

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE COSTA RICA

ESCUELA DE QUÍMICA

**“Estudio Preliminar de Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP)
en aire en Costa Rica”**

Dra. Floria Roa Gutierrez (coordinadora)

Dr. Andrés Sánchez Kopper

MSc. Carlos Calleja Amador

Vicerrectoría de Investigación y Extensión

Junio 2023

Tabla de contenido

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| DATOS GENERALES..... | 3 |
| RESUMEN..... | 4 |
| INTRODUCCIÓN..... | 5 |
| MARCO TEÓRICO..... | 6 |
| OBJETIVOS..... | 10 |
| GENERAL..... | 10 |
| ESPECÍFICOS..... | 10 |
| METODOLOGÍA..... | 11 |
| OE1 Determinar concentraciones de COPs en puntos específicos del territorio nacional..... | 11 |
| Sitios de muestreo..... | 11 |
| Metodologías de muestreo de aire..... | 12 |
| Extracción de COPs de muestreadores pasivos..... | 13 |
| OE2 Validación y medición de COPs mediante GC-MS..... | 13 |
| OE3 Interpretación de resultados y correlación con actividades y condiciones climatológicas..... | 14 |
| OE4 Comunicar resultados ante la comunidad nacional y MINAE..... | 14 |
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 14 |
| Muestreo Pasivo de Contaminantes Persistentes..... | 14 |
| Metodología de cuantificación de COPs mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas..... | 20 |
| Determinación de COPs en el aire en los diferentes puntos de muestreo..... | 28 |
| CONCLUSIONES..... | 30 |
| TRANSFERENCIA Y DIVULGACIÓN DE RESULTADOS..... | 31 |
| REFERENCIAS..... | 32 |

DATOS GENERALES

Código del proyecto

CF 1460069

Nombre del proyecto: Estudio Preliminar de Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP) en aire en Costa Rica

Escuela responsable: Escuela de Química

Investigadores

Coordinadora de proyecto:
Dra. Floria Roa Gutierrez

Investigadores colaboradores

Dr. Andrés Sánchez Kopper
Msc. Carlos Calleja Amador

Período de ejecución

Enero 2017-diciembre 2019

RESUMEN

Los contaminantes orgánicos persistentes (COPs) son sustancias tóxicas de difícil degradación con un alto potencial de bioacumulación y movilidad ambiental. Además, poseen efectos tóxicos a muy bajas concentraciones siendo estos un riesgo para la salud humana y de los ecosistemas. Numerosos estudios han demostrado la viabilidad de la utilización de muestreo pasivo para detectar contaminantes orgánicos persistentes para vigilar la exposición y evaluar el riesgo de la vida silvestre y los seres humanos a escala regional y global. Hasta la fecha no existen reportes sobre los niveles de contaminación por COPs en aire en el territorio nacional, que permitan determinar mejor los impactos tanto para regiones agrícolas en las cuales la aplicación de pesticidas organoclorados (POCs) aunado a la práctica de quema de campos se hace de forma extensiva, como también para zonas urbanas como fuentes de emisión de COPs industriales sin excluir también los refugios silvestres impactados por la movilidad de los COPs en el aire. En el presente proyecto se utilizó el muestreo atmosférico pasivo (PAS) con copolímero estireno-divinilbenceno (PAS-XAD-2) y de espuma de poliuretano (PUF-PAS). El período de muestreo con PAS-XAD-2 será de 365 días, al presentar estos una mayor capacidad de incorporación, mientras que con los PUF-PAS se utilizarán periodos de 120 días, lo que permitiría tener datos de intervalos intermedios y evaluar la influencia de las condiciones climáticas y la dinámica de movilidad de los COPs en el tiempo. Se seleccionaron cinco puntos de muestreo a nivel nacional comprendiendo zonas limpias, urbanas y rurales. Se desarrolló una metodología de espectrometría de masas acoplada a cromatografía de gases que permite la evaluación e identificación de 90 COPs y con la cual se logró determinar que la presencia de COPs específicos originados por la combustión están presentes en el aire de las zonas más pobladas mientras que en zonas agrícolas se observó la presencia de algunos plaguicidas. Dada la experiencia generada con el presente proyecto, este se postula como un punto de partida para continuar con la evaluación de COPs a nivel nacional para evaluar su impacto en el ambiente y en la salud humana, generando una discusión sobre la regulación existente y las modificaciones necesarias para lograr el compromiso adquirido como país socio de la Convención de Estocolmo en cuanto a la minimización efectiva de la contaminación por COPs.

Palabras clave: COPs, POCs, muestreadores pasivos, aire, espectrometría de masas

INTRODUCCIÓN

Costa Rica ratificó el Convenio sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP) en febrero, 2007 comprometiéndose a establecer un plan para la identificación de fuentes de emisión de acuerdo con los artículos 5 (a) y desarrollar las estrategias apropiadas para identificar los sitios contaminados por contaminantes de las listas A, B y C de acuerdo con el artículo 6 (e) (UNEP, 2009) entre muchos otros compromisos. Hasta el día de hoy, el MINAE (punto focal ante la convención citada) ha coordinado la realización de inventarios de COP mediante herramientas de estimación para los años 2005 y 2013, en los que los correspondientes a las dioxinas y furanos clorados (PCDD y PCDF del acrónimo en inglés) han sido ejecutados por investigadores del CIPA-TEC. Para otros COPS como Bifenilos policlorados (PCB), retardantes de llama, y plaguicidas se ha realizado estudios en supuestos y en su mayoría estimaciones de mucha incertidumbre, lo cual no solo hace difícil establecer prioridades en el Plan Nacional de Implementación (PNI), sino que deja una gran incertidumbre sobre los niveles de exposición actuales, con efectos importantes en la salud humana y los ecosistemas. Son muy pocos o inexistente los reportes científicos con datos reales con relación a los niveles de estos contaminantes, tanto en los tres reservorios agua, aire y suelo como en biota para el territorio nacional. Por lo anterior, se pretende en este estudio la generación de niveles de contaminación en aire, mediante muestreadores pasivos y análisis de GC-MS/MS, en al menos 5 puntos distribuidos en el territorio nacional.

Se considera de importancia la generación de esta información por parte del Instituto Tecnológico de Costa Rica al ser de alta pertinencia social y aplicación de la tecnología para el beneficio de la población costarricense. La información por generar es importante para el país, donde es para el MINAE punto focal del Convenio sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes, así como para la comunidad científica como un inicio a un programa de monitoreo atmosférico nacional y regional. Haciendo uso de esta información inicial se podrá continuar con la identificación de fuentes generadoras, sitios contaminados, requisitos de remediación, generación de políticas y regulaciones al respecto que beneficiarán a corto y largo plazo la salud de los costarricenses.

Adicionalmente, la temática de tratamientos térmicos de residuos ha estado en la agenda nacional desde el 2015, aunque todavía no hay claridad sobre su implementación, el monitoreo planteado surge en un momento clave ya que es mucha relevancia para establecer los niveles de contaminación de COPs no intencionales actuales antes de que se establezcan procesos térmicos y en especial incineración.

MARCO TEÓRICO

La convención de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes se enfoca en proteger la salud humana y el ambiente, tomando medidas contundentes y eliminando la liberación de estos contaminantes al ambiente. Uno de los mayores retos planteados en la convención fue la obtención de datos estadísticamente válidos sobre el estado actual de los COPs en el mundo. Esto fue realizado mediante el plan de monitoreo global (Global Monitoring Plan, GMP) el cual fue ejecutado a partir del 2007, generándose dos principales reportes en mayo del 2009 y mayo del 2015 [1]. En estos reportes se menciona a Costa Rica que incorporó un solo punto de muestreo caracterizado como “zona remota” en Tapantí, anotándose en el último reporte como una debilidad de los resultados esperados ya que, como se menciona, no se pueden presentar conclusiones para América Central debido a la escasez de puntos de muestreo [2].

Costa Rica ratificó el Convenio sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) en febrero, 2007 comprometiéndose a establecer un plan para la identificación de fuentes de emisión de acuerdo con los artículos 5 (a) y desarrollar las estrategias apropiadas para identificar los sitios contaminados por contaminantes de las listas A, B y C de acuerdo al artículo 6 (e) (UNEP, 2009) entre muchos otros compromisos. Hasta el día de hoy, el MINAE (punto focal ante la convención citada) ha coordinado la realización de inventarios de COPs mediante herramientas de estimación para los años 2005 y 2013, en los que los inventarios correspondientes a las dioxinas y furanos clorados (PCDD y PCDF del acrónimo en inglés) han sido ejecutados por investigadores del CIPA-TEC basados en una herramienta de estimación (UNEP, 2013). Para otros COPs como bifenilos policlorados (PCB), retardantes de llama como los éteres bifenílicos polibromados (PBDE), y plaguicidas se ha realizado estudios en supuestos y en su mayoría estimaciones de mucha incertidumbre, lo cual no solo hace difícil establecer prioridades en el Plan Nacional de Implementación (PNI), sino que deja una gran incertidumbre sobre los niveles de exposición actuales, con efectos importantes en la salud humana y los ecosistemas.

