones medidas representaron solo un 1.1-7.7% del valor estimado. Sin embargo, la buena correlación entre los valores estimados y los medidos ($r^2=0.56-0.85$, $p < 0.01$) probó que SYNOPSIS_2

es un indicador que puede predecir la tendencia en la intensidad de la contaminación causada por escurrimiento. Con la intención de corregir numéricamente los valores estimados, se obtuvieron ecuaciones empíricas a través de regresión lineal entre los valores medidos y los estimados. La ecuación propuesta para clorotalonil fue validada utilizando datos obtenidos en otra plantación. La concentración estimada corregida fue razonablemente similar a la encontrada ($p=0.07$, $n=3$). Quince de los plaguicidas utilizados para la protección de la papaya fueron comparados a través del índice de riesgo biológico crónico. Los tres ingredientes más tóxicos para cada organismo evaluado fueron: clorotalonil, pendimetalin y dicofonol para algas; lambda cyhalotrina, clorotalonil y dicofonol para dafnia; lambda cyhalotrina, clorotalonil y malatión para peces; y malatión, imidacloprid y mancozeb para lombrices. En general se estimó que clorotalonil es el plaguicida más persistente en agua en el corto y largo plazo y uno de los más tóxico para la vida acuática. Las concentraciones estimadas por SYNOPS_2 estuvieron acordes con las tendencias observadas; por tanto, el modelo es confiable y puede ser utilizado como un indicador de riesgo para plaguicidas usados para la producción de papaya y posiblemente para otros cultivos tropicales.

Palabras clave

Deriva aérea, escurrimiento de plaguicidas, frutas tropicales, indicador de riesgo, papaya, plaguicidas

1. Introducción.

A nivel mundial ha aumentado la preocupación por el posible impacto negativo de los plaguicidas a los ecosistemas acuáticos (Dabrowski *et al.*, 2002a). Los países en vías de desarrollo representan una tercera parte del mercado mundial de plaguicidas. Sin embargo, sus legisladores y autoridades han prestado poca importancia a esta amenaza para la salud humana y el medio ambiente. En estos países, la falta de información concerniente al uso, impacto y el destino de los plaguicidas en el medio ambiente (Karlsson, 2004) es un factor que restringe la evaluación de los riesgos que representan para la vida acuática.

Entre tanto, en los países desarrollados se han formado comités y talleres científicos internacionales con el objetivo de desarrollar metodologías estandarizadas para evaluar los riesgos ecológicos por el uso de plaguicidas así como para asesorar a los responsables de las políticas ambientales. Algunos ejemplos son: la Acción Europea Conjunta para la Implementación de Indicadores de Riesgo de Plaguicidas (CAPER, por sus siglas en inglés), el Foro-Taller para la Reducción de Riesgos por Plaguicidas de la OECD y el Foro para la Coordinación y Uso de Modelos para el Destino de los Plaguicidas-grupo para Aguas Superficiales (FOCUS-SW, por sus siglas en inglés). Los escenarios para los cuales han sido desarrollados estos indicadores y modelos se ha enfocado a los climas templados característicos de América del Norte y Europa. Estos modelos pueden ser usados de forma eficaz en países que como México tienen climas tropicales, pero esto requiere que el diseño y la evaluación de los escenarios reflejen las condiciones locales agronómicas y climáticas.

El cultivo de la papaya en México utiliza plaguicidas intensivamente. En dos plantaciones que fueron entrevistadas en 2005 se usaron un total de diecisiete ingredientes activos

(i.a.). Alrededor de 8.9 kg i.a.*ha⁻¹-año⁻¹ fueron fungicidas, principalmente clorotalonil y mancozeb. Insecticidas como el malatión fueron utilizados por un total de aproximadamente 1.9 kg i.a.*ha-año⁻¹, en tanto que un promedio de 1.1 y 0.1 kg i.a*ha*yr⁻¹ de diferentes herbicidas y acaricidas también fueron dosificados.

El estado de Chiapas es el segundo productor de papaya en México (SIAP, 2005) y con un promedio de 606,000 toneladas por año México es el cuarto país exportador en el mundo (FAO, 2003). La mayor parte de la producción chiapaneca de papaya está localizada en la región Soconusco. Se han encontrado plaguicidas en las lagunas costeras del Soconusco en sitios con una importante actividad pesquera, lo cual representa un riesgo mayor para la salud (Rueda *et al.*, 1998; Hernández *et al.*, 2004). Sin embargo, hasta el momento no se han estudiado los procesos que regulan el destino de estos contaminantes y la selección de los plaguicidas monitoreados ha estado basada en el volumen con que son aplicados o en las capacidades analíticas de los laboratorios.

Los métodos sistemáticos para la evaluación de los impactos ambientales ocasionados por los plaguicidas proporcionan información para la gestión de los recursos naturales, la legislación y la investigación, por lo que los Indicadores de Riesgo por uso de Plaguicidas (IRP) son un campo de actual interés (Reus *et al.*, 2002). Los IRP son utilizados como una herramienta para seleccionar los plaguicidas y las técnicas que ocasionan un menor detrimento al ambiente (Levitan *et al.*, 1997; Reus *et al.*, 1999 y Kookana *et al.*, 2005), diseñar programas de monitoreo enfocados a los plaguicidas que representan un mayor riesgo para la vida acuática (Kookana *et al.*, 2005), identificar en las cuencas los puntos de posible contaminación crítica (Dabrowski *et al.*, 2002b) y en la planeación e implementación de estrategias para disminuir la contaminación (Dabrowski *et al.*, 2002a).

Dado que el nivel de riesgo es imposible de ser medido, el objetivo de los indicadores no es asignar al riesgo un valor absoluto sino estimar las tendencias del riesgo (Hart *et al.*, 1999). Por lo tanto, la validación del IRP solo puede realizarse cuando este produce una variable de respuesta factible de ser medida en campo (Reus, *et al.*, 1999). Las mediciones en campo son necesarias para corroborar la evaluación de la exposición a un riesgo (Solomon, 2000), calcular los parámetros y validar el modelo (Dubus *et al.*, 2002). El indicador SYNOPS produce un resultado que refleja el riesgo ambiental de las ' diferentes estrategias de protección de cultivos con plaguicidas. Esta evaluación es valorada por medio de la toxicidad del plaguicida y de la estimación de su concentración en el medio ambiente (Gutsche y Rossberg, 1997). SYNOPS es un IRP que fue desarrollado por Gutsche y Rossberg (1997) para ser aplicado a escala regional en Alemania pero también se ha sugerido su aplicación a nivel cultivo o finca (Reus *et al.*, 1999). SYNOPS_2 (Reus *et al.*, 1999) es la versión más reciente, esta utiliza la razón entre la concentración estimada en el medio ambiente (agua y suelo) y la toxicidad del ingrediente activo a los siguientes organismos: algas, crustáceos, lombrices y peces. En esta versión se calculan las concentraciones ambientales considerando aplicaciones repetidas. Esta ventaja permite hacer una validación de las concentraciones ambientales estimadas (CAE).

Los datos de entrada que utiliza SYNOPS_2 para calcular la CAE pueden ser fácilmente estimados u obtenidos de bases de datos. Estos datos incluyen: el tipo de aplicación, las características del cultivo (deriva aérea, edad, intercepción del plaguicida), las condiciones ambientales (precipitación diaria, temperatura promedio), los valores de las propiedades medioambientales e información relativa al sitio. SYNOPS fue desarrollado originalmente para evaluar cultivos característicos de los climas templados, por lo que su aplicación a frutos tropicales como la papaya está restringida por la falta de información.

El objetivo de este trabajo fue evaluar la capacidad de SYNOPSIS_2 para comparar el riesgo ambiental por uso de plaguicidas en el cultivo de la papaya, un fruto tropical caracterizado por su intenso uso de agroquímicos. Los siguientes parámetros relacionados al cultivo fueron calculados con pruebas experimentales: la intercepción por el cultivo y la deposición fuera de la aérea del cultivo (deriva aérea). Las CAE fueron comparadas con las concentraciones medidas de los plaguicidas en muestras de agua contaminadas por deriva aérea y por escurrimiento. Por último, se utilizó el modelo para evaluar el programa de aplicación de plaguicidas en una finca. Se identificaron aquellos plaguicidas que sería conveniente considerar en el diseño de futuros programas de monitoreo, así como en la implementación de estrategias para la disminución de la contaminación.

2. Materiales y Métodos.

2.1. SYNOPSIS (Synopsisches Bewertungsmodell für Pflanzenschutzmittel)

El indicador SYNOPSIS_2 (modelo sinóptico para evaluar productos para la protección de cultivos) descrito por Reus *et al.* (1999), fue programado utilizando Stella®8.1.1 para calcular Concentraciones Ambientales Estimadas (CAE) de plaguicidas en los siguientes compartimentos ambientales: agua contaminada por deriva (CAE_{DA} , [$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$]), agua de escurrimiento (CAE_{Esc} , [$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$]), suelo (y_t , [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$]) y deposición fuera del cultivo por deriva aérea ($DA\%$). A continuación se indican las modificaciones realizadas a los procedimientos de cálculo originalmente considerados en SYNOPSIS_2. Los cálculos de SYNOPSIS_2 para la carga que se deposita en un cuerpo de agua por deriva aérea durante la aplicación (DA_r) no toman en cuenta el ancho del cuerpo de agua. Por este motivo, la DA_r fue estimada resolviendo la integral (ecuación 1) de las ecuaciones propuestas por Hart *et al.* (1999) para deriva aérea en huertas de Árboles Frutales Juveniles, (AFJ, ecuación 2) y Tardíos (AFT, ecuación 3). Los límites de

integración fueron la distancia del borde del cultivo a la orilla más cercana (x_{min}) y la distancia del borde del cultivo a la orilla ubicada del otro lado del cuerpo de agua (x_{max}).

$$DA_T = IA \cdot Pe \cdot \int_{x_{min}}^{x_{max}} DA\%_{cultivo}(x) \cdot dx \quad (1)$$

$$\int_{x_{min}}^{x_{max}} DA\%_{AFJ}(x) \cdot dx = \left[a_1 x - b_1 x \cdot \ln x + c_1 x \ln^2 x \right]_{x_{min}}^{x_{max}}$$

$$\int_{x_{min}}^{x_{max}} DA\%_{AFT}(x) \cdot dx = \left[a_2 \cdot \arctan(b_2 x) \right]_{x_{min}}^{x_{max}}$$

Donde:

a_i , b_i y c_i son valores obtenidos de la integración simbólica de la ecuación 1 utilizando las constantes reportadas por Hart *et al.* (1999).

Pe es el perímetro del área de aplicación.

IA es el índice de agua (fracción del perímetro de la plantación que está rodeado por un cuerpo superficial de agua).

SYNOPS_2 estima la cantidad de plaguicida en el suelo que esta disponible para ser disuelto en el momento que ocurre una precipitación (ec 4). Con el objeto de estimar CAE_{Esc} y poder validarla se obtuvo la ecuación 5:

$$CD\%_{Esc} = \frac{Q}{P} \cdot f \cdot e^{\left[-t \cdot \ln 2 / T_{D50,suelo} \right]} \cdot \frac{100}{1 + Kd} \quad (4)$$

$$CAE_{Esc} = \frac{CD\%_{Esc} \cdot y_l \cdot z_s \cdot \rho}{P} \quad (5)$$

Donde:

$CD\%$ es el porcentaje de plaguicida en el suelo disponible para ser disuelto.

f es un factor que depende de la pendiente del terreno, la presencia de zonas buffer y la intercepción del cultivo durante la aplicación.

K_d es la constante de absorción en suelo.

P es la cantidad de precipitación.

Q es la cantidad de lluvia que escurre.

p es la densidad del suelo.

$TD50_{suelo}$ es el tiempo medio de desaparición del ingrediente activo en el suelo.

y_t es la cantidad de ingrediente activo (i.a.) en el suelo a tiempo t .

z es la profundidad del suelo en la que se asume que el plaguicida se distribuye después

de la deposición (3.5 cm).

Una vez programado, el modelo SYNOPS_2 se utilizó para evaluar el riesgo a la vida acuática por los plaguicidas utilizados en la producción de papaya. Se consideraron las dosis y frecuencias (Tabla 1) para un periodo de un año. Los promedios diarios de precipitación y temperatura (base de datos 1961-1992) fueron obtenidos de la estación meteorológica más cercana, ubicada a 23 km de la plantación (CNA, Comisión Nacional de Agua). El índice de agua (IA) se estimó digitalizando planos de la plantación con ArcView GIS 3.2 ®. Para cada plaguicida se calculó el índice de riesgo biológico de los siguientes organismos: alga (al), dafnia (da), lombriz (lo) y pez (pe). El riesgo por cada i.a. fue calculado con la exposición ambiental en agua (para alga, dafnia y pez) y suelo (para lombriz). La exposición ambiental se calculó mediante la CAE en términos de corto (CAE_{cp} , ecuación 6) y largo (CAE_{lp} , ecuación 7) plazo. Los índices de riesgo biológico agudo (RBA) y crónico (RBC) fueron calculados de acuerdo a las ecuaciones 8 y 9 respectivamente. Los valores de concentración letal media ($CL50$) fueron obtenidos de bases de datos oficiales y de proveedores (Tabla 1). Los valores utilizados corresponden a las siguientes especies: alga (especies de algas verdes), dafnia (*Daphnia magna*) y pez (*Salmo gardnieri*). SYNOPS_2 utiliza valores de concentración sin efecto ($CNOE$) para estimar el RBC , debido a que la disponibilidad de estos valores es bastante limitada, en este estudio se sustituyeron los valores de $CNOE$ por CL_{50} asumiendo que ambas

Tabla 1
Propiedades de los plaguicidas utilizados

Ingrediente Activo	Grupo químico	Uso	Aplicación			Propiedades Ambientales				Concentraciones Letales			
			Tiempo entre aplicaciones (d)	OP Anual (g/ha/año ¹)	TD50 suelo (d)	TD50 agua (d)	K _{ow} (L·kg ⁻¹)	Presión vapor @25-30 °C (mPa)	CE ₅₀ algas (mg L ⁻¹)	CL ₅₀ dafnia (mg L ⁻¹)	LC ₅₀ pez (mg L ⁻¹)	LC ₅₀ lombriz (mg L ⁻¹)	
Abamectina	Avermectinas	I, T	60	5	7.0E+01 ^c	4.0E+00 ^c	5.0E+03 ^c	0.0E+00 ^c	8.0E-02 ^c	3.0E-03 ^c	3.0E-03 ^c	2.8E+01 ^a	
Azoxystrobin	Strobilina	F	140	196	7.4E+01 ^b	5.5E+01 ^b	4.2E+02 ^a	1.1E 07 ^a	2.8E-01 ^b	3.1E-01 ^b	3.2E-01 ^b	2.8E+02 ^a	
Clorotalonil ^b	Organoclorado	F	17	3528	1.0E+01 ^a	6.0E+01 ^b	8.7E+03 ^a	7.6E-01 ^a	7.0E-02 ^b	7.8E-02 ^a	4.7E-02 ^a	2.8E+02 ^a	
Clorpirifos ^a	Organofosforado	N.A.	N.A	N.A	6.0E+01 ^a	5.7E+01 ^c	3.5E+03 ^a	2.7E+00 ^a	5.0E-01 ^a	1.0E-04 ^b	3.0E-03 ^a	1.0E+03 ^a	
Dicofenil	Organoclorado	A	120	148	6.0E+01 ^b	6.6E+01 ^b	5.0E+03 ^a	5.3E-02	7.5E-02 ^c	1.5E-02 ^c	1.2E-01 ^c	5.0E-01 ^d	
Giflósato	Fosfonoglicina	H	90	710	2.4E+01 ^b	1.6E+02 ^b	1.1E+04 ^a	9.0E-03 ^a	4.8E+02 ^b	8.7E+02 ^b	2.2E+03 ^b	1.4E+03 ^a	
Imidacloprid	Cloromocinilina	I	42	130	1.2E+02 ^a	3.1E+01 ^b	2.5E+02 ^a	2.0E-10 ^a	1.0E+01 ^a	8.5E+01 ^b	8.3E+01 ^b	1.1E+01 ^a	
Lambda Cyhalotrina	Piretroide	I	42	61	1.3E+02 ^b	2.9E+01 ^b	3.0E+05 ^a	2.0E-04 ^a	1.2E+00 ^b	4.9E-04 ^b	3.7E-04 ^b	1.2E+03 ^a	
Malatión ^a	Organofosforado	I	21	1304	1.3E+01 ^c	7.0E+00 ^c	1.8E+03 ^a	5.3E+00 ^c	5.0E+01 ^a	6.6E-01 ^d	1.0E-01 ^c	9.0E+00 ^d	
Mancozeb	Ditiocarbamato	F	70	3129	1.0E+00 ^b	2.1E+01 ^b	1.7E+02 ^a	9.0E-02 ^a	2.8E+00 ^b	6.6E-01 ^b	1.2E+00 ^b	4.5E+02 ^a	
Oxiteclacina	Tetraciclina	F	35	918	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	
Paraquat	Bipiridilo	H	90	406	1.0E+03 ^c	5.0E-01 ^b	1.0E+06 ^c	0.0E+00 ^c	1.7E-01 ^c	2.6E+00 ^c	3.2E+01 ^c	1.4E+03 ^a	
Pendimetalin	Dinitroanilina	F	70	310	5.3E+02 ^b	3.5E+01 ^b	1.6E+04 ¹	4.0E+00 ^c	5.5E-02 ^b	8.0E-02 ^b	1.7E-01 ^b	1.0E+03 ¹	
Pymetrozine	Triazina	I	42	326	2.9E+01 ^a	3.0E+01 ^d	1.1E+03 ^d	s.d.	2.2E+01 ¹	8.7E+01 ¹	1.0E+02 ¹	2.5E+02 ¹	
Sulfato De Estreptomicina	Antibiótico	F	70	417	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	7.0E-03 ^d	3.2E-02 ^d	1.8E+02 ^d	3.2E-02 ^d	
Tebuconazole	Benzotriazolida	A	120	2	2.9E+02 ^d	3.0E-01 ^d	6.1E+02 ^d	s.d.	1.6E-01 ^d	5.4E+00 ^d	1.7E-01 ^d	1.0E+03 ^a	
Thiamethoxam	Neonicotinoida	I	42	163	5.1E+01 ^a	2.5E+00 ¹	1.8E+02 ¹	2.7E-06 ^a	1.0E+02 ^a	1.0E+02 ^a	1.0E+02 ^a	1.0E+03 ^a	
Tiofanato Metílico	Benzimidazol	F	70	466	3.0E+01 ^b	1.8E+01 ^d	2.3E+02 ^d	s.d.	8.0E-01 ^b	9.3E+00 ^d	1.0E+01 ^b	s.d.	

(*) Plaguicidas utilizados en los experimentos.

Base de datos fuente

A: acandida^a Reus et al., 1988
 F: fungicida^b OECD, 2002
 H: herbicida^c Extoxnet, 2005
 I: insecticida^d PAN, 2005
 T: termiticida^e Kinglathem, 2005
 Entrenamiento personal^f Syngenta, 2005
 s.d. Sin datos disponibles
 N.A. No aplicado

revisión personal
 datos disponibles
 aplicado

Tabla 2

Propiedades del suelo en las fincas estudiadas.

Finca	Arcilla (%)	Arena (%)	Limo (%)	Textura (%)	Tipo de suelo	Densidad (g cm ⁻³)	pH	Capacidad Intercambio Orgánica (%)	Capacidad Iónica (cmol kg ⁻¹)
1	16.7	39.3	44.0	Franco Cambisol	1.16	7.00	3.0	22.0	
2	22.7	35.3	42.0	Franco Feozem	1.20	6.20	3.6	27.1	

(*) INEGI, 1985a and INEGI, 1985b.

(†) INEGI, 1985a and INEGI, 1985b.

variables están correlacionadas.

$$CAP_{cp} \text{ i.a.} = \max_{i=1}^{i=365} [CAE_i] \quad (6)$$

$$CAE_{ip} \text{ i.a.} = \sum_{i=1}^{i=365} [CAE_i] \quad (7)$$

$$RBA_{organismo} \text{ i.a.} = CAE_{cp} / CL_{50} \quad (8)$$

$$RBC_{organismo} \text{ i.a.} = CAE_{ip} / CL_{50} \quad (9)$$

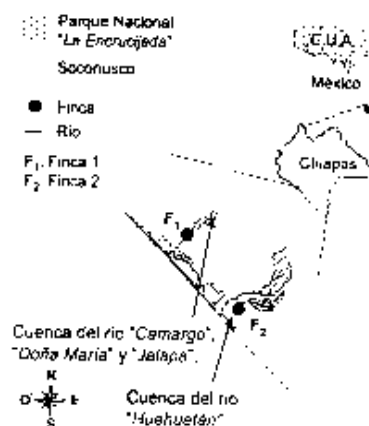


Fig.1 Sitio de estudio

2.2. Soluciones y Reactivos.

Se seleccionaron tres plaguicidas para cubrir un rango amplio de propiedades físicoquímicas y ambientales: clorotalonil (CTN); clorpirifos (CLP), el cual no es utilizado en las plantaciones estudiadas; y malatión (MLT). Las formulaciones de CTN (Talonil720™, i.a.>72%), CLP (Knocker480™, i.a.>48%) y MLT (Tacsafor1000™, i.a.≈100%) fueron obtenidas de la empresa TACSA (Tapachula, Méx). Los estándares de alta pureza (>98.5%) de CTN [2,4,5,6-Tetracloro-1-3-benzenodicarbonitrilo], CLP [ácido fosforotióico O,O-dietil O-(3,5,6-tricloro-2-piridilo)éster] y m-parathion [ácido fosforotióico O,O-dietil O-(4-nitrofenil) éster] utilizados para desarrollar las técnicas analíticas, fueron obtenidos en Supelco (Ciudad de México) mientras que MLT [(Dimetoxifosfinotiol)tiol] ácido butanedioico dietil éster] fue adquirido en Fisher (Ciudad de México).

2.3. Pruebas de Campo.

2.3.1. Descripción del Área de Estudio.

El estudio fue llevado a cabo en el estado de Chiapas, México, donde se reportaron 1.35 millones de hectáreas de tierras cultivadas y 2.4 miles de hectáreas dedicadas para la producción de papaya (SIAP, 2005). Para los experimentos se seleccionaron dos fincas de papaya (*Carica papaya* maradol) en el Soconusco, ambas están ubicadas río arriba de lagunas costeras (Fig.1). La Finca 1 (F₁) con 350 ha, está ubicada dentro de la cuenca del

río "Camargo, Doña María y Jalapa" (N15°17', O92°45'). El río "Doña María" cruza la plantación F, y río abajo se encuentra el área natural protegida "La Encrucijada". La Finca 2 (F₂) se localiza dentro de la cuenca del río "Huehuetán" (N14°55', O92°27'); un tributario del río Huehuetán cruza la plantación. En ambos sitios el clima es tropical subhúmedo AW(2), con precipitación anual alrededor de los 3200 mm, la altura sobre el nivel del mar es de entre 20-30 m y la temperatura promedio es de 27.5°C. El origen de los ríos está ubicado a una altura aproximada de 2000 m y cruzan zonas rurales y urbanas. Las características fisicoquímicas del suelo (Tabla 2) y su pendiente son similares en ambas plantaciones. Ya que ambas plantaciones son administradas por la misma compañía su configuración y manejo es similar: densidad (2800-3000 plantas-ha⁻¹), edad de inicio de producción (siete meses), método de aplicación de plaguicidas (turboatomizador suspendido), dosis de plaguicidas (Tabla 1) y la distancia entre árboles y líneas (2.8 y 1.2, respectivamente).

