

Instituto Tecnológico de Costa Rica
Vicerrectoría de Investigación y Extensión
Dirección de Proyectos
Informe final de proyectos de investigación y extensión

**ELABORACION DE UN MODELO PARA PREDECIR LA
VULNERABILIDAD DE METALES PESADOS EN AGUA Y
SEDIMENTOS EN DISTINTAS REGIONES DEL PAIS**

Guillermo Calvo Brenes
Noemi Quirós Bustos
Diana Robles Chaves
Andrey Caballero Chavarría
Alfonso Navarro Garro
Freddy Araya Rodríguez

Febrero 26, 2023

Tabla de Contenidos

Resumen.....	4
Abstract	4
Introducción	5
Marco Teórico.....	6
Materiales y métodos:	8
Selección de los puntos de muestreo	8
Usos del suelo	9
Recolección de muestras de agua	10
Recolección de muestras de sedimentos	10
Análisis de metales pesados en ríos	10
Análisis de metales pesados en sedimentos	11
Validación de metodologías	12
Graficación de resultados	12
Verificación de supuestos estadísticos	13
Análisis del Coeficiente de Correlación Bivariado de Pearson	13
Generación del modelo	14
Calidad del agua y los sedimentos	14
Contenido de MPs en ríos	14
Lineamientos de calidad de sedimentos (SQG)	14
Resultados y discusión	15
Metales pesados en Ríos	15
Análisis de Correlación Bivariado de Pearson	23
Modelos predictivos en ríos, según uso del suelo	25
Metales pesados en sedimentos	26
Análisis Bivariado de Pearson en Sedimentos	33
Modelos predictivos en sedimentos, según uso del suelo	34
Conclusiones.....	36
Recomendaciones.....	36
Agradecimientos.....	37
Referencias.....	37

Contenido de metales pesados en varios ríos de Costa Rica
Heavy metals content in several rivers in Costa Rica
(Código Proyecto 1460068)

Dr. Guillermo Calvo Brenes, coordinador del proyecto, gcalvo@itcr.ac.cr.

MSc. Noemy Quirós Bustos, estudiante de doctorado, nquiros@itcr.ac.cr

Lic. Diana Robles Chaves, estudiante de maestría, drobles@itcr.ac.cr

Lic Andrei Caballero Chavarría, acaballero@itcr.ac.cr

MSc. Alfonso Navarro Garro, anavarro@itcr.ac.cr

Dr. Freddy Araya Rodríguez, faraya@itcr.ac.cr

Resumen

Costa Rica posee una riqueza hídrica, pero con contaminación alta. Destacan los metales pesados (MPs) por sus efectos adversos en la salud de personas, animales y plantas, su bioacumulación y no biodegradabilidad. El propósito de esta investigación fue evaluar su contenido en ríos y sedimentos y relacionarlo con diferentes usos del suelo, su textura y la época de monitoreo. Se muestrearon 26 sitios ubicados en diferentes zonas del país y se evaluó el contenido en plomo, cromo total, cadmio, mercurio, cobre, arsénico y níquel entre el 2017 al 2019. Prácticamente todos los sitios en ríos mostraron presencia de MPs y en algunos casos con niveles de toxicidad probable. Las excepciones fueron el Cd, el Pb y el As. En el caso de sedimentos, los niveles fueron de toxicidad no probable o indefinida, excepto el Cd. Se desarrollaron modelos predictivos de cada MPs en los ríos, pero los niveles de confiabilidad fueron inferiores al 42%. Los niveles de confiabilidad en los sedimentos fueron mejores y cabe destacar el Pb (70%), el Cr (73%), el As (71%), el Ni (74%) y el resto de los metales con niveles bajos de confiabilidad. Los modelos predictivos multivariados parecen indicar una correlación compleja, con variabilidad alta, que afectan estos niveles de confiabilidad. Sin embargo, las correlaciones bivariadas sí muestran niveles de confianza altos superiores al 95 %, el (90-95) % y el (80-90) % entre los distintos usos del suelo, su textura o su velocidad de infiltración, lo cual resalta la importancia de esta investigación.

Palabras claves: metales pesados; calidad de ríos, contaminación

Abstract

Costa Rica has water resources, but with high pollution. Heavy metals (MPs) stand out due to their adverse effects on the health of people, animals and plants, their non-biodegradability and bioaccumulation. The purpose of this research was to evaluate its content in rivers and sediments and relate it to different land uses, its texture and the monitoring period. Twenty-six sites located in different parts of the country were sampled and the content of lead, total chromium, cadmium, mercury, copper, arsenic and nickel was evaluated between 2017 and 2019. Practically all the sites in rivers showed the presence of PMs and in some cases with probable toxicity levels. The exceptions were Cd, Pb and As. In the case of sediments, the levels were of improbable or indefinite toxicity, except for Cd. Predictive models of each MPs in the rivers were developed, but the reliability levels were lower at 42%. The levels of

reliability in the sediments were better and it is worth highlighting Pb (70%), Cr (73%), As (71%), Ni (74%) and the rest of the metals with low levels of reliability. Multivariate predictive models seem to indicate a complex correlation, with high variability, affecting these reliability levels. However, the bivariate correlations do show high confidence levels above 95 %, (90-95)% and (80-90) % between the different uses of the soil, its texture or its infiltration speed, which highlights the importance of this research.

Keywords: heavy metals; river quality, contamination

Introducción

Costa Rica posee una riqueza hídrica importante; sin embargo, varios de los ríos presentan niveles de contaminación altos (Calvo-Brenes, 2018). Un tipo importante de contaminantes son los metales pesados (MPs) pues tienen un impacto adverso en la salud, tanto en personas como en animales y en plantas, cuando su concentración sobrepasa ciertos límites en el agua, el aire, en el suelo o en sedimentos (Hong et al., 2020; Li et al., 2017). Su origen puede ser tanto natural como antropogénico, pueden estar presentes en aire, suelo y agua. La precipitación pluvial y los fenómenos de escorrentía asociados a las lluvias pueden arrastrar contaminantes presentes en aire y suelos hacia los ríos (Calvo-Brenes, 2018). Estos metales se pueden bioacumular dentro de los seres vivos, sean estos plantas o animales, ya que el organismo, en ocasiones, no tiene mecanismos para reducir su concentración a un ritmo adecuado (Hong et al., 2020; Stankovic et al., 2014).

Por tanto, el estudio de la presencia, contenido y eventual monitoreo en nuestro ambiente es de vital importancia. En Costa Rica se menciona un estudio llevado a cabo en ríos y aguas subterráneas, en 34 cuencas y se menciona la presencia de MPs en la mayoría de ellos; sin embargo, no se detalla el contenido, el tipo de metal encontrado, el lugar ni el tipo de fuente de agua (Estado de la nación, 2020). También existe otro estudio efectuado en el río Pirro, pero sin mucha información al respecto. Esto nos lleva a concluir que no existe información concreta sobre el contenido de MPs en ríos y sus sedimentos en nuestro país por lo que un estudio sobre contenido de metales es muy pertinente.

El método de investigación tiene un enfoque cuantitativo y la recolección de la información se efectuó por medio de un monitoreo bimensual durante dos años en los cuales se recolectaron muestras de agua y sedimentos en diferentes sitios de muestreo en diferentes ríos ubicados en diferentes zonas del país. La selección de estos se llevó a cabo considerando los diferentes usos del suelo, para lo cual se emplearon sistemas SIG e imágenes satelitales de los satélites Landsat 8 y Sentinel. Las diferentes correlaciones se obtuvieron utilizando modelos de regresión multivariable y análisis estadísticos de correlación bivariado de Pearson. El análisis de contenido de metales pesados se llevó a cabo en el laboratorio del CEQIATEC por espectroscopía de Absorción Atómica, con generador de hidruros y horno de grafito.

El objetivo general del proyecto fue generar un modelo para predecir la vulnerabilidad de metales pesados en el agua de ríos y sus sedimentos con relación al uso del suelo en distintas regiones del país. Los objetivos específicos fueron: caracterizar las zonas de estudio seleccionadas y que se ubican en San Carlos, Guanacaste, el Atlántico, el Gran Área Metropolitana y la Península de Osa, en cuanto a la calidad química de los ríos y sus sedimentos, así como los distintos usos del suelo y el segundo objetivo específico fue evaluar

estadísticamente los indicadores y sus niveles de calidad para determinar la vulnerabilidad en aguas de ríos y sus sedimentos en función de los usos del suelo.

Marco Teórico

Costa Rica posee una riqueza hídrica importante; sin embargo, varios de los ríos presentan niveles de contaminación altos (Calvo-Brenes, 2018). Parte de esta contaminación proviene de descargas directas a los ríos de aguas residuales domésticas e industriales; mientras que otras corresponden a contaminación difusa cuyos principales contaminantes tienen su origen en actividades agrícolas y la contaminación atmosférica (Ali et al., 2019; Mora et al., 2021). Diferentes contaminantes que se mantienen suspendidos en el aire en forma de partículas (Popoola et al., 2018; Salazar-Rojas et al., 2023), eventualmente se depositan en el suelo y estos, a su vez junto con los contaminantes existentes en los suelos, pueden ser acarreados hasta los ríos y zonas costeras a través de procesos erosivos y las escorrentías que se producen durante períodos de precipitaciones pluviales (Calvo-Brenes, 2015; Leng et al., 2017; Li et al., 2017).

Un tipo importante de contaminantes son los metales pesados (MPs) pues tienen un impacto adverso en la salud, tanto en personas como en animales y en plantas, cuando su concentración sobrepasa ciertos límites en el agua, el aire, en el suelo o en sedimentos (Hong et al., 2020; Li et al., 2017). Estos metales se encuentran en la naturaleza y forman parte de los procesos metabólicos en la flora y fauna (Salazar-Rojas et al., 2022; Stankovic et al., 2014). Sin embargo, cuando estos sobrepasan ciertos niveles, se convierten en contaminantes de alta peligrosidad (Calvo-Brenes, 2015; Hong et al., 2020). Los MPs provienen tanto de fuentes naturales como antropogénicas; las naturales incluyen a las rocas, minerales e incluso la actividad volcánica; mientras que las fuentes antropogénicas incluyen las actividades agrícolas, industriales, domésticas, la minería, la generación de energía y el transporte (Ali et al., 2019; Nkwunonwo et al., 2020).

Dentro de los seres vivos, estos metales se pueden bioacumular ya que el organismo, en ocasiones, no tiene mecanismos para reducir su concentración a un ritmo adecuado. Dentro del organismo estos pueden alcanzar concentraciones más elevadas que las que se encuentran en el medio ambiente o en los alimentos (Hong et al., 2020; Stankovic et al., 2014). Además, son no-biodegradables y la contaminación puede durar entre cientos y miles de años. Tal es el caso del cadmio (Cd) que puede tardar en reducir su concentración a la mitad en un suelo contaminado en un periodo de tiempo que puede tardar entre 15 a 1100 años, aproximadamente. En el caso del cobre (Cu) es de 310 a 1500 años y para el Pb, se estima en 740 a 5900 años; proceso que dependerá del tipo de suelo, así como los procesos fisicoquímicos que ocurran (Juárez, 2012).

El hecho de que los MPs sean bioacumulables y que su biodegradabilidad sea prácticamente nula, ocasionan efectos tóxicos duraderos (Hong et al., 2020; Stankovic et al., 2014). Niveles altos de metales en plantas causan un efecto fitotóxico que se puede manifestar en una disminución de su crecimiento, alteran el consumo o retención de agua dentro de la planta, afectan la permeabilidad de las raíces, inhiben los procesos fotosintéticos, la respiración o la afectación de la actividad enzimática (Stankovic et al., 2014).

La contaminación por MP en el ambiente se da por 5 posibles vías: retención en suelos, absorción en plantas (cadena trófica)(Ali et al., 2019), en material particulado (PM_{10} y $PM_{2.5}$) donde usualmente se encuentra retenido y el cual, a su vez, está en suspensión en el aire (Leng et al., 2017); retención en polvos urbanos, así como la movilización en aguas superficiales y subterráneas(Ali et al., 2019).

En humanos, la exposición a estos elementos está relacionada con problemas de salud como retrasos en el desarrollo, varios tipos de cáncer, daños en el riñón, e incluso, con casos de muerte (Hong et al., 2020). La Organización Mundial de la Salud (OMS) estima que la exposición de las personas a zonas urbanas contaminadas produce la muerte de 7 millones de personas por año (WHO, 2021). Su efecto dañino en el caso del ser humano proviene por la ingesta de agua contaminada con MP, pero también en flora y fauna contaminada con metales y que sean parte de la cadena alimentaria del ser humano (Delince, 2015).

El origen de los MP en polvo urbano, se debe principalmente a cenizas de la combustión de los vehículos (74%), así como residuos urbanos (9%) y otros (Popoola et al., 2018). Cambios en las condiciones fisicoquímicas en los ríos pueden ocasionar que los MP acumulados y retenidos en los sedimentos en los ríos y en el mar, sean liberados en el agua y en las zonas costeras (Stankovic et al., 2014). Cualitativamente se ha observado que usos del suelo como el agrícola, urbano o minero, muestran distintos niveles de contaminación por MPs (Jáuregui et al., 2012).

Los estudios recientes de metales pesados en sedimentos en Costa Rica muestran una tendencia al aumento en su concentración y esto se ha relacionado con un uso del suelo mal planificado y sin controles claros, además del aumento de las aguas residuales sin tratamiento que se ha venido dando hasta el presente (Estado de la nación, 2020). Los suelos son contaminados de metales por el uso de pesticidas, fertilizantes, compost, estiércol, lodos y aguas residuales (Singh et al., n.d.). La figura 1 muestra que la agricultura intensiva y las actividades mineras se encuentran entre las principales fuentes de contaminación del suelo (Jáuregui et al., 2012).