Los COPs están clasificados en el texto de la convención en tres anexos:

- A. Compuestos que debe eliminarse su producción
- B. Compuesto restringidos en cuanto a su producción y usos específicos permitidos
- C. Compuestos producidos de forma no intencional para los cuales se debe minimizar o eliminar su liberación al ambiente.

La lista completa de los COPs mencionados en la convención de Estocolmo divididos en estas categorías y con sus respectivas fuentes se muestra en la tabla 1 [3].

Tabla 1. Lista de COPs mencionados en la Convención de Estocolmo divididos en categorías y con sus respectivas fuentes [3].

| Eliminación de producción | De uso restringido | De producción no intencional |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>Pesticidas organoclorados: Aldrin, dieldrin, endrin, clordano, heptacloro, DDT, hexaclorobenceno, mirex, HCHs, endosulfan, clordecona, pentaclorobenceno, lindano, pentaclorofenol, naftalenos policlorados, toxapeno</p> | <p>Pesticidas organoclorados: DDT (Control de malaria)</p> | <p>Pesticidas organoclorados: Hexaclorobenceno Pentaclorobenceno</p> |
| <p>Retardantes de llama: Hexabromobifenilo éter y pentabromodifenil éter</p> | <p>Ácido sulfónico perfluorooctano</p> <p><i>Utilizado en componentes electrónicos, espumas no inflamables, impresión fotográfica, fluidos hidráulicos y textiles.</i></p> | <p>Bifenilos policlorados (BPCs)</p> <p><i>Existen 209 tipos diferentes de los cuales 13 presentan toxicidad como dioxinas.</i></p> |
| <p>Producidos en industria química: Hexabromobifenilo Hexabromociclododecano Hexa y hepta bromodifenil éter Hexaclorobutadieno Hexaclorociclohexano</p> | | <p>Dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD) y dibenzofuranos policlorados (PCDF)</p> <p><i>Producidas de forma no intencional principalmente por procesos de combustión incompleta de desechos municipales, de hospitales, emisiones de automóviles, plantaciones.</i></p> <p><i>Existen 75 diferentes dioxinas y 135 furanos (total de 210 compuestos) de las cuales 7 se consideran de gran preocupación.</i></p> |
| <p>Bifenilos policlorados (PCBs) <i>Utilizados como fluidos de intercambio de calor en transformadores y capacitores eléctricos, aditivos a pinturas y plásticos.</i></p> | | |

La metodología de muestreo de COPs mediante muestreadores pasivos permite obtener información a largo plazo sobre la concentración de contaminantes en aire evitando la generación de valores alterados por variaciones esporádicas accidentales. Los sistemas de muestreo pasivo consisten en la absorción de los contaminantes en un filtro, membrana o resina que es expuesta durante períodos prolongados de tiempo al libre flujo de aire (He y Balasubramanian 2012).

Dos sistemas de muestreo pasivo en aire son los que prevalecen en los estudios de COPs realizados en el plan de monitoreo global: muestreadores atmosféricos pasivos (PAS) con copolímero estireno-divinilbenceno (PAS-XAD-2) (**Figura 1.A**) y de espuma de poliuretano (PUF-PAS) (**Figura 1.B**); donde el diseño (**Figura 2**) de los muestreadores, la metodología de muestreo, y procedimientos de transporte y tratamientos de muestra se describen en múltiples publicaciones [5–11]. La principal diferencia entre estos dos tipos de PAS es la capacidad de absorción, donde esto permite para los PAS-XAD-2 evaluar periodos de tiempo hasta de 365 días mientras que para los PUF su menor capacidad de absorción hace que el período de muestreo sea menor (120 días). La combinación del uso de estos dos medios de muestreo crea una herramienta fuerte que evalúa intervalos intermedios e incluyendo la influencia de las condiciones climáticas y la dinámica de movilidad de los COPs en el tiempo (PUF) y una visión global estadística de la distribución de COPs a lo largo del territorio muestreado (XAD-2) [12,13].

Con este proyecto se pretendió cuantificar la presencia de plaguicidas organoclorados y bifenilos policlorados (dioxinas, furanos y retardantes de llama) en 5 puntos del país (utilizando ambos sistemas de PAS) para así obtener la primera visión de las concentraciones de COPs en el territorio nacional, que podrá generar una discusión sobre la regulación existente y las modificaciones necesarias para lograr avanzar en el compromiso adquirido como país socio de la Convención de Estocolmo en cuanto a la minimización efectiva de la contaminación por COPs.

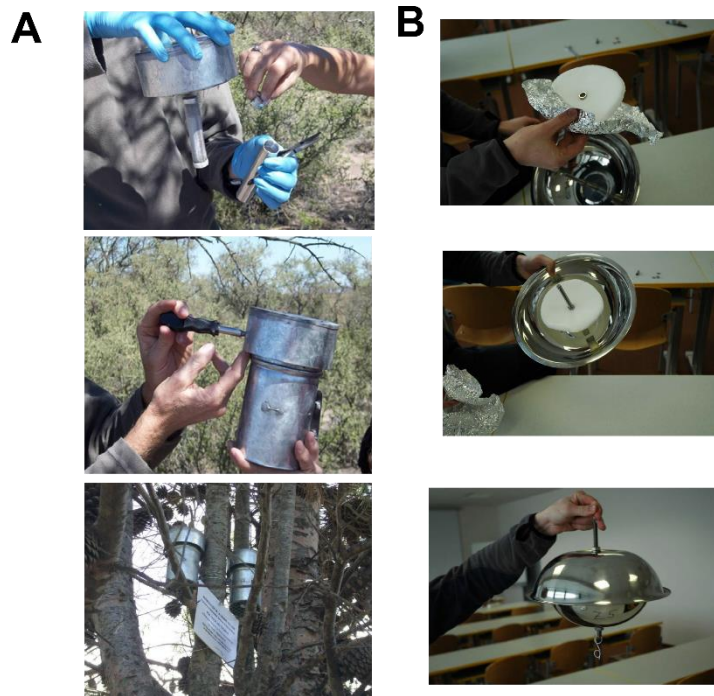


Figura 1. Instalación de muestreadores pasivos (A) PAS-XAD-2 y (B) PAS-PUF.

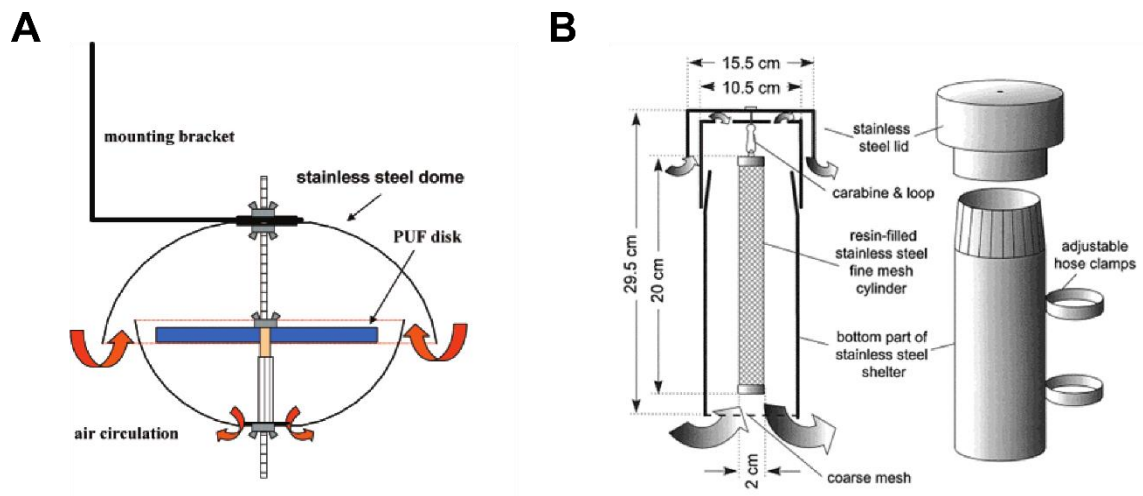


Figura 2. Diseños de PAS para contaminantes orgánicos persistentes en aire. (A) PAS-PUF [11] (B) PAS-XAD-2 [8].