2.3.2. *Aplicación de Plaguicidas.*

Los plaguicidas fueron aplicados con un turboatomizador de 12 espreas con ventilador axial de 70 cm (ML-TS 800, Mañez y Lozano S.I.) operado a 2200 RPM, alimentado por un tanque de 400 L y transportado por un tractor (TC30, New Holland). Las pruebas de aplicación (2 por día) se encuentran resumidas en la Tabla 3. Se efectuaron seis aplicaciones en F₁ con el objetivo de obtener los parámetros necesarios para la modelación. Tres aplicaciones (A_{1, 3 y 5}) fueron realizadas en cultivos con árboles juveniles (4 meses de edad) y tres aplicaciones más (A_{2,4 y 6}) en cultivos con árboles maduros (8 meses de edad). Con el objetivo de validar el indicador, se efectuaron dos aplicaciones adicionales (A_{7 y 8}) en F₂ en cultivos con árboles maduros (14 meses de edad). En las pruebas A_{3, 4, 5 y 6} se utilizó solamente el plaguicida CTN, en tanto que una mezcla que contenía CTN, CLP y MLT se aplicó en las pruebas A_{1, 2, 7 y 8}. Antes de la aplicación, se

disolvieron en agua las siguientes cantidades de plaguicidas formulados: $1 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ de CTN y CLP y $0.5 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ de MLT. La dosis teórica de aplicación de plaguicidas (DP) fue de 240, 130 y $136 \text{ g i.a.}\cdot\text{ha}^{-1}$, en el mismo orden citado. Todos los cultivos tenían una forma rectangular de $80\times 40 \text{ m}$, su lado más largo era paralelo a la línea de árboles y, por tanto, a la dirección que seguía el tractor durante la aplicación. La ubicación de las líneas de árboles era perpendicular al canal de agua más cercano en todos los cultivos (excepto A_2).

2.3.3. Muestreo de la Carga al Suelo (CS) y estimación de la Intercepción por el Cultivo ($IC\%$).

Para capturar el plaguicida que se depositaba en el suelo o "carga al suelo" (CS) durante la aplicación, se utilizaron botes de PET con fondo plano a los que se agregó agua destilada (alrededor de 50 mL y 29 cm^2 de área superficial). Se verificó que la superficie del bote no absorbiese CTN colocando dos muestras de $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ y verificando su concentración tras un día de almacenamiento a 4°C en la oscuridad. No se observó

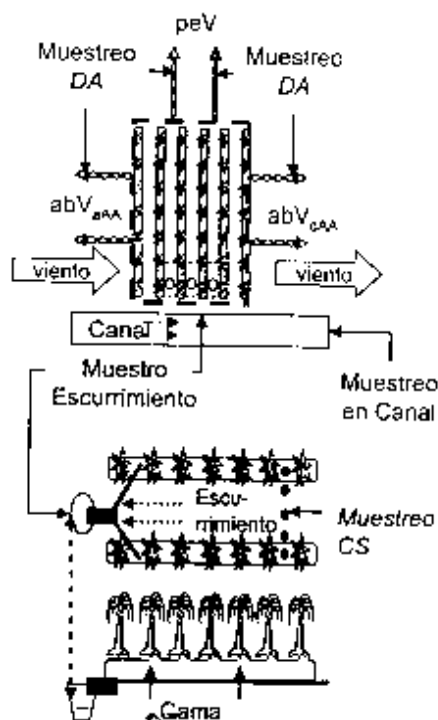


Fig. 2. Muestreos realizados durante las pruebas de aplicación.

Muestreo de Carga al Suelo (CS), ubicación del muestreo de Deriva Aérea (DA) con respecto al viento y al área de aplicación: perpendicular a la dirección del viento (peV) y viento abajo antes del área de aplicación (abV_{aAA}) y después del área de aplicación (abV_{dAA}).

Tabla 3
Pruebas de aplicación de plaguicidas.

		Número de Aplicación							
		A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	A ₇	A ₈
Cultivo	Finca	F1	F1	F1	F1	F1	F1	F2	F2
	Parcela (ha)	0.328	0.300	0.298	0.317	0.298	0.317	0.355	0.318
	Edad de los árboles	4	8	4	8	4	8	18	18
	Altura (m)	1.4	2.2	1.4	2.2	1.4	2.2	2.3	2.3
	Dirección de la pendiente	O-E/E-O	O-E/E-O	O-E/E-O	O-E/E-O	O-E/E-O	O-E/E-O	NO-SE	SO-NE
	Índice de Agua (IA)	26%	16%	17%	12%	17%	12%	34%	27%
	Ubicación del canal	E, 1.5 m	E, 1.5 m	E, 1.5 m	E, 1.5 m	E, 1.5 m	E, 1.5 m	SO, 55 m	NE, 13 m
	Dirección del viento	E	E	S	S	O	S	SO	NO
Aplicación	Velocidad viento (m/s)	0.9 ± 0.2	0.7 ± 0.6	0.7 ± 0.8	0.7 ± 0.8	1.6 ± 0.5	0.7 ± 0.5	0.9 ± 0.2	1.0 ± 1.5
	Fecha	5 de Julio de 2005		13 de Julio de 2005		20 de Julio de 2005		3 de Junio de 2005	
	Plaguicidas	CTN, CLP, MLT	CTN, CLP, MLT	CTN	CTN	CTN	CTN	CTN, CLP, MLT	CTN, CLP, MLT
	DP (mg/m ²)	191, 127, 132	235, 157, 163	280	288	280	288	158, 111, 105	198, 132, 137

ninguna diferencia entre las concentraciones medidas antes y después del almacenamiento. Previo a la aplicación, los botes fueron colocados (ver Fig. 2) en dirección perpendicular a las líneas de los árboles en tres posiciones diferentes (nueve líneas por área de aplicación, cinco botellas por línea): dos sobre la cama (en la línea de los árboles), dos a 70 cm de la cama y una a la mitad de la distancia entre dos camas. Para disminuir la cantidad de análisis de plaguicidas a realizar se prepararon muestras compuestas mezclando el agua contenida en 5 o 15 muestras de CS. Con el objeto de validar el uso de mezclas compuestas, se comparó la estimación de la carga al suelo utilizando muestras sencillas ($n=5$) y usando muestras compuestas de 5 ($n=3$)-y 15 ($n=3$) muestras. El cálculo de CS se hizo de acuerdo a la ecuación 10. La cantidad de agua presente en la muestra fue calculada restando el peso de la muestra del peso en seco del bote. El límite de captura y detección para el método de muestreo fue de $3.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$.

$$CS[\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}] = - \frac{\text{agua}[\text{g}] \cdot i.a.[\text{g}\cdot\text{L}^{-1}]}{\rho_{\text{agua}}[\text{g}\cdot\text{L}^{-1}] \cdot \text{area}_{\text{muestra}}[\text{m}^2]} \quad (10)$$

En el que:

ρ_{agua} : es la densidad del agua a 25°C.

La interceptación por el cultivo ($IC\%$) fue calculada como el porcentaje de dosis de plaguicida que no alcanzó el suelo debajo de las plantas (ecuación 11). La dosis nominal de plaguicida aplicado (DP) se calculó dividiendo la cantidad aplicada entre el área del cultivo tratado. La cantidad aplicada se estimó a partir de la concentración teórica de cada ingrediente activo y del volumen de mezcla presente en el tanque antes y después de la aplicación.

$$IC\% = 100 \left[1 - \frac{CS}{DP} \right] \quad (11)$$

2.3.4. Muestreo de Deriva Aérea (DA).

La deriva aérea fue calculada como la proporción de i.a. (con respecto a DP) depositado sobre el suelo a diferentes distancias fuera del área de aplicación (ecuación 10). Previamente a la aplicación se colocaron botes de PET, con fondo plano y conteniendo agua destilada (alrededor de 75 mL y 20 cm² de área superficial), a diferentes distancias del borde del cultivo tratado (0, 2, 5, 10, 15, 20, 30; ver Fig. 2). La vegetación circundante al punto de muestreo fue removida para evitar que interceptara parte del plaguicida. Cuando fue posible, se colocaron los botes para muestreo en líneas perpendiculares a los cuatro bordes del área de aplicación (2 por lado, ver Fig. 2). Con el objetivo de validar las concentraciones de plaguicidas en aguas contaminadas por deriva aérea durante la aplicación, se tomaron muestras de agua discretas de canales adyacentes durante las aplicaciones A_4 y A_8 . Las muestras fueron tomadas 15 m corriente abajo del área tratada después de que la aplicación había comenzado (0, 5, 10, 15 y 45 minutos). La distancia desde el borde del cultivo hasta el canal fue de 1.5 m en la prueba T_4 y de 13 m en la prueba T_8 . La profundidad del agua fue de 0.30 y 0.15 m respectivamente. Durante la aplicación

se midió la temperatura del aire, la humedad relativa y la velocidad del viento cada cinco minutos, haciendo uso de un mini-medidor de calidad ambiental (Sper Scientific 850070). El límite de captura y detección para el método de muestreo descrito fue de $1.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$.

2.3.5. Muestreo del Esguerrimiento.

Se tomaron muestras de agua de esguerrimiento aprovechando el sistema de drenado de la plantación. Comúnmente los árboles de papaya son colocados sobre camas (15-30 cm de altura) que se construyen siguiendo la pendiente natural del terreno (Fig. 2). El espacio vacío entre dos camas (donde transita el tractor) conduce el agua a canales secundarios. Se colocaron tres contenedores por área de aplicación para capturar el agua de esguerrimiento en la parte baja de la pendiente. El agua fue colectada a través de un tubo de PVC conectado al contenedor que estaba enterrado en el suelo y tapado para evitar que la muestra se diluyera con agua de lluvia. El agua captada por cada contenedor correspondió al esguerrimiento proveniente de áreas de 56 m^2 (20x2.8 m). Las muestras de agua de esguerrimiento fueron colectadas tan rápido como era posible (<8 h después de la lluvia) en bolsas *Whirl-Pak*® de 210 ml. Las muestras de Carga al Suelo y Deriva Aérea fueron recogidas inmediatamente después de la aplicación y enfriadas con hielo durante su transporte al laboratorio.

En el laboratorio todas las muestras fueron almacenadas en la oscuridad a una temperatura de -10°C hasta su análisis. Las muestras de agua de esguerrimiento se centrifugaron a 2000 rpm durante 10 min para eliminar los sólidos suspendidos. Los resultados de las aplicaciones T_1 a T_6 , realizadas en el sitio F_1 fueron utilizados para comparar las concentraciones medidas (CM_{ESC}) y las estimadas (CAE_{ESC}). Se obtuvieron ecuaciones empíricas para corregir la CAE_{ESC} de CTN y validarla contra los resultados de CM_{ESC} de experimentos independientes del sitio F_2 (A_8).

2.4. Análisis de Muestras.

Se escogió la Micro Extracción en Fase Sólida (SPME por sus siglas en inglés) como método de extracción para los análisis. La SPME es un método rápido, confiable, que no utiliza solventes y que ha sido utilizada anteriormente para monitorear plaguicidas organoclorados y organofosforados en muestras ambientales acuosas (Lambropoulou *et al.*, 2000; Lambropoulou *et al.*, 2002; Hernández *et al.*, 2004). Las fibras para SPME y el portafibra para extracción manual fueron proveídos por Supelco (Ciudad de México). Las condiciones (fibra, tipo de sal, concentración de sal) para la extracción fueron optimizadas utilizando un diseño factorial 2^3 similar al propuesto por Battle *et al.* (1999). Se prepararon y almacenaron soluciones madre en metanol (Fluka, grado *pestanal*) de un solo plaguicida ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y mezclados ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$); las soluciones se resguardaron a -10°C en la oscuridad. Para probar cada combinación de las condiciones de extracción, se utilizaron muestras de concentración conocida de $10 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de CTN, CLP, MLT y m-parathion (PRT) en agua destilada ($n=3$). Se seleccionó el insecticida PRT como estándar interno debido a que no es utilizado en la plantación. El procedimiento optimizado para la extracción fue: fibra PDMS (100 μm), colocar 2.5 mL de muestra en vial ámbar de 4 mL, adicionar 10 μl de PRT ($1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) como solución estándar, añadir 0.75 g NaCl (Omnichem, grado analítico) y cerrar el vial con tapa de PTFE y septa de silicona (Supelco). Introducir la fibra en la solución por 20 min a temperatura ambiente con agitación vigorosa utilizando una barra magnética de 5 mm cubierta con PTFE.

Los análisis de plaguicidas fueron efectuados en un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Clarus-500 equipado con un detector de captura de electrones ^{63}Ni DCE, sistema de inyección *split/splitless* y columna PE-XLB (30 m X 0.250 mm i.d., 0.2 μm grosor de película) proveída por Perkin Elmer. La desorción de la fibra de SPME se realizó por calentamiento en el puerto de inyección a 280°C . El programa para la temperatura del

horno fue de 150°C por 2 min, rampa de 15°C·min⁻¹ hasta 210°C y rampa de 10°C·mm⁻¹ hasta 250°C. La temperatura del detector fue fijada a 320°C. El tiempo en modo *splitless* fue de 1 min. El gas acarreador fue helio a 30 mL·min⁻¹ y el gas de *make-up* fue nitrógeno a 40 mL·min⁻¹. Para asegurar que la fibra no retuviese residuos del análisis anterior, esta se expuso durante 6 min adicionales a 280°C en otro puerto de inyección. Para limpiar la columna cromatográfica se corrió un blanco con el programa del horno cada diez extracciones. El desempeño de una fibra de SPME fue evaluado tras haber sido usada 80 ocasiones, para ello se efectuó la extracción de muestras de concentración conocida (5, 10, 20 y 30 µg·L⁻¹) obteniéndose excelentes eficiencias de recuperación (103±18%).

La calibración del método de extracción y análisis se hizo para un amplio rango de concentraciones de CTN, CLP y MLT (0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 10, 50, 100 y 500 µg·L⁻¹). Se obtuvieron dos ecuaciones lineales para cada ingrediente activo, curva de concentración baja (0.1-10 µg·L⁻¹) y curva de concentración alta (10-500 µg·L⁻¹), la correlación fue buena (n=5, p<0.05, r² >0.98) y los coeficientes de variación fueron aceptables (5-18%, excepto CLP CV=25%). Se consideró como límite de detección la concentración más baja utilizada para calibración del método (0.1 µg·L⁻¹ para todos los analitos).

2.5. Análisis Estadístico.

Todos los análisis estadísticos fueron realizados con el paquete Statistica 7.1 (© Statsoft, Inc.).

Tabla 4
Resultados de Carga al Suelo

Edad de los árboles	C5 muestras compuestas			AA porAA			CS/DP %porM			IC% para CTN	
	i.a.	n	x ± 95%	n	x	± 95%	n	x	± 95%	n	x ± 95%
maduros	CTN	14	14.9 ± 4.2	5	14.8	±6.3	3	57.4	± 12.7	3	42.6 ± 12.7
	CLP	8	5.2 ± 2.3	3	5.3	±2.4	3	40.3	±9.5	-	
	MLT	8	5.3 ± 2.4	3	5.4	±3.2	3	39.5	± 15.3	-	
juveniles	CTN	9	20.1 ± 4.0	3	20.1	± 13.6	3	79.9	±25.3	3	20.1 ± 25.3
	CLP	3	7.0 ± 4.9	1	7.0	± NA	1	55.1	± NA.	-	
	MLT	3	7.3 ± 5.8	1	7.3	± N.A.	1	55.2	± N.A.	-	

(AA) área de aplicación; (i.a.) ingrediente activo; (CTN) clorotalonil; (CLP) clorpirifos; (MLT) malatión; (IC%) intercepción del cultivo; (CS) carga al suelo.

3. Resultados.

3.1. Carga al Suelo (CS) e Intercepción por el Cultivo (IC%).

Los resultados de la carga de plaguicida depositada en el suelo (CS) se encuentran resumidos en la Tabla 4. Nuestros resultados muestran que la proporción de carga al suelo (%CS/DP) fue significativamente mayor para el CTN (57.4±12.7%) que para el CLP (40.3±9.5%) y el MLT (39.5±15.3%; g.l.=2,8; p=0.01). Esta diferencia puede haberse debido a que el CTN tiene una volatilidad un orden de magnitud menor que el CLP y el MLT (Tabla 1). Pérdidas por volatilización pudieron haber ocurrido durante la deposición del plaguicida, o en el tiempo transcurrido entre la deposición y la recolección de los botes de muestreo. Por lo tanto, solo se utilizaron los resultados de CTN para el cálculo de CS, IC% y DA%. La CS no fue significativamente diferente cuando se trató de muestras individuales o compuestas por agua de cinco o quince botes (g.l.=2; p=0.47), cada muestra fue analizada dos veces. Por lo tanto, el resto de los análisis y cálculos se realizó utilizando muestras compuestas por agua de quince botes (n=3 por aplicación). Se observa que la IC% fue significativamente mayor (p=0.04; juveniles n=9; maduros n=15) en árboles maduros (IC%=42.6±12.7%) que en árboles juveniles (IC%=20.1±25.3%). A pesar de la diferencia en las edades de los árboles maduros de F¹ (8 meses) y F₂ (14 meses) la IC% no fue estadísticamente distinta (g.l.=1,5; p=0.88); debido a esto, en este estudio se considera como árbol maduro de papaya a los árboles mayores a 8 meses.

3.2. Deriva Aérea (DA%).

Las condiciones climatológicas que prevalecieron durante los experimentos fueron bastante similares ya que todas las aplicaciones fueron hechas alrededor del mediodía ($T=35.7\pm 0.8^{\circ}\text{C}$; $\text{H.R.}=53.8\pm 7.8\%$). La velocidad máxima del viento que se presentó fue de $1.6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (Tabla 3). Para evaluar la deriva aérea se tomaron en cuenta los siguientes factores: edad de los árboles (juveniles o maduros), distancia y ubicación del muestreo con respecto a la dirección del viento y el sitio de aplicación (Fig. 2): perpendicular a la dirección del viento en ambos lados del sitio de aplicación (-peV) o, viento abajo antes o después del sitio de aplicación (-abV). No fue posible colocar botes para muestreo en cada distancia y dirección en todos los experimentos debido a la presencia de canales, vegetación y al hecho de que el área es utilizada intensivamente para el cultivo de la papaya. Sin embargo, se obtuvieron al menos tres repeticiones en la distancia 0 y tres o más puntos para cada combinación de ubicación y distancia con respecto al borde del cultivo (Fig. 3). El análisis de varianza de los valores de %DA transformados logarítmicamente demostró que el %DA es influenciado significativamente ($p<0.01$) por la distancia y la ubicación del muestreo con respecto al área de aplicación. Por el contrario, la edad de los árboles no fue significativa en los resultados de %DA ($p=0.19$). Los valores de DA% fueron agrupados por medio de la prueba *post-hoc* de Tukey se muestran en la Figura 3. El valor del percentil 90 se calculó para poder comparar nuestros resultados con curvas de referencia (Fig. 4); este procedimiento es el propuesto por el foro FOCUS-SW (2001) para los análisis "peor de los casos". Las curvas de referencia utilizadas fueron las propuestas por Hart *et al.* (1999) para huertas de árboles frutales juveniles (AFJ) y maduros (AFM). Haciendo uso del análisis de regresión no lineal, se obtuvo una buena correlación al ajustar los percentil 90 de nuestros resultados (ecuaciones 12, 13, 14 y 15) con el modelo de decaimiento utilizado por Hart *et al.* (1999) para AFM. Las

concentraciones de CTN en muestras de agua tomadas de los canales adyacentes (A_4 y A_8) se muestran en la Figura 5.

$$\text{Juveniles, } abV_{dAA} : DA\% = [1.00 \cdot 10^{-2} + 7.82 \cdot 10^{-4} \cdot d^2]^1; r^2 = 0.99; g.l. = 2; p = 0.09 \quad (12)$$

$$\text{Juveniles, } peV : DA\% = [2.20 \cdot 10^{-2} + 6.42 \cdot 10^{-3} \cdot d^2]^1; r^2 = 0.99; g.l. = 2; p = 0.07 \quad (13)$$

$$\text{Maduros, } abV_{dAA} : DA\% = [1.00 \cdot 10^{-2} + 2.80 \cdot 10^{-4} \cdot d^2]^1; r^2 = 0.95; g.l. = 3; p = 0.06 \quad (14)$$

$$\text{Maduros, } peV : DA\% = [6.08 \cdot 10^{-2} + 1.60 \cdot 10^{-3} \cdot d^2]^1; r^2 = 0.82; g.l. = 3; p = 0.21 \quad (15)$$

3.3. Concentraciones medidas en agua de escurrimiento (CM_{Esc}).

La primera lluvia después de cada experimento de aplicación ocurrió a los dos días (aplicaciones $A_{3,6}$) o a los cuatro días (aplicaciones $A_{1, 2, 7}$ y 8). Los promedios de las concentraciones CM_{Esc} de cada i.a. se presentan en la Tabla 5. De acuerdo a la prueba de Tukey ($\alpha=0.05$), la concentración CM_{Esc} de CTN ($7.4 \pm 4.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; $n=21$) fue significativamente mayor que la de CLP ($0.8 \pm 0.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; $n=9$) y MLT ($2.4 \pm 1.9 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; $n=9$). Estos resultados se explican en parte por el hecho de que la dosis de CTN fue aproximadamente el doble que la de los otros dos plaguicidas aplicados.

Tabla 5
Niveles de contaminación por plaguicidas en aguas de escurrimiento.

	Número de Aplicación							
	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8
t_{Esc} (d)	4			2		2		4
Precipitación (mm)	51		46			30		40
Escurrimiento estimado*	47%		46%			33%		40%
CTN _{Esc} (mg/L)	7.1 ± 1.2	4.8 ± 1.8	8.1 ± 0.7	6.2 ± 1.9	16.0 ± 3.1	6.5 ± 1.5	n.r.	3.3 ± 1.5
CLP _{Esc} (mg/L)	1.7 ± 0.5	0.3 ± 0.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.r.	0.3 ± 0.2
MLT _{Esc} (mg/L)	4.3 ± 0.3	1.7 ± 0.7	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.r.	1.3 ± 0.3

(CTN) clorotalonil; (CLP) clorpirifos; (MLT) malatión. (n.a.):plaguicida no aplicado, (n.r.):muestra no recuperada. (DP) Dosis aplicada del Plaguicida, (F1) Finca 1; (F2) Finca 2. (t_{Esc}) tiempo transcurrido entre la aplicación y la primera lluvia.

* Modelo de escurrimiento Lutz y Maniak descrito en Raus *et al.*, 1999.