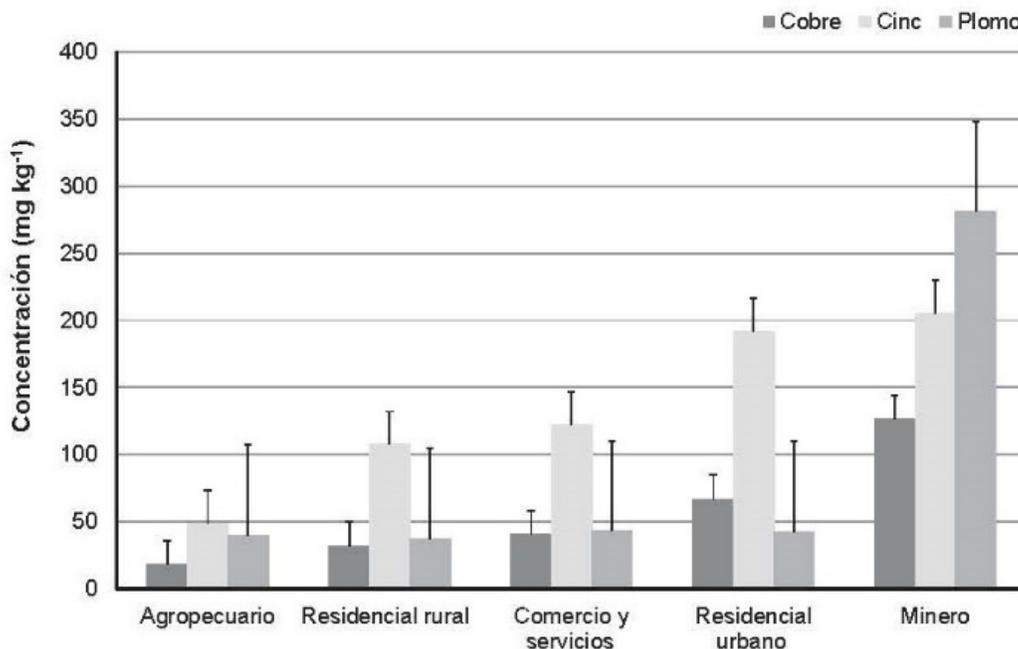


Figura 1. Variación del contenido de Cobre, Zinc y Plomo en suelo según su uso

Fuente: Jauregui et al, 2012

Los MPs que se encuentran adsorbidos en material particulado en el aire, eventualmente se deposita en los suelos, aumentando su carga contaminante a los MPs provenientes de otras actividades como la agrícola. Procesos de escorrentía asociados a la textura del suelo provocan el transporte de estos contaminantes a las aguas superficiales (Calvo-Brenes, 2015).

En Costa Rica se llevó a cabo un estudio en ríos y aguas subterráneas y se encontró que 25 de las 34 cuencas estudiadas muestra presencia de metales pesados. Sin embargo, dicho estudio no detalla el contenido, el tipo de metal encontrado, el lugar ni el tipo de fuente de agua (Estado de la nación, 2020). Por otra parte, estudios realizados en sedimentos del río Pirro mostraron contenidos altos en MP retenidos en los sedimentos, los cuales pueden ser liberados en el río por procesos de sorción-desorción al darse cambios en las condiciones fisicoquímicas del cauce (Herrera Núñez et al., 2013).

Existen pocos estudios sobre la contaminación por metales pesados en los ríos costarricenses; es por esta razón que el propósito de esta investigación fue evaluar la calidad de varios ríos de Costa Rica con relación a su contenido en MP.

Materiales y métodos:**Selección de los puntos de muestreo**

Se seleccionaron 26 puntos de muestreo en todo el país utilizando como criterios los distintos usos del suelo, su geomorfología, el drenaje, la pendiente y accesibilidad, variables que influyen en la calidad de las aguas (Calvo-Brenes, 2015).

Las unidades de estudio seleccionadas (cuencas, microcuencas o subcuencas) están ubicadas en algunas de las siguientes regiones: San Carlos, Guanacaste, el Atlántico, el Gran Área Metropolitana y Osa. Los sitios de muestreo se ubicaron en los ríos Arenal, Caño Negro, Tempisque, Pital, Toro, Tigre, Rincón, Sierpe, Torres, Poás, Segundo, Pacuare, Penshurt y Birrís.

Los sitios específicos (figura 2) se muestrearon por un espacio de 2 años en forma bimensual y los metales pesados (MPs) analizados fueron: plomo (Pb), cobre (Cu), cadmio (Cd), arsénico (As), cromo (Cr), níquel (Ni), y mercurio (Hg).



Figura 2. Sitios de muestreo en cada una de las cuencas, subcuencas o microcuencas del país.

Usos del suelo

La evaluación del uso del suelo se efectuará por medio del uso de imágenes satelitales multiespectrales que se obtendrán en el website del U.S. Geological Survey de los Estados Unidos, utilizando la herramienta USGS Global Visualization Viewer (www.glovis.usgs.gov).

Se emplearon imágenes de las zonas de interés, que sean recientes y prácticamente libres de nubosidad. En esta base de datos, se evaluarán imágenes multiespectrales disponibles de los satélites Landsat 8 y Sentinel.

Las imágenes fueron evaluadas con el programa de software QGIS, que es de acceso libre. La clasificación digital automatizada de las distintas categorías se hizo a través de la Fase de Entrenamiento, la Fase de Asignación y la Fase de Verificación de Resultados. En la Fase de Asignación se utilizó el Método Supervisado para la asignación de las categorías. Esta etapa se hizo por medio del conocimiento previo del área en particular y su localización, a través de coordenadas establecidas con el apoyo de un GPS. También se verificaron los usos del suelo, con imágenes del programa Google Earth, cuya conectividad se puede dar dentro del programa QGIS. De esta forma fue posible hacer una clasificación supervisada bastante

exhaustiva. Para ello, en cada uno de los usos del suelo de cada zona de estudio, se georeferenciaron 5 puntos por cada uso del suelo utilizando un GPS, para llevar a cabo una clasificación supervisada.

Se utilizó el programa Google Earth para verificar los resultados de la clasificación en aquellos casos donde no se tengan datos sobre los distintos usos del suelo. También se verificó la elaboración del mapa elaborado, con datos de otras investigaciones llevadas a cabo en el pasado

Los usos del suelo seleccionados como variables ambientales fueron: bosque, charral-tacotal, pasto, urbanismo, industria, agricultura y suelo desnudo.

Con relación al uso agrícola, este se subdividió en: arroz, caña, banano, café, helecho, palma, yuca y piña, así como todos aquellos que corresponden a cultivos temporales (principalmente se trató del cultivo de la cebolla, la papa y la zanahoria).

Otras variables analizadas fueron la época del año (seca o lluviosa), la textura del suelo sea esta arena, limo o arcilla. También se evaluó la velocidad de infiltración en cada punto de muestreo.

Recolección de muestras de agua

La frecuencia de los muestreos se llevó a cabo cada dos meses en un período de 2 años para todos los puntos de muestreo, y con ello poder evaluar el contenido de metales pesados en las época lluviosa y seca. Los muestreos se efectuaron entre los meses de Setiembre del 2017 hasta Julio del 2020.

La recolección de las muestras se efectuó en recipientes plásticos y transportados en hieleras siguiendo las recomendaciones establecidas en el “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, AWWA and AEF, 2017).

Las muestras fueron recolectadas y transportadas en frío al laboratorio. La preservación de las muestras se efectuó utilizando HNO₃ hasta pH < 2.

Recolección de muestras de sedimentos

Las muestras de sedimentos se recolectaron durante las giras de recolección de las muestras de agua, durante el mismo período y frecuencia. El muestreo se realizó por duplicado de manera compuesta recolectando dos bolsas de sedimento superficial en las orillas del cauce, utilizando una espátula plástica y se guardaron en bolsas plásticas de polietileno herméticamente cerradas, se transportaron y almacenaron a temperatura ambiente.

Análisis de metales pesados en ríos:

Los contenidos de metales evaluados en las muestras de agua de ríos fueron los siguientes: plomo (Pb), cromo total (Cr), cadmio (Cd), mercurio (Hg), cobre (Cu), arsénico (As) y níquel (Ni).

La metodología de medición y digestión fue la establecida en el “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, AWWA and AEF, 2017).

Las concentraciones de As, Cd, Cr, Cu, Pb y Ni fueron determinados por espectrometría de absorción atómica, utilizando el equipo Perkin Elmer modelo AAnalyst 800 con el apoyo de un horno de grafito para la determinación de concentraciones a nivel de trazas. La determinación de Hg también se realizó con este equipo, pero por la técnica de generación

de hidruros. Previo a la lectura de las muestras, se realizó una digestión con HNO_3 y HCl en plantilla de calentamiento.

Análisis de metales pesados en sedimentos:

Debido a que el método de digestión requiere que el sedimento esté en peso seco, las muestras se secaron en una estufa Thermo Scientific a $45\text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h. Posteriormente se pulverizaron para su homogenización (Montalvo et al., 2014) y luego se realizó un tamizado de $< 2\text{ mm}$ de diámetro (Castro-González et al., 2019) y se almacenaron para su posterior proceso de digestión.

La digestión se realizó utilizando el método SW-846 3051A de la U.S. EPA (EPA, 2007) utilizando un tamaño de muestra de sedimento de 0.5 g, medidos con exactitud utilizando una balanza analítica. Se añadieron 9 mL de ácido nítrico (HNO_3) y 1 mL de ácido clorhídrico (HCl) concentrados (Castro-González et al., 2019).

Para la digestión se utilizó el horno microondas marca CEM modelo Mars 6 que se aprecie en la Figura 3. Este horno trabaja con una potencia de 1800 W a una temperatura de $175\text{ }^\circ\text{C}$ durante un intervalo de 5 min. Una vez terminada la digestión las muestras fueron trasvasadas y aforadas con una disolución ácida de HNO_3 al 2% en balones de 50 mL utilizando un papel filtro para análisis cuantitativo marca Fisherbrand para su posterior medición.



Figura 3. Horno microondas marca CEM modelo Mars 6.

Las disoluciones ácidas resultantes de las digestiones fueron analizadas por medio de espectrometría de absorción atómica, utilizando el espectrómetro de absorción atómica marca Perkin-Elmer modelo AAnalyst-800 del CEQIATEC el cual se puede apreciar en la Figura 4, utilizando materiales de referencia certificados para determinar la concentración presente en las muestras.



Figura 4. Espectrómetro de absorción atómica marca Perkin-Elmer modelo AAnalyst-800.

El Hg fue medido mediante la técnica de generación de hidruros y los metales restantes (As, Cd, Cr, Cu, Ni y Pb) fueron analizados por medio de horno de grafito para la determinación de concentraciones a nivel de trazas, lo anterior siguiendo las metodologías establecidas en el Las longitudes de onda, los límites de detección y cuantificación del equipo para cada metal se muestran en la Tabla 3.2.

Cuadro 1. Límites de detección para la técnica utilizada.

Metales	Longitud de onda (nm)	Límite de detección (mg/L)	Límite de cuantificación (mg/L)
As	193.7	0.001	0.005
Cd	228.8	0.001	0.002
Cr	220.05	0.003	0.005
Cu	324.8	0.003	0.01
Hg	253.7	0.0005	0.001
Ni	232	0.004	0.005
Pb	283.3	0.003	0.010

Validación de metodologías:

La validación de la metodología se llevó a cabo a través del análisis de materiales de referencia certificados en aguas y sedimentos. Se evaluaron los parámetros de desempeño de veracidad, precisión, límite de detección y cuantificación, rango de trabajo y linealidad. Además, se utilizaron los criterios de aceptación establecidos en la norma de referencia.

Graficación de resultados

La graficación de los resultados se llevó a cabo utilizando el programa Statistical Package for Social Science (SPSS versión 25) y el tipo de gráfico fue el de cajas-bigotes.

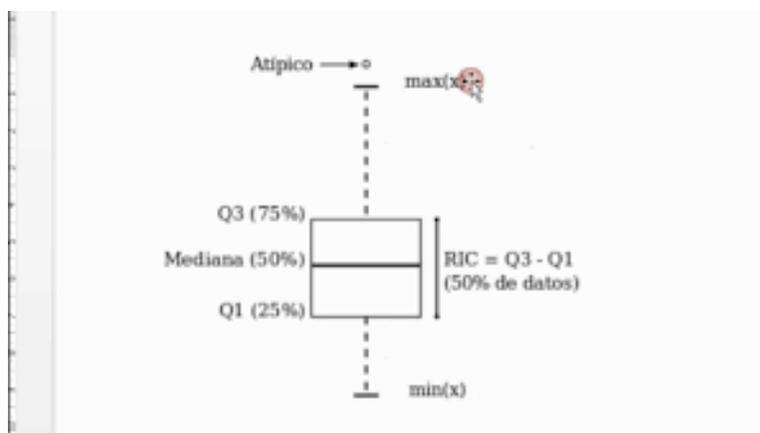


Figura 5. Representación del diagrama de caja-bigotes y sus componentes principales.