OBJETIVOS

GENERAL

Evaluar las concentraciones de contaminantes orgánicos persistentes en puntos específicos del territorio nacional como punto de partida para a un programa de monitoreo atmosférico nacional y regional.

ESPECÍFICOS

1. Determinar concentraciones de COPs a lo largo del territorio nacional.
2. Validar metodología de análisis mediante GC-MS.
3. Interpretar los resultados obtenidos de los análisis.
4. Comunicar resultados ante la comunidad nacional y MINAE.

METODOLOGÍA

OE1 Determinar concentraciones de COPs en puntos específicos del territorio nacional

Sitios de muestreo

Los sitios de muestreo deben, dentro de lo posible, presentar las siguientes características:

- 1-Una estructura o árbol de aprox. 2,5-3 m de altura para colocar tanto el muestreador XAD2-PAS como el PUF-PAS.
- 2-Preferiblemente sin irradiación solar directa.
- 3-Poco visible o vigilancia continua del muestreador.
- 4-Fácil acceso, desde el camino.

Dado el territorio nacional, los posibles usos de los COPs, y las fuentes de emisión identificadas en los inventarios nacionales 2005 y 2013, se propusieron las localidades especificadas en la **Tabla 2**, donde los sitios específicos debidamente georreferenciados se definieron durante el primer trimestre del proyecto. Así se propusieron dos sitios urbanos, dos sitios de alto impacto agrícola y un sitio de bajo impacto, como control para una zona no contaminada. Es probable que los resultados en la GAM no mostraran diferencias significativas, aún que sí podrían mostrar variaciones por la dirección del viento.

Además, debido a que las prácticas agropecuarias de cada cultivo son diferentes se propusieron en este estudio preliminar, muestrear dos zonas:

- 1-Cañera, dado que el Inventario Nacional de Dioxinas y Furanos indica que las quemadas agrícolas correspondieron al 73,5 % de las emisiones nacionales en el año 2013.
- 2-Piñera, Costa Rica se ha convertido en el primer exportador a nivel mundial de Piña, y la extensión de territorio dedicado a este cultivo alcanza las 45 000 hectáreas, por esta razón se plantea determinar el impacto de este cultivo en relación con los COP.

Cada punto de muestreo fue georreferenciado y se realizaría un inventario de actividades productivas que sean posibles fuentes de COPs, en los alrededores.

Tabla 2. Resumen de los posible puntos de muestreo seleccionados

| | Tipo de impacto | Posibles sitios | Justificación |
|---|---------------------|--------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | Urbano | 1-TEC Campus Cartago (GAM ESTE) 9.938207, -84.075508 | La Gran Área Metropolitana (GAM) incluye 4 cabeceras de provincia para un 4%, y vive cerca de un 80% de la población (INEC) |
| 2 | Urbano | 1-ICE Planta San Antonio (GAM OESTE) 2-TEC San José CETT-Zapote | Un segundo punto de muestreo en laGAM se podría instalar en las instalaciones del TEC en San José, en el CETT-Zapote. Como segunda opción podría ser la Planta del ICE San Antonio, ya que el personal ha colaborado en otro proyecto |
| 3 | Agropecuario Seco | 1-Taboga 2- Ruta 18 3- Cañas | Zona seca cañera, sitio por definir. |
| 4 | Agropecuario húmedo | TEC-San Carlos Chaparrón de Pital de San Carlos | Zona piñera, pero Pital en general tiene también otros cultivos. |
| 5 | Bajo Impacto | Biolley de Buenos Aires, Parque Nacional la amistad | Con la colaboración de la Univerisida do Rio Grande do Sud se colocó el primer muestreador en el límite con el Parque la Amistad en coordenadas (20 de marzo, 2016) 9°2'41"N 83°1'48"W |

Metodologías de muestreo de aire

El muestreo se realizó mediante dos sistemas. Se utilizaron muestreadores atmosféricos pasivos (PAS) con copolímero estireno-divinilbenceno (PAS-XAD-2) y de espuma de poliuretano (PUF-PAS). El período de muestreo con PAS-XAD-2 fue de 365 días, al presentar estos una mayor capacidad de incorporación, mientras que con los PUF-PAS se utilizaron periodos de 120 días, lo que permitirá tener datos de intervalos intermedios y evaluar la influencia de las condiciones climáticas y la dinámica de movilidad de los COPs en el tiempo. Los sitios de muestreo serían visitados cada 4 meses para confirmar su integridad, y reponer de ser necesario alguno de los muestreadores pasivos.

Los muestreadores fueron preparados y transportados de acuerdo con lo especificado en el “Segundo Reporte del Plan de Monitoreo Global de contaminantes orgánicos persistentes, 2015”, buscando eliminar interferencias y contaminación cruzada de las muestras.

Extracción de COPs de muestreadores pasivos

Los muestreadores recolectados se llevaron al laboratorio para proceder con la extracción de los COPs capturados en la resina de copolímero estireno-divinilbenceno (PAS-XAD-2) y en la espuma de poliuretano (muestreadores PUF).

Se realizó la extracción de las muestras mediante extracción en Soxhlet por un período de 8 horas utilizando diclorometano (CH_2Cl_2) como solvente. Los extractos se concentraron en un rotavapor, donde posteriormente se transfirieron a recipientes para intercambiar el solvente por tolueno mediante el uso de un centrifugador al vacío. Los extractos en tolueno se secaron con sulfato de sodio anhidro y se trasvasaron a viales para su medición utilizando cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. (EPA, 2007; Gouin et al., 1966; Meire et al., 2012; Schuster et al., 2015; Wania et al., 2003).

OE2 Validación y medición de COPs mediante GC-MS

Se realizó la compra de un estándar con concentraciones de 0,2 ppm para 115 COPs incluyendo 8 PCDDs (Polychlorinated dibenzo-Dioxins), 10 PCDFs (Polychlorinated dibenzo-p-furans), 27 COPs (Persistent Organic Pollutant), 26 PCBs (Polychlorinated Biphenyl), 28 PBDEs (Polybrominated Diphenyl Ethers) y 16 PAHs (Polycyclic aromatic hydrocarbon), con el cual generar una metodología de screening de COPs en las muestras con el objetivo de identificar cuáles COPs estaban presentes en las diferentes localidades de los muestreos.

Con este estándar se generaron mediciones en las que se utilizaron librerías NIST de espectros de masas para la identificación de los COPs además de una revisión bibliográfica extensiva con la cual asociar los tiempos de retención presentados con cada isómero presente en el estándar.

Se optimizaron las condiciones cromatográficas para obtener un método de medición que permitiera identificar y cuantificar una gama variada de COPs en las muestras.

Para validación del método se realizaron mediciones de blancos, tanto de laboratorio como de campo y se realizaron estudios de recuperación utilizando muestreadores a los cuales se les agregó la mezcla estándar antes de la extracción.

Todos los compuestos fueron evaluados respecto a su linealidad de señal utilizando patrones con concentraciones entre 1 y 200 ppm.

Las mediciones se realizaron utilizando un espectrómetro de masas TSQ™ 8000 EvoTriple Quadrupole, con una fuente de ionización electrónica, acoplado a un cromatógrafo de gases TRACE 1310 con una columna Thermo Scientific™ TraceGOLD™ TG-5 SilMS (30 m × 0,25 mm i. d., 0,25 μm de espesor de película). Las inyecciones se realizaron automáticamente mediante un muestreador automático TriPlus 100 LS en un inyector sin división con un revestimiento empaquetado. El helio sirvió como gas portador para el GC con un caudal de 1 $\text{mL}\times\text{min}^{-1}$, y el argón como gas de colisión para el espectrómetro de masas (ambos pureza 99.999%). Se

inyectó un volumen de 1 µL de mezcla estándar y muestras para cada medición. Para el método optimizado se utilizó el siguiente programa de temperatura del horno: 80 °C (3 min), 10 °C/min a 170 °C, 3 °C/min a 190 °C, 2 °C/min a 240 °C, 3 °C/min a 280, 10 °C/min a 310 °C (5 min). El tiempo total de ejecución de cada medición fue de 65 min. Los espectros se registraron en múltiples modos de monitorización de reacciones y se analizaron utilizando el software Thermo Xcalibur 3.1 y TraceFinder 3.3 (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, EUA).

OE3 Interpretación de resultados y correlación con actividades y condiciones climatológicas

Se realizará la compilación de los datos, generación de infogramas y documentos de comunicación.