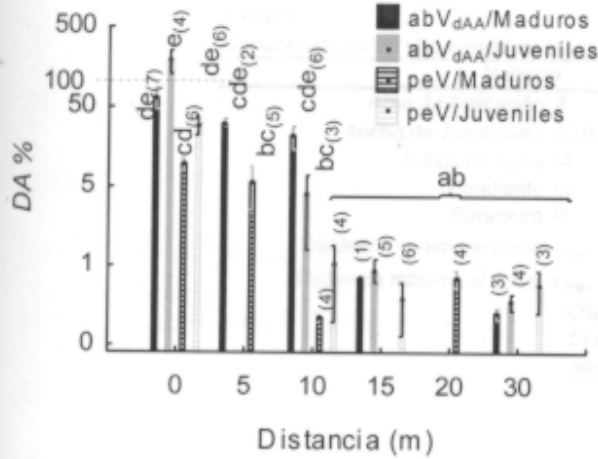


Fig. 3. Valores medidos de Deriva Aérea (%DA) para árboles de papaya.

Las letras "a, b, c, d y e" representan los grupos detectados mediante la prueba de Tukey HSD ($g.l.=15,56, p<0.05$). El número de réplicas se muestra entre paréntesis sobre las barras. La ubicación de los muestreos fue: perpendicular a la dirección del viento (-peV) y viento abajo después del área de aplicación (-abV_{dAA}).

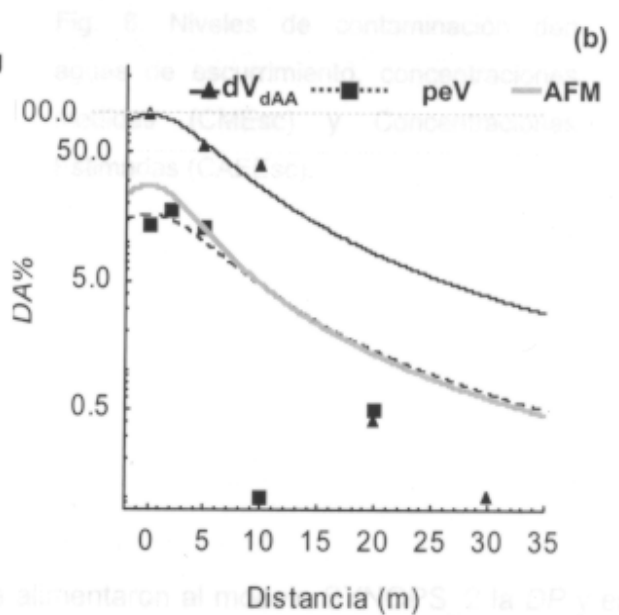
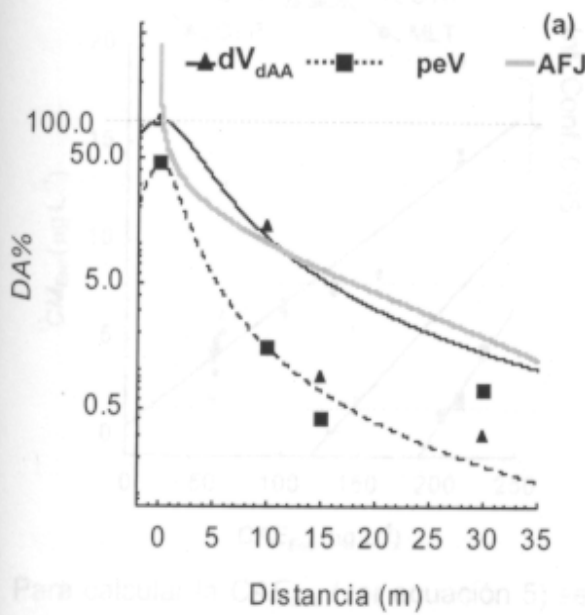


Fig 4. Percentil 90 de Deriva Aérea para árboles de papaya juveniles (a) y maduros (b). La ubicación de los muestreos fue: perpendicular a la dirección del viento (-peV) y viento abajo después del área de aplicación (-abV_{dAA}).

*Hart *et al.*, (1999) ecuaciones obtenidas con datos de Ganzelmeier *et al.*, (1995) para Árboles Frutales Juveniles (AFJ) y maduros (AFM).

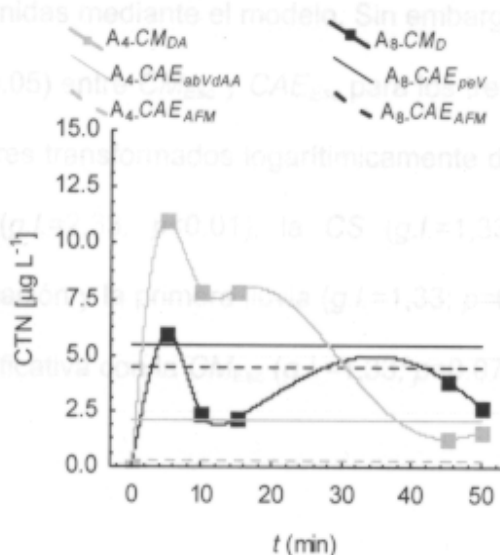


Fig 5. Evolución en el tiempo de los niveles de contaminación por clorotalonil ocasionados por Deriva Aérea en agua de canales adyacentes al área de aplicación. Aplicaciones A₄ y A₈. Niveles medidos (CM_{DA}) y estimados (CAE_{DA}). Las curvas de CM_{DA} fueron hechas con suavizado bicúbico.

Tabla 6
Características del sitio consideradas para la modelación de Synops

Variable	Unidad
Área de Aplicación A	339 ha
Ancho de Zona Bufer AZB	0 m
Índice de Agua I_A	50.4 %
Pendiente m	2.5 %
Perímetro P	11.7 km
Distancia mínima al canal x_{\min}	3 m
Distancia máxima al canal x_{\max}	8 m
	0%
	3.6 %
5) pcV, árboles de papaya maduros	
Jelo húmedo arenoso	

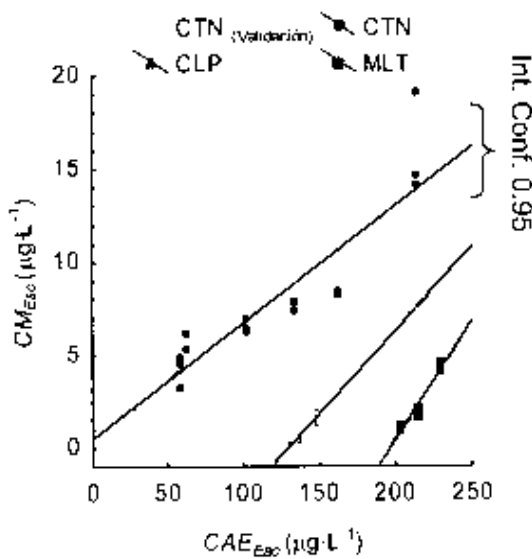


Fig. 6. Niveles de contaminación den aguas de escurrimiento, concentraciones medidas (CM_{Esc}) y Concentraciones Estimadas (CAEEsc).

Para calcular la CAE_{Esc} (ver ecuación 5) se alimentaron al modelo SYNOPOS_2 la DP y el $\%IC$ así como algunos valores correspondientes a las características del sitio (ver Tabla 6). Los análisis de plaguicidas muestran que las CM_{Esc} (Fig. 6) representan solamente una fracción ($7.1 \pm 1.2\%$ para CTN, $0.5 \pm 0.4\%$ para CLP y $1.1 \pm 0.5\%$ para MLT) de las CAE_{Esc} obtenidas mediante el modelo. Sin embargo, se encontraron correlaciones significativas ($p < 0.05$) entre CM_{Esc} y CAE_{Esc} para los tres plaguicidas. El análisis de covarianza para los valores transformados logarítmicamente de CM_{Esc} mostró una relación significativa con el i.a. ($g.l.=2,33$; $p < 0.01$), la CS ($g.l.=1,33$; $p = 0.01$) y el tiempo transcurrido entre la aplicación y la primera lluvia ($g.l.=1,33$; $p = 0.01$). La cantidad de lluvia no tuvo una relación significativa con la CM_{Esc} ($g.l.=1,33$; $p = 0.07$).

3.4. Evaluación del riesgo ecológico.

Se evaluaron los índices de riesgo para quince de los diecisiete plaguicidas que son aplicados en las fincas F_1 y F_2 . Hubo una fuerte correlación ($r^2=0.97-0.99$; $p=0.01$) entre los índices de riesgo biológico agudo (RBA) y crónico (RBC), debido a que los índices de persistencia a corto (CAE_{cp}) y largo plazo (CAE_{lp}) con que son calculados también estaban correlacionados ($r^2=0.74$; $p<0.01$). Debido a esto, en la Figura 7 se omitieron los resultados de RBA , en tanto que los valores de CAE_{cp} , CAE_{lp} y RBC se normalizaron con el valor del i.a. que obtuvo el mayor valor en el índice respectivo. La escala logarítmica utilizada permite clasificar más fácilmente el nivel de persistencia o riesgo que presenta cada plaguicida.

4. Discusión.

4.1. Aplicación de los Plaguicidas.

Los valores de $\%IC$ calculados mediante nuestros resultados (Tabla 4) fueron más bajos que los reportados para huertas perennes de árboles frutales y viñedos (40-80%, según la estación) en las tablas utilizadas para SYNOPS_2 (Reus *et al.*, 1999). Los bajos valores de $\%IC$ indican que el método utilizado para la aplicación es ineficiente, lo que posiblemente se debe a la baja altura y poca densidad del follaje de los árboles de papaya. Además, Davis y Williams (1990) encontraron que el uso de los turboatomizadores ocasiona una alta variabilidad en la deposición del plaguicida. En nuestros experimentos hubo una variabilidad mayor en las aplicaciones sobre árboles juveniles ($CV=50.6\%$) que en árboles maduros ($CV=25.8\%$). Este efecto posiblemente se debe a que la mayor cantidad de follaje presente en árboles maduros disminuye la presencia de corrientes de viento horizontal y vertical. Los bajos niveles de eficiencia de aplicación en papaya, indican que es necesario mejorar la técnica para poder incrementar el desempeño económico y ambiental de la aplicación de plaguicidas mediante

turboatomizador. Nuestros resultados también apoyan la necesidad de que al utilizar SYNOPS_2 se usen valores específicos para el cultivo.

4.2. Deriva Aérea

A excepción del caso de deriva aérea en dirección perpendicular al viento ($-peV$) para árboles maduros de papaya (ecuación 15, $p=0.21$), se obtuvo una buena correlación al ajustar los percentil 90 de nuestros resultados ($p<0.10$) con el modelo de decaimiento utilizado por Hart *et al.* (1999) para AFM. Al comparar las curvas de regresión obtenidas con las curvas reportadas por Hart *et al.* (1999) para AFJ y AFM, se observó que en el caso de DA en árboles juveniles, la curva obtenida ($-peV$, ecuación 13) quedó ligeramente debajo de la ecuación AFJ de Hart *et al.*, (1999). Por el contrario, la curva obtenida a partir de los datos de $\%DA$ en árboles maduros (peV , ecuación 15), fue muy similar a la curva para AFM reportada por Hart *et al.*, (1999). Las ecuaciones obtenidas con datos tomados viento abajo, después del área de aplicación (abV_{dAA} , ecuaciones 12 y 14), representan el "peor de los casos" para la aplicación con turboatomizador en plantaciones de papaya. Los datos utilizados por Hart *et al.* (1999) para obtener las ecuaciones de $\%DA$ (AFJ y AFM), fueron obtenidos de estudios llevados a cabo en Alemania por Ganzelmeier *et al.* (1995). En estos experimentos las condiciones climatológicas presentes fueron de temperaturas menores a los $25^{\circ}C$, velocidades de viento menores a $5\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y dirección del viento perpendicular al muestreo de DA (peW).

Como era de esperarse, hubo una mayor cantidad de deposición de plaguicida sobre los botes colocados viento abajo después del área de aplicación $-abV_{dAA}$ ($p<0.05$, ver grupos mediante prueba de *Tukey* en Fig. 3) que sobre los botes que fueron colocados en dirección perpendicular al viento $-peV$. A diez metros de distancia del área de aplicación y dirección $-abV_{dAA}$ la deposición fue 9.3 veces mayor cuando se trato árboles maduros que

cuando se trato árboles juveniles. Durante las aplicaciones en árboles juveniles, las espreas superiores del turbodosificador permanecieron cerradas (dos por lado), esto pudo haber causado que la %DA fuese menor en las aplicaciones sobre árboles juveniles. A distancias mayores a diez metros, no se encontraron diferencias por la dirección del viento o la edad del cultivo (Fig.3, grupo ab).

4.3. Validación de Deriva Aerea

Las concentraciones de CTN en muestras discretas tomadas del agua de canales adyacentes al área de aplicación fueron utilizadas para validar la carga por DA a cuerpos de agua superficial adyacente. La Figura 5 muestra la evolución en el tiempo de la concentración de CTN. Concentraciones pico de 11.0 y 6.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (aplicaciones A₄ y A₈), se presentaron a los cinco minutos de haber iniciado la aplicación; 45 minutos después aún se presentaron niveles de 2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Para calcular la CAE_{DA} , se estimó la deposición ($\text{mg i.a.}\cdot\text{m}^{-2}$) utilizando las ecuaciones de Hart et al., (1999) y las obtenidas mediante nuestros experimentos (ecuaciones 14 y 15) en función de la profundidad del agua (z_a) en el canal y de la distancia que lo separaba del área de aplicación (ecuación 16). La concentración medida (MC_{SD}) fue 5.2 veces mayor que el valor estimado mediante la ecuación 14 en la aplicación A₄ (Fig. 5). La subestimación de CAE_{DA} pudo deberse a que la ecuación 16 supone que ocurre una homogenización inmediata del plaguicida en el agua. La suposición seguramente no fue valida debido a que la corriente del agua era muy lenta y sin turbulencia. En la aplicación A₈, la corriente del canal adyacente era mayor, en este caso la concentración estimada fue subvalorada solamente por un factor de 1.4. (Fig. 5). Las concentraciones estimadas mediante las ecuaciones de Hart et al., (1999) fueron menores. Sin embargo, tanto estas como las estimaciones mediante las ecuaciones 14 y 15 estuvieron dentro del mismo orden de magnitud con respecto a los

niveles de contaminación medidos ($0.4-5.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para la CAE_{DA} y $2.0-11.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para la CM_{DA}). Schulz *et al.* (2001) obtuvieron una estimación más aproximada (1.0-1.3 veces mayor) a los niveles encontrados de contaminación por deriva aérea en aguas de ríos tributarios. En lugar de los percentil 90, Schulz *et al.* (2001) utilizaron un valor experimental de deposición sobre el agua para hacer la estimación. Este procedimiento no fue posible en nuestro caso, debido a que no tomamos mediciones de deposición sobre el canal. Sin embargo, la manera en que realizamos el cálculo es la que se utiliza en una evaluación de riesgo ambiental.

$$CAE_{DA} = \frac{DA\%(d) \cdot IA}{z_a} \quad (15)$$

Donde: z_a es la profundidad del agua en el canal.

4.4. Validación de la contaminación por escurrimiento (CM_{Esc}).

En este estudio se monitoreó la presencia en aguas de escurrimiento de un fungicida organoclorado (CTN) y dos insecticidas organofosforados (CLP y MLT). El rango de contaminación presente ($0.3-16.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) fue menor que el reportado en otros estudios de escurrimiento a mesoescala (<1 ha). Por ejemplo, en estudios aún no publicados citados por Potter *et al.* (2001) que fueron realizados a nivel mesoescala, se reportan concentraciones de CTN de $50-130 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. En ese caso la lluvia fue natural y ocurrió dos días después de la aplicación. En otros estudios de escurrimiento a mesoescala realizados en huertas de naranja (Liu *et al.*, 2003) y en viñedos (Lennartz *et al.*, 1997), se encontraron concentraciones de $190-370 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ del herbicida simazine. La CM_{Esc} fue baja en nuestros experimentos a pesar de que el tiempo transcurrido entre la aplicación y la primera lluvia fue corto (3.4 ± 0.5 d). La cantidad de lluvia podría explicar en parte las diferencias encontradas entre nuestros experimentos y los mencionados (Lennartz *et al.*,

1997; Potter *et al.*, 2001; Liu *et al.*, 2003). En los experimentos realizados por Lennartz *et al.* (1997) y Liu *et al.* (2003) la precipitación fue aproximadamente la mitad (16-22 mm) que la ocurrida en los nuestros (30-51 mm), lo que resultó en concentraciones de escurrimiento mayores. De acuerdo con estos datos, una simulación "peor de los casos" realizada a nivel mesoescala por van Wesenbeeck *et al.* (2001) con precipitaciones altas (76-78 mm) de lluvia artificial, ocasionó un rango de concentraciones de diclosulam similar al nuestro (6.6-7.9 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Sin embargo, las bajas concentraciones encontradas en nuestros experimentos también pudieron haberse debido a las limitaciones del método de muestreo. Dadas las altas precipitaciones ocurridas (Tabla 5) y la dificultad de usar contenedores de más de 50 L de capacidad, solo una parte del escurrimiento era colectado. Primeramente el tanque se llenó con la parte inicial del escurrimiento o "*first-flush*" que suele ser el más contaminado, posteriormente el fluido inicial pudo haber sido lavado del tanque, ya que el agua podía seguir entrando. La adsorción del plaguicida a las partículas del suelo arrastrado por la erosión, también pudo haber sido significativa dado que CTN y CLP tienen valores altos de $K_{CO\%}$ y las muestras contenían una cantidad alta de sedimentos suspendidos.

Como ya se señaló, el valor medido de la contaminación (CM_{ESC}) fue solamente 1.1-7.7% del estimado CAE_{ESC} . La sobreestimación es comúnmente observada en la simulación del destino ambiental de los plaguicidas (Beulke *et al.*, 2000) y es aceptable dentro del ámbito del análisis de riesgo ambiental, debido que hace más conservadora la estimación del riesgo. Por otra parte, entre CM_{ESC} y CAE_{ESC} se encontró una correlación significativa mediante los coeficientes de *Pearson* (Fig. 6 y ecuaciones 17-19), esta correlación indica que SYNOPSIS predice los cambios en el nivel de contaminación debido a cambios en la carga al suelo (CS) y el tiempo transcurrido entre la aplicación y la primera lluvia (t_{ESC}). Los cambios en CS se deben a la diferencia en la intercepción del cultivo por árboles maduros

y juveniles. Las ecuaciones lineales que relacionan CM_{Esc} y CAE_{Esc} (ecuaciones 17-19) se obtuvieron para corregir el nivel de contaminación estimado CAE_{Esc} . Utilizando resultados de un experimento independiente realizado en F_2 (aplicación A_R) se validó la corrección de CAE_{Esc} para CTN. CM_{Esc} fue ligeramente similar ($n=3$; $p=0.07$) al valor corregido de CAE_{Esc} . Dos de las tres mediciones de CTN cayeron dentro de los límites de confianza ($\alpha=0.05$) de la estimación (Fig. 6). Por tanto, la extrapolación a nivel finca puede considerarse aceptable para evaluaciones de riesgo.

$$CTN_{Esc}[\mu g \cdot L^{-1}] = 1.67 + 5.30 \cdot 10^{-2} \cdot [CAE]; r^2 = 0.56; g.l. = 1,16; p < 0.01 \quad (17)$$

$$CLP_{Esc}[\mu g \cdot L^{-1}] = -11.1 + 8.60 \cdot 10^{-2} \cdot [CAE]; r^2 = 0.72; g.l. = 1,7; p < 0.01 \quad (18)$$

$$MLT_{Esc}[\mu g \cdot L^{-1}] = -23.5 + 1.20 \cdot 10^{-1} \cdot [CAE]; r^2 = 0.85; g.l. = 1,7; p < 0.01 \quad (19)$$

Además del sesgo presente en el experimento, la sobreestimación de CAE_{Esc} puede atribuirse a la estructura de SYNOPSIS_2 y a sus limitaciones intrínsecas. El propósito de SYNOPSIS_2 es poder estimar los cambios en la tendencia de la contaminación presente en el escurrimiento, no predecir su valor absoluto. Ya que es un indicador, su aplicabilidad es un requisito, por ello su estructura debe ser simple y los parámetros mínimos. Por lo tanto, otros procesos ambientales tales como la fotólisis, la asimilación vegetal, o la volatilización no son considerados. El modelo hidrológico es a su vez simple. Por otra parte, las diferencias entre los niveles estimados y medidos también pueden deberse a los valores alimentados de $TD50_{suelo}$ y $K_{CO\%}$, los cuales oscilaron en un rango de 10-60 d y 1800-8700 $L \cdot kg^{-1}$ (Tabla 1). Según Dubus *et al.* (2003) hay una variación muy grande en los valores reportados de $TD50_{suelo}$ y $K_{CO\%}$ para tipos diferentes de suelo e incluso para el mismo en un sitio. Además, aún no es claro si la extrapolación al campo con datos provenientes del laboratorio es válida (Beulke *et al.*, 2000). El análisis de sensibilidad de la CAE_{Esc} mostró que una disminución del 50% en $K_{CO\%}$ ocasiona un aumento del 97% en

la CAE_{Esc} , mientras que una disminución igual en $TD50_{Suelo}$ solo disminuye en 49% la CAE_{Esc} . En nuestro estudio, las propiedades utilizadas para estimar el escurrimiento ($TD50_{suelo}$ y $K_{Co\%}$) fueron obtenidas de bases de datos que reportan promedios de valores para suelos de climas templados, los cuales pueden variar significativamente de los suelos del trópico. Regitano *et al.* (2001) reportaron valores de $K_{Co\%}$, para CTN de 221-2254 L*kg⁻¹ en suelos del Brasil, muy por debajo del valor que utilizamos para nuestras estimaciones (8700 L*kg⁻¹).

El modelo estimó que los niveles comparativos de contaminación que se encontrarían para los ingredientes estudiados estarían en el siguiente orden: MLT-CTN-GLP; en tanto que el orden encontrado fue: CTN-MLT-CLP (prueba de *Tukey*, $g.l=2,36$; $\alpha=0.05$). De acuerdo con lo que ya se ha mencionado, parece ser que es necesario contar con diferencias mayores en los valores de los parámetros $TD50_{suelo}$ y $K_{Co\%}$ para poder predecir con mayor precisión que plaguicidas se encontrarán con mayor concentración. Dabrowski *et al.* (2002b, 2003) utilizaron un IRP basado en SYNOPS que ha sido propuesto por la OECD para relacionar concentraciones medidas en ríos con valores estimados en subcuencas considerando tanto la deriva aérea como el escurrimiento. En su estudio, la correlación entre los niveles medidos y estimados fue de $r^2=0.96$, mas no se hizo una comparación entre los niveles presentes de los tres plaguicidas estudiados. Kookana *et al.* (2005) utilizó un indicador que incorpora la misma fórmula que usa

SYNOPS para el escurrimiento y encontró una relación entre la detección de plaguicidas monitoreados a nivel cuenca y valores de riesgo altos (definido como $CAE / \text{limite de detección}$). Hasta donde sabemos, este es el primer estudio de SYNOPS_2 utilizando el enfoque a nivel "finca" o mesoescala. De acuerdo a nuestros resultados, es necesario

estudiar la relación entre los parámetros utilizados en la estimación y el orden comparativo encontrado de contaminación.