El diagrama incluye la mediana, los percentiles 25 y 75 por lo que el rango de valores dentro de la caja representa la distribución del 50% de los valores. Los bigotes corresponden al valor más pequeño y el valor más grande reportados, siempre y cuando no se trate de valores atípicos. El uso del símbolo “o” y “*” son utilizados para mostrar valores atípicos y que, por lo tanto, son valores influyentes y que el programa SPSS los grafica por aparte. Los valores atípicos generados en SPSS muestran unos números los cuales no se deben confundir con la concentración en ese dato, sino que se refiere a la identificación numérica del grupo de datos para facilitar su ubicación en la base de datos.

Verificación de supuestos estadísticos

Antes de iniciar el análisis estadístico con los datos obtenidos, se verificó el cumplimiento de dos supuestos: la normalidad de la variable dependiente “y” (variable de respuesta) y la homocedasticidad de las varianzas. La normalidad en “y” se probó con el análisis de los residuales “e”, utilizando dos tipos de graficación, uno es con el histograma de los residuales estandarizados y el otro el gráfico de probabilidad normal de los residuales. La homogeneidad de las varianzas se llevó a cabo con la prueba de Levene ($\alpha = 0.05$) usando el programa de cómputo “Statistical Package for Social Science” (SPSS versión 21) (Acuña-Fernández, 2013).

Análisis del Coeficiente de Correlación Bivariado de Pearson

Se evaluaron las posibles correlaciones entre cada metal y sus respectivas variables independientes en forma bivariada, utilizando el programa SPSS. Este análisis permite verificar si hay correlaciones entre pares de variables, considerando diferentes niveles de significancia: <0.05 , entre 0.05 y 0.10 y entre 0.10 y 0.20. Se consideró que niveles de probabilidad menores a 80%, no eran suficientemente significativos.

La información se tabuló utilizando un cuadro de matrices y asignando 3 diferentes colores, según el rango de significancia, tal como se indica en la figura 6.

	Correlated (confidence level $\geq 95\%$)
	Correlated (confidence level 90- $<95\%$)
	Correlated (confidence level 80- $<90\%$)

Figura 6. Clasificación de los diferentes niveles de confianza por colores

Generación del modelo

El modelo de regresión lineal multivariable se generó utilizando el programa SPSS. Se utilizó el comando de regresión lineal ingresando los datos de la variable respuesta y las distintas variables predictoras (variables relacionadas con el entorno ambiental); además, se seleccionó el método “Stepwise”, como parte del proceso, para la reducción de variables, utilizando un alfa de entrada de 0,10 y uno de salida de 0,15, para estos métodos anteriores, Los algoritmos empleados para cada método de reducción son diferentes y en caso de haber diferencias, se deben tomar decisiones justificadas acerca de las variables que conformen el modelo.

Durante este proceso, el SPSS generó una serie de tablas con información importante como los datos de FIV para detectar posibles colinealidades. El criterio empleado fue el de valores $FIV > 10$, como indicativos de posibles colinealidades.

Calidad del agua y los sedimentos

Nuestro país cuenta con un reglamento para la evaluación y clasificación de la calidad de aguas superficiales, que clasifica la calidad de los ríos en 5 clases y para cada una de ellas también se indican los diferentes posibles usos. En el caso de las aguas, se cuenta con información para los metales pesados, pero para los sedimentos no existe información.

Contenido de MPs en ríos

La evaluación de la calidad de los ríos se efectuó comparando los niveles de concentración encontrados en los puntos de muestreo considerando el límite máximo permisible con respecto a la Clase I ya que esta es la que se utiliza para el suministro de agua potable. En el cuadro 2 se indican los niveles máximos permitidos para agua Clase I (MINAE, 2007) y en la figura 7, se indica la clasificación que se le dio en esta investigación.

Color	Clasificación
	Toxicidad no probable
	Toxicidad probable

Figura 7. Clasificación de la calidad del agua para clase 1.

Lineamientos de calidad de sedimentos (SQG)

Existen varios lineamientos a nivel mundial reportados para valorar el contenido de MPs en sedimentos. Los SQG fueron desarrollados en Estados Unidos utilizando diferentes enfoques con el fin de proteger los ecosistemas bentónicos, la pesca y la calidad del agua superficial; además, su confiabilidad ha sido validada por medio de paneles con la participación de expertos, con el objetivo de llegar a consensos, tomando en consideración aspectos químicos en los sedimentos y datos de toxicidad en campo en estudios llevados a cabo a lo largo de los Estados Unidos (MacDonald et al., 2000). A cada contaminante se le determinaron sus respectivas concentraciones de efecto umbral (TEC) y concentraciones de efecto probable (PEC). Valores por debajo del TEC corresponden a aquellos casos en lo que no se espera alguna toxicidad, por encima del valor PEC está asociado a una probable toxicidad, y entre

ambos valores no se puede predecir si son tóxicos o no tóxicos por lo que se requieren mayores estudios particulares.

En esta investigación se decidió clasificar aquellos valores de contenido de MP inferiores al TEC como “Toxicidad no probable” y se representó con el color verde; valores superiores al PEC se clasificó como “Toxicidad probable” y se asoció con el color rojo. En el caso de que los valores que se encuentren entre ambos valores, se clasificará como “Toxicidad indefinida” y se identificará con el color amarillo.

Los SQG son muy útiles en términos de revelar la contaminación de los sedimentos al comparar la concentración de sedimentos con la pauta de calidad correspondiente. Estas directrices para sedimentos evalúan el grado en que el contaminante podría afectar negativamente a organismos acuáticos y están diseñadas para ayudar en la interpretación de la calidad de los sedimentos (cuadro 2).

Cuadro 2. Niveles de permisibilidad de MPs para agua y sedimentos

MP	Agua (Clase I, mg/L)	Sedimentos	
		TEC (mg/Kg DW)	PEC (mg/Kg DW)
Pb	<0.03	35.8	128
Cr	<0.05	43.4	111
Cd	<0.005	0.99	4.98
Hg	<0.001	0.15	1.00
Cu	<0.5	31.6	149
As	<0.01	9.79	33.6
Ni	<0.05	22.7	48.6

Nota: El Hg se tomó de la normativa Australiana (DEC, 2010)

Por debajo del TEC es verde (toxicidad no probable), entre TEC y PEC es amarillo (toxicidad indefinida), sobre PEC es rojo (toxicidad probable).

Color	Clasificación
	Toxicidad no probable
	Toxicidad indefinida
	Toxicidad probable

Resultados y discusión

Metales pesados en Ríos

Las figuras 8 al 14 muestran que todos los MPs estaban presentes en el agua de varios ríos, excepto Cd. El Pb se encontró en 2 ríos con niveles cercanos a los límites máximos permisibles de concentración (LMP) y uno de los ríos tenía niveles por encima de LMP. El Cr se encontró en 8 ríos diferentes con concentraciones alrededor de la mitad del LMP y un sitio mostró valores por encima del LMP. Se encontró Cu en casi todos los ríos, pero los niveles estaban muy por debajo del LMP. El As solo se encontró en el río Tempisque con valores por debajo y por encima del LMP. El Ni se encontró en 8 ríos diferentes con valores alrededor de la mitad del LMP. Se encontró Hg en todos los ríos con niveles mucho más altos que el LMP.

Contenido de Pb

El reglamento para la evaluación y clasificación de cuerpos de agua superficiales (MINAE, 2007) establece como límite máximo permisible en contenido de Pb para Clase 1 en agua de ríos un valor de 0,03 mg/L. Por otra parte, el reglamento para la calidad del agua potable (MINAE, 2015) establece un valor máximo de 0,01 mg de Pb/L. Cuatro sitios de muestreo presentaron una sola lectura con contenido de Pb, que representan un 15,4 % de los sitios muestreados; mientras que el resto de las 7 mediciones efectuadas en distintos momentos en cada sitio fue inferior al límite de cuantificación del método mg/L. Tres de ellas fueron por debajo del límite máximo para ríos Clase 1 y la de Sierpe Palmatica sobrepasó dicho valor. Cada una de estas 4 lecturas fueron superiores al límite estipulado para agua potable (0,01 mg de Pb/L). Las concentraciones de Pb fueron de 0,012, 0,012, 0,026 y 0,044 mg de Pb/L para Birris 1, Birris 2, Caño Negro y Sierpe-Palmatica, respectivamente (figura 8). En el resto de los puntos muestreados no se encontró presencia de Pb.

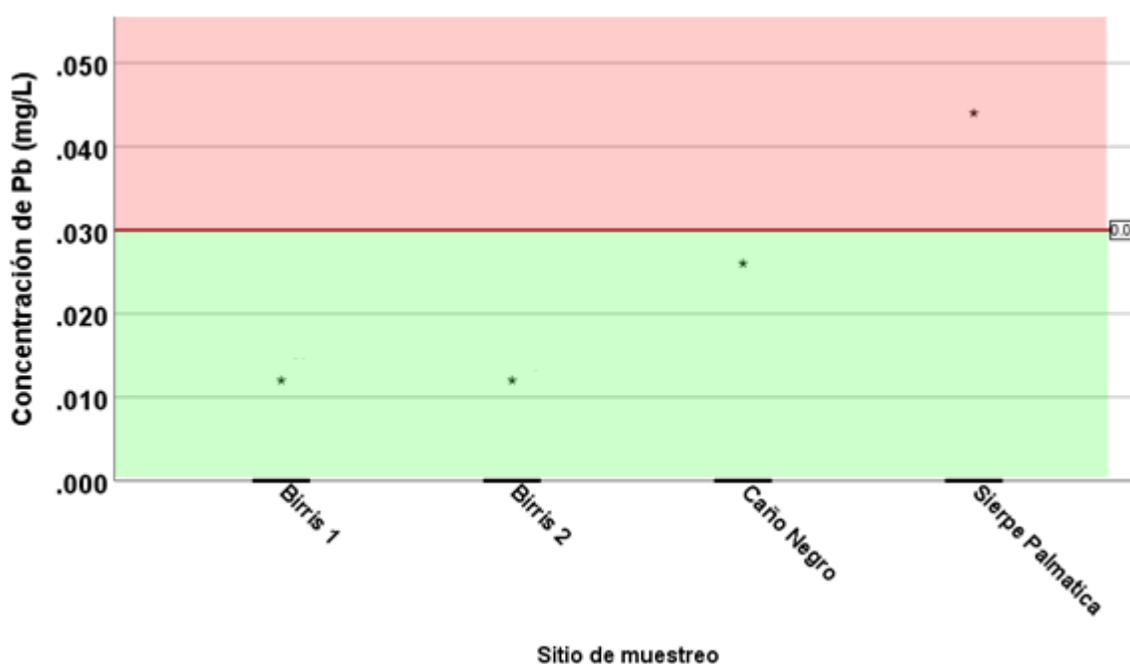


Figura 8. Contenido de Pb en ríos en los sitios muestreados.

Contenido de Cr

En el caso del Cr, ambos reglamentos establecen un máximo permisible de 0,05 mg/L. En general, se observó que el contenido de Cr en agua de ríos es inferior a ese valor. Sin embargo, 22 puntos de los 26 evaluados (84,6 %), mostraron la presencia de Cr en sus aguas (figura 9). En los casos en que el gráfico sólo mostró un dato, como lo es el Birris 2 o el Arenal 2, esto se debe a que, durante el período de análisis en ese sitio, sólo una vez se encontró la presencia de Cr.

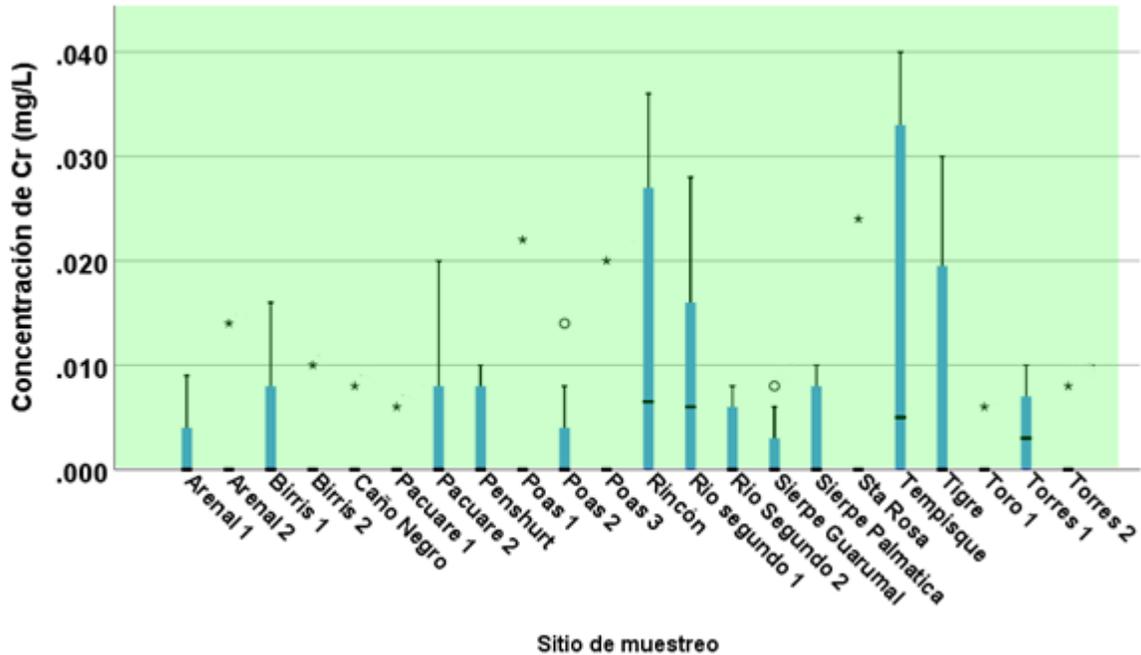


Figura 9. Contenido de Cr en ríos en los sitios muestreados.