OE4 Comunicar resultados ante la comunidad nacional y MINAE

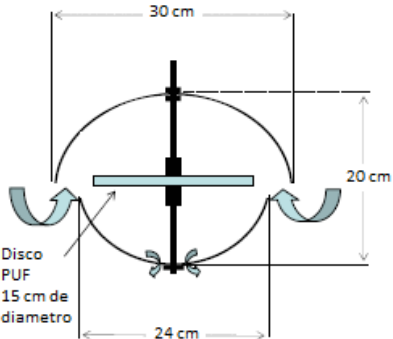
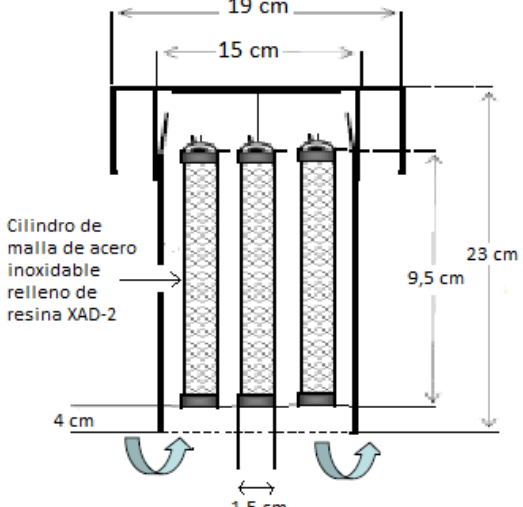
Se generarán espacios de diálogo con personeros del MINAE para compartir los resultados del proyecto.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Muestreo Pasivo de Contaminantes Persistentes

Se rediseñaron los muestreadores pasivos necesarios para la captura de COPS y se logró construir e instalar un total de 5 muestreadores de las dos metodologías PUFs y XADs. Las principales diferencias de los diseños de los tipos de muestreadores se resumen en la **Tabla 3**. En términos generales se establece que el PUF-PAS requiere periodos de muestreo más cortos permitiendo recolectar posibles diferencias estacionales en cuanto a la emisión de COP, mientras que el XAD-PAS requiere periodos de un año de acumulación por lo que proveen información promedio de las emisiones anuales. En la **figura 3** se muestran fotos de los muestreadores pasivos construidos para el proyecto.

Tabla 3. Comparación entre las dos tecnologías pasivas para el muestreo de COP en aire, disponibles a bajo costo.

| Muestreo | PUF-PAS | XAD-PAS |
|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Material absorbente | Espuma de poliuretano libre de retardantes de llama | Resina de copolímero hidrofóbico de estireno-divinilbenceno |
| Periodo de acumulación | 120 días | 365 días |
| Tasa de muestreo | Es una limitante, porque varía para cada contaminante a evaluar, sin embargo, la tasa de muestreo fue determinada por Gouin et al. (2008) para condiciones tropicales en promedio $5,9 \pm 0,9 \text{ m}^3/\text{d}$ | También determinada por Gouin et al. (2008) para el XAD-PAS en $2,1 \pm 1,5 \text{ m}^3/\text{d}$ promedio |
| Diseño ¹ |  <p>Disco PUF 15 cm de diámetro</p> |  <p>Cilindro de malla de acero inoxidable relleno de resina XAD-2</p> |

¹Los esquemas de los muestreadores fueron adaptadas de Gouin et al. (2008)

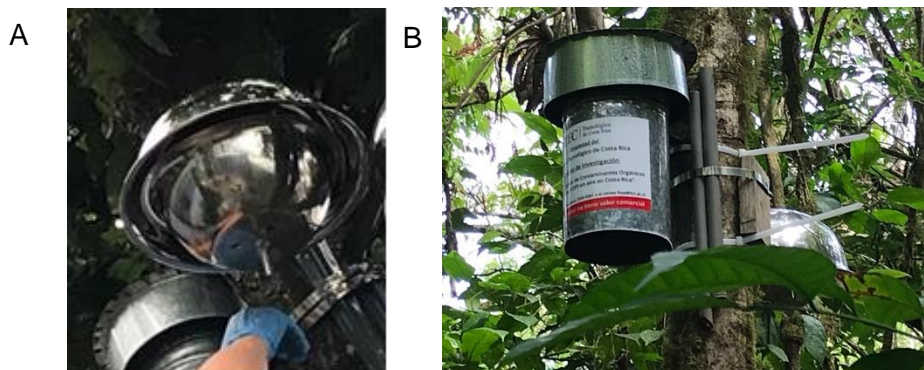


Figura 3. Muestreadores contruidos e instalados para el proyecto. A. PUF. B. XAD.

Se seleccionaron 5 puntos de muestreo que corresponden a una distribución geográfica aproximada del territorio nacional al seccionarlo en 9 partes, de acuerdo con el mapa mostrado en la **Figura 4**.

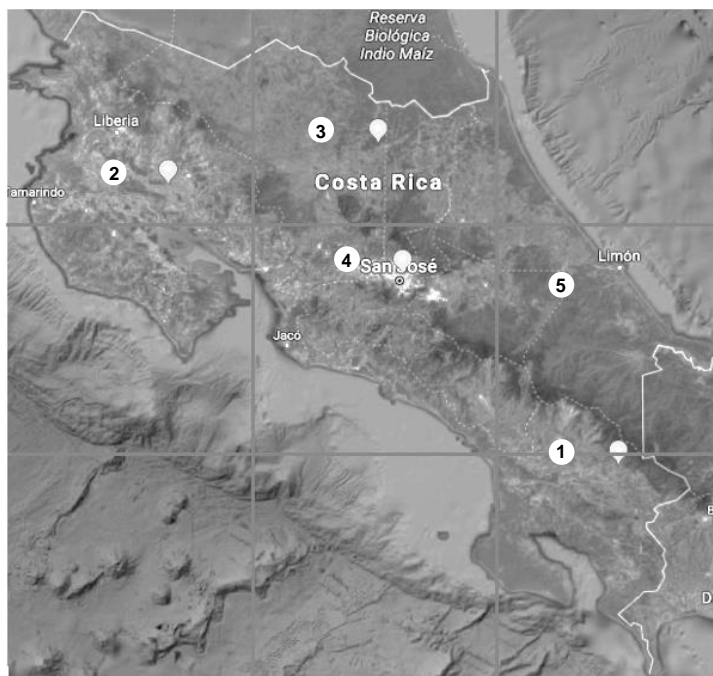


Figura 4. Distribución de puntos de muestreo con un territorio seccionado en 9 zonas.

Los puntos de muestreo se colocaron en zonas seguras para evitar el robo y pérdida de los muestreadores, lo cual constituyó uno de los riesgos del presente proyecto. Se colocaron PUF-PAS y XAD-PAS en los puntos de muestreo descritos en el **Tabla 4**. Adicionalmente, las imágenes satelitales de los puntos de muestreo se muestran en las **Figuras 5-8** se pueden observar los puntos georreferenciados y algún detalle del impacto de actividades productivas.

Tabla 4. Ubicación de puntos de muestreo muestreadores pasivos utilizados para el estudio preliminar de COPs en aire.

| Puesto de muestreo | Ubicación | Coordenadas | Elevación (m) | Descripción |
|---------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | Biolley de Buenos Aires | GD 9.0447222 -83.03 | 1260 | El punto colinda con el Parque Nacional La amistad, y se consideraba como un punto con poco impacto de COP. |
| 2 | Bebedero Cañas Guanacaste | GD 10.3686111 -85.19278 | 70 | Este punto corresponde a una zona impactada por actividad agrícola cañera, incluyendo la zafra mediante quema |
| 3 | Chaparrón de San Carlos | GD 10.56722 -84.18417 | 70 | Zona agrícola intensiva impactada por cultivo de piña, además de otros cultivos |
| 4 | San José Centro Académico de San José | GD 9.93806 -84.07528 GD 9.99877 -83.032909 | 1040 | Este punto daría información del nivel de contaminación de la zona urbana de la GAM |
| 5 | Ciudad Limón Centro Académico Limón | GD 9.99877 -83.032909 | 0 | Este punto daría información del nivel de contaminación de la zona urbana costera. |



Figura 5. Punto de muestreo en Biolley de Buenos Aires.