No fue posible realizar un balance de materiales para poder comparar la Deriva Aérea y el Escurrimiento como fuentes de contaminación. La CAE_{ESC} fue sobreestimada mientras que la CA_{ESC} fue subestimada. Para poder apreciar la tendencia en el riesgo, cuando se modifica la dosis de aplicación o se implementan zonas buffer, es necesario evaluar la aportación de cada una de estas fuentes. Según Balmer *et al.* (2001), el peso relativo de la deriva aérea con respecto al escurrimiento es sobreestimado por un IRP basado en SYNOPS_2. Dabrowski *et al.* (2003) compararon ambas rutas de contaminación utilizando una versión modificada de SYNOPS_2 y no encontraron diferencias en las concentraciones medidas. Sin embargo, al comparar las cargas anuales estimadas, Dabrowski *et al.* (2003) reportaron una mayor aportación del escurrimiento (47.6 vs 5.5 g*año⁻¹). En nuestro caso, no fue posible hacer esta comparación ya que no medimos la descarga total del agua de escurrimiento ni de la deriva aérea. Sin embargo, de acuerdo a la literatura, es de esperar que el escurrimiento sea una fuente de contaminación mayor.

Según Levitan *et al.* (1997) los IRP nos permiten evaluar los plaguicidas de acuerdo con la contaminación potencial que estos aportan a nivel "finca" o a nivel regional. Sin embargo, en nuestro caso el nivel comparativo de las concentraciones estimadas no fue el encontrado en las aguas de escurrimiento. Los valores obtenidos de $IC\%$ y $\%DA$ podrán ser utilizados en el futuro como parte de análisis de riesgo ambiental a escala regional o "finca". De acuerdo con una comparación entre turboatomizador y dosificación manual con lanza (Meli *et al.*, 2003) se puede usar un factor de 0.35 en nuestros resultados para poder incorporar la aplicación manual con lanza.

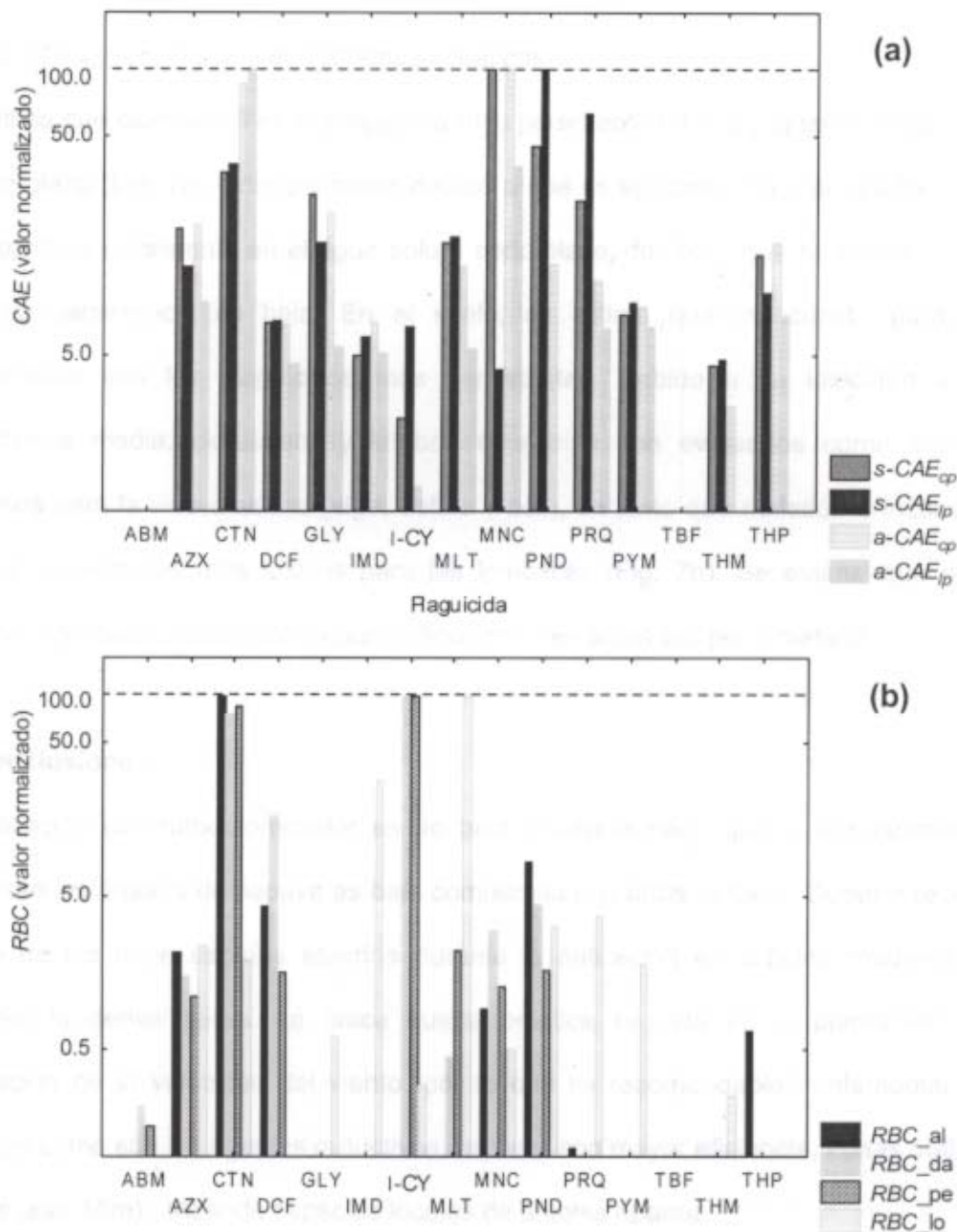


Fig 7. Índices de riesgo de los plaguicidas utilizados en la finca F₁.

a) Concentración estimada (CAE*) en términos de corto largo plazo en suelo (s-CAE_{cp} y s-CAE_{ip}) y agua (a-CAE_{cp} y a-CAE_{ip}).

b) Riesgo biológico crónico (RBC*).

Organismos: alga (al), dafnia (da), lombriz (lo) y pez (pe)

Plaguicidas: ABM (abamectina), AZX (azoxystrobin), CTN (clorotalonil), DCF (dicofanol), GLY (glifosato), IMD (imidacloprid), I-CY (lambda cyhalotrina), MLT (malatión), MNC (mancozeb), PRQ (paraquat), PND (pendimetalin), PYM (pymetrozine), TBF (tebufenozide), THM (thiamethoxam), THP (tiofanato metílico).

(*): los valores de CAE_{cp}, CAE_{ip} y RBC se normalizaron con el valor del i.a. que obtuvo el mayor valor en el índice respectivo.

4.5. Riesgo ecológico a ecosistemas acuáticos.

Se estima que clorotalonil es el plaguicida más persistente en el agua tanto a corto como a largo plazo (Fig. 7a), principalmente debido a que es aplicado con una alta frecuencia. Mancozeb es persistente en el agua solo a corto plazo, debido a que es utilizado mucho pero su persistencia es baja. En el suelo, se estima que mancozeb, paraquat y pendimetalin son los plaguicidas más persistentes. Debido a su toxicidad y a su persistencia media, clorotalonil y lambda cihalotrina son evaluados como altamente riesgosos para la vida acuática (alga, dafnia y pez), en tanto que malatión e imidacloprid son los ingredientes más tóxicos para las lombrices (Fig. 7b). Se estima que efectos menores son causados en dafnia por el dicofanol y en algas por pendimetalin.

5. Conclusiones.

La aplicación con turboatomizador es de baja eficiencia dado que la intercepción que presentan los árboles de papaya es baja comparada con otros cultivos. Debería reducirse el uso de las doce espreas abiertas durante la aplicación en árboles maduros para disminuir la deriva aérea. La única buena práctica seguida en la plantación es la verificación de la velocidad del viento, por lo que es recomendable implementar otras prácticas como son los agentes reductivos, espreas con mayor eficiencia, zonas buffer (se sugiere usar 15m) utilizando especies locales de árboles riparios.

Las concentraciones encontradas en el escurrimiento fueron bajas al compararlas con otros experimentos. Sin embargo, al considerar las condiciones locales, se puede afirmar que el escurrimiento es una ruta importante de contaminación particularmente en la temporada de lluvias.

SYNOPS_2 puede predecir cambios en la contaminación presente en el escurrimiento debido a la intercepción del cultivo y al tiempo transcurrido entre la aplicación y la lluvia, sin embargo se requieren más estudios para comparar cuantitativamente ambas rutas.

También son necesarios más estudios para evaluar el efecto de las propiedades de los plaguicidas en los niveles comparativos de contaminación en el agua, esto con el objeto de evaluar las tendencias en el riesgo ambiental por el cambio a productos menos persistentes o tóxicos.

Se estima que clorotalonil es el plaguicida más persistente en el agua a corto y largo plazo. Mancozeb, paraquat y pendimetalin son los más persistentes en el suelo. Clorotalonil y lambda cihalotrina son los más tóxicos para la vida acuática e imidacloprid a las lombrices.

Los valores obtenidos de intercepción del cultivo y deriva aérea de acuerdo a la dirección del viento y la edad del cultivo, pueden ahora utilizarse en la evaluación de riesgos al ambiente. La evaluación de la deriva aérea debe considerar la dirección del viento a escala local. El monitoreo biológico y ambiental de los residuos de plaguicidas alrededor de la plantación puede ahora ser planeado con una base metodológica para aquellos plaguicidas más tóxicos y persistentes.

Apéndice A

Variable	Descripción	Unidades
CAE_{cp}	Concentración ambiental estimada a corto plazo en agua y suelo	mg i.a. \cdot L ⁻¹ mg i.a. \cdot kg ⁻¹ suelo
CAE_{DA}	Concentración ambiental estimada en aguas contaminadas por deriva aérea	mg i.a. \cdot L ⁻¹
CAE_{Esc}	Concentración ambiental estimada en aguas de escurrimiento	mg i.a. \cdot L ⁻¹
CAE_{lp}	Concentración ambiental estimada a largo plazo	mg i.a. \cdot L ⁻¹ agua mg i.a. \cdot kg ⁻¹ suelo
$CD\%_{Esc}$	Porcentaje de plaguicida en el suelo que esta disponible para disolverse al momento de un escurrimiento.	Adimensional
$CE50$	Concentración que tiene un efecto en el crecimiento de 50% de las algas (prueba de 96h)	mg i.a. \cdot L ⁻¹
CL_{50}	Concentración letal para organismos de referencia. La mayoría de los datos proviene de pruebas para los siguientes organismos y condiciones: crustáceo (48 h, <i>Daphnia magna</i>), lombriz (14d) y pez (96h, <i>Salmo gardneri</i>)	mg i.a. \cdot L ⁻¹ (crustáceo y pez) mg i.a. \cdot kg ⁻¹ suelo (lombriz)
CM_{Esc}	Concentración de i.a. medido en aguas de escurrimiento	mg i.a. \cdot L ⁻¹
CM_{DA}	Concentración de i.a. medido en aguas contaminadas por deriva aérea	mg i.a. \cdot L ⁻¹
$CO\%$	Cantidad de carbono orgánico presente en el suelo	Adimensional
CS	Carga al suelo, i.a. que se deposita en el suelo bajo la plantación	mg i.a. \cdot m ⁻²
$DA\%$	Deriva aérea, porcentaje del i.a. que se deposita en el suelo a diferentes distancias fuera de la plantación	Adimensional
DP	Dosis aplicada de plaguicida por i.a.	g i.a. \cdot m ⁻²
IA	Índice de Agua: fracción del perímetro de la plantación que colinda con un cuerpo de agua superficial	Adimensional
$IC\%$	Intercepción del cultivo o cantidad aplicada que no alcanza el suelo durante la aplicación	Adimensional
$K_{CO\%}$	Coefficiente de sorción del plaguicida en materia orgánica del suelo	L \cdot kg ⁻¹
P	Precipitación pluvial	mm
Pe	Perímetro de la plantación	m
RBA	Riesgo biológico agudo, calculado con CAE_{cp}	Adimensional
RBC	Riesgo biológico crónico calculado con CAE_{lp}	Adimensional
ρ_{suelo}	Densidad del suelo (medida en los 10 cm superiores)	g i.a. \cdot cm ⁻³
$TD50_{agua}$	Tiempo de desaparición en agua (tiempo de vida media) obtenido de bases de datos de propiedades de plaguicidas	d ⁻¹

Variable	Descripción	Unidades
$TD50_{\text{suelo}}$	Tiempo de desaparición en suelo (tiempo de vida media) obtenido de bases de datos de propiedades de plaguicidas	d^{-1}
t_{Esc}	Tiempo transcurrido entre la aplicación y la primera lluvia	d
x	Distancia desde el borde de la plantación al cuerpo superficial de agua adyacente	m
y_t	Cantidad de i.a. presente en el suelo en función del tiempo	$mg \text{ i.a.} \cdot kg^{-1} \text{ suelo}$
z_a	Profundidad del agua en el cuerpo superficial de agua	m
z_s	Profundidad de suelo en la que se asume que el plaguicida se distribuye después de la aplicación (3.5 cm)	m

6. Referencias

- Balmer, M.E. Frey, S. 2001. Swiss final report on the validation of OECD pesticides aquatic risk indicators. (<http://www.oecd.org/dataoecd/15/21/2082191.pdf>).
- Battle, R., Sánchez, C., Erin, C. 1999. A systematic approach to optimize solid phase micro extraction. Determination of pesticides in ethanol/water mixtures used as food stimulants. Anal. Bioanal. Chem. 71, 2417-2422. (<http://www.kluweronlinen.nl/DOI/pdf/10.1007/s10337-000-0001-0>)
- Beulke, S., Dubus I.G., Brown, C.D. Gottesbüren. 2000. Simulation of pesticide persistence in the field on the basis of laboratory data-a review. J. Environ. Qual. 29, 1371-1379. (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1547118/>)
- Comisión Europea. 2003. 'European Commission Health & Consumer Protection Directorate-General Directorate.' 7, 63-72 (http://europa.eu.int/comm/food/plant/protection/evaluation/existactive/list1-35_en.pdf).

Davis, B.N., Williams, C.T. 1990. Bufferzone widths for honeybees from ground and aerial spraying of insecticides. *Environ. Pollut.* 63, 247-259.

Dabrowski, J.M., Peall, S.K., van Niekerk A., Reinecke, A.J., Day, J.A. and Schuiz, R. 2002a. Predicting runoff-induced pesticide input in agricultural sub-catchment surface waters: linking catchment variables and contamination. *Water Res.* 36, 4975-4984.

Dabrowski, J.M., Peall, S.K.C., Reinecke, A.J., Liess, M. and Schuiz R. 2002b. Runoff-related pesticide input into the Lourens river, South África: basic data for exposure assessment and risk mitigation at the catchment scale. *Water Air Soil Poli.* 135, 265-283.

Dabrowski, J.M., Schuiz, R. 2003. Predicted and measured levéis of azinphosmethyl in the Lourens River, South África: comparison of runoff and spray drift. *Environ. Toxicol. Chem.* 22, 494-500.

Dow Agro Sciences. 2005. 'Material Safety and Data Sheets'. (<http://www.dowagro.com/PublishedLiterature/>).

Dubus, I.G., Beulke, S., Brown, C.D. 2002. Calibration of pesticide leaching models: critical review and guidance for reporting. *Pest. Manag. Sci.* 58, 745-768.

Dubus, I.G., Brown, C.D., Beulke, S. 2003. Sources of uncertainty in pesticide fate modelling. *Sci. Total Environ.* 317, 53-72.

EXTOXNET. 1998. 'Extensión Toxicology Network. A pesticide information project of Cooperative. Extensión offices of Cornell University, University of California, Michigan State University and Oregon State University¹. (<http://ace.ace.orst.edu/info/extoxnet/>).

FAO. 2003. Medium-term prospects for agricultural Commodities: Projections to the Year 2010. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.

FOCUS. 2001. FOCUS Surface Water Scenarios in the EU Evaluation Process under 91/414/EEC, Report of the FOCUS Working Group on Surface Water Scenarios, EC Document Reference SANCO/4802/2001-rev. 1.

Ganzelmeier, H., Raut'mann, D., Spangenberg, R., Streloke, M., Herrmann, M., Wenzelburger, H.J., Walter, H.F. 1995. Studies of the Spray Drift of Plant Protection Products: Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft. Blackwell Scientific Publ. Berlín.

Gutsche, V., Rossberg, D. 1997. SYNOPS 1.1 - a model to assess and to compare the environmental risk potential of active ingredients in plant protection products. Agri. Ecosyst. Environ. 64, 181-188.

Hart A., Smith, G., Thomas, M., Wilkinson D. 1999. 'OECD Aquatic Risk Indicators Project: Final Report on Phase 2, Volume 1. (<http://www.oecd.org/dataoecd/31/35/2078686.pdf>).

Hernández-Romero, A.H., Tovilla-Hernández, C., Malo, E.A., Bello-Mendoza, R. 2004. Water quality and presence of pesticides in a tropical coastal wetland in southern México. Mar. Pollut. Bull. 48, 1130-1141.

INEGI. 1985a. Carta edafológica de Huixtla, D15-2; 1:50.000; Chiapas; México. Instituto Nacional de Estadística Geografía en Informática.

INEGI. 1985b. Carta edafológica de Tapachula, D15-5; 1:50.000; Chiapas; México. Instituto Nacional de Estadística Geografía en Informática.

Karlsson, S.I. 2004. Agricultura! pesticides in developing countries: a multilevel governance challenge. *Environment*. 46, 22-41.

Kingtaichem, 2005. 'Material Safety and Data Sheets'¹.
(<http://kingtaichem.com/aboutus.htm>).

Kookana, R.S., Correll, R.L., Miller, R.B. 2005. Pesticide impact rating Index - a pesticide risk indicator for water quality. *Water Air Soil Pollut: Focus*. 5, 45-65.

Lambropoulou, D.A., Konstantinou, I., Albanis, T.A. 2000. Determination of fungicides in natural waters using solid-phase microextraction and gas chromatography coupled with electron-capture and mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A*. 893, 143-156.

Lambropoulou, D.A., Sakkas V.A., Albanis, T.A. 2002. Validation of an SPME method using PDMS, PA, PDMS-DVB and CW-DVB SPME fiber coatings, for analysis of organophosphorus insecticides in natural waters. *Anal. Bioanal. Chem*. 374, 932-941.

Lennartz, B., Louchart, X., Voltz, M., Andrieux, P. 1997. Diuron and simazine losses to runoff water in Mediterranean vineyards. *J. Environ. Qual*. 26, 1493-1502.

Levitan, L. 1997. An overview of pesticide impact and risk assessment systems. OECD Workshop on Pesticide Risk Indicators, Copenhagen, 21-23 April.

Liu, F., O'Connell, N.V. 2002. Simazine runoff from citrus orchards affected by shallow mechanical incorporation. *J. Environ. Qual.* 32, 78-83.

Lutz, W. 1984. Berechnung von Hochwasserabflüssen unter Anwendung von Gebietskenngrößen. Mittig. Inst. Hydrologie Wasserwirtschaft. Univ. Karlsruhe. Heft24.

Maniak, U. 1992. Regionalisierung von Parametern für Hochwasserabflugganglinien, in H. B. Kleeberg (ed), Regionalisierung der Hydrologie, DFG, Mittig, Senatskomm. für Wasserforsch, 11, S, pp. 325-332.

Meli, S.M., Renda, A., Nicelli, M., Capri, E. 2003. Studies on pesticide spray drift in a mediterranean citrus area. *Agronomie.* 23, 667-672.

Montgomery, J.H. 1997. Agrochemicals desk reference. CRC Lewis. New York.

OECD. 2002. 'Pesticide Aquatic Risk Indicators Project: Computer Software'. (http://www.oecd.org/document/45/0,2340,en_2649_201185_32265069_1_1_1_1,00.html)

PAN. 2005. 'Pesticide Action Network. The PAN Pesticides Database is a one-stop location for current toxicity and regulatory information for pesticides.' (<http://www.pesticideinfo.org/>).

Potter, T.L., Wauchope, R.D., Culbreath, A.K. 2001. Accumulation and decay of chlorothalonil and selected metabolites in surface soil following foliar application to peanuts. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2634-2369.

Regitano J.B., Tornisielo V.L., Lavorenti, A., Pacovsky, R.S. 2001. Transformation pathways of 14c-chlorothalonil in tropical soils. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 40, 295-302.

Reus, J., Lenndertse, C., Bockstaller, C., Fomsgaard, I., Gutsche, V., Lewis, K., Nilsson, C., Pussemier, L., Trevisan, M., van der Werf, H., Alfarroba, F., Bluemel, S., Isart, J., McGrath, D., Seppaelae, T. 1999. Comparing environmental risk indicators for pesticides: Results of the European CAPER Project, CLM 426. Centre for Agriculture and Environment, Utrecht, The Netherlands.

Reus, J., Lenndertse, C., Bockstaller, C., Fomsgaard, I., Gutsche, V., Lewis, K., Nilsson, C., Pussemier, L., Trevisan, M., van der Werf, H., Alfarroba, F., Bluemel, S., Isart, J., McGrath, D., Seppaelae, T. 2002. Comparison and evaluation of eight pesticide environmental risk indicators developed in Europe and recommendations for future use. *Agri. Ecosyst. Environ.* 90, 177-187.

Rueda, L., Botello A.V., Díaz G. 1998. Presencia de plaguicidas organoclorados en dos sistemas lagunares del estado de Chiapas, México. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 13, 55-61.

SIAP, Sistema Integral de Información Agroalimentaria y Pesquera. 2005. Avance de siembras y cosechas, riego + temporal: Chiapas, situación al 31 de agosto de 2005. (<http://www.siap.saqarpa.gob.mx/integra/Agricola/Fichas/chisagr.pdf>).

Schulz R., Peall, K.C., Dabrowski, J.M., Reinecke, A.J. 2001 Spray deposition of two insecticides into surface waters in a South African orchard area. J. Environ. Qual. 30, 814-822.

Solomon, K. R. 1996. Overview of recent developments in ecotoxicological risk assessment. Risk Anal. 16, 627-633.

Syngenta Crop Protection Inc., 2005. Material Safety Data Sheet. (<http://www.syngenta.com>).

van Wesenbeeck, I.J., Peacock, A.L., Havens, P.L. 2001. Measurement and modeling of diclosulam runoff under the influence of simulated severe rainfall. J. Environ. Qual. 30, 553-560.

**Comparative ecol3gical risks of pesticides used in
plantation production of papaya: use and validation of the
SYNOPS indicator model.**

Carlos N. A. Hern3ndez-Hern3ndez, Cristian Tovilla-Hern3ndez, Javier Valle-Mora, Antonio
Santiesteban-Hern3ndez y Ricardo Bello-Mendoza*.