Contenido de Cu

El reglamento para aguas superficiales establece como límite máximo permisible en contenido de Cu en Clase 1 un valor de 0,5 mg/L. Por otra parte, el reglamento para agua potable establece un valor máximo de 2,0 mg de Cu/L. Veinte y cuatro puntos de los 26 muestreados (92,3%) tienen presencia de Cu; sin embargo, todos ellos poseen concentraciones de Cu por debajo de ambas normativas (figura 10).

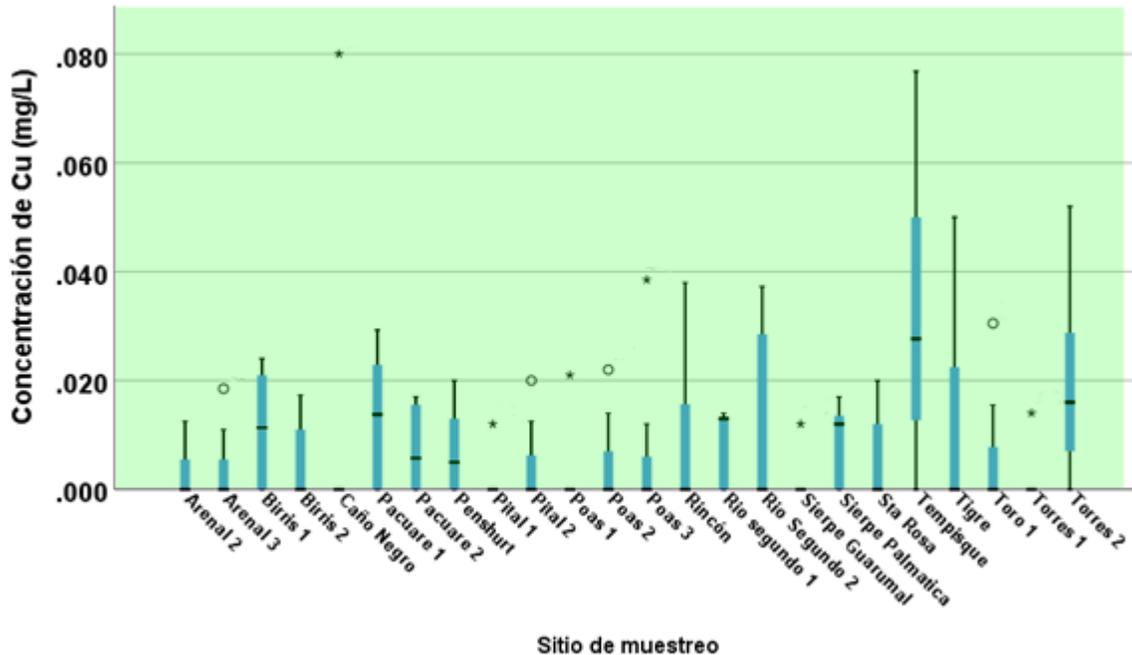


Figura 10. Contenido de Cu en ríos en los sitios muestreados.

Contenido de As

Tanto el reglamento para ríos, así como el de agua potable establecen como LMP en contenido de As un valor de 0,01 mg/L. De todos los puntos muestreados, sólo el del río Tempisque presenta contenido de As en sus aguas (figura 11) en la mayoría de los períodos muestreados. Además, varias de las muestras analizadas en dicho lugar están por encima del valor máximo permisible. Por su parte, el río Toro (Toro 1) presentó presencia de As (0,0070 mg As/L) en sólo uno de los períodos muestreados, mientras que en los restantes 7 períodos no se reportó la presencia de As.

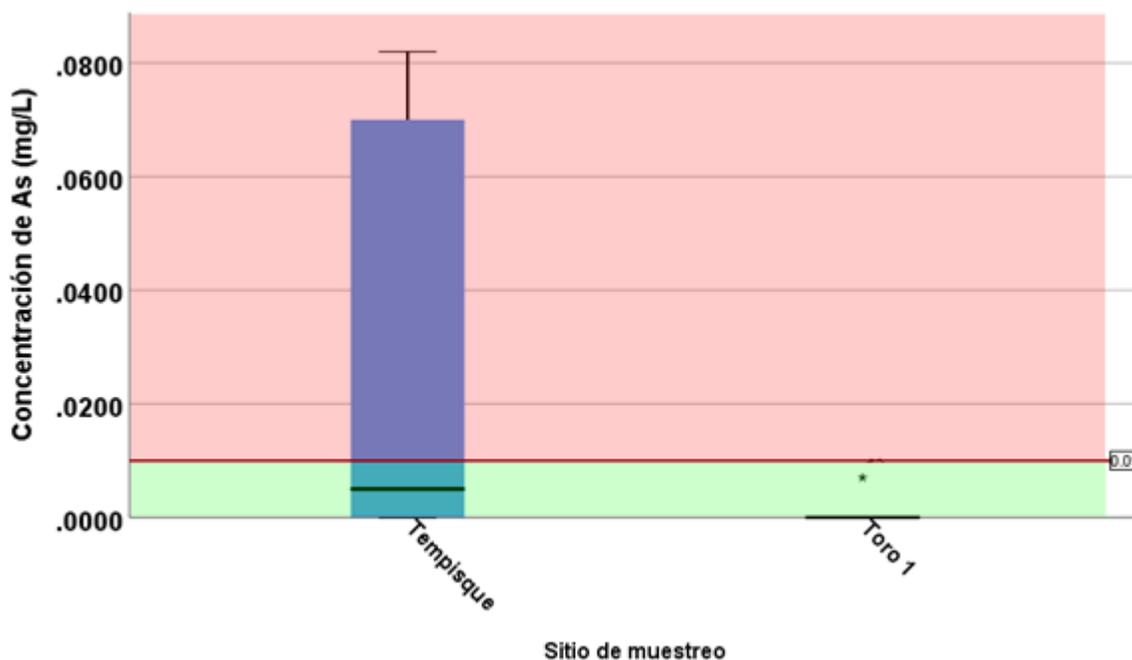


Figura 11. Contenido de As en ríos en los sitios muestreados.

Contenido de Cd

Ninguno de los puntos muestreados contenía Cd en sus aguas durante el período de los muestreos, excepto en Rincón donde se encontró presencia de Cd en una concentración de 0,0033 mg/L en uno de los muestreos. Los restantes 7 muestreos en este lugar no se detectó presencia de este elemento.

Contenido de Ni

En ríos el LMP en contenido de Ni en Clase 1 es de 0,05 mg/L. Por otra parte, para agua potable establece un valor máximo de 0,02 mg de Ni/L. Quince puntos de muestreo de los 26 seleccionados (57,7%) mostraron contenido de Ni en sus aguas (figura 12). Todos los puntos presentaron valores inferiores al 0,05 mg/L. Sin embargo, El Tempisque y el Birrís 1 presentaron algunos datos superiores al 0,02 mg/L establecidos por la norma para agua potable.

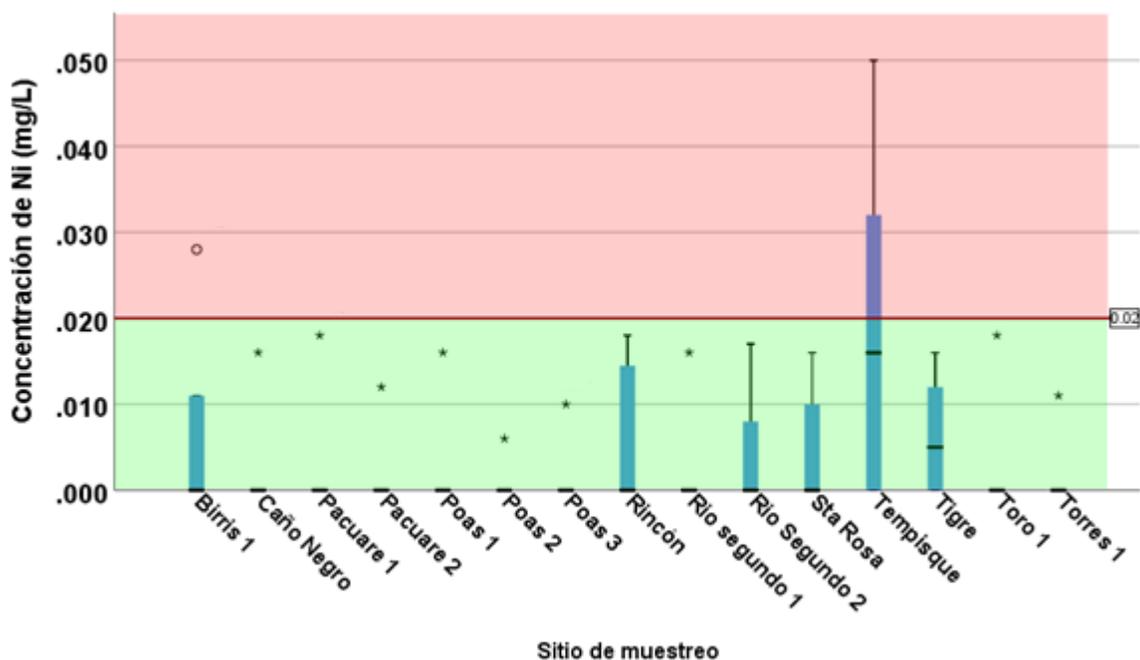


Figura 12. Contenido de Ni en ríos en los sitios muestreados.

Contenido de Hg

Tanto el reglamento para ríos, así como el agua potable establecen como límite máximo permisible en contenido de Hg un valor de 0,001 mg/L. Dieciséis sitios de los 26 seleccionados (61,5%), presentaron presencia de Hg en varias de las ocasiones del período de muestreo y varios de estos valores de Hg están por encima del valor máximo permisible de ambas normas (figura 13).

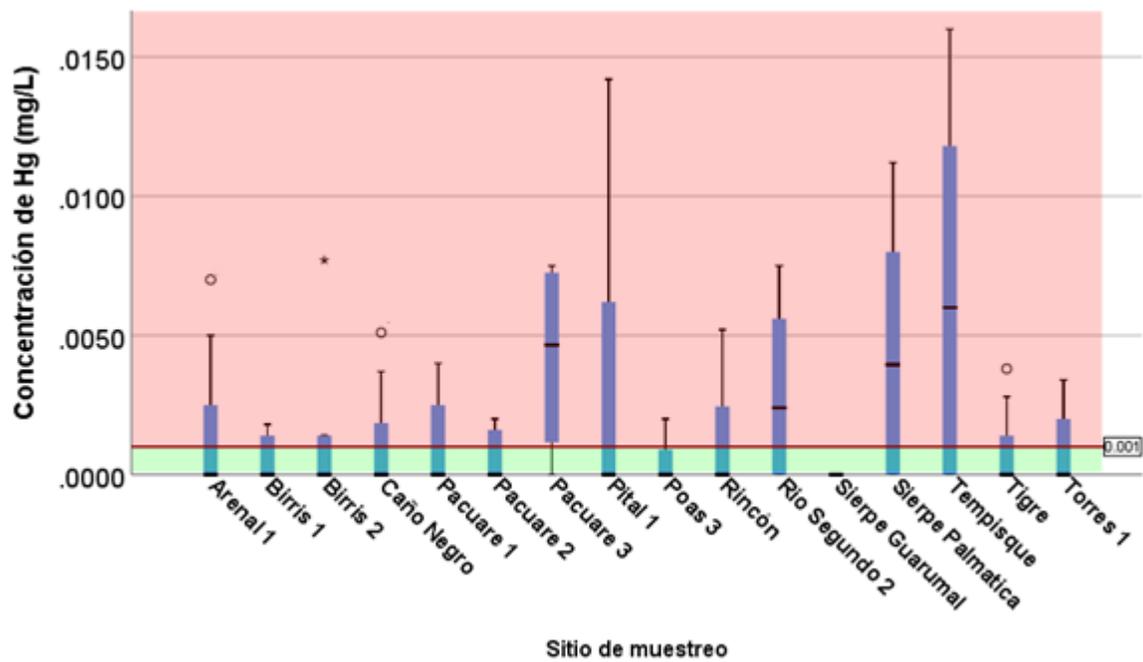
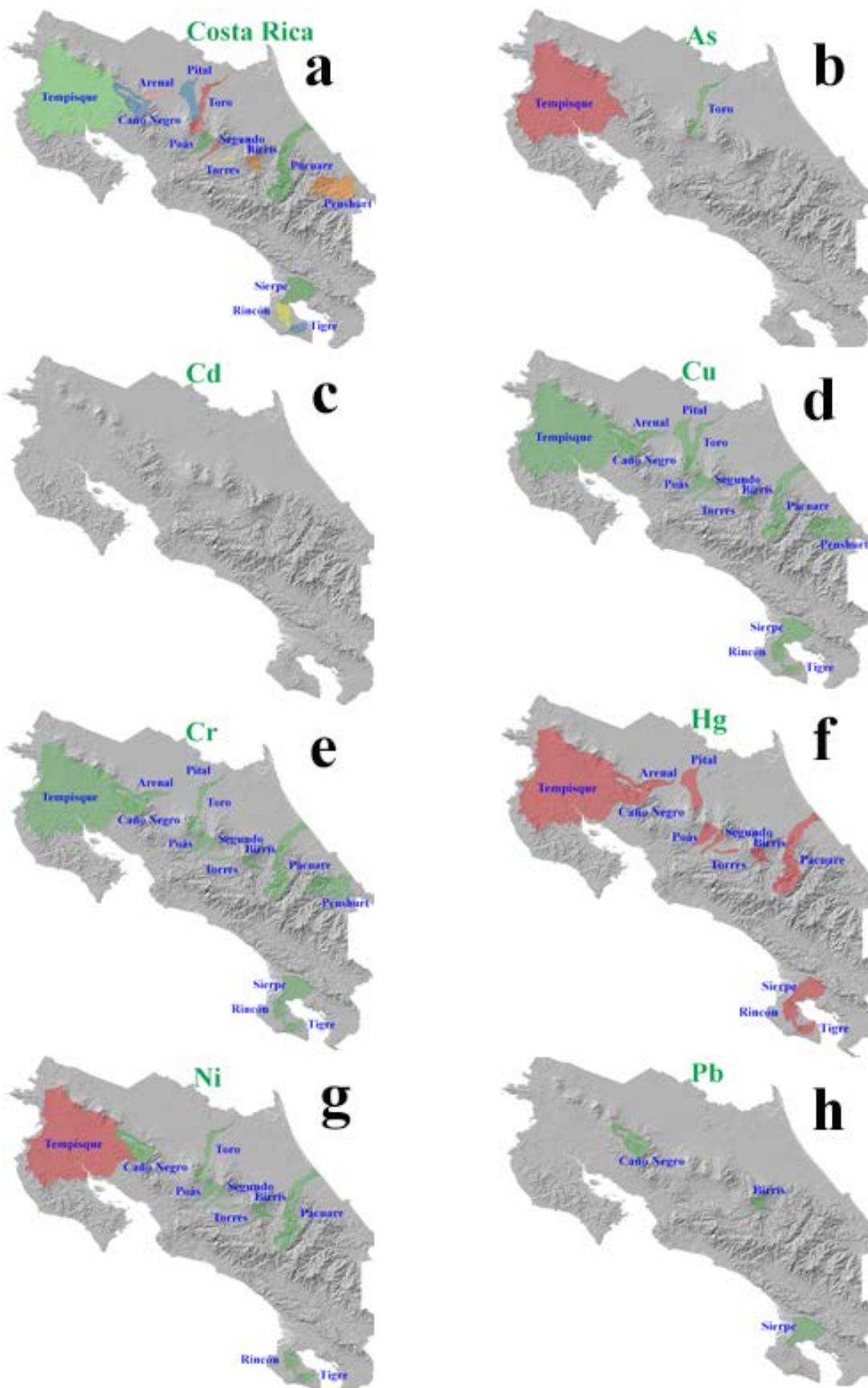