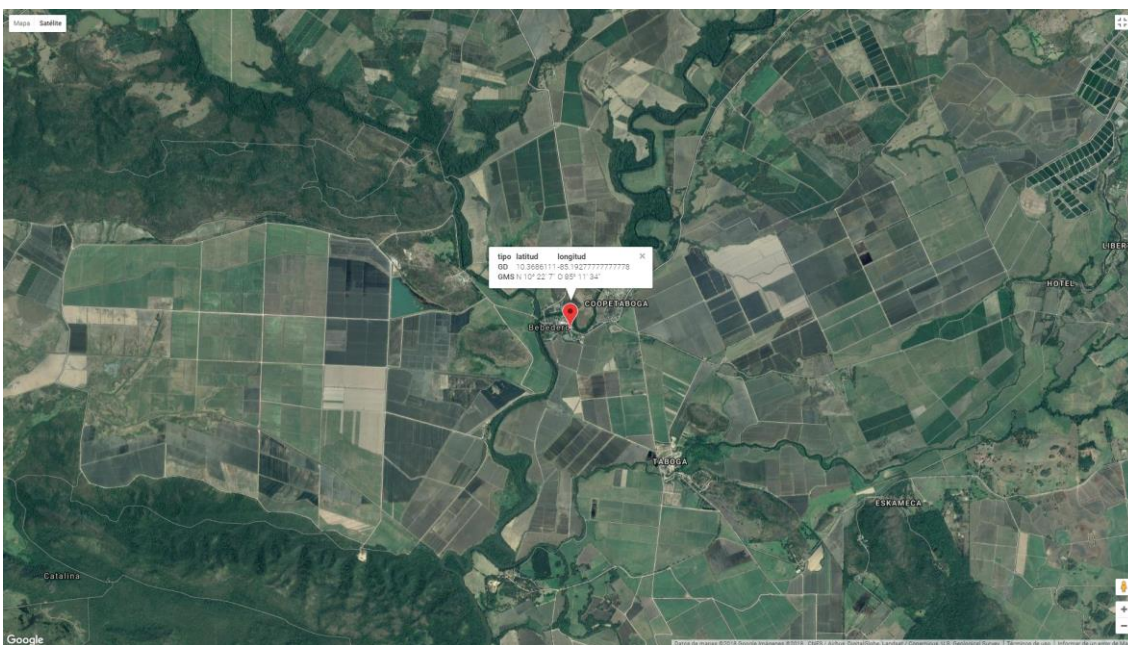


Figura 6. Punto de muestreo en Bebedero, Cañas, Guanacaste.

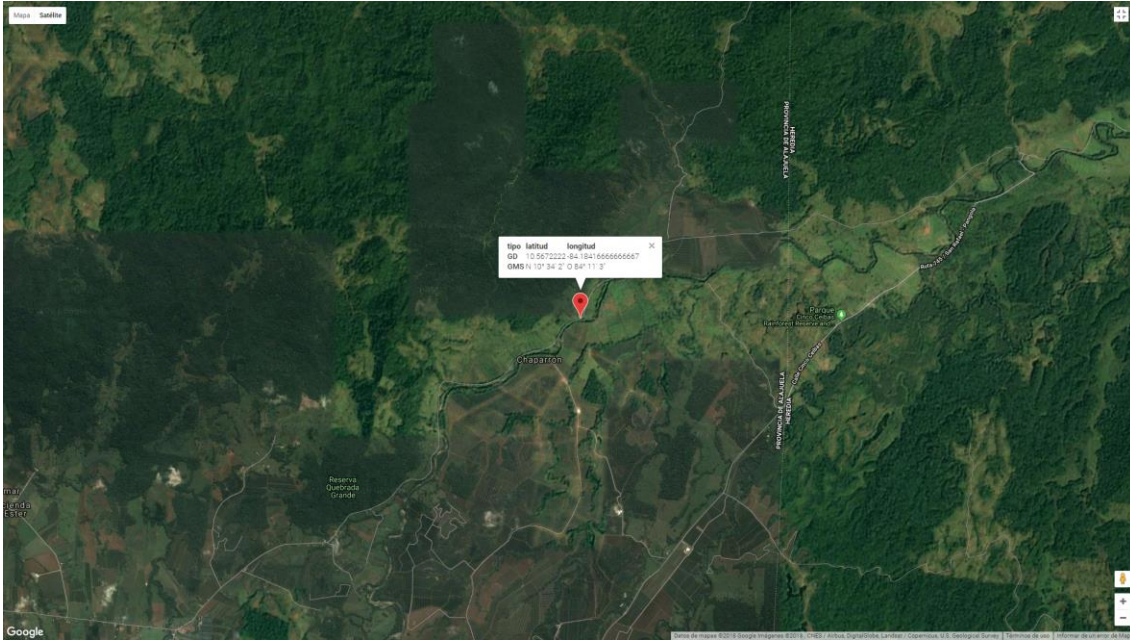


Figura 7. Punto de muestreo en Chaparrón de Pital de San Carlos.

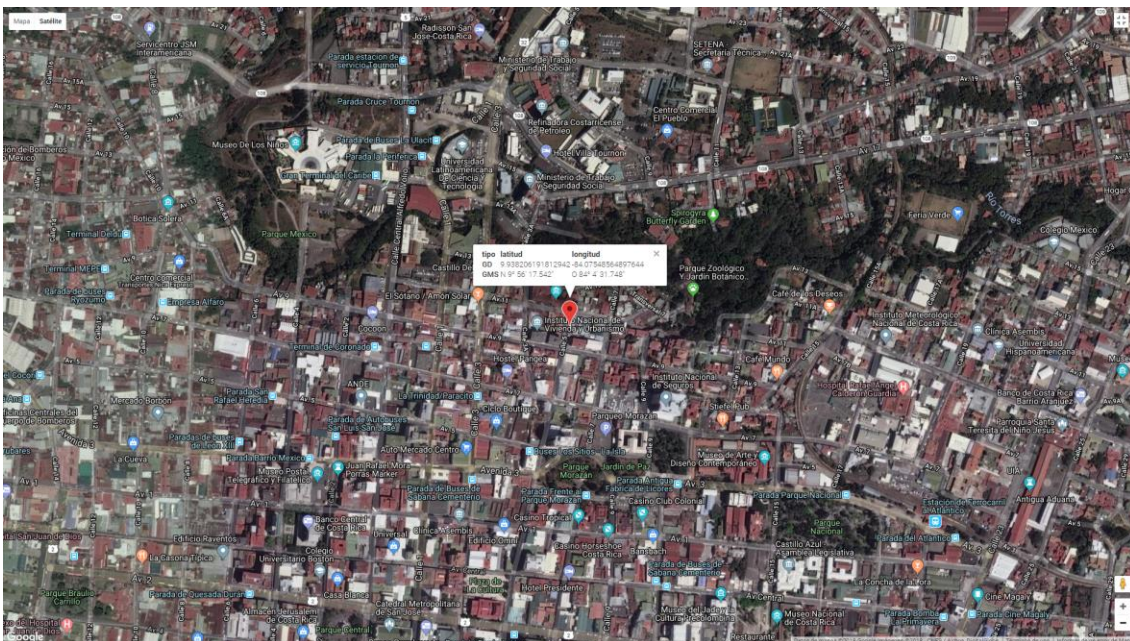


Figura 8. Punto de muestreo en San José.

Dado que durante el primer año del proyecto no fue posible muestrear, el programa de muestreo se modificó como se muestra en la **Tabla 5**, con la intención de aumentar el número de datos recolectados, y su representatividad de los niveles reales de contaminación por COP en aire.

En todos los puntos se colocó un muestreador PUF-PAS adicional, desfasado 60 días con respecto al inicial, de esta forma en lugar de tener 3 muestras consecutivas anuales

(intercambiados a los 120 días, 240 días, 360 días), se obtendrán 6 muestras anuales, lo que llevaría a 8 muestras en aproximadamente 18 meses que era el periodo que se había planteado para el muestreo originalmente.

Tabla 5. Programa de muestreo PUF-PAS para los puntos de Bebedero y Chaparrón

| | Día | | | | | | | | | |
|--------------------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | 0 11/3/2018 | 60 11/5/2018 | 120 11/7/2018 | 180 11/9/2018 | 240 11/11/2018 | 300 11/1/2019 | 360 11/3/2019 | 420 11/5/2019 | 480 11/7/2019 | 540 11/9/2019 |
| Colocación de PUF-PAS 1 | C | | | | | | | | | |
| Colocación de PUF-PAS 2 | | C | | | | | | | | |
| Intercambio de PUF-PAS 1 | | | R | | R | | R | | R | |
| Intercambio de PUF-PAS 2 | | | | R | | R | | R | | R |

C= colocar muestreador

R= recolectar muestreador

Metodología de cuantificación de COPs mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

Se realizó la compra de un estándar con concentraciones de 0,2 ppm para 115 COPs incluyendo 8 PCDDs (Polychlorinated dibenzo-Dioxins), 10 PCDFs (Polychlorinated dibenzo-p-furans), 27 POPs (Persistent Organic Pollutant), 26 PCBs (Polychlorinated Biphenyl), 28 PBDEs (Polybrominated Diphenyl Ethers) y 16 PAHs (Polycyclic aromatic hydrocarbon).