Trabajo sometido a la revista *Agriculture, Ecosystems & Environment*

- **Cover Letter**



January 5th, 2006

ECOSUR

Re: Comparative ecological risks of pesticides used in plantation production of papaya: use and validation of the SYNOPSIS indicator model by Hernández-Hernández et al.

Dr. M.R. Carter Editor-in-Chief
Agriculture, Ecosystems & Environment

Pleased to find enclosed the above-referred manuscript, which we are submitting for potential publication in *Agriculture, Ecosystems and Environment*. In this paper we report on the suitability of using SYNOPSIS indicator model to evaluate ecological risks for pesticides applied in a tropical fruit plantation. To our knowledge, this is the first time that this risk indicator has been successfully validated for a tropical plantation. Our results show that SYNOPSIS indicator model and the relationships found between key parameters and measured pollution could be used as a part of farm and regional environmental assessments. We feel that the work is a valuable case study and would be of broad interest to scientists, regulators and policy makers who address concerns regarding risks of agricultural pesticide use, especially in tropical regions.

Sincerely yours,

Ricardo Bello-Mendoza
On behalf of all authors

EL COLEGIO DE LA FRONTERA SUR
San Cristóbal • Tapachula • Chetumal • Villahermosa • Campeche
Carretera antiguo aeropuerto km. 2.5 • Apdo. Postal 36 • C.P. 30700 • Tapachula, Chiapas, México
Tels.: (962) 62 89800 • 89811 • 89812 • 89813 ext 5440 Fax: (962) 62 89806
Correo-e: rbello@tap-ecosur.edu.mx

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25

**Comparative ecological risks of pesticides used in
plantation production of papaya: use and validation of the
SYNOPS indicator model**

Carlos N. A. Hernandez-Hernandez, Cristian Tovilla-Hernández, Javier Valle-Mora,
Antonio Santiesteban-Hernández and Ricardo Bello-Mendoza*.

El Colegio de la Frontera Sur,
Carretera Antiguo Aeropuerto Km. 2.5,
Tapachula, Chiapas 30700, México.

*Corresponding author
Tel: 00-52-962-6289800
Fax: 00-52-962-6289806
e-mail: [rbello\(a\)tap-ecosur.edu.mx](mailto:rbello(a)tap-ecosur.edu.mx)

26 **Abstract**

27 Pesticides are used intensively for crop protection in tropical fruit plantations which could
28 be causing adverse environmental impacts. To assist in the development of management
29 plans that reduce impacts, comparative assessments of relative risks presented by
30 agricultural pesticides are needed. In this study, the indicator model SYNOPS_2 was used
31 to estimate risks to aquatic ecosystems by pesticides used in a papaya farm located in
32 Chiapas, México. Plant interception and spray drift were measured during the application
33 of three pesticides (chlorothalonil, chlorpyrifos and malathion) using a turbo fan driven
34 sprayer. Plant interception was found to be slightly higher ($42.6 \pm 12.7\%$; $p=0.04$) in late (8-
35 14 months old) rather than in early (4 months old) trees ($20.1 \pm 25.3\%$). 90th percentiles for
36 spray drift were found to compare well to SYNOPS_2 reference values for Fruit Trees
37 when sampling was perpendicular to wind direction. Higher values (up to 140-fold) were
38 found when sampling was done downwind. Chlorothalonil concentrations of up to 11.0
39 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ were found in water from an adjacent ditch after the application. Measured surface
40 water concentrations for two spray drift trials were 1.4- and 5.2-fold greater than the
41 predicted concentrations. Samples were taken from runoff waters from rainfall which
42 occurred 2 or 4 days after application. Measured pesticide concentrations were
43 significantly higher ($p<0.01$) for chlorothalonil ($7.4 \pm 4.1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) rather than for malathion
44 ($2.4 \pm 1.9 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) and chlorpyrifos ($0.8 \pm 0.5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$). Runoff concentrations were only 1.1-
45 7.7% the predicted values. Nevertheless, good correlation between measured and
46 predicted values ($r^2=0.56-0.85$, $p<0.01$) proved that SYNOPS_2 is able to predict trends in
47 runoff pollution. In order to numerically correct the runoff predicted concentrations,
48 empirical equations were obtained by linear regression of both data sets. Validation of the
49 proposed equation for chlorothalonil was done by comparing measured runoff
50 concentrations from another farm against the corrected predictions. This resulted in a

51 reasonable agreement ($p=0.07$, $n=3$). Fifteen pesticides used in papaya plantations wer
52 ranked according to their calculated chronic biological risk Index. Most toxic pesticides per
53 organism group were: chiorothalonil, pendimethalin and dicofanol for alga; lambda
54 cyhalotrin, chiorothalonil and dicofanol fordaphnia; lambda cyhalotrin, chiorothalonil and
55 malathion for fish; and malathion, imidacloprid and mancozeb for earthworms.
56 Chiorothalonil was predicted as the most persistent pesticide in water. Concentrations
57 predicted by SYNOPS_2 were in general agreement with measured trends; thus, it
58 appears that the model can be used with confidence as a pesticide risk indicator on
59 papaya and possibly other tropical fruit plantations.

60

61 **Keywords:**

62 Papaya, pesticide risk indicators, runoff, spray drift, tropical plantations.

63

64

65

66

67

68

69

70

71

72

73

74

75

76

77 **1. Introduction.**

78 Worldwide attention has increasingly focused on the potential negative impacts that
79 pesticides might have on aquatic ecosystems (Dabrowski *et al.*, 2002a). Even though
80 developing countries share approximately one third of the global market of pesticides, the
81 environmental and public health significance of this aquatic pollution threat has received
82 little attention from policy-makers and regulators. The lack of pesticide environmental fate
83 and impact data in these countries, as recently highlighted by Karlsson, (2004), is a
84 limiting factor in assessing risk trends to aquatic life.

85

86 Meanwhile in developed countries, international scientific panels have been formed in
87 order to develop standardized methodologies to assess the environmental risks of
88 pesticide use and to advise policy makers; examples are The European Union Concerted
89 Action on Pesticide Risk Indicators (CAPER), the OECD Pesticide Forum Work on
90 Pesticide Risk reduction and the European Forum for the Co-ordination of Pesticide Fate
91 Models and their Use- Surface Water group (FOCUS-SW). Scenarios developed for most
92 models focus on temperate climatic conditions in North America and Europe. Models might
93 be effectively used in countries like México that have tropical environments, but this
94 requires scenarios to be developed and evaluated reflecting local agronomic and climatic
95 conditions.

96

97 Papaya plantations in México use extensive amounts of pesticides. Seventeen different
98 pesticides were used during 2005 in two surveyed plantations, where about 8.9 kg active
99 ingredient (a.i.)•ha^{yr-1} of fungicides, mostly chlorothalonil and mancozeb were applied.
100 Insecticides such as malathion were used at a dose rate of approximately 1.9 kg a.i. •ha•yr⁻¹
101 ¹, whereas 1.1 and 0.1 kg a.i. •ha•yr⁻¹ of different herbicides and acaricides were also
102 dosed.

103 Chiapas state is the second largest papaya producer in México (SIAP, 2005), which in
104 time is the fourth largest exporter country in the world with an average of 606000 ton*yr⁻¹
105 (FAO, 2003). Most papaya plantations in Chiapas are located in the coastal región of
106 Soconusco. Pesticides have been found in Soconusco wetlands particularly in places with
107 high fishing activities which imply major potential health risks (Rueda *et al.*, 1998;
108 Hernández *et al.*, 2004). So far, the environmental processes that regulate the transport of
109 these pollutants in Soconusco have not been studied, and the selection of monitored
110 pesticides has been based either on application loads or on local laboratory capabilities.
111
112 Systematic methods that allow a relative assessment of off site impacts of pesticides are
113 of great value to natural resource managers, regulators and researchers and are a field of
114 current interest (Reus *et al.*, 2002). Pesticide Risk Indicators (PRI) are used as an aid in
115 choosing the pesticides and practices with the least detrimental impact on the environment
116 (Levitan *et al.*, 1997; Reus *et al.*, 1999; Kookana *et al.*, 2005), customizing monitoring
117 programs through the identification of the pesticides that represent the greatest risk to
118 aquatic life (Kookana *et al.*, 2005), identifying hot spots in catchments (Dabrowski *et al.*,
119 2002b) and in the planning and implementation of mitigation strategies (Dabrowski *et al.*,
120 2002a).
121
122 Indicators are meant to estimate risk trends, not to measure actual risk (Hart *et al.*, 1999).
123 Since actual risk is in fact impossible to measure, validation can only be carried out if a
124 pesticide risk indicator produces an output which can be measured in the field (Reus, *et*
125 *al.*, 1999). Field measurements are needed to corroborate exposure assessment
126 (Solomon, 2000) and are needed to parameterize and validate models (Dubus *et al.*,
127 2002). SYNOPS is an indicator model which produces a score to reflect environmental
128 risks of crop protection strategies. This assessment is based on the toxicity of pesticides

129 and on the prediction of their concentration in the environment (Gutsche and Rossberg,
130 1997). SYNOPSIS was developed in Germany by Gutsche and Rossberg (1997) as a model
131 to be used at the regional scale although its use at the crop or farm level has also been
132 suggested (Reus *et al.*, 1999). SYNOPSIS_2, its latest version (Reus *et al.*, 1999), uses a
133 risk ratio approach between concentrations in the environment and toxicity for relevant
134 organisms such as algae, crustaceans, earthworms and fishes. In this case, a balance is
135 made for environmental concentrations in case of repeated applications. Concentrations in
136 runoff and spray drift polluted waters can be validated for Predicted Environmental
137 Concentrations (*PEC*) output, which is an advantage with respect to other indicators.

138

139 The inputs used by SYNOPSIS_2 to estimate *PEC* can be easily calculated or obtained from
140 databases and include: application technology, crop characteristics (plant interception,
141 spray drift), environmental conditions (precipitation, temperature), pesticide fate data and
142 site related properties. SYNOPSIS was originally developed to address crops that are
143 characteristic of temperate climates and its application to tropical crops, such as papaya,
144 has been restricted for the lack of data in these regions.

145

146 This work was aimed at assessing the suitability of SYNOPSIS_2 to compare environmental
147 risks for pesticides used in papaya, a tropical crop characterized by heavy pesticide inputs.
148 The values of crop related parameters used by SYNOPSIS_2 to calculate *PEC* (pesticide
149 plant interception and spray drift values) were estimated from field data. *PEC* values were
150 then compared against measured concentrations for Spray Drift and Runoff polluted
151 waters. The evaluation of the crop protection strategy by the indicator was used to address
152 active ingredients which should be considered in the design of future monitoring programs
153 or in the implementation of mitigation strategies.

154

155 **2. Materials and methods.**

156 **2.1. SYNOPSIS (Synopstiches Bewertungsmodell für Pflanzenschutzmittel)**

157 A point based version of SYNOPSIS_2 (Synoptic model to evaluate crop protection
158 products), as described by Reus *et al.* (1999), was programmed using Stella® 8.1.1 to
159 calculate Predicted Environmental Concentrations (*PEC*) of selected pesticides in each of
160 the following environmental compartments: ditch water (PEC_{SD} , [mg·L⁻¹]), runoff water
161 (PEC_{runoff} , [mg·L⁻¹]), soil (y_t , [mg·kg⁻¹]) and spray drift (*SD%*). SYNOPSIS_2 original
162 procedures to estimate *SD%* and PEC_{runoff} were modified as follows:

163

164 SYNOPSIS estimations of Spray Drift total water load (SD_T) do not consider the width of
165 adjacent water bodies. For this reason, SD_T was estimated integrating the equations
166 denominated "Fruit Trees Early" and "Fruit Trees Late" ($SD\%_{FTE}$, $SD\%_{FTL}$), as provided by
167 Hart *et al.* (1999), throughout the width (x) of the water body using the following equations
168 (1-3):

$$SD_T = WI \cdot Pe \cdot \int_{x_{min}}^{x_{max}} SD\%_{crop}(x) \cdot dx \quad (1)$$

$$\int_{x_{min}}^{x_{max}} SD\%_{FTE}(x) \cdot dx = [a_1 x - b_1 x \cdot \ln x + c_1 x \ln^2 x]_{x_{min}}^{x_{max}} \quad (2)$$

169 $\int_{x_{min}}^{x_{max}} SD\%_{FTL}(x) \cdot dx = [a_2 \cdot \arctan(b_2 x)]_{x_{min}}^{x_{max}}$

170 Where:

171 a_i , b_i and c_i are values obtained from the symbolic integration of eq. 1 using the constants
172 reported by Hart *et al.* (1999).

173 Pe is the field perimeter.

174 WI is the water index (fraction of plantation perimeter surrounded by surface water).

175

176 SYNOPSIS_2 estimates the percentage of pesticide in soil that is available to dissolve by
177 runoff ($L\%_{runoff}$) at the time a rainfall event occurs. Therefore, in order to calculate the

178 pesticide concentration in runoff water (PEC_{runoff}), a modified version (eq. 4) of the runoff
179 formula by Reus *et al.* (1999) was used:

$$180 \quad \frac{PEC_{runoff}}{P} = \frac{L\%_{runoff} \cdot Yt \cdot z \cdot \rho}{P} \quad (4)$$

181 Where:

182 y , is the amount of active ingredient in soil at time t .

183 z is the soil depth where the pesticide is assumed to be distributed (3.5 cm).

184 ρ is the soil density.

185 P is the rainfall precipitation.

186 $L\%$ is the percentage of pesticide in soil being available to dissolve in runoff water as
187 defined by Reus *et al.* (1999).

188

189 The programmed model SYNOPSIS_2 was employed to assess the aquatic risk of the
190 pesticides and dose rates used in a papaya plantation. A one year period was used for the
191 estimation. Mean daily precipitation and temperature data (weather data series 1961-
192 1992) were obtained from the nearest meteorological station located at 23 km from the
193 plantation (CNA, National Water Commission). Water Index was estimated digitalizing
194 plantation maps using ArcView® GIS 3.2. Biological risk indexes for the following
195 organisms were evaluated: algae (al), daphnia (da), fish (fi) and earthworm (ew). Risk for
196 each a. i. (Table 1) was estimated on the basis of environmental exposure in the soil (for
197 ew) and water (for al, da and fi) compartments. Environmental exposure in soil and water
198 is characterized by the PEC in the short (sPEC as in eq. 5) and long term (PEC as in eq.
199 6). Acute (abr) and chronic (cbr) biological risk indexes were calculated as in eqs. 7 and 8.
200 EC_{50} and LC_{50} values (Table 1) were obtained from several pesticide databases. Most
201 values were for the next species: algae (several green algae), daphnia (*Daphnia magna*)
202 and fish (*Salmo gairdneri*). No effect concentrations (A/OEC) are used in SYNOPSIS_2 to

203 estimate *cbr*. However, since *NOEC* values are not readily available for most pesticides, in
204 this study *NOEC* were substituted by LC_{50} assuming that both variables are correlated.

$$205 \quad sPEC_{a.i.} = \max_{t=1}^{t=365} [PEC] \quad (5)$$

$$206 \quad IPEC_{a.i.} = \sum_{t=1}^{t=365} [PEC] \quad (6)$$

$$207 \quad abr_{organism_{a.i.}} = sPEC / LC_{50} \quad (7)$$

$$208 \quad cbr_{organism_{a.i.}} = IPEC / LC_{50} \quad (8)$$

210

211 **Table 1.**

212

213 2.2. Chemicals.

214 Three pesticides covering a broad range of physicochemical properties (Table 1) were
215 chosen for the pesticide fate experiments: chlorothalonil (CTN); chlorpyrifos (CLP) which is
216 not applied in the selected farms; and malathion (MLT). The formulated pesticides CTN
217 (Talonil720™, a.i.>72%), CLP (Knocker480™, a.i.>48%) and MLT (Tacsafor1000™,
218 a.i.≈100%) were obtained from TACSA (Tapachula, Mex.). Standards used for analysis
219 were of high purity (>98.5%). CTN [2,4,5,6-Tetrachloro-1-3-benzenedicarbonitrile], CLP
220 [Phosphorothionic acid O,O-diethyl O-(3,5,6-trichloro-2-pyridyl)ester] and m-parathion
221 [Phosphorothioic acid O,O-diethyl O-(4-nitrophenyl) ester] were obtained from Supelco
222 (Mexico city) while MLT [((Dimethoxyphosphinothioyl)thio)butanedioic acid diethyl ester]
223 was acquired from Fisher (Mexico city).

224

225 2.3. Field Trials.

226 2.3.1. Description of Study Area.

227 The study was carried out in the State of Chiapas, Mexico; where 1.35 million ha of arable
228 land and 2390 ha of papaya orchards were reported in 2005 (SIAP, 2005). Two papaya

229 (*Canea papaya* maradol) farms located upstream of coastal wetlands in the Soconusco
230 región of Chiapas were selected for the experiments. Farm 1 (F¹, with 350 ha, is located
231 within the "Camargo, Doña María & Jalapa" river basin (N15°17' W92°45'). The plantation
232 is crossed by the "Doña María" river, upstream from the "La Encrucijada" National Park
233 (Fig. 1). Farm 2 (F₂), with 100 ha, is located within the "Huehuetán" river basin (N14°55' W
234 92°27'); a tributary stream of the "Huehuetán" river crosses the plantation. Climate at both
235 sites is tropical sub humid AW2 (w) with an annual mean rainfall around 3200 mm, an
236 altitude of 20-30 m and a mean temperature of 27.5°C. Both rivers originate at an altitude
237 of 2000 m and run through farming and urban áreas. Soil physicochemical characteristics
238 (Table 2) and slope at both sites were similar. Crop management practices were also
239 similar since both farms were managed by the same company: crop density (2800-3000
240 plants-ha⁻¹), harvest time after planting (seven months), method of pesticide application
241 (fan assisted device), pesticide dose rates (as in Table 1) and row and tree separation (2.8
242 and 1.2 m, respectively).

243

244 **Table 2**

245

246 **Fig. 1**

247

248 2.3.2. *Pesticide Application.*

249 The pesticides were applied with a 12 nozzle, 70 cm turbo fan driven sprayer (ML-TS 800,
250 Mañez y Lozano S.I.) operated at 2200 RPM, supplied by a 400 L tank and carried by a 4
251 wheel drive tractor (TC30, New Holland). Application triáis (2 per day) are summarized in
252 Table 3. In order to obtain modeling data, six application triáis were done in Farm 1. Three
253 application triáis (Ti_{3,5}) were done in early (4 months oíd) papaya trees and three more
254 triáis were done in late (8 months oíd) papaya plots (T₂₋₄, e)- Two triáis at Farm 2 (T₇ and

255 T₈) were performed to validate the indicator in late (14 months old) papaya trees. Only
256 CTN was applied in trials T_{3,4,5,6}, while a mixture containing CTN, CLP and MLT was
257 applied in trials T_{1,2,7,8}. Before the application, the formulated pesticides were dissolved in
258 water with the next concentrations: 1 mL•L⁻¹ for CTN and CLP and 0.5 mL•L⁻¹ for MLT,
259 yielding a mean theoretical dose rate (TP) of 240, 130 and 136 g of a.i.•ha⁻¹, respectively.
260 All plots had a rectangular shape of 80*40 m, with the longest side running parallel to the
261 tree row and to the route followed by the tractor. All plots but T₈ had orchard tree rows
262 orientated perpendicularly to the closest ditch (Fig. 2).

263

264 Table 3

265

266 Fig. 2

267

268 2.3.3. Soil Load (SL) Sampling and Estimation of Plant Interception (PI%).

269 Flat straight sided PET bottles filled with distilled water (about 50 mL and 29 cm² surface
270 area) were used to sample SL. No adsorption of CTN onto the PET surfaces was
271 previously verified by storing two spiked samples (10 µg•L⁻¹) at 4°C in the dark. Measured
272 water concentrations showed no differences after one day of storage in PET bottles. Prior
273 to pesticide application, the bottles were placed in lines at three different positions with
274 respect to the *papaya* soil bed (nine lines per plot and 5 bottles per line, as in Fig. 2): two
275 bottles over the soil bed, two at 70 cm from the soil bed, and one between soil beds. In
276 order to restrict the number of pesticide analyses, SL composite samples were prepared
277 by mixing the water contained in 5 or 15 sampling bottles. SL calculations using simple
278 samples (n=5) and composite samples containing 5 (n=3) and 15 samples (n=3) were
279 compared to verify the validity of SL estimation using composite samples. SL was
280 calculated as in (eq. 9); the amount of water collected was estimated by subtracting the

281 bottle dry weight from the weight of the sample containing bottle. Capture and detection

282 limit of the above sampling procedure was $3.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ for CTN.

283
$$SL [\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}] = \frac{\text{Water} [\text{g}] \cdot \text{a.i.} [\text{g}\cdot\text{L}^{-1}]}{P_{\text{water}} [\text{g}\cdot\text{L}^{-1}] \cdot \text{sample} [\text{m}^2]}$$

284

285 Where:

286 p_{water} - is the water density at 25°C

287

288 Plant Interception ($PI\%$) was calculated as the percentage of dose rate (DR) that did not
289 reach the ground under the target crop (eq. 10). Nominal DR was calculated dividing the
290 mass of applied pesticides by the sprayed área. Mass of pesticides was estimated with the
291 pre-application and post-application volumes and the a.i. concentration μ in the pesticide
292 supplying tank of the tractor.

293
294
$$PI\% = 100 \left(1 - \frac{SL}{nD} \right) \quad \text{HO)}$$

295

296 2.3.4. *Spray Drift (SD%) Sampling.*

297 Spray Drift was calculated as the percentage of a.i. deposited over the ground at varying
298 distances from the target área (as in eq. 9) with respect to the applied DR . Prior to
299 pesticide application, straight sided PET bottles containing about 75 mL of distilled water
300 (20 cm^2 surface área) were placed at varying distances from the edge of the target área (O,
301 2, 5, 10, 20, 30 m; Fig. 2). Vegetation in the vicinity of sampling locations was removed to
302 avoid spray interception. When possible, drift samplers were placed following lines
303 perpendicular to the four edges of the rectangular plot (2 per side as in Fig. 2). In order to
304 validate surface water levels of pollution by $SD\%$, discrete water samples were taken in
305 adjacent ditches during trials T_4 and T_8 . Samples were taken 15 m downstream from the
306 target área O, 5, 10, 15, 45 and 50 min after the application had started. Distance from the

307 edge of plot to the ditch for T₄ was 1.5 and 13 m for T₈, whereas water depth (z_w) was 0.30
308 m and 0.15 m respectively. Air temperature, relative humidity and wind velocity were
309 measured every five minutes during the trials using a Mini-Environmental Quality Meter
310 (Sper Scientific 850070). Estimation limits for SD% for the above given water sample
311 volume was 1.7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ for CTN.