Figura 13. Contenido de Hg en ríos en los sitios muestreados.



Nota:

Color	Clasificación
	Toxicidad no probable
	Toxicidad probable

Figura 14. Niveles de toxicidad de MPs en ríos de acuerdo con cada región estudiada.

La figura 14 muestra los niveles de toxicidad en cada una de las zonas muestreadas para cada metal. El mapa 14a muestra las zonas muestreadas y el color en este caso, no está asociado a niveles de toxicidad.

Análisis de Correlación Bivariado de Pearson

La correlación bivariada de Pearson para Pb mostró correlación con una probabilidad mayor al 95 % ($p < 0.05$) con las variables de Charral-Tacotal, Suelo Desnudo y el cultivo de Piña (Cuadro 3). También hay correlación con el cultivo de la Palma, pero con una probabilidad entre 90-95%. La textura del suelo de Limo muestra correlación con probabilidad de 80-90%.

Cr está correlacionado con probabilidad mayor a 95% con Bosque, Charral-Tacotal, Industria y Suelo Desnudo. Igualmente presenta correlación con los cultivos de Caña, Piña; las texturas de Arena y Arcilla, así como la Velocidad de Infiltración. El Limo, así como los cultivos de Yuca y Arroz también están correlacionados, pero con una probabilidad de 90-95%. Los Cultivos Temporales muestran correlación con probabilidades entre 80-90%.

Cu mostró correlaciones ($p < 0.05$) con los cultivos de Caña y Yuca, y las texturas de Arena y Limo.

As está altamente correlacionado ($p < 0.05$) con el cultivo de la Caña y las texturas de Arena y Arcilla.

El Cd prácticamente no aparece en los ríos por lo que no muestra ningún tipo de correlación.

El Ni mostró correlación con probabilidad de 90-95%, con la Época y el cultivo del Banano. Mostró una correlación alta ($p < 0.05$) con Bosque y el cultivo de la Caña, las texturas Arena y Arcilla, así como la Velocidad de Infiltración. Las siembras de Café y Helechos están correlacionadas pero con probabilidad menor (p entre 0.1-0.2).

Por último, el Hg mostró una correlación alta con Cultivos Temporales ($p < 0.05$) y con Bosque y Limo, pero con nivel de probabilidad de 90-95%.

Algunas de las correlaciones fueron positivas, lo que significa que un aumento en una actividad de uso de la tierra provocará un aumento en los MPs. Otros fueron negativos provocando una disminución en el contenido de MPs con el aumento de la actividad, probablemente debido a la hiper-bioacumulación de MPs por parte de la planta, como ha sido reportado en papa (Juarez, 2012).

Cuadro 3. Pearson Bivariate Correlations found between HMs and land use activities

Variable	Heavy metal content (mg/L)						
	Pb	Cr	Cu	As	Cd	Ni	Hg
Season	X	X	X	X	X	+	X
Forest	X	+	X	X	X	+	-
Charral-tacotal	+	+	X	X	X	X	X
Grass	X	X	X	X	X	X	X
Housing	X	X	X	X	X	X	X
Industry	X	+	X	X	X	X	X
Temporary crops (onion, potato, carrot)	X	-	X	X	X	X	+
Rice	+	+	X	X	X	X	X
Sugar cane	X	+	+	+	X	+	X
Banana	X	X	X	X	X	-	X
Coffee	X	X	X	X	X	-	X
Ferns	X	X	X	X	X	-	X
Palm	+	-	X	X	X	X	X
Yucca	X	-	-	X	X	X	X
Pineapple	X	-	X	X	X	X	X
Empty soil	+	+	X	X	X	X	X
Sand	X	-	-	-	X	+	X
Lime	+	-	X	X	X	X	+
Clay	X	+	+	+	X	+	X
Infiltration Speed	X	-	X	X	X	-	X

Notes:

	Correlated (confidence level $\geq 95\%$)
	Correlated (confidence level $90 < 95\%$)
	Correlated (confidence level $80 < 90\%$)

X = Not correlated

- = Negative correlation

+ = Positive correlation

Modelos predictivos en ríos, según uso del suelo

Los niveles de significancia de cada metal con sus respectivas variables, en este apartado no se hicieron por Correlación Bivariada de Pearson, sino a través de Regresión Lineal Multivariada con reducción de variables, el cual genera varios modelos y las correlaciones son del tipo parcial. De ahí que puede haber diferencias entre ambos análisis estadísticos. Sin embargo, es importante analizar lo que ambos tipos de análisis nos muestren sobre posibles correlaciones.

Plomo

El modelo del plomo con relación al uso del suelo y otras variables ambientales mostró una correlación igual o mayor a una probabilidad del 95% ($p < 0.05$) y un R^2 ajustado de 0.037. Las variables fueron: época, cultivos temporales, terreno desnudo, helechos y palma.

$$[\text{Pb}] = 0.001185 * \text{Época} + 0.000173 * \text{Cultivos Temporales} + 0.007143 * \text{Terreno desnudo} + 0.002576 * \text{Helechos} + 0.000229 * \text{Palma} + 0.00005 \quad (1)$$

La medida de confiabilidad del modelo es muy baja (3.7%); sin embargo, se indica el modelo predictivo en la fórmula anterior para su valoración.

Cromo

El modelo del cromo con relación al uso del suelo y otras variables ambientales mostró una correlación parcial igual o mayor a una probabilidad del 99.9% ($\alpha \leq 0.001$) y un R^2 ajustado de 0.376 hasta 0.356, según el modelo evaluado. Las variables que más aportaron al modelo fueron: industria, caña, banano, terreno desnudo y helechos. La medida de confiabilidad del modelo es relativamente baja (36-38%).

$$[\text{Cr}] = 0.0305 * \text{Industria} + 0.00152 * \text{Caña} + 0.000345 * \text{Banano} + 0.006626 * \text{Terreno desnudo} - 0.006877 * \text{Helechos} - 5.130 \quad (2)$$

Cobre

El modelo del cobre con relación al uso del suelo y otras variables ambientales mostró una correlación parcial igual o mayor a una probabilidad del 99.9% ($\alpha \leq 0.001$) y un R^2 ajustado de 0.156 hasta 0.191. Las variables que más aportaron al modelo fueron: caña, helechos, yuca y velocidad de infiltración. La confiabilidad del modelo es baja (16-19%).

$$[\text{Cu}] = 0.003089 * \text{Caña} - 0.029293 * \text{Helechos} - 0.001319 * \text{Yuca} + 0.000075 * \text{Velocidad de infiltración} + 0.012544 \quad (3)$$

Arsénico

El modelo del arsénico con relación al uso del suelo y otras variables ambientales mostró una correlación parcial igual o mayor a una probabilidad del 99.9% ($\alpha \leq 0.001$) y un R^2 ajustado de 0.232 hasta 0.178. El mejor R^2 ajustado se obtuvo con el modelo que incluye las variables que más aportaron al modelo y fueron: caña y helechos. La confiabilidad del modelo fue de 23.3%.

$$[\text{As}] = 0.001368 * \text{Caña} - 0.011485 * \text{Helechos} + 0.000045 \quad (3)$$

Cadmio

Dado que el cadmio prácticamente no aparece en ninguno de los puntos de muestreo, no existe modelo predictivo.

Níquel

El modelo del níquel con relación al uso del suelo y otras variables ambientales mostró una correlación igual o mayor a una probabilidad del 99.9% ($\alpha \leq 0.001$) y un R^2 ajustado de 0.410 hasta 0.419. Las variables que más aportaron al modelo fueron: pasto, urbanismo, industria, cultivos temporales, caña, banano, terreno desnudo, helechos, palma, yuca y velocidad de infiltración. En este caso la confiabilidad del modelo es de 41-42%.

$$[\text{Ni}] = -0.000190 * \text{pasto} - 0.000233 * \text{urbanismo} + 0.013704 * \text{industria} - 0.000199 * \text{cultivos temporales} + 0.001128 * \text{caña} - 0.00056 * \text{banano} - 0.003953 * \text{terreno desnudo} - 0.017404 * \text{helechos} - 0.00033 * \text{palma} - 0.000786 * \text{yuca} - 0.000051 * \text{velocidad de infiltración} + 0.015182 \quad (4)$$

Mercurio

El modelo del mercurio con relación al uso del suelo y otras variables ambientales mostró una correlación parcial igual o mayor a una probabilidad del 99.9% ($\alpha \leq 0.001$) y un R^2 ajustado de 0.090. Las variables que más aportaron al modelo fueron: cultivos temporales y caña. En este caso la confiabilidad del modelo es baja (9%)/

$$[\text{Hg}] = 0.000427 * \text{cultivos temporales} + 0.000186 * \text{caña} + 0.001403 \quad (5)$$

Metales pesados en sedimentos

Contenido de As

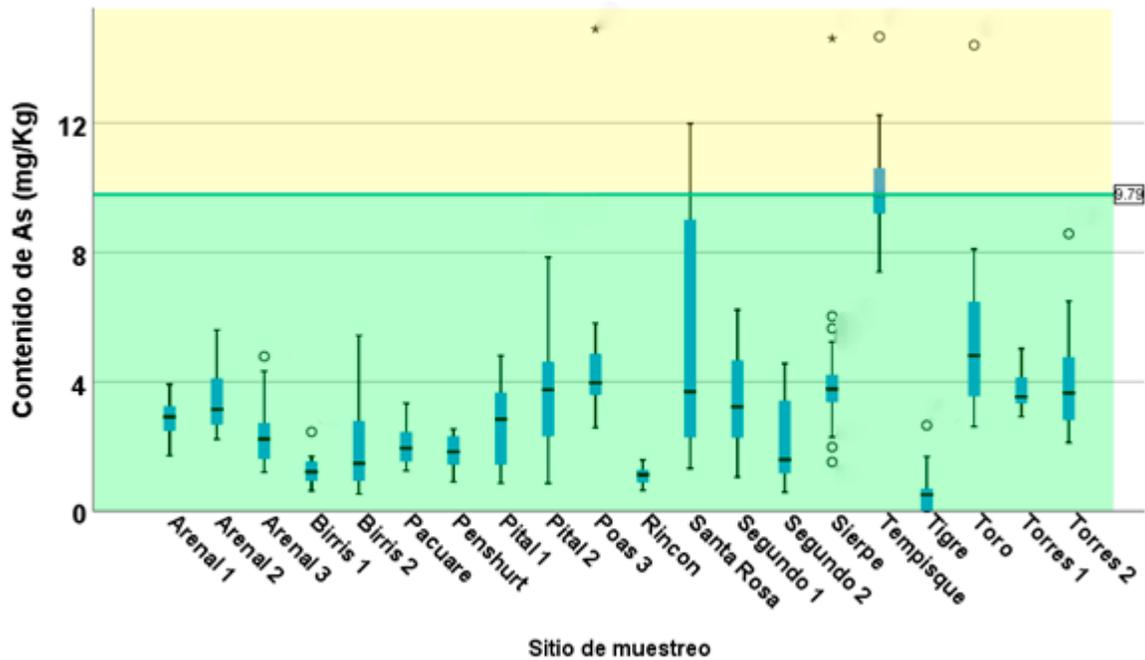


Figura 15. Contenido de As en sedimentos en los sitios muestreados.

