

## **Anexo 1. Oficio de remisión**

**30 de octubre del 2013**

**IRET-ISA-071-2013**

**Señores (as)**

**Asociación de Desarrollo 4 Millas**

**Matina, Limón**

Estimados señores:

Reciban un cordial saludo. Con motivo del estudio que estamos llevando a cabo en el Cantón de Matina *”La exposición a plaguicidas y su relación con el neurodesarrollo de recién nacidos e infantes de 0 a 2 años del cantón de Matina, provincia de Limón”*, al cual hemos denominado *Infantes y Salud Ambiental (ISA)*, me permito entregarle formalmente el informe de los muestreos de agua que realizamos en la comunidad de 4 Millas.

Este informe detalla los resultados del muestreo, cantidad y análisis de las muestras de agua recolectadas entre el 2012 y el 2013, los cuales fueron entregados de forma escrita a la Asociación el día 6 de octubre del presente año.

Los análisis de las muestras de agua comprenden el análisis microbiológico, físico químico (donde se incluye el análisis de metales) y de plaguicidas realizados para diferente cantidad de muestras de pozos (dos muestreos a 25 pozos), de lluvia (tres muestras) y de un pozo en la playa (una muestra).

Todos los análisis se basan en los límites establecidos en el “Reglamento para la calidad del agua potable en Costa Rica: el Decreto N° 32327-S” (La Gaceta, 2005).

Sírvase comunicarse con mi persona ante cualquier información que requiera.

De antemano agradeciendo su colaboración, se despide,

Atentamente,

Berna van Wendel de Joode, PhD

Coordinadora Programa Infantes y Salud Ambiental (ISA)

Instituto Regional de Estudios en Sustancias Tóxicas

Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica

Tels. +506 2263 6375 extensión 114

Berendina.vanwendel.dejoode@una.cr

cc. Director de Cantonal AyA Matina, Área Rectora Salud Matina (Ministerio Salud)

## **Anexo 2. Protocolos de muestreo a utilizar**

### **Procedimiento para muestreo de aguas naturales- Del laboratorio de análisis ambientales UNA**

**Objetivo:** Describir el procedimiento empleado en el muestreo de aguas residuales, muestreo de agua para uso y consumo humano y las descargas en cuerpos receptores de aguas superficiales con el fin de determinar sus características físicas y químicas.

**Responsabilidades:** Analista y muestreador debe contar con autorización.

**Prerrequisitos:** Recipientes: Los recipientes deben cumplir características para el transporte y conservación de las muestras (Residuales y cuerpos receptores). Estos recipientes deben ser materiales inertes al contenido de las aguas residuales, se recomienda polietileno o vidrio y tapas con cierre hermético.

Las características de los recipientes para muestreo de aguas de uso y consumo humano para análisis físico químico deben ser plástico o vidrio, inertes al agua con tapones del mismo material y de cierre hermético.

**Procedimiento:** Las muestras deben ser representativas de las condiciones que existan en el punto y hora de muestreo y tener volumen suficiente para efectuar determinaciones correspondientes. Anotar en las etiquetas y registros.

#### *Muestreo de agua para uso y consumo humano*

**Muestreo de grifo o bombas de mano:** El agua de los grifos debe provenir directamente del sistema de distribución. No debe tomarse muestra en los grifos que tengan fugas entre el tambor y el cuello ya que el agua puede correr por la parte exterior del grifo y contaminar la muestra.

Deben removerse accesorios y aditamentos externos como mangueras, boquillas y filtros de plástico o hule antes de tomar la muestra. Una vez corroborado el buen estado físico del grifo, proceda a realizar la desinfección del mismo utilizando un algodón o papel toalla con cloro o un flameador para tubos de metal (en caso de muestra microbiológica)

Debe dejarse correr el agua aproximadamente 3 minutos hasta asegurarse que el agua que contenían las tuberías ha sido renovado o que la temperatura del agua se estabilizó antes de tomar la muestra. Reducir el volumen del flujo para permitir el llenado del recipiente sin salpicaduras.