Se estableció una base de datos con información de identificación de cada uno de los compuestos presentes en el estándar donde se obtuvo de la literatura el número CAS, link a bases de datos de espectros de masas de referencia como NIST, fórmula molecular, peso molecular, punto de ebullición, tiempo de retención estimado y transiciones para su determinación por espectrometría de masas tándem (MS/MS), donde se tabuló la información para un ion cuantificador y uno o dos identificadores, en conjunto con la respectiva energía de colisión y sus referencias.

Se realizó una inyección del estándar utilizando el siguiente método de escaneo total de iones (Full scan) utilizando una rampa de temperaturas extendida para optimizar la separación de los analitos. El cromatograma de iones totales (TIC, total ion chromatogram) se muestra en la **Figura 9**.

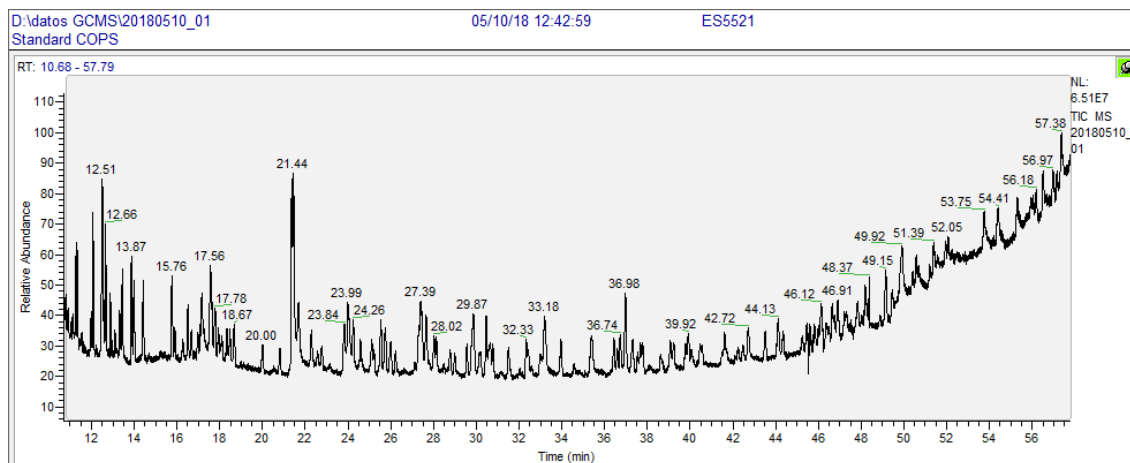


Figura 9. TIC de estándar de COPs (0,2 ppm) utilizando modo de medición FullScan.

Utilizando la base de datos NIST, de forma manual, fue posible identificar a 108 compuestos del estándar asignándoles un tiempo de retención para las condiciones cromatografías utilizadas. Las identificaciones fueron evaluadas respecto al nivel de correspondencia contra los espectros de masas de la base de datos NIST, mediante el uso del software Xcalibur y TraceFinder en los cuales se consideraron parámetros estándares para su comparación (mínimo de 4 fragmentos presentes con intensidades relativas comparables a la base de datos).

Utilizando los tiempos de retención generados a partir de la medición en full scan se procedió a utilizar transiciones reportadas en la literatura para iones de cuantificación e iones de cualificación. Esto con el fin de generar una metodología de análisis tandem (MS/MS) haciendo uso de mediciones de SRM (single reaction monitoring). De esta forma fue posible obtener una señal cuantitativa y cualitativa (al incluirse iones de identificación) para 108 componentes el estándar, ajustándose los métodos de integración a los compuestos analizados (**Figura 10**).

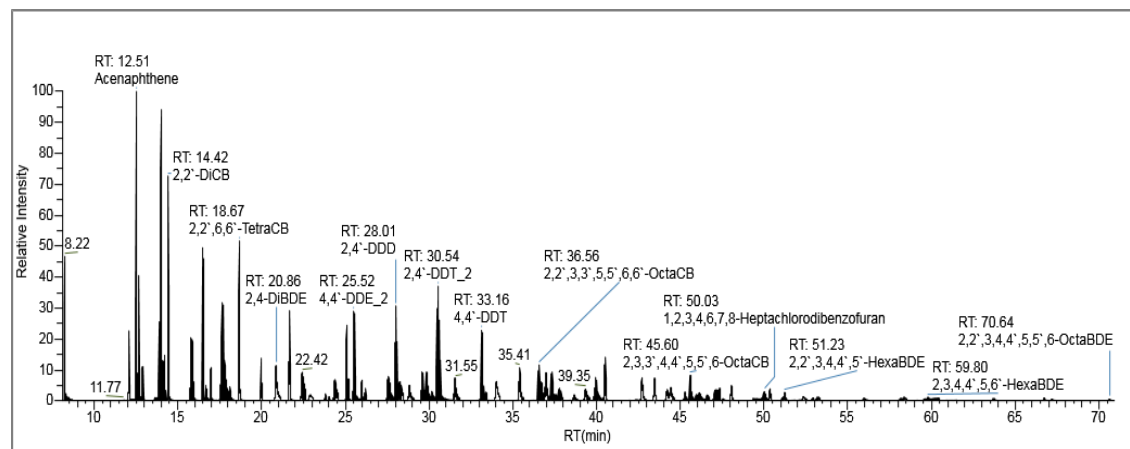


Figura 10. Cromatogramas para medición en modo SRM para los compuestos identificados del estándar de COPs con concentración de 0,2 ppm.

Utilizando el método SRM generado se realizaron curvas de calibración con concentraciones entre 1 y 200 ppb, logrando obtener coeficientes de correlación mejores a 0,99 para 70 analitos. El resto de los analitos requieren de mayores concentraciones para ser detectados, ajustes en tiempos de retención o de mejoras en la cromatografía. Los 70 analitos que presentaron buena linealidad en el rango de calibración evaluado presentan límites de detección por debajo de 1 ppb (como ejemplo se muestra en la **Figura 11** la señal y calibración obtenida para el 2,2',6,6'-Tetraclorobiphenilo, o PCB-54).

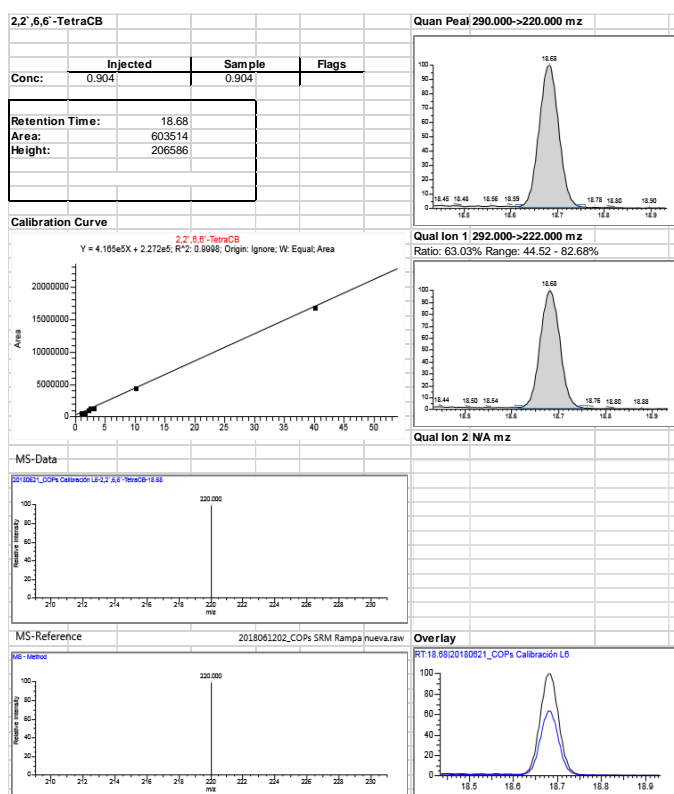


Figura 11. Curva de calibración y cromatogramas para el PCB-54 en una concentración de 0,9 ppb. $R^2= 0,9998$. Relación señal ruido (S/R) igual a 85. Límite de detección considerando una S/R de 3 de 0.03 ppb.

La metodología desarrollada en GC-MS/MS para la cuantificación de COPs se encuentra lista para evaluar muestras y permite analizar las muestras de forma que se puedan detectar e identificar 108 COPs siempre y cuando estos se puedan extraer de los muestreadores en concentraciones superiores a los límites de detección del instrumento. Las condiciones optimizadas finales para cada compuesto se describen en la **Tabla 6**.

Los estudios de recuperación realizados muestran diferencias entre los compuestos entre 20 y 90 % de rendimientos lo cual indica la necesidad de optimizar la metodología de extracción para obtener mejores resultados y así garantizar la posibilidad de realizar estudios cuantitativos utilizando el método cromatográfico desarrollado.