La presencia de As en sedimentos se presentó en todos los puntos de muestreo (figura 15). En la mayoría de los casos se encuentra en el rango de “toxicidad no probable”.

Contenido de Cd

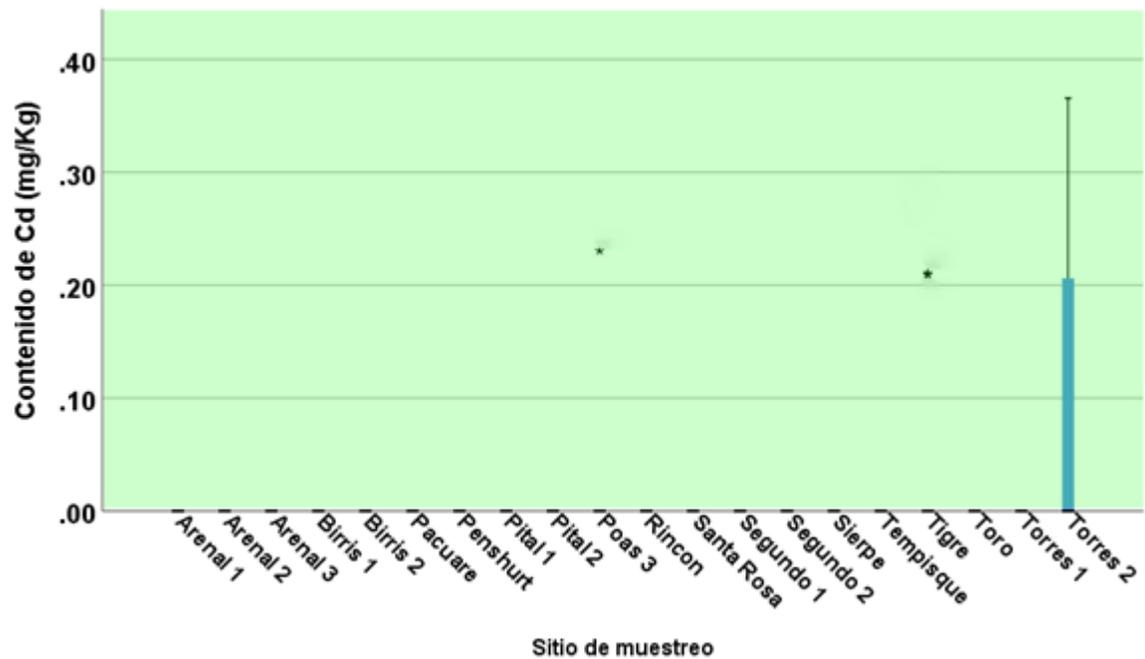


Figura 16. Contenido de Cd en sedimentos en los sitios muestreados.

En general, el contenido de Cd no se encontró en ninguno de los puntos de muestreo en agua; sin embargo, está presente consistentemente durante los muestreos efectuados en el sitio Torres 2. También se detectó su presencia en una ocasión en el sitio Poás 3 y en Tigre. Aun así, estos casos corresponden a el tipo de “toxicidad no probable” (figura 16).

Contenido de Cu

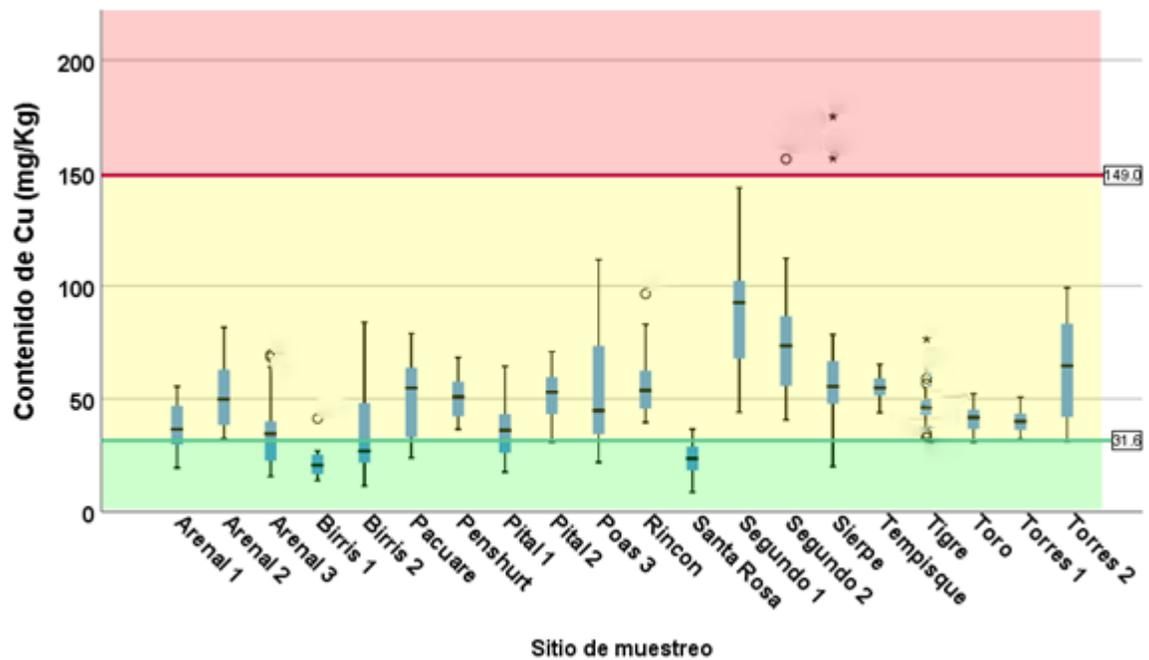


Figura 17. Contenido de Cu en sedimentos en los sitios muestreados.

La presencia de Cu estuvo presente en todos los sitios de muestreo, tal como se observa en la figura 17. En general, los contenidos corresponden a una “toxicidad indefinida”, excepto en algunos casos.

Contenido de Ni

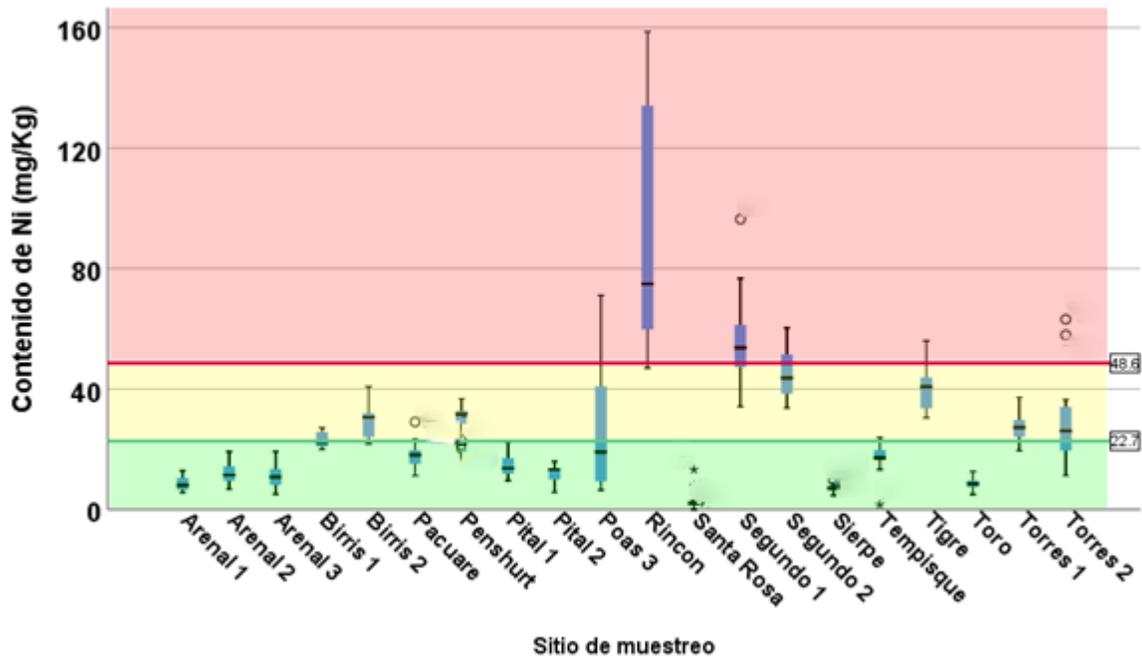


Figura 18. Contenido de Ni en sedimentos en los sitios muestreados.

La presencia de Ni se detectó en todos los puntos de muestreo. El contenido de Ni osciló entre el rango de “toxicidad no probable” y “toxicidad indefinida”, excepto en el caso de los sitios Rincón, Segundo 1, parte de los muestreos en Segundo 2 y algunos muestreos en el Torres 2, Tigre y Poas 3, cuyos valores corresponden a “toxicidad probable” (figura 18).

Contenido de Pb

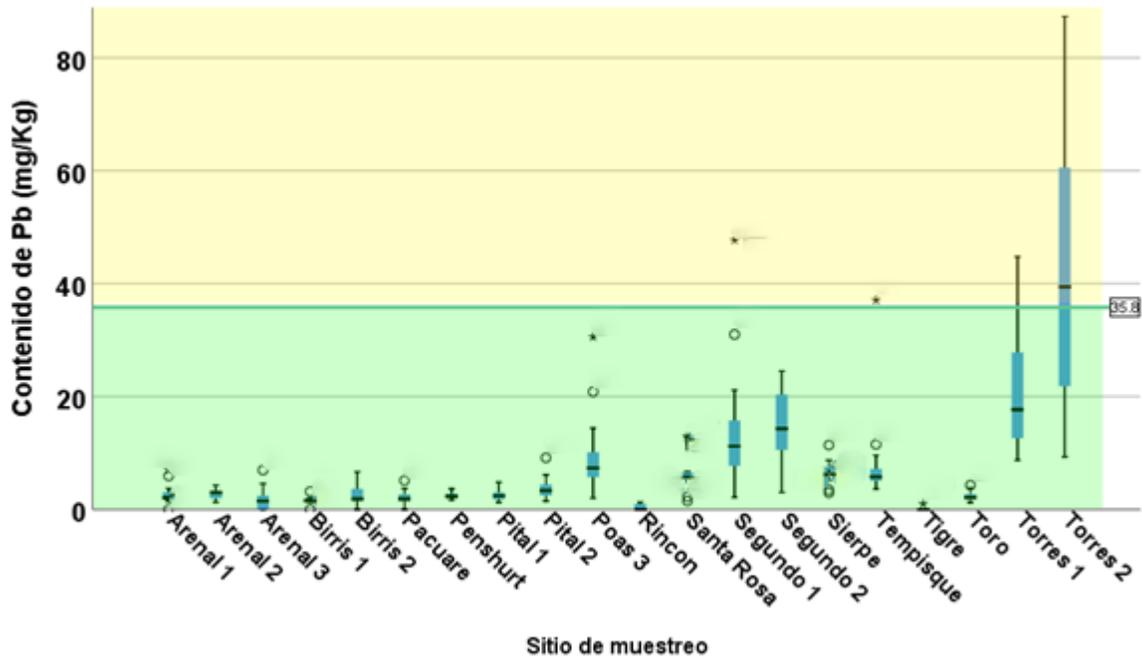


Figura 19. Contenido de Pb en sedimentos en los sitios muestreados.

El Pb estuvo presente en todos los sitios de muestreo, los datos se ubican en el rango de “toxicidad no probable”, excepto en algunos muestreos en el sitio Segundo 1, Tempisque, Torres 1 y 2, lo cuales corresponden al rango de “toxicidad indefinida” (figura 19).

Contenido de Hg

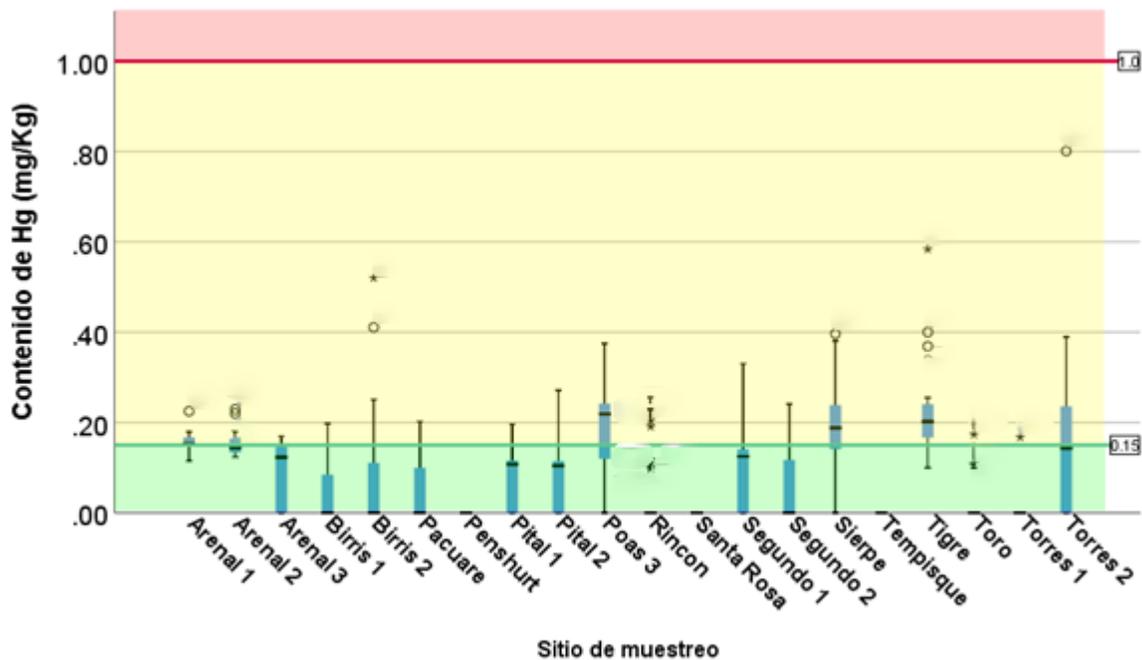


Figura 20. Contenido de Hg en sedimentos en los sitios muestreados.