Para el análisis físico químico, tome un poco del agua que se va a analizar, cierre el envase y agite fuertemente para enjuagar, desechando esta agua, efectúe esta operación 2 o 3 veces más, procediendo enseguida a la toma de muestra.

**Muestreo del tanque de almacenamiento:** Sumergir el frasco en el agua con el cuello hacia abajo hasta una profundidad de 15 a 30 centímetros, destapar y a continuación girar el frasco ligeramente permitiendo el llenado (en todos los casos debe evitarse la toma en la parte superficial o del fondo por que puede haber nata o sedimento)

**Muestreo en pozo profundo:** Si el pozo cuenta con grifo para la toma de muestra debe procederse como se indico anteriormente.

En el momento del muestreo, se va a medir (pH HI 1270 de tipo tornillo electrodo de pH) y temperatura (HI 73311 CE / TDS, HANNA Instruments). Los instrumentos se calibran cada día antes de su uso, y deben ser limpiados directamente después de tomar cada muestra, tres veces con agua pura Tipo I (Milli-Q, Millipore ®).

**Manejo de muestras** Las muestras tomadas deben colocarse en hilera con hielo para su transporte al laboratorio a una temperatura de entre 4 - 10 °C, cuidando de no congelar las muestras.

Cada una debe estar adecuadamente identificada con una etiqueta que contiene un número asignado en el correspondiente plan de muestreo. <sup>(1)</sup>

Las muestras deben ser transportadas al laboratorio antes de transcurridas las 24 horas después del muestreo.

**Bibliografía:** Estándar methods for the examination wáter and waste wáter. APHA, AWWA, WPCF. 21edition.2005.

### Anexo 3. Procedimiento de análisis de aguas

#### Procedimiento de análisis de aguas

Durante los análisis, en cada corrida de cada metal se analiza paralelamente un patrón certificado de ese metal, el resultado obtenido se compara con el valor verdadero reportado por el fabricante del estándar o patrón, y este valor debe estar dentro del 80% al 120% del porcentaje de recuperación.

El porcentaje de recuperación es la capacidad que tiene un procedimiento analítico para determinar cuantitativamente un analito que ha sido adicionado a una muestra. (Cough, S et al 2010) El resultado obtenido toma en cuenta el proceso, ósea, algunas interferencias como las fluctuaciones de la señal, cristalería, agua miliQ utilizada, digestión etc)

Los ensayos o procedimientos que poseen un asterisco (\*) representan ensayos acreditados por el ente costarricense de acreditación (ECA) mientras que en los que se muestre un doble asterisco (\*\*) representaran ensayos no acreditados.

Por otra parte, la incertidumbre de las mediciones realizadas en el laboratorio se establece de la siguiente manera: **“La incertidumbre de la medición se determina para un factor de cobertura  $k = 2$  correspondiente a un nivel de confianza aproximadamente del 95 %”**. La Guía GUM (2008) para la expresión de la incertidumbre en mediciones, indica que: “La incertidumbre del resultado de una medición refleja la falta de conocimiento exacto del valor del mensurando. El resultado de una medición después de la corrección por efectos sistemáticos reconocidos es aún sólo una estimación del valor del mensurando debido a la presencia de incertidumbre por efectos aleatorios y de correcciones imperfectas de los resultados por efectos sistemáticos.

Por lo tanto los valores de incertidumbre dados por el laboratorio se reportan con un factor de cobertura  $k=2$  la cual proviene de una prueba estadística, esta genera una confianza de un 95%, o sea el valor que reporta cualquier incertidumbre tiene una confianza del 95%.

Determinación de la concentración de metales por absorción atómica en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

***\*PMA 036 Metales en agua por absorción atómica método modificado basado en: Método 3113 A “Metals by Flame Atomic Absorption Spectrometric Method” y el Método 3113 B “Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric Method” de American Public Health Association, “Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater”, American Public Health Association, United States of America, Washington, DC, 21th Edition, 2005.***

El método por absorción atómica en agua, se basa en la generación de átomos en estado basal y en la medición de la cantidad de energía absorbida por estos, la cual es directamente proporcional a la concentración de este elemento en la muestra analizada. Para la determinación de metales disueltos y /o suspendidos tanto las muestras como los blancos deben filtrarse a través de una membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  previamente lavada con una disolución de ácido nítrico al 1% y enjuagada con agua miliQ.