312

313 2.3.5. *Runoff Sampling.*

314 The plantation drainage system was used to sample runoff waters. Papaya is planted over
315 soil beds (15-30 cm height) built following the natural slope of the terrain (Fig. 2). Rows
316 between beds conduct water runoff into secondary drainage ditches. Runoff collecting
317 containers were placed down-slope at the end of tree rows (one per row). Covered area
318 per runoff plot was 56 m² (20*2.8 m, n=3). Runoff was collected through PVC pipes
319 connected to 50 L containers situated in pits excavated into the ground. Runoff water
320 samples were collected in 210 mL *Whirl-Pak*® bags a few hours (<8 h) after the rainfall
321 event. Soil Load and Spray Drift samples were collected immediately after the pesticide
322 application and kept cold in ice during transport to the laboratory. Once in the lab, the
323 samples were kept at -10°C in the dark until analysis. Runoff samples were centrifuged for
324 10 min at 2000 RPM before extraction. Trials Ti-Te from Farm 1 were used to compare
325 pesticide measured concentrations in runoff (MC_{runoff}) against *PEC*. Empirical equations
326 were obtained to correct *PEC* and validated against MC_{runoff} for an independent sample at
327 Farm 2 (T₈).

328

329 2.4. *Sample Analysis*

330 Solid Phase Micro Extraction (SPME) was chosen as the extraction method since it is a
331 fast, reliable and solvent free technique. The use of SPME has previously been reported

332 for the monitoring of organochlorine and organophosphorous pesticides in aqueous
333 environmental samples (Lambropoulou *et al.*, 2000; Lambropoulou *et al.*, 2002; Hernández *et*
334 *al.*, 2004). SPME holder and fiber assemblies for manual sampling were provided by
335 Supelco (México City). SPME conditions (fiber type, salt type and salt concentration) were
336 optimized using a 2^n factorial design as proposed by Battle *et al.* (1999). Stock individual
337 ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) and mixed ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) standard solutions were prepared in methanol (Fluka,
338 pestanal grade) and stored in clear vials kept in the dark at minus 10°C . A solution
339 containing $10 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ of spiked CTN, CLP, MLT and m-parathion (PRT) in distilled water
340 was used to optimize the extraction conditions ($n=3$).

341

342 The organophosphorous insecticide PRT was selected as a surrogate standard in the
343 extraction procedure since it is not used in the selected farms. Optimized SPME procedure
344 was: PDMS fiber ($100 \text{ }\mu\text{m}$), 2.5 mL aqueous sample in 4 mL amber vials spiked with $10 \text{ }\mu\text{L}$
345 PRT ($1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) as surrogate solution, addition of 0.75 g NaCl (Omnichem, analytical
346 grade) and sealing of vial with hole cap PTFE-faced silicone septa (Supelco). Fiber
347 exposure for 20 min at room temperature with vigorous stirring using a 5 mm PTFE
348 covered magnetic bar.

349

350 Pesticide analyses were performed by gas chromatography in a Perkin Elmer Clarus-500
351 GC equipped with a ^{63}Ni ECD -electron capture detector- system, split/splitless injector and
352 a PE-XLB column (30 m X 0.250 mm i.d., 0.2 μm film thickness) supplied by Perkin Elmer.
353 The SPME fiber was exposed for thermal desorption of analytes during 8 min in the
354 injection port at 280°C . GC oven temperature program was: 150°C for 2 min then to 210°C
355 at $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ and then to 250°C at $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Detector temperature was set at 320°C .
356 Splitless time was 1 min. The carrier gas was helium at $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ and the make up gas
357 was nitrogen at $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. The fiber was heated for 6 additional minutes in another

358 injection port at 280°C to ensure complete desorption before next use. A blank GC
359 analysis was run every ten extractions. SPME performance was evaluated for one fiber
360 after 80 extractions. Good recovery values were obtained (103±18%) using spiked distilled
361 water samples (5, 10, 20 and 30 µg·L⁻¹, n=1).

362

363 SPME-GC-ECD calibration was done by preparing pesticide mixtures containing CTN,
364 CLP and MLT in distilled water (0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 10, 50, 100 and 500 µg·L⁻¹).
365 Linearized equations were obtained for low (0.1-10 µg·L⁻¹) and high (10-500 µg·L⁻¹)
366 concentrations; good fitting ($n=5$, $p<0.05$, $r^2>0.98$) and acceptable RSD (5-18% except for
367 CLP, RSD=25%) were obtained for all analytes. The method detection limit was set at the
368 lowest standard concentration used in the calibration (0.1 µg·L⁻¹) for all the analytes.

369

370 2.5. Statistical Analysis

371 All statistical analyses were performed using Statistica® 7.1 (Statsoft, Inc.).

372

373 3. Results.

374 3.1. Soil Load (SL) and Plant Interception (PI%).

375 Pesticide soil load and plant interception results are summarized in Table 4. In our
376 experiments the soil load percentage (%SL/DR) reaching the ground in late trees was
377 significantly larger for CTN (57.4±12.7%) than for CLP (40.3±9.5%) and MLT (39.5±15.3%;
378 $d.f.=2,8$; $p=0.01$). This difference could have been due to CTN lower volatility (Table 1).
379 Losses due to volatilization might have occurred before deposition of spray droplets on
380 sampling bottles and in the interim between droplets deposition and samplers retrieval.
381 Therefore only CTN concentrations were used to estimate SL, PI% and SD%. SL
382 calculated twice from individual samples was not significantly different than that estimated

383 from five or fifteen composite samples ($d.f.=2$; $p=0.07$). Therefore, SL was subsequently
384 estimated from the analyses of composite samples made of 15 individual samples ($n=3$
385 per plot). $PI\%$ values were found to be significantly higher ($p=0.04$; early $n=9$; late $n=15$) in
386 late ($42.6\pm 12.7\%$) than in early crops ($20.1\pm 25.3\%$). Even though late papaya trees in F_1 ,
387 and F_2 were 8 and 14 months old respectively, SL for late trees in both sites showed no
388 significant differences ($d.f.=1,5$; $p=0.88$). Therefore papaya trees older than 8 months are
389 classified in this study as late papaya trees.

390

391 3.2. Spray Drift ($SD\%$).

392 Meteorological conditions were similar during the trials since they were all conducted
393 around noon ($T=35.7\pm 0.8^\circ\text{C}$; $R.H.=53.8\pm 7.8\%$). All average wind speed values were below
394 $1.6\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (Table 3). The following factors were taken into consideration to evaluate drift:
395 crop age (early or late), distance and sampling position (Fig. 2) (perpendicular to wind
396 direction - peW , both sides of target area- or downwind - dW , before and after target area-).
397 The presence of ditches, wetland vegetation and the fact that the papaya area is
398 intensively cultivated did not allow us to place samplers at every distance and direction.
399 Nevertheless, at least three replicates were done at distance 0 and three or more different
400 distances for every sampling position combination (Fig. 3). Covariate analysis for $SD\%$ log
401 transformed values showed that $SD\%$ was significantly affected by the distance, sampling
402 position with respect to wind direction and target area ($p<0.01$), but not by crop age
403 ($p=0.19$). Groups detected by the *post-hoc Tukey's* test are shown in Fig. 3. In an attempt
404 to compare results with reference drift values, 90th percentiles (Fig. 4a and 4b) of the
405 measured $SD\%$ values were calculated in accordance with the worst case assessment
406 indicated by the FOCUS-Surface Water Group of the EU (FOCUS, 2001) and compared
407 against the equations for Fruit Trees Early and Late provided by Hart *et al.* (1999). Good
408 fitting ($R^2=0.85-0.90$) between the 90th data and the proposed decaying function for Fruit

409 Tree Late was obtained using nonlinear regression analysis (eqs. 11, 12, 13 and 14). CTN
410 concentrations in water samples taken from adjacent ditches are shown in Fig. 5.

411 $Early, dW_{aTa} : SD\% = [1.00 \cdot 10^{-2} + 7.82 \cdot 10^{-4} \cdot d^2]^1; r^2 = 0.99; d.f. = 2; p = 0.09$ (11)

412 $Early, peW : SD\% = [2.20 \cdot 10^{-2} + 6.42 \cdot 10^{-3} \cdot d^2]^1; r^2 = 0.99; d.f. = 2; p = 0.07$ (12)

413 $Late, dW_{aTa} : SD\% = [1.00 \cdot 10^{-2} + 2.80 \cdot 10^{-4} \cdot d^2]^1; r^2 = 0.95; d.f. = 3; p = 0.06$ (13)

414 $Late, peW : SD\% = [6.08 \cdot 10^{-2} + 1.60 \cdot 10^{-3} \cdot d^2]^1; r^2 = 0.82; d.f. = 3; p = 0.21$ (14)

415

416 **Fig. 3**

417 **Fig. 4**

418 **Fig. 5**

419

420 3.3. Measured Concentrations in Runoff (MC_{runoff}).

421 Two rainfall events occurred two days after pesticide application (Trials T₃₋₆) and two
422 occurred four days after application (Trials T_{1, 2, 7, and 8}). The summarized results of
423 measured runoff concentrations (MC_{runoff}) are shown in Table 3. MC_{runoff} for CTN (7.4 ± 4.1
424 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; $n=21$) were significantly higher ($p < 0.01$) than those for CLP ($0.8 \pm 0.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; $n=9$)
425 and MLT ($2.4 \pm 1.9 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; $n=9$) according to Tukey's HSD test ($\alpha=0.05$). These results can
426 be explained in part by the fact that CTN application rates were approximately two-fold
427 greater than the other compounds.

428

429 Field characteristics (Table 5), DR and $PI\%$ values were fed to SYNOPS_2 in order to
430 estimate Predicted Environmental Concentrations (PEC_{runoff} , as in eq. 4). Even though
431 MC_{runoff} values (Fig. 6) were only a fraction ($7.1 \pm 1.2\%$ for CTN, $0.5 \pm 0.4\%$ for CLP and
432 $1.1 \pm 0.5\%$ for MLT) of the PEC_{runoff} , significant Pearson's correlation coefficients ($p < 0.05$)
433 were found between both data series (Fig. 6). Covariate analysis for log transformed

434 MC_{runoff} showed a significant relationship between a.i. ($d.f.=2,33$; $p<0.01$), SL ($d.f.=1,33$;
435 $p=0.01$) and t_{runoff} ($d.f.=1,33$; $p=0.01$) but no for precipitation amount ($d.f.=1,33$; $p=0.07$).

436

437 **Table 5.**

438

439 **3.4. Aquatic Risk Assessment**

440 Calculations using SYNOPS_2 showed that acute (*abr*) and chronic biological risk (*cbr*)
441 were highly correlated ($r^2=0.97-0.99$; $p=0.01$), mainly because *sPEC* and *IPEC* were also
442 correlated in soil ($r=0.74$; $p<0.01$) and water ($r^2=0.93$, $p<0.01$). Thus, since *abr* and *cbr*
443 provided the same pesticide ranking, only the latter was considered for the analysis.
444 Chronic biological risk as well as long- and short- term *PEC* are shown in Fig. 7 as a
445 percentage of the respective highest *cbr*, *sPEC* and *IPEC* values found in all pesticides
446 evaluated. In Fig. 7 a log scale was used to help distinguish rankings between pesticides
447 and only positive values are shown.

448

449 **4. Discussion.**

450 **4.1. Pesticide Application.**

451 *PI%* values calculated here (Table 4) are lower than those for perennial fruit trees and
452 vineyards (40-80% depending on season) as reported in SYNOPS_2 look-up table (Reus
453 *et al.*, 1999). Low *PI%* values indicate low pesticide application efficiency; this was
454 probably due to the short height and lesser foliage of papaya trees as well as to the
455 application technique. Davis and Williams (1990) reported that the use of a turbo fan
456 caused large variability on the pesticide drift deposition. In our experiments the variance
457 associated to crop age was lower in late crops ($VC=25.8\%$) than in early crops
458 ($VC=50.6\%$). This suggests that the denser foliage of older trees allowed a more uniform
459 deposition pattern, probably due to a reduction on horizontal and vertical wind velocity.

460 Low efficiencies indicate the need to improve the application technique in order to enhance
461 economical and environmental performance. These results also support the view that
462 SYNOPS application needs crop specific data.

463

464 4.2. Spray Drift.

465 90th percentile of CTN SD in all cases showed a good fit ($p < 0.10$) to the decaying function
466 (eqs. 11, 12 and 13) proposed by Hart *et al.* (1999), except for perpendicular to wind
467 sampling (peW) in late trees (eq. 14; $p = 0.21$). Regression curves from experimental data
468 were compared to the curves generated by the equations proposed by Hart *et al.* (1999)
469 for early and late trees. In the case of spray drift on early trees, the regression curve (peW ,
470 eq. 12) fell slightly below the curve drawn by the equation of Hart *et al.* (1999). On the
471 other hand, the regression curve obtained from data for spray drift on late papaya trees
472 (peW , eq. 14) and the curve from the equation by Hart *et al.* (1999) were found to compare
473 very well. The obtained equations for dW_{aTa} (eqs. 11 and 13) for both, early and late
474 papaya trees would be representative of a more conservative worst-case assessment for
475 papaya plantations. Data used by Hart *et al.* (1999) to correlate $SD\%$ equations were
476 obtained from studies carried out in Germany and compiled by Ganzelmeier *et al.* (1995).
477 Weather conditions in Ganzelmeier *et al.* (1995) experiments were characterized by
478 average temperatures lower than 25°C , wind speed $\leq 5.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ and wind direction
479 perpendicular to the drift sampling (peW).

480

481 As expected in our results, sampling downwind and after the target area (dW_{aTA}) led to
482 significantly higher amounts of drift deposition ($p < 0.05$ also see *Jukey's* groups in Fig. 3)
483 than did sampling perpendicular to the wind direction (peW). Mean $SD\%$ at 10 m for dW_{aTA}
484 was 140 and 9.4 times higher than the value for peW in late and early papaya trees,
485 respectively (Fig. 3). Furthermore, measured deposition at 10 m was 9.3 times higher for

486 late than for early crops under equal conditions (dW_{aTA}). For distances over 10 m no
487 differences were found regardless of crop age and wind direction (Fig. 3, group ab). During
488 early tree field experiments the upper nozzles of the fan device (2 per side) were shut
489 down, this could be the reason for $SD\%$ values in early trees being lower than in late trees
490 experiments.

491

492 Our results suggest that Spray Drift risk assessment for the conditions evaluated based
493 either on our equations (eqs. 11, 12, 13 and 14) or Hart *et al.* (1999) equations (FTE, FTL)
494 and the SYNOPSIS_2 indicator version would not yield a reasonable worst case assessment
495 if wind direction is not considered. Most rivers in Soconusco run in a NE-SW direction,
496 while wind predominant direction is NE. Hence, rivers itself are at low risk of direct spray
497 drift due to its parallel orientation to the main wind direction. However, there are river
498 tributaries and man made ditches built to drain plantations which run in a perpendicular
499 direction to the main wind direction and are bordered by orchard plots. In these cases,
500 orchard design should consider a buffer zone width of 15 m and/or, particularly if narrower
501 than that, a vegetative barrier to minimize spray drift pollution.

502

503 4.3. Spray Drift Validation.

504 Discrete water samples taken from adjacent ditches were used to validate pesticide load to
505 nearby surface water bodies due to spray drift. Fig. 5 shows the evolution of CTN
506 concentration with time. CTN peak concentrations (MC_{SD}) of 11.0 and 6.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, for trials
507 T4 and T8 respectively, were found five minutes after pesticide application and 45 min
508 later about 2.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ of CTN were still present. To calculate the PEC_{SD} , $SD\%$ equations
509 by Hart *et al.* (1999) and regression equations obtained for papaya late trees (eqs. 13 and
510 14) were used to estimate deposition rates ($\text{mg a.i.}\cdot\text{m}^{-2}$) by considering the distance from
511 the edge of the target area to the ditch and the water depth " z_w " (eq. 15). MC_{SD} was 5.2-

512 fold the predicted (PEC_{dWaTA}) value for T_4 (Fig. 5) with eq. 13. This underestimation might
513 arise from the fact that immediate mixing which is assumed to occur by eq. 15 did not
514 actually occur since the ditch stream in T_4 was rather slow and had no turbulence. $SD\%$
515 regression equations predicted closer values; PEC_{peW} was underestimated only by a 1.4
516 factor for T_8 conditions (Fig. 5) where ditch stream was faster. Hart *et al.* (1999) standard
517 equations predicted even lower values but in general PEC with our equations and
518 standard equations for FTL were within the same order of magnitude of measured values
519 ($0.4\text{-}5.5 \mu\text{L}^{-1}$ for PEC_{SD} and $2.0\text{-}11.0 \mu\text{L}^{-1}$ for MC_{SD}). Schulz *et al.* (2001) found
520 predicted in-stream concentrations in tributary river waters slightly above measured values
521 by factors ranging from 1.0-1.3; they estimated PEC_{SD} using measured spray deposition
522 rates instead of 90^{th} drift values, yielding more accurate values. Since we did not measure
523 deposition over the ditch it was not possible for us to estimate concentrations using the
524 same approach.

525

$$PEC_{SD} = SD\%(d) \cdot Wl / z_w \quad (15)$$

526

527 Where:

528 z_w is the water depth in the ditch.

529

530 4.4. Validation of Runoff Concentrations.

531 In our research we monitored runoff for one organochlorine fungicide (CTN) and two
532 organophosphorous insecticides (CLP and MLT). MC_{moff} were within the range of 0.3-16
533 μL^{-1} , which are rather low compared to other mesoplot runoff experiments reported. For
534 instance, unpublished USDA reports referred by Potter *et al.* (2001) state that in a
535 mesoplot experimental watershed, natural rainfall on two successive days after CTN
536 application produced runoff with concentrations in the $50\text{-}130 \mu\text{L}^{-1}$ range. In other

537 mesoplot studies in vineyard and citrus plantations, Simazine was found within the range
538 of 190-730 μL^{-1} in runoff water (Lennartz *et al.*, 1997; Liu *et al.*, 2003). Despite time
539 elapsed between application and rainfall was rather short in our trials (3.4 ± 0.5 d), MC_{runoff}
540 values were found to be low. Differences in precipitation levels might explain in part the
541 differences in measured runoff concentrations due to dilution. Precipitations under Liu *et al.*
542 (2003) and Lennartz *et al.* (1997) experiments were about 50% (16-22 mm) of those
543 observed in our study (30-51 mm) which resulted in runoff concentrations being higher for
544 those studies than in our. Conversely, high precipitations, which are typical of tropical
545 regions, produced large run off volumes that might have caused the low concentrations in
546 our experiments. Accordingly, a simulated worst case mesoplot experiment (rainfall one
547 day after application, precipitation 76-78 mm) showed diclosiam reaching concentrations
548 ($6.6\text{-}7.9 \mu\text{L}^{-1}$) similar to those found in our study (van Wesenbeeck *et al.*, 2001).
549 Nevertheless, the low runoff concentrations found in our study might also be the result of
550 sampling limitations. Given the heavy precipitations observed (Table 3) and the difficulty of
551 using runoff containers of more than 50 L of capacity, only a portion of the total runoff was
552 in fact collected. Furthermore, pesticide washout of the first-flush captured in the
553 containers might have occurred since water kept pouring into the vessels throughout the
554 rainfall which further diluted the sample. Yet another reason for low MC_{runoff} could have
555 been loss of pesticides due to soil particles sorption. Runoff samples contained a high
556 amount of suspended sediments and given the relatively high $K_{oc}\%$ for CTN and CLP,
557 transport of pesticides with eroded sediments may have been another significant runoff
558 pathway.
559
560 As stated before, MC_{runoff} in our experiments was only 1.1-7.7% the PEC_{runoff} , while MC_{SD}
561 was slightly underpredicted. Overprediction is commonly observed when simulated and

562 measured levels are compared (Beulke *et al.*, 2000). From a regulatory perspective
 563 overprediction is considered as acceptable, since it makes risk assessment more
 564 conservative. Furthermore, the fact that *Pearson's* correlation coefficients were significant
 565 for trials done at Farm 1 (T_{1-6}) (Fig. 6 and eq. 16) indicate that SYNOPSIS_2 is able to
 566 predict changes in pollution due to changes in SL and t_{runoff} . Differences in SL are
 567 attributed to $PI\%$ (for early and late trees). Linear equations (16, 17 and 18) correlating
 568 MC_{runoff} and PEC_{runoff} were obtained to correct prediction values. An independent CTN data
 569 set from Trial T_8 (Farm 2) was used to validate corrected PEC_{runoff} for CTN (eq. 16). Mean
 570 MC_{runoff} for T_8 was slightly significant at ($n=3$; $p=0.07$). Two out of the three corrected
 571 MC_{runoff} values fell within the 95% confidence interval for eq. 16 (Fig. 6). Thus,
 572 extrapolation at the farm scale was found to be acceptable for risk assessment purposes.

573

574 $CTN_{runoff} [\mu g \cdot L^{-1}] = 1.67 + 5.30 \cdot 10^{-2} \cdot [PEC]; r^2 = 0.56; d.f. = 1,16; p < 0.01$ (16)

575 $CLP_{runoff} [\mu g \cdot L^{-1}] = -11.1 + 8.60 \cdot 10^{-2} \cdot [PEC]; r^2 = 0.72; d.f. = 1,7; p < 0.01$ (17)

576 $MLT_{runoff} [\mu g \cdot L^{-1}] = -23.5 + 1.20 \cdot 10^{-1} \cdot [PEC]; r^2 = 0.85; d.f. = 1,7; p < 0.01$ (18)

577 Beside possible sampling bias, as stated above, the large overestimation of PEC_{runoff}
 578 could also be attributed to the structure and intrinsic limitations of SYNOPSIS_2. Since
 579 SYNOPSIS_2 aims to estimate runoff trends not actual magnitudes and because
 580 applicability has been paramount during its development, SYNOPSIS_2 structure and
 581 parameterization has been kept simple. Therefore, environmental processes such as
 582 photolysis, plant uptake or volatilization, which might account for pesticides losses, are not
 583 considered. The hydrological model is also simple.

584

585 On the other hand, differences between applied and actual parameter values might also
 586 have influenced results. DT_{50soil} and $K_{OC\%}$ values for pesticides tested were within the 10-

587 60 d and 1800-8700 L•kg⁻¹ range (Table 1). Sensitivity analysis performed on the predicted
588 amount of active ingredient washed off by runoff, showed that a 50% decrease in $K_{oc\%}$
589 leads to a 97% increase in runoff *PEC*, whilst the same decrease in DT_{50} leads to a 49%
590 decrease in runoff *PEC*. According to Dubus *et al.* (2003), reported $DT_{50,Soil}$ and $K_{oc\%}$
591 values vary greatly with soil type and even within fields showing apparent soil
592 homogeneity. Also, it is not clearly understood if extrapolation of data obtained in the
593 laboratory to the conditions on the field is valid (Beulke *et al.*, 2000). In our study,
594 properties to estimate runoff potential, such as $DT_{50,Soil}$ and $K_{oc\%}$ were obtained from
595 databases, these data are mainly obtained for temperate soils which may differ
596 considerably from those found in the tropic. For example, Regitano *et al.* (2001) found
597 CTN $K_{oc\%}$ values in tropical Brazilian soils ranging from 251-2254 L•kg⁻¹ well below the
598 8700 L•kg⁻¹ obtained from the literature and used in our risk exposure estimation.