La presencia de Hg se detectó en todos los sitios de muestreo, excepto Penshurt, Santa Rosa y Tempisque. En su mayoría se ubican en el rango de “toxicidad no probable” y en algunos puntos y fechas del muestreo, el rango correspondió a “toxicidad indefinida” (figura 20).

Contenido de Cr

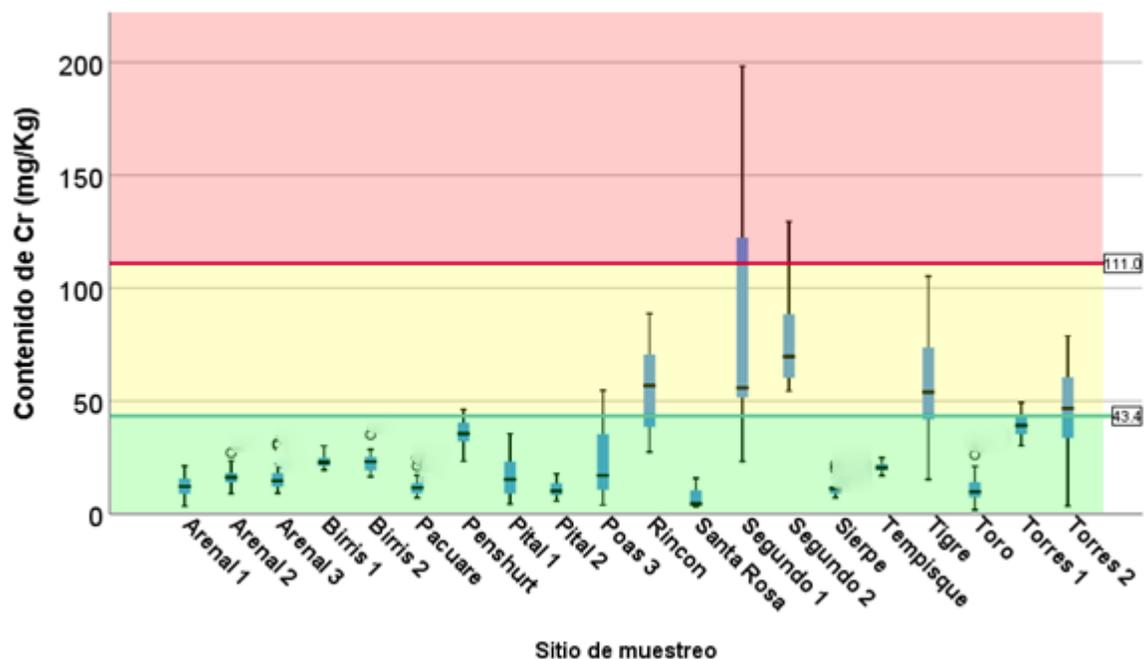
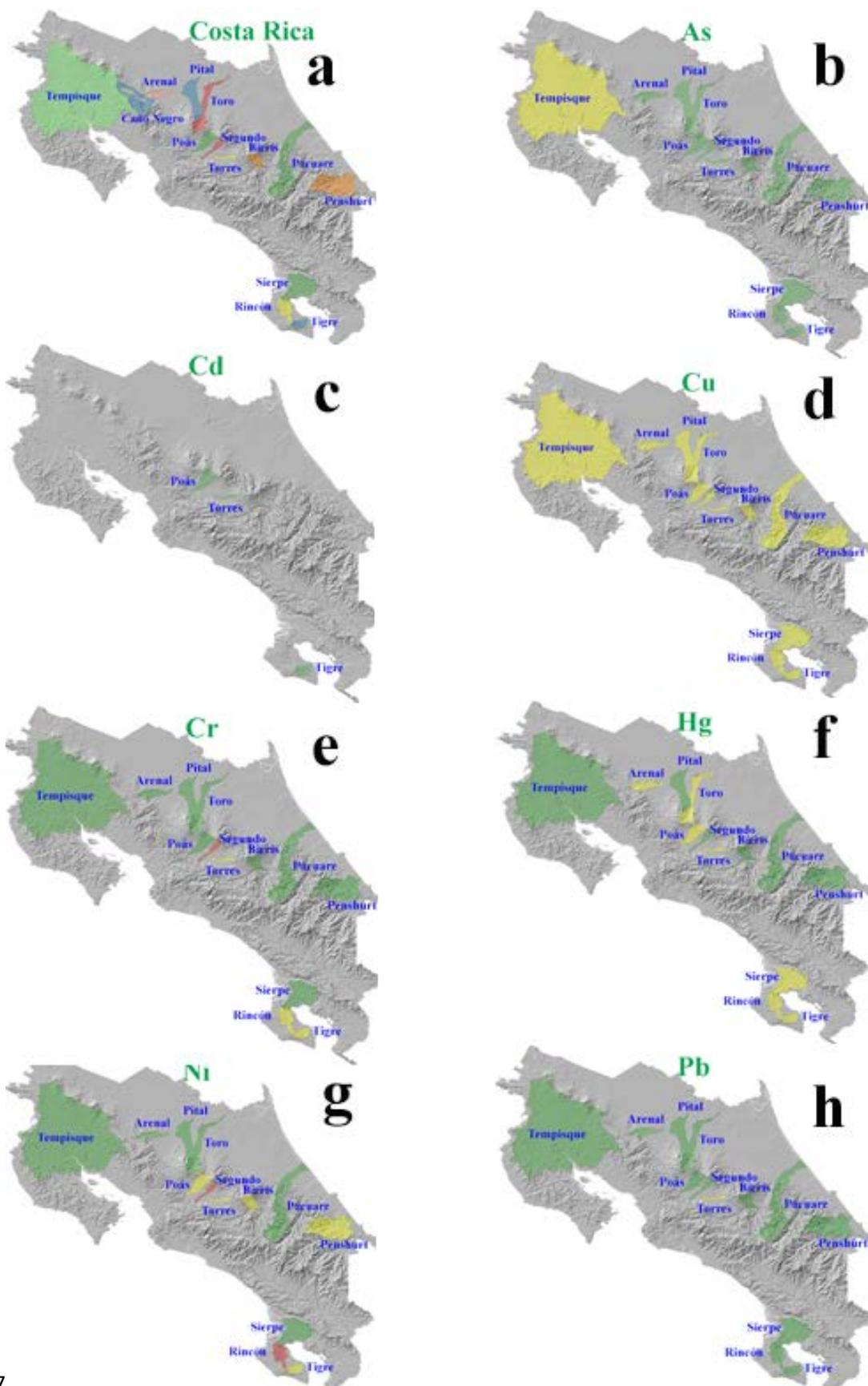


Figura 21. Contenido de Cr en sedimentos en los sitios muestreados.

El Cr se detectó en todos los sitios de muestreos y en la mayoría de los casos, se encuentran en el rango de “toxicidad no probable”, excepto el sitio Segundo 2, que se ubica en el rango de “toxicidad indefinida” y “toxicidad probable”. Además, los sitios Poas 3, Tigre, Torres 1 y 2 oscilan sus contenidos entre “toxicidad no probable” y “toxicidad indefinida”. El caso del sitio Segundo 1 muestra una oscilación en su contenido en los 3 rangos de toxicidad (figura 21).



Nota:

Color	Clasificación
	Toxicidad no probable
	Toxicidad indefinida
	Toxicidad probable

Figura 22. Niveles de toxicidad de MPs en sedimentos de acuerdo a cada región estudiada.

La figura 22 muestra los niveles de toxicidad promedio por zona de muestreo y para cada metal, excepto la figura 22a cuyo propósito es mostrar las zonas de muestreo y los colores no están vinculados a niveles de toxicidad.

Análisis Bivariado de Pearson en Sedimentos

Con relación al análisis bivariado de Pearson se observó que el Pb está altamente correlacionado con Bosque, Charral-Tacotal, Urbanismo, Industria, así como con siembras de Banano, Yuca, Piña, Suelo desnudo, con las texturas de suelo de Limo, Arcilla y con Velocidad de Infiltración, con una probabilidad mayor al 95% ($p < 0.05$). También presenta correlación con la siembra de Arroz y con cultivos temporales, aunque con una probabilidad menor entre 80-90% ($p < 0.2$).

El Cr presentó correlaciones altas ($p < 0.05$) con Bosque, Charral-Tacotal, Urbanismo, Industria, siembra de Caña, Banano, Palma, Yuca, Piña, Suelo desnudo, y con las texturas Arena, Limo y Arcilla, así como con Velocidad de Infiltración. También se presentó correlación ($p < 0.1$) con el cultivo del Arroz, el Café y Helechos, así como con la Época.

El Cu presentó correlaciones altas ($p < 0.05$) con los usos del suelo de Pasto, Urbanismo, Industria, así como la siembra de Cultivos Temporales, con Arroz, Palma y Yuca; también con la textura Arcilla. Además, se presentó correlación en menor grado ($p < 0.1$) con la Época y el cultivo de Piña. En el caso de las texturas de Arena y Limo, se encontró correlación, pero con una probabilidad entre 80-90% ($p < 0.2$).

El As está correlacionado con una cantidad importante de las variables evaluadas. Se presentaron correlaciones altas ($p < 0.05$) con Bosque, Charral-Tacotal, Pasto, Urbanismo, Industria, siembra de Cultivos Temporales, Arroz, Caña, Banano, Café, Helechos, Yuca, Piña, Suelo desnudo, y con las texturas Arena, Limo y Arcilla.

El Cd sólo presentó correlación alta ($p < 0.05$) con Urbanismo y las texturas de Arena y Limo. También se presentó correlación ($p < 0.1$) con el cultivo del Arroz y la Velocidad de Infiltración; y una correlación menor ($p < 0.2$) con el cultivo de la Caña, el Banano y la Piña.

El Ni presentó correlaciones altas ($p < 0.05$) con Bosque, Charral-Tacotal, Industria, siembra de Arroz, Caña, Palma, Yuca, Piña, con Suelo Desnudo y con las texturas Arena y Limo, así como Velocidad de Infiltración. En el caso de las siembras de Pasto y Banano, se encontró correlación, pero con una probabilidad entre 80-90% ($p < 0.2$).

El Hg presentó correlaciones altas ($p < 0.05$) con Charral-Tacotal, Urbanismo, siembra de Banano, Café, Helechos, Palma, Yuca, Piña, Suelo desnudo, y con las texturas Arena y Limo. Con Velocidad de Infiltración y el Bosque, la probabilidad fue de 80-90% y con el cultivo del arroz fue de 90-95%.

En el cuadro 4 se observa que algunas de las correlaciones fueron positivas, lo que significa que un aumento en una actividad de uso de la tierra provocará un aumento en los HM. Otros fueron negativos provocando una disminución en el contenido de HM con el aumento de la

actividad, probablemente debido a la hiper-bioacumulación de MPs por parte de la planta, como se está reportando en la papa (Juarez, 2012).

Cuadro 4. Pearson Bivariate Correlations found between HMs and land use activities

Variable	Heavy metal content (mg/L)						
	Pb	Cr	Cu	As	Cd	Ni	Hg
Season	X	+	+	X	X	X	X
Forest	+	+	X	-	X	+	-
Charral-tacotal	-	+	X	-	X	+	-
Grass	X	X	-	-	X	-	X
Housing	+	+	+	+	+	X	+
Industry	+	+	+	-	X	+	X
Temporary crops (onion, potato, carrot)	-	X	-	-	X	X	X
Rice	+	-	+	+	-	+	+
Sugar cane	X	-	X	+	-	-	X
Banana	-	-	X	-	-	-	-
Coffee	X	-	X	+	X	X	+
Ferns	X	-	X	+	X	X	+
Palm	X	-	+	X	X	-	+
Yucca	-	-	-	+	X	-	-
Pineapple	-	-	-	+	-	-	-
Empty soil	-	+	X	-	X	+	-
Sand	X	-	-	-	-	-	-
Lime	-	+	-	-	+	+	+
Clay	+	+	+	+	X	X	X
Infiltration Speed	+	-			-	-	-

Notes:

	Correlated (confidence level $\geq 95\%$)
	Correlated (confidence level $90 < 95\%$)
	Correlated (confidence level $80 < 90\%$)

X = Not correlated

- = Negative correlation

+ = Positive correlation

Modelos predictivos en sedimentos, según uso del suelo

Los modelos predictivos en sedimentos muestran mejores valores en los coeficientes de determinación (R^2 ajustado) en comparación con los de los ríos.

Plomo

El R^2 ajustado una vez efectuada la reducción de variables fue de 0.696. Al ingresar todas las variables que correlacionan bivariadamente usando la estadística de Pearson en el cuadro 4

y aplicando el modelo de regresión, el R^2 ajustado es de 0.695, muy similar al modelo que sólo consideró utilizar las variables Urbanismo, Industria, Palma, Piña y Caña.