Este método podría ser utilizado para la detección de COPs en otras matrices como suelos, alimentos o muestras o tejidos biológicos siempre y cuando se desarrollen los métodos de extracción para las correspondientes muestras.

Tabla 6. Parámetros de detección para confirmar la presencia de contaminantes orgánicos persistentes seleccionados.

| Compuesto | Fórmula | TR | R ² | Rango lineal (ppb) | Ion Precursor | Ion producto | Energía de colisión | Ion de confirmación | Ion producto | Energía de colisión | Ref. |
|-----------------------------|-----------|------|----------------|--------------------|---------------|--------------|---------------------|---------------------|--------------|---------------------|---------------|
| Naphthalene | C10H8 | 8.4 | 0.991 | 1 - 50 ppb | 128.0 | 77.0 | 45 | 128.0 | 102.0 | 20 | [14–16] |
| Acenaphthylene | C12H8 | 12.2 | 0.995 | 1 - 50 ppb | 152.0 | 126.0 | 25 | 152.0 | 150.0 | 35 | [14,15] |
| Acenaphthene | C12H10 | 12.7 | 0.997 | 1 - 50 ppb | 154.0 | 152.0 | 35 | 154.0 | 153.0 | 15 | [14,15] |
| 4-MonoCB | C12H9Cl | 12.8 | 0.996 | 1 - 50 ppb | 190.0 | 153.0 | 22 | 188.0 | 153.0 | 22 | [17] |
| 2-MonoCB | C12H9Cl | 14.1 | 0.997 | 1 - 50 ppb | 190.0 | 153.0 | 22 | 188.0 | 153.0 | 22 | [17] |
| Fluorene | C13H10 | 14.2 | 0.993 | 1 - 50 ppb | 166.0 | 163.0 | 55 | 166.0 | 165.0 | 20 | [14–16] |
| 2,2`-DiCB | C12H8Cl2 | 14.6 | 0.994 | 1 - 50 ppb | 224.0 | 152.1 | 22 | 222.0 | 152.1 | 22 | [17] |
| 4-MonoBDE | C12H9BrO | 16.0 | 0.997 | 1 - 50 ppb | 250.0 | 141.0 | 15 | 248.0 | 141.0 | 15 | [18] |
| Pentachlorobenzene | C6HCl5 | 16.0 | 0.994 | 1 - 50 ppb | 247.9 | 141.9 | 25 | 247.9 | 212.9 | 25 | [16] |
| Alpha-hexachlorobenzene | C6H6Cl6 | 16.0 | 0.997 | 1 - 50 ppb | 219.0 | 183.0 | 10 | 181.0 | 145.0 | 10 | [14,19,20] |
| Hexachlorobenzene | C6Cl6 | 16.1 | 0.995 | 1 - 50 ppb | 286.0 | 214.0 | 30 | 284.0 | 249.0 | 20 | [16,20] |
| 2,2`,6-TriCB | C12H7Cl3 | 16.7 | 0.996 | 1 - 50 ppb | 258.0 | 186.0 | 22 | 256.0 | 186.0 | 22 | [17] |
| Lindane | C6H6Cl6 | 17.2 | 0.908 | 1 - 50 ppb | 219.0 | 183.0 | 10 | 181.0 | 145.0 | 10 | [14,16,19,20] |
| Anthracene | C14H10 | 17.8 | 0.999 | 1 - 50 ppb | 178.0 | 152.0 | 25 | 178.0 | 176.0 | 50 | [14–16] |
| Phenanthrene | C14H10 | 17.8 | 0.999 | 1 - 50 ppb | 178.0 | 128.0 | 40 | 178.0 | 150.0 | 30 | [15] |
| 4,4`-DiCB | C12H8Cl2 | 17.9 | 0.996 | 1 - 50 ppb | 224.0 | 152.1 | 22 | 222.0 | 152.1 | 22 | [17] |
| Delta-hexachlorocyclohexane | C6H6Cl6 | 18.4 | 0.998 | 1 - 50 ppb | 219.0 | 183.0 | 15 | 181.0 | 145.0 | 15 | [14,16,19] |
| 2,2`,6,6`-TetraCB | C12H6Cl4 | 18.9 | 0.996 | 1 - 50 ppb | 292.0 | 222.0 | 24 | 290.0 | 220.0 | 23 | [17,21] |
| Heptachlor | C10H5Cl7 | 20.3 | 0.996 | 1 - 50 ppb | 274.0 | 237.0 | 10 | 272.0 | 237.0 | 10 | [16,19,20,22] |
| 2,4-DiBDE | C12H8Br2O | 21.1 | 0.997 | 1 - 50 ppb | 327.9 | 168.1 | 20 | 168.1 | 139.0 | 20 | [18] |
| 2,2`,4,6,6`-PentaCB | C12H5Cl5 | 22.0 | 0.995 | 1 - 50 ppb | 328.0 | 256.0 | 26 | 326.0 | 256.0 | 25 | [17,21] |
| 3,4,4`-TriCB | C12H7Cl3 | 22.6 | 0.993 | 1 - 50 ppb | 258.0 | 186.0 | 22 | 256.0 | 186.0 | 22 | [17] |
| 4,4`-DiBDE | C12H8Br2O | 23.1 | 0.997 | 1 - 50 ppb | 327.9 | 168.1 | 20 | 168.1 | 139.0 | 20 | [18] |
| cis-Heptachlor Epoxide | C10H5Cl7O | 24.2 | 0.993 | 1 - 50 ppb | 352.8 | 252.9 | 15 | 352.8 | 281.9 | 15 | [16,19] |
| Oxychlordanes | C10H4Cl8O | 24.2 | 0.998 | 1 - 50 ppb | 235.0 | 141.0 | 20 | 185.0 | 121.0 | 20 | [22] |