Para el análisis por llama, se selecciona la longitud de onda adecuada, se realiza una curva de calibración con un mínimo de 5 patrones en el intervalo lineal demostrado para cada metal de acuerdo con el informe de validación vigente. El coeficiente de correlación de la curva de calibración debe ser igual o superior a 0.995. En cada corrida de muestras por absorción atómica se prepara y analiza un patrón de concentración intermedia de cada uno de los metales analizados como mecanismo de control de calidad.

Cuando el análisis se realiza por horno de gráfico, el cual es un método más sensible que cuantifica cantidades más pequeñas de alguno de los metales. También se debe elegir la longitud de onda adecuada y alinear el tubo de grafito del equipo.

Durante el procedimiento pueden darse algunas interferencias por ejemplo cuando se hace por llama pueden existir interferencias químicas, de ionización, de absorción no específica (fondo) etc. Y en atomización sin llama (horno de grafito) pueden darse interferencias químicas, de absorción no específica, espectrales, por incandescencia, de memoria etc.

Con estos métodos se obtiene una incertidumbre expandida con un nivel de confianza del 95%.

El equipo utilizado en este procedimiento es básicamente un espectrofotómetro de absorción atómica con haz sencillo doble monocromador detector, fotomultiplicador ajustable a ancho de banda espectral, horno de grafito con automuestreador, y lámparas cátodo hueco para metales entre otros.

Con respecto a ciertos materiales utilizados en el procedimiento se tiene que: la cristalería debe de ser exclusiva para cada medición, y lleva un tratamiento en el cual debe estar

remojada al menos 1 hora en un baño de ácido nítrico al 10% y enjuagar con agua. Los productos químicos utilizados en este procedimiento deben ser grado reactivo. Además es necesaria la disolución patrón certificada con concentración conocida de cada uno de los metales a ser analizados.

Par lo que es recolección, preservación y almacenamiento de las muestras, estas deben de tomarse aproximadamente 250ml de muestra para metales genéricos, en un envase de polietileno o polipropileno. Las muestras y los blancos de campo deben preservarse añadiendo ácido nítrico a un pH <2 cuando llegan al laboratorio. Una vez realizado dicho procedimiento se deben refrigerar a 4°C hasta su análisis, pueden estar un máximo de 6 meses refrigeradas.

Los límites de cuantificación y de detección para cada parámetro de los métodos utilizados para los análisis de agua son los siguientes:

<b>Elemento</b>	<b>Límite de cuantificación</b>	<b>Límite de detección</b>
Manganeso	15 µg/l	8,9 µg/l
Cobre	4,5 µg/l	3,7µg/l
Hierro	9,5 µg/l	7,2 µg/l
Arsénico	6,8 µg/l	0,7 µg/l
Calcio	1,6 mg/l	1 mg/l
Magnesio	0,010 mg/l	0,005 mg/l
Zinc	52 µg/l	0,03 mg/l
Sodio	0,14 mg/l	78 µg/l
Potasio	0,22 mg/l	0,2 µg/l

Fuente: Hernández C (2013). Con datos de Laboratorio de análisis ambientales, 2013.

Así como para:

<b>Propiedad</b>	<b>Límite de cuantificación</b>	<b>Límite de detección</b>
Dureza total	1 mg/l	
Dureza cálcica	1 mg/l	
Alcalinidad	0,5 mg/l	
pH	De 0 a 14 unidades de pH	
Conductividad	De 0 mS a 199,9 mS	
Turbiedad	De 0 NTU a 4000 NTU	
Color		
Cloruro	0,10 mg/l	0,08 mg/l
Nitrato	0,05 mg/l	0,03 mg/l
Sulfato	0,14 mg/l	0,09 mg/l

Fuente: Hernández C (2013). Con datos de Laboratorio de análisis ambientales, 2013.

## **Anexo 4. Resultados de laboratorio**



## **Anexo 5. Información sobre plaguicidas**