El modelo predictivo propuesto es que el considera sólo 5 variables y es como sigue:

$$[\text{Pb}] = 0.911 * \text{Urbanismo} - 35.922 * \text{Industria} + 0.178 * \text{Palma} + 0.097 * \text{Piña} - 0.303 * \text{Caña} - 0.084 \quad (6)$$

Cromo

El contenido de Cr en sedimentos está altamente correlacionado con prácticamente todas las variables estudiadas, tal como se observa en el cuadro 4. Sin embargo, el modelo predictivo utiliza las variables Urbanismo, Industria, Charral-Tacotal, Pasto, Terreno desnudo, la textura de Limo y los cultivos de Arroz, Yuca, Banano y los Cultivos Temporales.

Entonces, el modelo propuesto es el siguiente con un R^2 ajustado de 72.7:

$$[\text{Cr}] = +0.466 * \text{Urbanismo} + 168.615 * \text{Industria} - 59.364 * \text{Charral-Tacotal} - 0.259 * \text{Pasto} + 242.434 * \text{Terreno desnudo} + 0.938 * \text{Limo} - 30.994 * \text{Arroz} - 2.275 * \text{Yuca} - 1.173 * \text{Banano} - 0.954 * \text{Cultivos Temporales} + 10.237 \quad (7)$$

Cobre

El Cu está bastante correlacionado bivariadamente con la mayoría de las variables estudiadas. Sin embargo, a la hora de incluirlas todas estas en un modelo predictivo, el R^2 ajustado es de 0.227. Por otra parte, el modelo propuesto con reducción de variables tiene un R^2 ajustado de 0.226.

Por ser tan bajos los R^2 ajustados del modelo, no se propone ningún modelo predictivo para el Cu.

Arsénico

El contenido de As en sedimentos también está altamente correlacionado con prácticamente todas las variables estudiadas, tal como se observa en el cuadro 4.

El modelo predictivo con reducción de variables tiene un R^2 ajustado de 0.713 y se basa en las siguientes variables predictoras:

$$[\text{As}] = -0.084 * \text{Bosque} - 0.054 * \text{Pasto} - 3.354 * \text{Industria} + 0.637 * \text{Caña} - 0.189 * \text{Café} + 0.298 * \text{Yuca} + 0.674 * \text{Arroz} - 0.068 * \text{Cultivos Temporales} + 8.321 \quad (8)$$

Cadmio

El Cd correlaciona bivariadamente con Urbanismo, los cultivos de Arroz, Caña, Banano, Piña, con las texturas del suelo de Arena y Limo, así como con la Velocidad de Infiltración. Sin embargo, los modelos predictivos con reducción de variables muestran un R^2 ajustado de 0.178 lo cual resulta bajo para proponer un modelo predictivo.

Níquel

El contenido de Ni en sedimentos está altamente correlacionado con prácticamente todas las variables estudiadas (cuadro 4).

El modelo predictivo tiene un R^2 ajustado de 0.741 que es aceptable y se propone el siguiente modelo:

$$[\text{Ni}] = +84.791 * \text{Industria} + 0.170 * \text{Urbanismo} - 0.274 * \text{Pasto} - 22.609 * \text{Charral-Tacotal} + 137.479 * \text{Terreno Desnudo} - 26.420 * \text{Arroz} - 2.184 * \text{Yuca} - 0.540 * \text{Banano} + 493 * \text{Limo} + 17.081 \quad (9)$$

Mercurio

El Hg también aparece bien correlacionado bivariadamente con la mayoría de las variables estudiadas (cuadro 4). Sin embargo, el modelo predictivo con la reducción de variables es de un R^2 ajustado de 0.351 que es bajo para proponer un modelo predictivo. Si se consideran todas las variables que correlacionan con el [Hg] que se muestra en el cuadro 4, el R^2 ajustado es de 0.352 que aún sigue siendo bajo, como para considerar un modelo predictivo.

Conclusiones

Todos los MPs, excepto el Cd, se encontraron en casi todos los ríos en concentraciones que, en algunos casos, se encuentran en el rango de Toxicidad Probable. Tal es el caso del As y el Ni en la cuenca del Tempisque, el Hg en la mayoría de los sitios muestreados con niveles de Toxicidad Probable.

En el caso de los sedimentos, la presencia de MPs es más frecuente y aparece en sitios que en el caso de su presencia en ríos, no aparecía. En la mayoría de los casos, el contenido está en el nivel de Toxicidad No Probable y en algunos, en el rango de Toxicidad Indefinida.

Los MPs estaban correlacionados o altamente correlacionados con diferentes actividades de uso de la tierra. Algunos fueron positivos y otros negativos, probablemente debido a la actividad de bioacumulación mostrada por algunas plantas.

El desarrollo de modelos predictivos es útil para la creación de mapas de vulnerabilidad de MPs para monitorear las cuencas hidrográficas que se espera que estén más contaminadas y para una mayor planificación de la gestión ambiental.

En general, se observó una variación en la concentración de los MP en los puntos de muestreo cuyos valores pueden oscilar desde 0 mg/L hasta valores altos, según el período muestreado. No se observó una variación pequeña con valores relativamente constantes a lo largo del tiempo para los puntos de muestreo con cada metal. Por el contrario, se reportan importantes variaciones en los resultados obtenidos para cada metal en cada sitio, con relación al período de muestreo.

Se observó la influencia del período seco y el lluvioso en el contenido de MPs en cada sitio de muestreo y se concluyó que no hay diferencia en presencia y concentraciones de los MPs analizados.

Recomendaciones

Esta investigación ha demostrado que nuestros ríos y sus sedimentos están contaminados con MPs, en algunos casos en niveles que resultan tóxicos para la salud humana, animal y vegetal. Es importante considerar la relación que muestran algunos de los MPs con el uso del suelo, como indicador de vulnerabilidad para empezar estudios de contaminación en aquellos sitios no muestreados en este estudio, pero donde se conozca de actividades humanas asociados con este tipo de contaminantes.

La presencia de estos MPs en ríos y sedimentos es esperable que repercutan en contenido de MPs en la biota que albergan estos ríos por lo que se recomienda hacer estudios directamente en animales, pues este tipo de contaminante es bioacumulable y puede llegar al hombre a través de la cadena alimentaria.

Es probable que este tipo de contaminación este asociado por la contaminación difusa en suelo, en regiones cercanas a los ríos. En ese sentido, se deberían hacer estudios también el suelo. Actualmente la Escuela de Química tiene un proyecto donde se mide el contenido de MPs en suelo por métodos magnéticos, lo cual representa un método alternativo confiable y de bajo costo de operación.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto Tecnológico de Costa Rica por su apoyo financiero y administrativo. Además, el Centro de Investigación en Protección Ambiental (CIPA) y el Centro de Investigación y Servicios Químicos y Microbiológicos (CEQIATEC), por su apoyo al proyecto.

Referencias

Haga referencia a las citas hechas en el estado del arte

Acuña-Fernández, E. (2013). *Análisis de regresión*. Universidad de Puerto Rico.

Ali, H., Khan, E., & Ilahi, I. (2019). Environmental Chemistry and Ecotoxicology of

Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and

Bioaccumulation. *Journal of Chemistry*, 2019, 1–14.

<https://doi.org/10.1155/2019/6730305>

APHA, AWWA and AEF. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (23rd ed.).

Calvo-Brenes, G. (2015). *Ríos: Fundamentos sobre su calidad y su relación con el entorno socioambiental* (First). Editorial Tecnológica.

Calvo-Brenes, G. (2018). *Índices e indicadores sobre la calidad del agua* (First). Editorial Tecnológica.

Castro-González, N. P., Calderón-Sánchez, F., Moreno-Rojas, R., Tamariz-Flores, J. V., & Reyes-Cervantes, E. (2019). Heavy metals pollution level in wastewater and soils in

the alto balsas sub-basin in tlaxcala and puebla, Mexico. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 35(2), 335–348.

<https://doi.org/10.20937/RICA.2019.35.02.06>

DEC. (2010). *Assessment levels for soil, sediment and water*.

https://www.der.wa.gov.au/images/documents/your-environment/contaminated-sites/guidelines/2009641_-_assessment_levels_for_soil_sediment_and_water_-_web.pdf

Delince, I. W. (2015). *Riesgo agroambiental por metales pesados en suelos con Cultivares de Oryza sativa L y Solanum tuberosum L Heavy metals agroenvironmental risk in soils with cultivate Oryza sativa L. and Solanum tuberosum L*. 24(1), 7.

EPA. (2007). *U.S. EPA Method 3051A: Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Oils*.

Estado de la nacion. (2020). *Informe Estado de la Nación 2020*. 442.

Herrera Núñez, J., Rodríguez Corrales, J., Coto Campos, J. M., Salgado Silva, V., & Borbón Alpizar, H. (2013). Evaluación de metales pesados en los sedimentos superficiales del río Pirro. *Revista Tecnología en Marcha*, 26(1), 27.
<https://doi.org/10.18845/tm.v26i1.1119>

Hong, Y., Liao, W., Yan, Z., Bai, Y., Feng, C., Xu, Z., & Xu, D. (2020). Progress in the Research of the Toxicity Effect Mechanisms of Heavy Metals on Freshwater Organisms and Their Water Quality Criteria in China. *Journal of Chemistry*, 2020, 1–12. <https://doi.org/10.1155/2020/9010348>

Jáuregui, J. A., Castorena, C. Á., Ortíz, J. C. R., Montoya, A. H., Morales, F. A. B., Fuentes, H. R., & Ramírez, J. G. L. (2012). Metales pesados como indicador de

- impacto de un sistema ecológico fragmentado por usos de suelo, San Luis Potosí, México. *Revista de la Facultad de Ciencias Agrarias*, 16.
- Juarez, H. (2012). *Contaminación del río Rimac por metales pesados y efecto en la agricultura en el Cono Este de Lima Metropolitana*.
file:///C:/Users/XPC/Downloads/Contaminacion_del_Rio_Rimac_por_metales.pdf
- Leng, X., Wang, J., Ji, H., Wang, Q., Li, H., Qian, X., Li, F., & Yang, M. (2017). Prediction of size-fractionated airborne particle-bound metals using MLR, BP-ANN and SVM analyses. *Chemosphere*, 180, 513–522.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.015>
- Li, H., Wang, J., Wang, Q., Tian, C., Qian, X., & Leng, X. (2017). Magnetic Properties as a Proxy for Predicting Fine-Particle-Bound Heavy Metals in a Support Vector Machine Approach. *Environmental Science & Technology*, 51(12), 6927–6935.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00729>
- MacDonald, D. D., Ingersoll, C. G., & Berger, T. A. (2000). Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 39(1), 20–31.
<https://doi.org/10.1007/s002440010075>
- MINAE. (2007). *Reglamento para la evaluación y clasificación de la calidad de cuerpos de agua superficiales: Vol. Decreto # 33903-MINAE-S*.
- MINAE. (2015). *Reglamento para la calidad del Agua Potable. # 38924-S*.
http://www.pgrweb.go.cr/scij/Busqueda/Normativa/Normas/nrm_texto_completo.aspx?param1=NRTC&nValor1=1&nValor2=80047&nValor3=101480&strTipM=TC
- Montalvo, C., Aguilar, C. A., Amador, L. E., Ceron, J. G., Ceron, R. M., Anguebes, F., & Cordova, A. V. (2014). Metal Contents in Sediments (Cd, Cu, Mg, Fe, Mn) as

- Indicators of Pollution of Palizada River, Mexico. *Environment and Pollution*, 3(4), 89–98. <https://doi.org/10.5539/ep.v3n4p89>
- Mora, A., García-Gamboa, M., Sánchez-Luna, M. S., Gloria-García, L., Cervantes-Avilés, P., & Mahlknecht, J. (2021). A review of the current environmental status and human health implications of one of the most polluted rivers of Mexico: The Atoyac River, Puebla. *Science of The Total Environment*, 782, 146788. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146788>
- Nkwunonwo, U. C., Odika, P. O., & Onyia, N. I. (2020). A Review of the Health Implications of Heavy Metals in Food Chain in Nigeria. *The Scientific World Journal*, 2020, 1–11. <https://doi.org/10.1155/2020/6594109>
- Popoola, L. T., Adebajo, S. A., & Adeoye, B. K. (2018). Assessment of atmospheric particulate matter and heavy metals: A critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 15(5), 935–948. <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1454-4>
- Salazar-Rojas, T., Cejudo-Ruiz, F. R., & Calvo-Brenes, G. (2022). Comparison between machine linear regression (MLR) and support vector machine (SVM) as model generators for heavy metal assessment captured in biomonitors and road dust. *Environmental Pollution*, 314, 120227. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120227>
- Salazar-Rojas, T., Cejudo-Ruiz, F. R., & Calvo-Brenes, G. (2023). Assessing magnetic properties of biomonitors and road dust as a screening method for air pollution monitoring. *Chemosphere*, 310, 136795. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136795>

Singh, R., Ahirwar, N. K., Tiwari, J., & Pathak, J. (n.d.). *REVIEW ON SOURCES AND EFFECT OF HEAVY METAL IN SOIL: ITS BIOREMEDIATION*. 23.

Stankovic, S., Kalaba, P., & Stankovic, A. R. (2014). Biota as toxic metal indicators. *Environmental Chemistry Letters*, 12(1), 63–84. <https://doi.org/10.1007/s10311-013-0430-6>

WHO. (2021). *What are the WHO Air quality guidelines?: Improving health by reducing air pollution*. <https://www.who.int/news-room/feature-stories/detail/what-are-the-who-air-quality-guidelines>