599

600 The *PECrunoff* ranking was: MLT-CTN-CLP; while the *MCnnoff* ranking found was: CTN-
601 MLT-CLP (*Tukey's test*, *cf.f.*=2,36 , *a*=0.05). In line to the comments above, parameter
602 values used for runoff concentration predictions might play an important role in these
603 ranking discrepancies. Apparently, in order to predict correctly rankings between
604 pesticides for *MCrunoff*, SYNOPSIS_2 requires more accurate $DT_{50,Soil}$ and $K_{oc\%}$ values or
605 larger differences between these values. Dabrowski *et al.* (2002b, 2003) employed a PRI
606 developed by the OECD which was based on SYNOPSIS_2 to correlate field and pesticide
607 variables and measured contamination at the catchment scale. They found good
608 correlation for both runoff and spray drift ($r^2=0.96$) between measured and predicted
609 average loss, but did not compare predicted average loss and *MC* rankings between the
610 three pesticides studied. Kookana *et al.* (2005) employed an indicator named Pesticide
611 Impact Risk Indicator which incorporates the same run off formula as SYNOPSIS_2 and

612 found a relation between high risk ratios (defined as PEC/detection limit) and detected
613 pesticides in surface water monitoring at the catchment scale. Our farm-scale assessment
614 approach appears to be the first using SYNOPSIS_2. According to our results, more
615 research should be done in order to assess the effect of properties in *PEC* rankings
616 between pesticides and improve risk comparison between ingredients.

617

618 A pesticide mass balance between Runoff and Spray Drift remained to be compared.
619 Prediction for PEC_{SD} values were slightly underestimated whereas PEC_{runoff} were
620 overestimated. Therefore, in order to be able to measure risk trends due to differences in
621 application rates and/or implementation of runoff and spray drift buffers it would be
622 necessary to evaluate the weight of these variables in the overall water load. According to
623 Balmer *et al.* (2001), the relative weight of pesticide loss via spray drift compared to runoff
624 is likely to be overestimated in REXTOX a PRI based in SYNOPSIS_2. Dabrowski *et al.*
625 (2003) compared runoff and spray drift using a modified version of SYNOPSIS_2 and found
626 not differences between both sources of non point pollution in terms of concentration.
627 Nevertheless, higher annual loads were estimated for runoff (47.6 vs 5.5 $g \cdot yr^{-1}$). Since in
628 our experiments neither ditch water discharge nor runoff total volume were measured, it is
629 not possible to compare pesticide Runoff and Spray Drift load. Nevertheless, according to
630 the literature, a larger pesticide load through runoff is to be expected.

631

632 According to Levitan *et al.* (1997) PRI allow the ranking of pesticides in terms of their
633 relative pollution potential at the farm and regional scale. Nevertheless, in this case
634 ranking positions were mislocated for two out of the three pesticides studied in runoff
635 waters. The obtained data ($PI\%$ and $SD\%$ equations) could be used in the future as a part
636 of a risk assessment at the catchment scale in tropical regions with papaya plantations. In
637 order to incorporate other application techniques in future risk assessment for papaya

638 plantations, a 0.35 SD% factor could be used for manual lance application according to
639 results by Meli *et al.* (2003).

640

641 *4.5. Aquatic Risk Assessment.*

642 Chlorothalonil is predicted as the most persistent pesticide in water in the long and short
643 term (Fig. 7a), mainly because it is frequently applied, while mancozeb is predicted to be
644 persistent but only in the short term. Mancozeb, paraquat and pendimethalin are predicted
645 as the most persistent pesticides in soil (Fig. 7a). Chlorothalonil and lambda-cyhalothrin,
646 despite its medium persistence, are assessed as the most toxic pesticides on aquatic life
647 (algae, daphnia and fish), whilst malathion and imidacloprid are the most toxic active
648 ingredients to earthworms (Fig. 7b). Lesser toxic effects are predicted on daphnia by
649 dicofanol and on algae by pendimethalin.

650

651 Fig. 7

652

653 **5. Conclusions.**

654 Application with a turbofan assisted sprayer had a low efficiency since Plant Interception
655 values were low compared to other crops. The use of the 12 spray nozzles opened during
656 application in late trees should be reduced in order to lower Spray Drift. Only wind speed
657 verification is used as a risk reduction practice in the farms studied, therefore other Spray
658 Drift reducing practices should also be considered such as the use of drift reduction
659 agents, more efficient nozzles and the delimitation of buffer zones (about 15 m width) with
660 local species of riparian trees.

661

662 Runoff measured concentrations were low when compared to other experiments, but
663 considering local weather conditions, runoff must be an important route of pollution
664 especially during the rainy season.

665 SYNOPSIS_2 is able to predict changes in runoff pollution due to $PI\%$, and t_{runoff} , but more
666 research is needed in order to compare quantitatively Spray Drift and Runoff as routes of
667 contamination.

668

669

670 Further research is also needed on the effect of pesticide properties in surface water
671 pollution, in order to measure risk trends along time and its change due to the
672 implementation of different strategies.

673

674 Chlorothalonil is predicted as the most persistent pesticide in water in the long and short
675 term. Mancozeb, paraquat and pendimethalin are predicted as the most persistent
676 pesticides in soil. Chlorothalonil and lambda-cyhalothrin are assessed as the most toxic
677 pesticides for aquatic life while malathion and imidacloprid are the most toxic active
678 ingredients to earthworms.

679

680 The values obtained for Plant Interception and Spray Drift as a function of wind direction
681 and crop age could now be used as a part of farm and regional environmental
682 assessment. Spray Drift assessment should consider wind direction when studied at the
683 local scale. Biological and environmental monitoring of pesticide residues around the
684 plantation could now be planned on a scientifically sound basis at the local scale for the
685 more persistent and high risk pesticides.

686

687

688 **Acknowledgements.**

689 The authors would like to thank the *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología*
690 (CONACyT) of México for financial support. Thanks are also due to Dr. F. Holguín for
691 advice on papaya crop and pesticide use practices and to G. Zuñiga and Z. Ron for their
692 help in field and laboratory work. Manuscript revisión by Dr. T. Potter is also gratefully
693 acknowledged.

694

695 **Appendix A.**

696

697 **6. References**

698 Balmer, M.E. Frey, S. 2001. Swiss final report on the validation of OECD pesticides
699 aquatic risk indicators. <http://www.oecd.org/dataoecd/15/21/2082191.pdf>.

700

701 Battle, R., Sánchez, C., Erin, C. 1999. A systematic approach to optimize solid phase
702 micro extractiqn. Determination of pesticides in ethanol/water mixtures used as food
703 stimulants. *Anal. Bioanal. Chem.* 1999. 71, 2417-2422.

704

705 Beulke, S., Dubus I.G., Brown, C.D. Gottesbüren. 2000. Simulation of pesticide
706 persistence in the field on the basis of laboratory data-a review. *J. Environ. Qual.* 29,
707 1371-1379.

708

709 Davis, B.N., Williams, C.T. 1990. Bufferzone widths for honeybees from ground and aerial
710 spraying of insecticides. *Environ. Pollut.* 63. 247-259.

711

712 Dabrowski, J.M., Peall, S.K., van Niekerk A., Reinecke, A.J., Day, J.A. and Schulz, R.
713 2002a. Predicting runoff-induced pesticide input in agricultural sub-catchment surface
714 waters: linking catchment variables and contamination. *Water Res.* 36, 4975-4984.
715
716 Dabrowski, J.M., Peall, S.K.C., Reinecke, A.J., Liess, M. and Schulz R. 2002b. Runoff-
717 related pesticide input into the Lourens river, South Africa: basic data for exposure
718 assessment and risk mitigation at the catchment scale. *Water Air Soil Poll.* 135, 265-283.
719
720 Dabrowski, J.M., Schulz, R. 2003. Predicted and measured levels of azinphosmethyl in the
721 Lourens River, South Africa: comparison of runoff and spray drift. *Environ. Toxicol. Chem.*
722 22, 494-500.
723
724 Dow Agro Sciences. 2005. 'Material Safety and Data Sheets'.
725 (<http://www.dowagro.com/PublishedLiterature/>).
726
727 Dubus, I.G., Beulke, S., Brown, C.D. 2002. Calibration of pesticide leaching models:
728 critical review and guidance for reporting. *Pest. Manag. Sci.* 58, 745-768.
729
730 Dubus, I.G., Brown, C.D., Beulke, S. 2003. Sources of uncertainty in pesticide fate
731 modelling. *Sci. Total Environ.* 317, 53-72.
732
733 European Commission. 2003. 'European Commission Health & Consumer Protection
734 Directorate-General Directorate.'
735 (http://europa.eu.int/comm/food/plant/protection/evaluation/existactive/list1-35_en.pdf).
736

737 EXTTOXNET. 1998. 'Extension Toxicology Network. A pesticide information project of
738 Cooperative. Extension offices of Cornell University, University of California, Michigan
739 State University and Oregon State University'. (<http://ace.ace.orst.edu/info/exttoxnet/>).
740
741 FAO. 2003. Medium-term prospects for agricultural Commodities: Projections to the Year
742 2010. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.
743
744 FOCUS. 2001. FOCUS Surface Water Scenarios in the EU Evaluation Process under
745 91/414/EEC, Report of the FOCUS Working Group on Surface Water Scenarios, EC
746 Document Reference SANCO/4802/2001-rev.1.
747
748 Ganzelmeier, H., Rautmann, D., Spangenberg, R., Streloke, M., Herrmann, M.,
749 Wenzelburger, H.J., Walter, H.F. 1995. Studies of the Spray Drift of Plant Protection
750 Products: Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft.
751 Blackwell Scientific Publ. Berlin.
752
753 Gutsche, V., Rossberg, D. 1997. SYNOPSIS 1.1 - a model to assess and to compare the
754 environmental risk potential of active ingredients in plant protection products. Agri.
755 Ecosyst. Environ. 64, 181-188.
756
757 Hart A., Smith, G., Thomas, M., Wilkinson D. 1999. 'OECD Aquatic Risk Indicators Project:
758 Final Report on Phase 2, Volume 1. (<http://www.oecd.org/dataoecd/31/35/2078686.pdf>).
759
760 Hernández-Romero, A.H., Tovilla-Hernández, C., Malo, E.A., Bello-Mendoza, R. 2004.
761 Water quality and presence of pesticides in a tropical coastal wetland in southern México.
762 Mar. Pollut. Bull. 48, 1130-1141:

763

764 INEGI. 1985a. Carta edafológica de Huixtla, D15-2; 1:50.000; Chiapas; México. Instituto
765 Nacional de Estadística Geografía en Informática.

766

767 INEGI. 1985b. Carta edafológica de Tapachula, D15-5; 1:50.000; Chiapas; México.
768 Instituto Nacional de Estadística Geografía en Informática.

769

770 Karlsson, S.I. 2004. Agricultural pesticides in developing countries: a multilevel
771 governance challenge. *Environment*. 46(4), 22-41.

772

773 Kingtaichem, 2005. 'Material Safety and Data Sheets'.
774 '(<http://kingtaichem.com/aboutus.htm>).

775

776 Kookana, R.S., Correll, R.L., Miller, R.B. 2005. Pesticide impact rating Index- a pesticide
777 risk indicator for water quality. *Water Air Soil Pollut: Focus*. 5, 45-65.

778

779 Lambropoulou, D.A., Konstantinou, I., Albanis, T.A. 2000. Determination of fungicides in
780 natural waters using solid-phase microextraction and gas chromatography coupled with
781 electron-capture and mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A*. 893, 143-156.

782

783 Lambropoulou, D.A., Sakkas V.A., Albanis, T.A. 2002. Validation of an SPME method,
784 using PDMS, PA, PDMS-DVB and CW-DVB SPME fiber coatings, for analysis of
785 organophosphorus insecticides in natural waters. *Anal. Bioanal. Chem.* 374, 932-941.

786

787 Lennartz, B., Louchart, X., Voltz, M., Andrieux, P. 1997. Diuron and simazine losses to
788 runoff water in Mediterranean vineyards. *J. Environ. Qual.* 26, 1493-1502.

815 Potter, T.L., Wauchope, R.D., Culbreath, A.K. 2001. Accumulation and decay of
816 chlorothalonil and selected metabolites in surface soil following foliar application to
817 peanuts. *Environ. Sci/ Technol.* 35, 2634-2369.

818

819 Regitano J.B., Tornisielo V.L., Iworenti, A., Pacovsky, R.S. 2001. Transformation
820 pathways of 14c-chlorothalonil in tropical soils. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 40, 295-
821 302.

822

823 Reus, J., Lenndertse, C., Bockstaller, C., Fomsgaard, I., Gutsche, V., Lewis, K., Nilsson,
824 C., Pussemier, L., Trevisan, M., van der Werf, H., Alfarroba, F., Bluemel, S., Isart, J.,
825 McGrath, D., Seppaelae, T. 1999. Comparing environmental risk indicators for pesticides:
826 Results of the European CAPER Project, CLM 426. Centre for Agricultura and
827 Environment, Utrecht, The Netherlands.

828

829 Reus, J., Lenndertse, C., Bockstaller, C., Fomsgaard, I., Gutsche, V., Lewis, K., Nilsson,
830 C., Pussemier, L., Trevisan, M., van der Werf, H., Alfarroba, F., Bluemel, S., Isart, J.,
831 McGrath, D., Seppaelae, T. 2002. Comparison and evaluation of eight pesticide
832 environmental risk indicators developed in Europe and recommendations for future use.
833 *Agri. Ecosyst. Environ.* 90, 177-187.

834

835 Rueda, L., Botello A.V., Díaz G. 1998. Presencia de plaguicidas organoclorados en dos
836 sistemas lagunares del estado de Chiapas, México. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 13, 55-61.

837

838 SIAP, Sistema Integral de Información Agroalimentaria y Pesquera. 2005. Avance de
839 siembras y cosechas, riego + temporal: Chiapas, situación al 31 de agosto de 2005.
840 (<http://www.siap.sagarpa.gob.mx/integra/Agricola/Fichas/chisagr.pdf>).

841

842 Schulz R., Peall, K.C., Dabrowski, J.M., Reinecke, A.J. 2001. Spray deposition of two
843 insecticides into surface waters in a South African orchard area. J. Environ. Qual. 30, 814-
844 822.

845

846 Solomon, K. R. 1996. Overview of recent developments in ecotoxicological risk
847 assessment. Risk Anal. 16, 627-633.

848

849 Syngenta Crop Protection Inc., 2005. 'Material Safety Data Sheet'.
850 (<http://www.syngenta.com>).

851

852 van Wesenbeeck, I.J., Peacock, A.L., Havens, P.L. 2001. Measurement and modeling of
853 diclosulam runoff under the influence of simulated severe rainfall. J. Environ. Qual. 30,
854 553-560.

855 **Illustration Captions**

856

857 **Fig 1.** Reíd triáis locations.

858

859 Fig. 2. Sampling during application triáis.

860 Soil Load (*SL*) sampling, Spray Drift (*SD*) sampling positions: perpendicular to wind
861 direction (*peW*) and downwind direction before target área (*C/W^{TA}*) and after target área
862 (*dW_{aTA}*).

863

864 Fig. 3. Spray Drift measured valúes in papaya trees.

865 Letters "a, b, c, d" and "e" stand for *Tukey's HSD* groups (d.f.=15,56, p<0.05). Numbers of
866 replicates are above columns between parentheses.

867 Trial conditions are abbreviated as follows: drift sampling perpendicular to wind direction
868 (*peW*) and downwind after target área (*cW_{ar}/0*,

869

870 Fig 4. Spray Drift 90th percentiles for early (a) and late (b) papaya trees.

871 Trial conditions are abbreviated as follows: perpendicular to wind direction (*peW*) and
872 downwind direction after target área (*dW_{arA}*)-

873 *Hart *et al.*, (1999) equations obtained from Ganzelmeier *et al.*, (1995) spray drift tables for
874 Fruit Trees Early (FTE) and Late (FTL).

875

876 Fig 5. Chlorothalonil pollution in adjacent ditches due to Spray Drift against time elapsed
877 after application in triáis T₄ and T₈. Measured (*MC_{so}*) and Predicted Environmental
878 Concentrations (*PEC*).

879 Equations for *PEC* are: *dW_{arA}*- (downwind direction and after target área), *peW*
880 (perpendicular to wind), FTL (Hart *et al.*, 1999 eq. for Fruit Tree Late). *MC_{SD}* curves were
881 fitted using bicubic spline smoothing.

882

883 Fig. 6. Runoff water Measured Concentrations (*MC_{mnoff}*) and Predicted Environmental
884 Concentrations

885

886 Fig 7. Visualization of risk potentials indexes to compare pesticides used in farm 1;
887 a) Normalized short-term predicted environmental Concentrations in soil (*sPECs*), water
888 (*IPECw*) and long-term *PEC* in soil (*IPECs*) and water (*IPECw*).

889 b) Normalized chronic biological risk (*cbr*).

890

891 Aquatic organisms: algae (al), daphnia (da) and fish (fi); earth organism: earthworms (ew).

892 Pesticides: ABM (abamectin), AZX (azoxystrobin), CTN (chlorothalonil), DCF (dicofanol),

893 GLY (glyphosate), IMD (imidacloprid), I-CY (lambda cyhalotrin), MLT (malathion), MNC

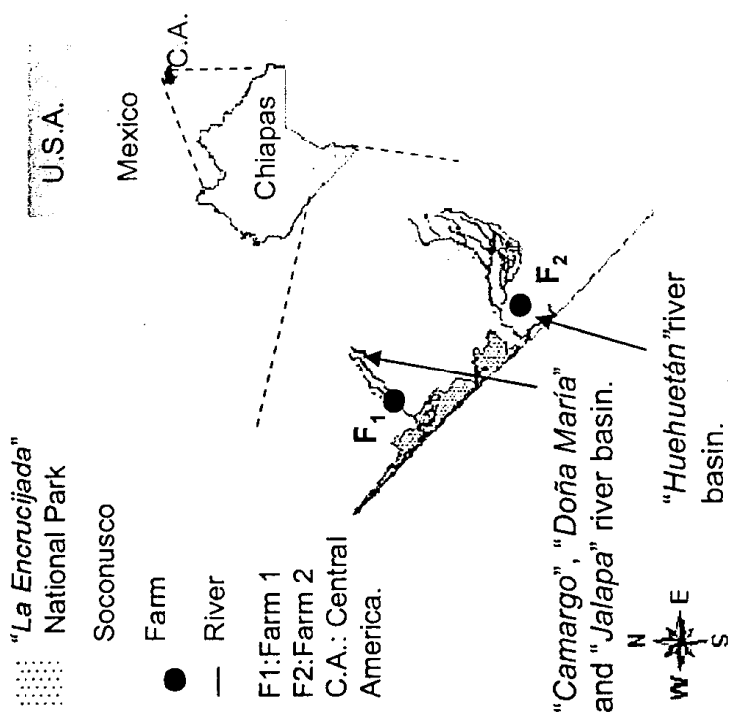
894 mancozeb), PRQ (paraquat), PND (pendimethalin), PYM (pymetrozine), TBF

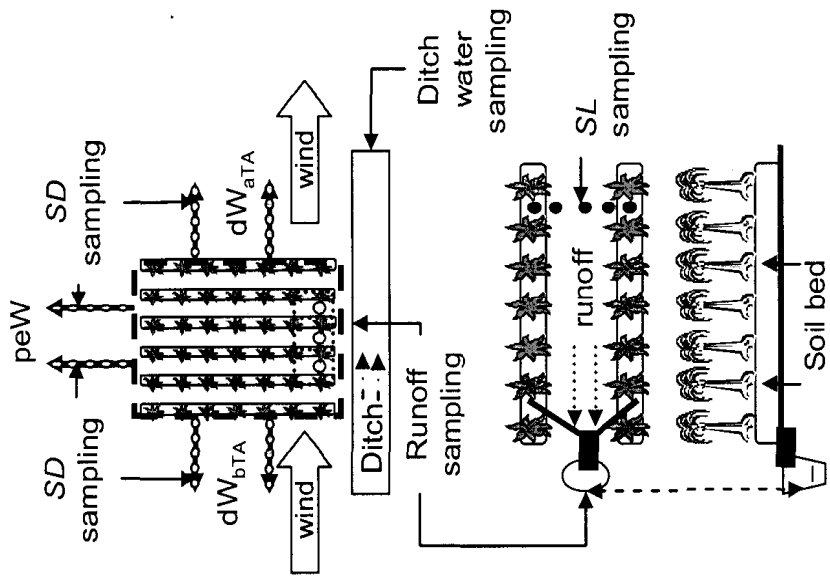
895 (tebufenozide), THM (thiamethoxam), THP (thiophanate methyl).

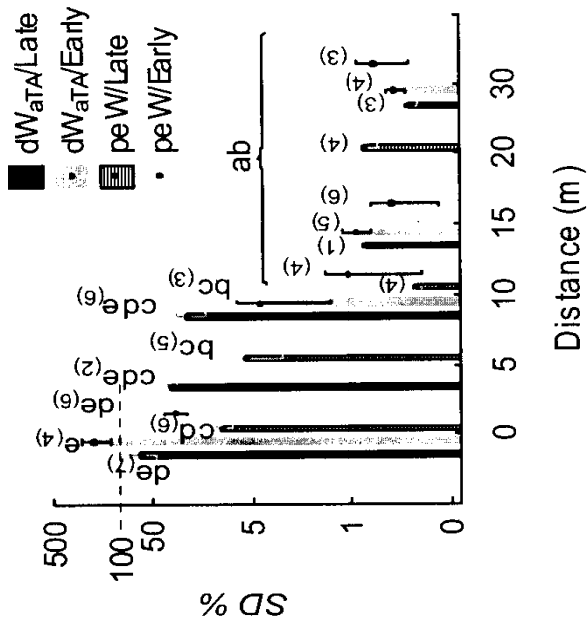
Appendix A

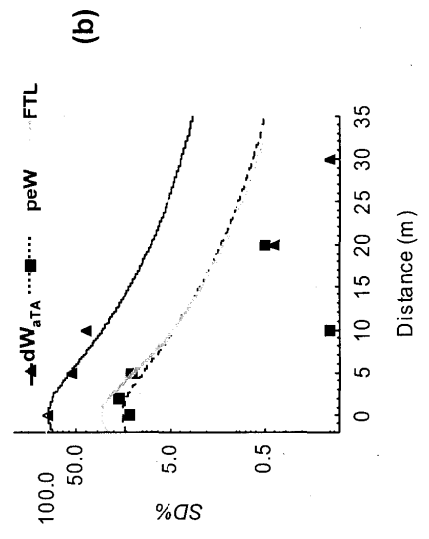
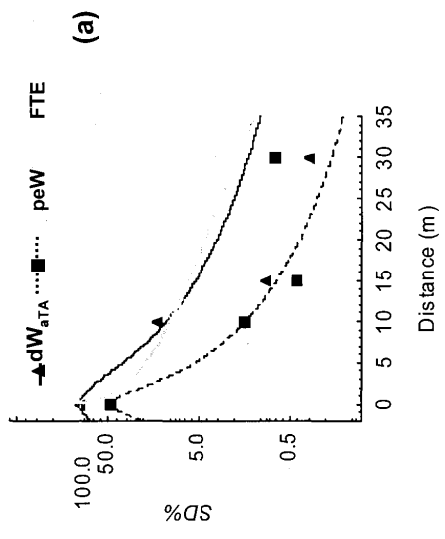
Nomenclature and symbols

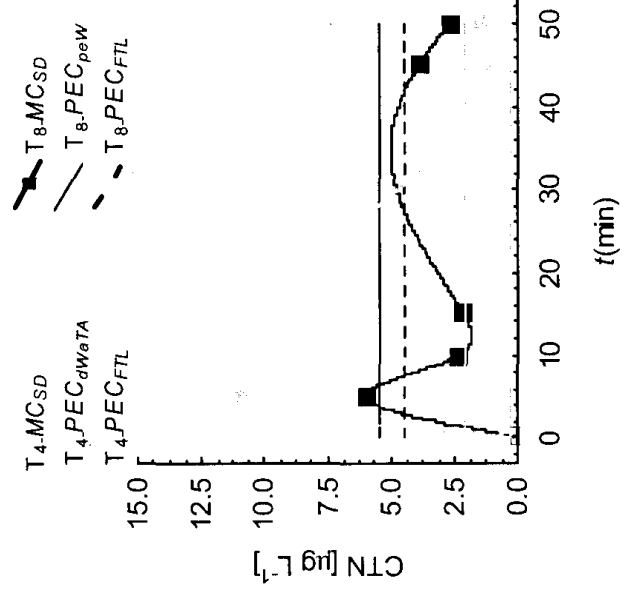
Variable	Description	Unit
<i>abr</i>	Acute biological risk index calculated with the <i>sPEC</i>	Dimensionless
<i>DR</i>	Doses rate of active ingredient per application	$\text{g a.i.}\cdot\text{m}^{-2}$
<i>DT50_{soil}</i>	Disappearance time in soil (half life), most data were obtained from pesticide risk indicator data bases.	d^{-1}
<i>DT50_{water}</i>	Disappearance time in water (half life), most data were obtained from pesticide risk indicator data bases.	d^{-1}
<i>EC50</i>	96 h effect concentration (growth) for green algae populations	$\text{mg a.i.}\cdot\text{L}^{-1}$
<i>K_{oc}%</i>	Sorption coefficient of active ingredient to organic carbon	$\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$
<i>L%_{runoff}</i>	Percentage of active ingredient in soil available in runoff water as dissolved compound	Dimensionless
<i>LC50</i>	Lethal concentration 50 for the reference organisms. Most data were for the next conditions: crustacean (48 h for <i>Daphnia magna</i>), earthworm (14d) and fish (96h for rainbow trout).	$\text{mg a.i.}\cdot\text{L}^{-1}$ (daphnia and fish) $\text{mg a.i.}\cdot\text{kg}_{\text{soil}}^{-1}$ (earthworm)
<i>IPEC</i>	Long term predicted environmental concentration	$\text{mg a.i.}\cdot\text{L}_{\text{water}}^{-1}$ $\text{mg a.i.}\cdot\text{kg}_{\text{soil}}^{-1}$
<i>MC_{runoff}</i>	Measured concentrations in runoff water	$\mu\text{g a.i.}\cdot\text{L}^{-1}$
<i>MC_{SD}</i>	Measured concentrations in spray drift water	$\mu\text{g a.i.}\cdot\text{L}^{-1}$
<i>OC%</i>	Organic carbon content in soil	Dimensionless
<i>P</i>	Rainfall precipitation	mm
<i>Pe</i>	Plantation perimeter	m
<i>PEC_{runoff}</i>	Predicted environmental concentration for runoff water	$\mu\text{g a.i.}\cdot\text{L}^{-1}$
<i>PEC_{SD}</i>	Predicted environmental concentration for ditch water	$\mu\text{g a.i.}\cdot\text{L}^{-1}$
<i>PI%</i>	Plant interception, amount of applied a.i. that does not reach the ground	Dimensionless
ρ_{soil}	Soil bulk density (upper 10 cm)	$\text{g a.i.}\cdot\text{cm}^{-3}$
<i>cbr</i>	chronic biological risk calculated with the <i>IPEC</i>	Dimensionless
<i>SD%</i>	Spray Drift, percentage of a.i. deposited over the ground at varying distances away from the target area	Dimensionless
<i>SL</i>	Soil load, a.i. deposited over the ground at the target area	$\text{mg a.i.}\cdot\text{m}^{-2}$
<i>sPEC</i>	Short term predicted environmental concentration	$\text{mg a.i.}\cdot\text{L}_{\text{water}}^{-1}$ $\text{mg a.i.}\cdot\text{kg}_{\text{soil}}^{-1}$
<i>t_{runoff}</i>	Elapsed time between application and runoff	d
<i>WI</i>	Water Index: fraction of plantation perimeter surrounded by surface water	Dimensionless
<i>x</i>	Distance from the edge of plantation to surface water body	m
<i>y_t</i>	Amount of active ingredient (a.i.) in soil at time <i>t</i>	$\text{mg a.i.}\cdot\text{kg}_{\text{soil}}^{-1}$
<i>z_s</i>	Soil depth where the pesticide is assumed to be distributed (3.5 cm)	m
<i>z_w</i>	Ditch water depth	m

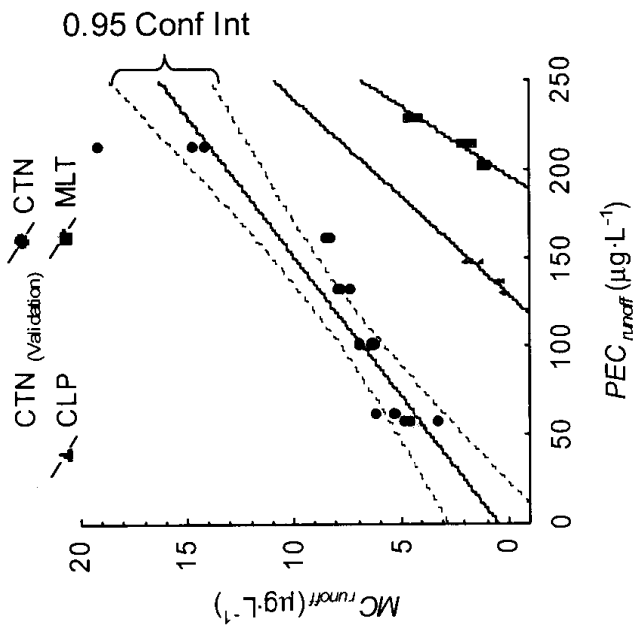












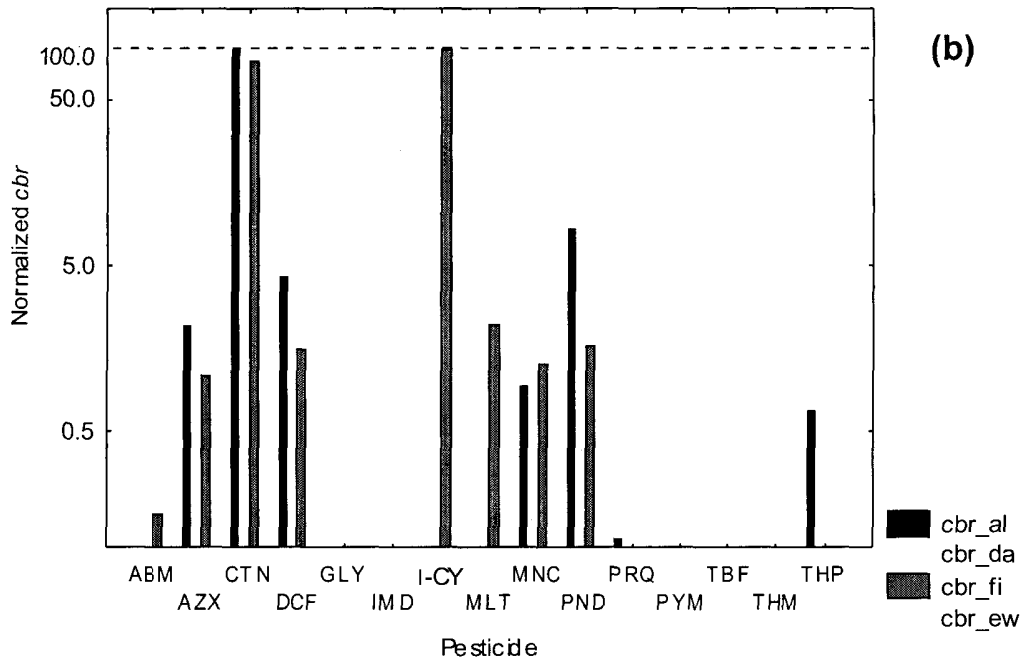
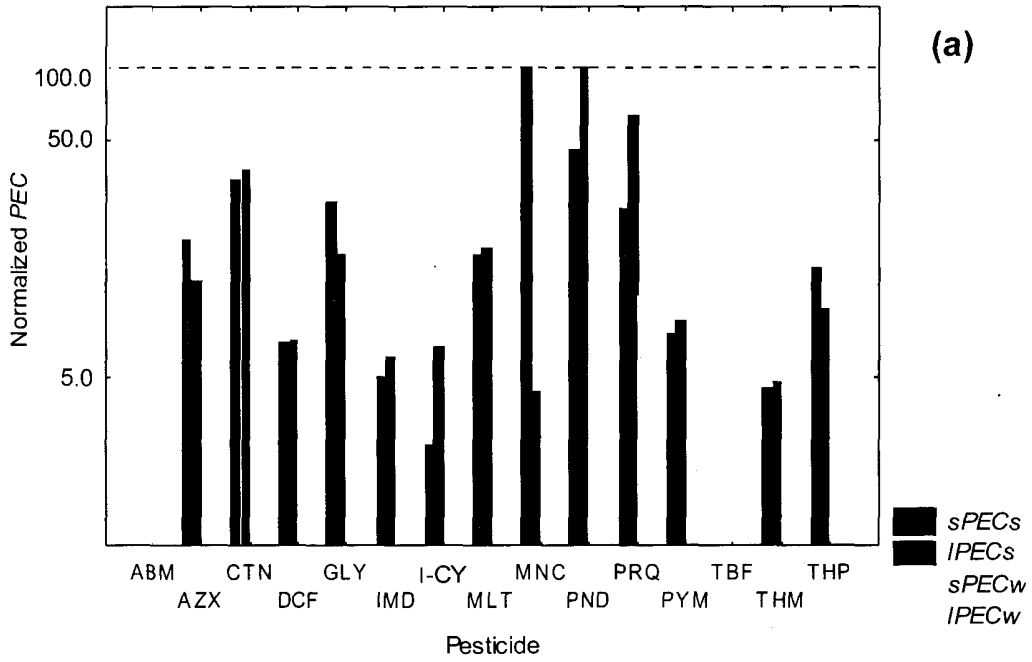


Table 1
Properties of pesticides used in papaya for farms 1 and 2

Pesticides		Application				Environmental properties				Lethal dose concentrations				
Active ingredient	Chemical group	Use	Interval between applications (d) ^j	Annual DR (g·ha ⁻¹ ·yr ⁻¹) ^y	DT50 soil (d)	DT50 water (d)	K _{oc} (L·kg ⁻¹)	Vapor pressure @25-30 °C (mPa)	EC ₅₀ algae (mg·L ⁻¹)	LC ₅₀ daphnia (mg·L ⁻¹)	LC ₅₀ fish (mg·L ⁻¹)	LC ₅₀ e.w. (mg·L ⁻¹)	Lethal dose concentrations	
													DT50	DT50
Abamectin	avermectin	I,M	60	5	7.0E+00 ^c	4.0E+00 ^c	5.0E+03 ^c	0.0E+00 ^c	8.0E-02 ^d	3.0E-03 ^c	3.0E-03 ^c	2.8E+01 ^e		
Azoxystrobin	strobil	F	140	196	7.4E+01 ^b	5.5E+01 ^b	4.2E+02 ^a	1.1E-07 ^a	2.8E-01 ^b	3.1E-01 ^b	3.2E-01 ^b	2.8E+02 ^a		
Chlorothalonil *	organochlorine	F	17	3528	1.0E+01 ^a	6.0E+01 ^a	8.7E+03 ^a	7.6E-01 ^a	7.0E-02 ^a	7.0E-02 ^a	4.7E-02 ^a	1.0E+03 ^a		
Chlorpyrifos *	organophosphate	N.A.	N.A.	N.A.	6.0E+01 ^a	5.7E+01 ^c	3.5E+03 ^a	2.7E+00 ^a	5.0E-01 ^d	1.0E-04 ^a	3.0E-03 ^a	5.0E-01 ^d		
Dicofol	organochlorine	A	120	146	6.0E+01 ^c	6.6E+01 ^c	5.0E+03 ^c	5.3E-02 ⁱ	7.5E-02 ^c	1.5E-02 ^c	1.2E-01 ^c	N/A		
Glyphosate	phosphonoglycine	H	90	710	2.4E+01 ^b	1.6E+02 ^b	1.1E+04 ^a	9.0E-03 ^a	4.8E+02 ^b	8.7E+02 ^b	2.2E+03 ^d	1.4E+03 ^a		
Imidacloprid	chloro-nicotinyl	I	42	130	1.2E+02 ^a	3.1E+01 ^c	2.5E+02 ^a	2.0E-10 ^a	1.0E+01 ^a	8.5E+01 ^a	8.3E+01 ^a	1.1E+01 ^a		
Lambda cyhalotrin	pyrethroid	I	42	61	1.3E+02 ^b	2.9E+01 ^b	3.0E+05 ^a	2.0E-04 ^a	1.2E+00 ^b	4.9E-04 ^b	3.7E-04 ^b	1.2E+03 ^a		
Malathion *	organophosphate	I	21	1304	1.3E+01 ^c	7.0E+00 ^c	1.8E+03 ^c	5.3E+00 ^c	5.0E+01 ^d	6.6E-01 ^d	1.0E-01 ^c	9.0E+00 ^d		
Mancozeb	dithiocarbamate	F	70	3129	1.0E+00 ^b	2.1E+01 ^b	1.7E+02 ^a	9.0E-02 ^a	2.8E+00 ^b	6.6E-01 ^b	1.2E+00 ^b	4.5E+02 ^a		
Oxitecycline	tetracycline	F	35	918	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A		
Paraquat	bipyridylum	H	90	406	1.0E+03 ^c	5.0E-01 ^c	1.0E+06 ^c	0.0E+00 ^c	1.7E-01 ^c	2.6E+00 ^c	3.2E+01 ^c	1.4E+03 ^e		
Pendimethalin	2,6-dinitroaniline	F	70	310	5.3E+02 ^b	3.5E+01 ^b	1.5E+04 ^f	4.0E+00 ^c	5.5E-02 ^b	8.0E-02 ^b	1.7E-01 ^b	1.0E+03 ^f		
Pymetrozine	triazine	I	42	326	2.9E+01 ^d	3.0E+01 ^d	1.1E+03 ^d	N/A	2.2E+01 ^f	8.7E+01 ^f	1.0E+02 ^f	2.5E+02 ^f		
Streptomycin sulfate	antibiotic	F	70	417	N/A	N/A	N/A	N/A	7.0E-03 ^d	3.2E-02 ^d	1.8E+02 ^d	3.2E-02 ^d		
Tebuconazole	-	A	120	2	2.9E+02 ^d	3.0E+01 ^d	6.1E+02 ^d	N/A	1.6E-01 ^d	5.4E+00 ^d	1.7E+01 ^d	1.0E+03 ^g		
Thiamethoxam	neonicotinoid	I	42	163	5.1E+01 ^e	2.5E+00 ^f	1.8E+02 ^f	2.7E-06 ^g	1.0E+02 ^e	1.0E+02 ^e	1.0E+02 ^e	1.0E+03 ^e		
Thiophanate methyl	benzimidazole	F	70	456	3.0E+01 ^b	1.8E+01 ^d	2.3E+02 ^d	N/A	8.0E-01 ^b	9.3E+00 ^d	1.0E+01 ^b	N/A		

(*) Pesticides used in fate experiments

Pesticide use

A:acaricide

F:fungicide

H:herbicide

I:insecticide

M:miticide

Data base source

^a Reus *et al.*, 1999

^b OECD, 2002

^c Extonet, 2005

^d PAN, 2005

^e Kingtaichem, 2005

^f European Commission, 2003

^g Syngenta, 2005

^h Dow Agrosciences, 2003

ⁱ Montgomery, 1997

^j Farm survey.

N/A No data available

N.A. Not applied

Table 2
Soil properties

Farm	Clay (%)	Sand (%)	Silt (%)	Texture	Soil classification*	Bulk density (g·cm ⁻³)	pH CaCl ₂	Organic matter (%)	Cationic ex. cap. (cmol·kg ⁻¹)
1	16.7	39.3	44.0	Loam	Cambisol	1.16	7.00	3.0	22.0
2	22.7	35.3	42.0	Loam	Feozem	1.20	6.20	3.6	27.1

(*): INEGI, 1985a and INEGI, 1985b.

Table 3
Pesticide application trials and runoff results

	Trial number							
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	T ₇	T ₈
Farm	F1	F1	F1	F1	F1	F1	F2	F2
Size of plot (ha)	0.328	0.300	0.298	0.317	0.298	0.317	0.355	0.318
Crop Age (months)	4	8	4	8	4	8	18	18
Crop Height (m)	1.4	2.2	1.4	2.2	1.4	2.2	2.3	2.3
Slope of field	W-E/E-W	W-E/E-W	W-E/E-W	W-E/E-W	W-E/E-W	W-E/E-W	NW-SE	SW-NE
Water Index	26%	16%	17%	12%	17%	12%	34%	27%
Ditch ubication	E, 1.5 m	E, 1.5 m	E, 1.5 m	E, 1.5 m	E, 1.5 m	E, 1.5 m	SW, 55 m	NE, 13 m
Wind direction	E	E	S	S	W	S	SW	NW
Wind speed (m/s)	0.9 ± 0.2	0.7 ± 0.6	0.7 ± 0.8	0.7 ± 0.8	1.6 ± 0.5	0.7 ± 0.5	0.9 ± 0.2	1.0 ± 1.5
Date	July 5, 2005	July 13, 2005	July 13, 2005	July 20, 2005	July 20, 2005	June 3, 2005	June 3, 2005	June 3, 2005
Pesticides	CTN, CLP, MLT	CTN, CLP, MLT	CTN	CTN	CTN	CTN	CTN, CLP, MLT	CTN, CLP, MLT
DR (mg/m ²)	191, 127, 132	235, 157, 163	280	288	280	288	158, 111, 105	198, 132, 137
<i>t</i> _{runoff} (d)	4	4	2	2	2	2	4	4
Precipitation (mm)	51	48	48	48	30	30	40	40
Estimated runoff ^a	47%	46%	46%	46%	33%	33%	40%	40%
CTN _{runoff} (µg/L)	7.1 ± 1.2	4.8 ± 1.8	8.1 ± 0.7	6.2 ± 1.9	16.0 ± 3.1	6.5 ± 1.5	n.r.	3.3 ± 1.5
CLP _{runoff} (µg/L)	1.7 ± 0.5	0.3 ± 0.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.r.	0.3 ± 0.2
MLT _{runoff} (µg/L)	4.3 ± 0.3	1.7 ± 0.7	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.r.	1.3 ± 0.3

(CTN) chlorothalonil; (CLP) chlorpyrifos; (MLT) malathion. (n.a.);pesticide not applied, (n.r.);sample not recovered.

(DR) Dosis Rate, (F1) Farm 1; (F2) Farm 2. (*t*_{runoff}) elapsed time between application and rainfall event

^a Lutz and Maniak runoff model as described in Reus *et al.* (1999).

Table 4
Soil Load Results

Plant age	a.i.	<i>SL</i> composite samples		<i>SL</i> per plot		<i>SL/DR</i> % _{per plot}		<i>PI</i> % for CTN	
		<i>n</i>	<i>x</i> ± 95% (mg·L ⁻¹)	<i>n</i>	<i>x</i> ± 95% (mg·L ⁻¹)	<i>n</i>	<i>x</i> ± 95%	<i>n</i>	<i>x</i> ± 95%
late	CTN	14	14.9 ± 4.2	5	14.8 ± 6.3	3	57.4 ± 12.7	3	42.6 ± 12.7
	CLP	8	5.2 ± 2.3	3	5.3 ± 2.4	3	40.3 ± 9.5		-
	MLT	8	5.3 ± 2.4	3	5.4 ± 3.2	3	39.5 ± 15.3		-
early	CTN	9	20.1 ± 4.0	3	20.1 ± 13.6	3	79.9 ± 25.3	3	20.1 ± 25.3
	CLP	3	7.0 ± 4.9	1	7.0 ± N.A.	1	55.1 ± N.A.		-
	MLT	3	7.3 ± 5.8	1	7.3 ± N.A.	1	55.2 ± N.A.		-

(a.i) active ingredient; (CTN) chlorothalonil; (CLP) chlorpyrifos; (MLT) malathion; (*PI*%) plant interception; (*SL*) soil load.

Table 5

Site environmental conditions for SYNOPSIS_2 scenario

Variable	Units
Area Treated A	339 ha
Buffer zone width BZW	0 m
Water Index WI	50.4 %
Slope s	2.5 %
Perimeter P	11.7 km
Distance to ditch minimum x_{min}	3 m
Distance to ditch maximum x_{max}	8 m
Organic Carbon content $OC\%$	3.6 %
SD equation: (15) peW , late papaya trees	
Runoff scenario: Wet sandy soil	

Ricardo Bello

De: "Agriculture, Ecosystems & Environment" [agee@elsevier.com]
Enviado: Jueves, 05 de Enero de 2006 08:14 p.m.
Para: rbello@tap-ecosur.edu.mx
Asunto: Submission Confirmation

This is an automatically generated response indicating that your submission entitled "Comparative ecological risks of pesticides used in plantation production of papaya: use and validation of the SYNOPS indicator model" has been received by the Editorial Office of Agriculture, Ecosystems & Environment

The Editorial Office will contact you with a manuscript reference number and further details of the review process in due course.

Thank you for submitting your work to our journal.

Kind regards,

Agriculture, Ecosystems and Environment

Elsevier Editorial System(tm) for Agricultura, Ecosystems and Environment

Manuscript Draft

Manuscript Number:

Title: Comparativa ecological risks of pesticides used in plantation production of papaya: use and validation of the SYNOPS indicator model

Article Type: Research Paper

Section/Category:

Keywords: Papaya; pesticide risk indicators; runoff; spray drift; tropical plantations.

Corresponding Author: Dr. Ricardo Bello-Mendoza, PhD

Corresponding Author's Institution: El Colegio de la Frontera Sur

First Author: Carlos Noé Alejandro Hernández-Hernández, BSc

Order of Authors: Carlos Noé Alejandro Hernández-Hernández, BSc; Cristian Tovilla-Hernández, PhD; Javier Valle-Mora, MSc; Antonio Santiesteban-Hernández, BSc; Ricardo Bello-Mendoza, PhD
Manuscript Región of Origin: MÉXICO

Abstract