| Compuesto | Fórmula | TR | R ² | Rango lineal (ppb) | Ion Precursor | Ion producto | Energía de colisión | Ion de confirmación | Ion producto | Energía de colisión | Ref. |
|-------------------------------------|------------|------|----------------|--------------------|---------------|--------------|---------------------|---------------------|--------------|---------------------|------------------|
| trans-Heptachlor Epoxide | C10H5Cl7O | 24.4 | 0.981 | 1 - 50 ppb | 288.9 | 219.0 | 15 | 288.9 | 252.9 | 15 | [16,19,20] |
| Fluoranthene | C16H10 | 24.6 | 0.993 | 1 - 50 ppb | 202.0 | 150.0 | 55 | 202.0 | 200.0 | 45 | [14-16,19] |
| 2,2',4,4',6,6'-HexaCB | C12H4Cl6 | 25.5 | 0.939 | 1 - 50 ppb | 362.0 | 290.0 | 26 | 360.0 | 290.0 | 25 | [17,21] |
| trans-Chlordane (Gamma) | C10H6Cl8 | 25.6 | 0.999 | 1 - 50 ppb | 375.0 | 266.0 | 20 | 373.0 | 264.0 | 20 | [19] |
| 4,4'-DDE | C14H8Cl4 | 25.9 | 0.997 | 1 - 50 ppb | 328.0 | 248.0 | 20 | 246.0 | 176.0 | 30 | [14,16,19,20,22] |
| Pyrene | C16H10 | 26.2 | 1.000 | 1 - 50 ppb | 202.0 | 152.1 | 30 | 202.0 | 176.1 | 30 | [14-16,19] |
| cis-Chlordane (Alpha) | C10H6Cl8 | 26.4 | 0.994 | 1 - 50 ppb | 372.7 | 264.1 | 25 | 372.7 | 266.1 | 25 | [19,20] |
| trans-Nonachlor | C10H5Cl9 | 26.6 | 0.999 | 1 - 50 ppb | 409.0 | 300.0 | 20 | 407.0 | 300.0 | 20 | [22] |
| 3,4,4',5-TetraCB | C12H6Cl4 | 27.9 | 0.997 | 1 - 50 ppb | 291.9 | 221.9 | 28 | 289.9 | 219.9 | 28 | [17,21,23] |
| 2,4'-DDE | C14H8Cl4 | 28.0 | 0.997 | 1 - 50 ppb | 318.0 | 248.0 | 45 | 246.0 | 176.0 | 45 | [14,16] |
| 2,4'-DDD | C14H10Cl4 | 28.4 | 0.998 | 1 - 50 ppb | 237.0 | 165.0 | 20 | 235.0 | 165.0 | 25 | [14,16] |
| 3,3',4,4'-TetraCB | C12H6Cl4 | 28.6 | 0.998 | 1 - 50 ppb | 291.9 | 221.9 | 28 | 289.9 | 219.9 | 28 | [17,23] |
| 2,2',4-TriBDE | C12H7Br3O | 29.2 | 0.997 | 1 - 50 ppb | 407.8 | 248.0 | 15 | 248.0 | 139.0 | 30 | [18,24] |
| 2',3,4,4',5-PentaCB | C12H5Cl5 | 30.0 | 0.988 | 1 - 50 ppb | 327.9 | 257.9 | 28 | 325.9 | 255.9 | 28 | [17,21,23] |
| 2,3',4,4',5-PentaCB | C12H5Cl5 | 30.3 | 0.995 | 1 - 50 ppb | 327.9 | 257.9 | 28 | 325.9 | 255.9 | 28 | [14,17,19,21,22] |
| 2,4,4'-TriBDE | C12H7Br3O | 30.6 | 0.998 | 1 - 50 ppb | 408.0 | 248.0 | 10 | 246.0 | 139.0 | 10 | [14,18,20,24,25] |
| cis-Nonachlor | C10H5Cl9 | 30.7 | 0.996 | 1 - 50 ppb | 409.0 | 300.0 | 20 | 407.0 | 300.0 | 20 | [22] |
| 2,3,4,4',5-PentaCB | C12H5Cl5 | 30.9 | 1.000 | 1 - 50 ppb | 327.9 | 257.9 | 28 | 325.9 | 255.9 | 28 | [17,21,23] |
| 2,2',3,4',5,6,6'-HeptaCB | C12H3Cl7 | 31.1 | 0.994 | 1 - 50 ppb | 396.0 | 326.0 | 26 | 394.0 | 324.0 | 29 | [17,21] |
| 2,3,3',4,4'-PentaCB | C12H5Cl5 | 32.0 | 1.000 | 1 - 50 ppb | 327.9 | 257.9 | 28 | 325.9 | 255.9 | 28 | [17,21,23] |
| 4,4'-DDT | C14H9Cl5 | 33.6 | 0.999 | 1 - 50 ppb | 237.0 | 165.0 | 20 | 235.0 | 165.0 | 20 | [14,16,19,20,22] |
| 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin | C12H4Cl4O2 | 33.8 | 0.997 | 1 - 50 ppb | 321.9 | 258.9 | 20 | 319.9 | 256.9 | 20 | [21,23,26] |
| 3,3',4,4',5-PentaCB | C12H5Cl5 | 34.4 | 0.998 | 1 - 50 ppb | 325.9 | 255.9 | 28 | 323.9 | 253.9 | 28 | [18,21,23] |
| 2,3',4,4',5,5'-HexaCB | C12H4Cl6 | 35.9 | 0.994 | 1 - 50 ppb | 361.9 | 291.8 | 28 | 359.9 | 289.9 | 28 | [15,21,23] |
| Benz[a]anthracene | C18H12 | 37.0 | 0.999 | 1 - 50 ppb | 228.0 | 202.1 | 30 | 228.0 | 226.2 | 30 | [14-16,19] |
| 2,2',3,3',5,5',6,6'-OctaCB | C12H2Cl8 | 37.1 | 0.995 | 1 - 50 ppb | 430.0 | 358.0 | 22 | 427.8 | 357.8 | 22 | [17] |
| Chrysene | C18H12 | 37.3 | 1.000 | 1 - 50 ppb | 228.0 | 224.0 | 55 | 228.0 | 226.0 | 45 | [14-16,19] |

| Compuesto | Fórmula | TR | R ² | Rango lineal (ppb) | Ion Precursor | Ion producto | Energía de colisión | Ion de confirmación | Ion producto | Energía de colisión | Ref. |
|----------------------------------------|------------|------|----------------|--------------------|---------------|--------------|---------------------|---------------------|--------------|---------------------|------------------|
| 2,3,3',4,4',5-HexaCB | C12H4Cl6 | 37.5 | 0.999 | 1 - 50 ppb | 361.9 | 291.8 | 28 | 359.9 | 289.9 | 28 | [17,21,23] |
| 2,2',4,4'-TetraBDE | C12H6Br4O | 37.7 | 0.981 | 1 - 50 ppb | 486.0 | 326.0 | 24 | 484.0 | 324.0 | 24 | [14,18-20,24,25] |
| 2,3,3',4,4',5'-HexaCB | C12H4Cl6 | 37.8 | 0.901 | 1 - 50 ppb | 361.9 | 291.8 | 28 | 359.9 | 289.9 | 28 | [17,21,23] |
| 2,2',4,5'-TetraBDE | C12H6Br4O | 38.0 | 0.997 | 1 - 50 ppb | 486.0 | 326.0 | 24 | 484.0 | 324.0 | 24 | [18,25] |
| 1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzofuran | C12H3Cl5O | 38.2 | 0.994 | 1 - 50 ppb | 341.9 | 278.9 | 26 | 339.9 | 276.9 | 26 | [21,23,26] |
| 2,3',4,4'-TetraBDE | C12H6Br4O | 39.1 | 1.000 | 1 - 50 ppb | 486.0 | 326.0 | 24 | 484.0 | 324.0 | 24 | [18,24,25] |
| 2,3,4,7,8-Pentachlorodibenzofuran | C12H3Cl5O | 39.8 | 0.999 | 1 - 50 ppb | 341.9 | 278.9 | 26 | 339.9 | 276.9 | 26 | [21,23,26] |
| 1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzo-p-dioxin | C12H3Cl5O2 | 40.3 | 1.000 | 1 - 50 ppb | 357.9 | 294.9 | 20 | 355.9 | 292.9 | 20 | [21,23,26] |
| 3,3',4,4',5,5'-HexaCB | C12H4Cl6 | 40.4 | 0.988 | 1 - 50 ppb | 359.9 | 289.9 | 28 | 357.8 | 287.9 | 28 | [17,21,23] |
| Kepone | C10Cl10O | 41.0 | 0.977 | 1 - 50 ppb | 273.9 | 239.2 | 20 | 271.9 | 237.2 | 15 | [27] |
| 3,3',4,4'-TetraBDE | C12H6Br4O | 42.7 | 0.998 | 1 - 200 ppb | 485.7 | 325.9 | 20 | 325.9 | 138.0 | 45 | [18,25] |
| 2,2',3,3',4,4',5,5',6-NonaCB | C12HCl9 | 44.0 | 0.995 | 1 - 200 ppb | 463.7 | 393.8 | 22 | 461.7 | 391.8 | 22 | [17] |
| 1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzofuran | C12H2Cl6O | 44.9 | 0.996 | 1 - 50 ppb | 373.8 | 310.9 | 28 | 371.8 | 308.9 | 28 | [21,23,26] |
| Endsulfan II | C9H6Cl6O3S | 44.9 | 0.992 | 1 - 50 ppb | 242.9 | 207.9 | 10 | 240.9 | 205.9 | 10 | [14,16,19,20] |
| 2,2',3,4,4'-PentaBDE | C12H5Br5O | 45.7 | 0.994 | 1 - 50 ppb | 565.6 | 405.8 | 25 | 403.8 | 137.0 | 55 | [18,25] |
| 1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzofuran | C12H2Cl6O | 45.9 | 0.999 | 1 - 50 ppb | 373.8 | 310.9 | 28 | 371.8 | 308.9 | 28 | [21,23,26] |
| 2,3,3',4,4',5,5',6-OctaCB | C12H2Cl8 | 46.0 | 0.997 | 1 - 50 ppb | 430.0 | 358.0 | 22 | 427.8 | 357.8 | 22 | [17] |
| 1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzo-p-dioxin | C12H2Cl6O2 | 46.5 | 0.997 | 1 - 50 ppb | 389.8 | 326.9 | 20 | 387.8 | 324.9 | 20 | [21,23,26] |
| Benzo[k]fluoranthene | C20H12 | 47.4 | 0.991 | 1 - 50 ppb | 252.1 | 226.1 | 35 | 252.1 | 250.1 | 30 | [15,16,19] |
| 2,2',4,4',6-PentaBDE | C12H5Br5O | 47.7 | 0.999 | 1 - 50 ppb | 564.0 | 404.0 | 10 | 406.0 | 297.0 | 30 | [14,18-20,24,25] |
| 2,2',3,3',4,5,5',6,6'-NonaCB | C12HCl9 | 48.2 | 0.988 | 1 - 50 ppb | 463.7 | 393.8 | 22 | 461.7 | 391.8 | 22 | [17] |
| 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofuran | C12HCl7O | 49.9 | 0.996 | 1 - 50 ppb | 409.8 | 346.8 | 26 | 407.8 | 344.8 | 26 | [21,23,26] |
| Decachlorobiphenyl | C12Cl10 | 50.2 | 0.993 | 1 - 50 ppb | 500.0 | 428.0 | 24 | 498.0 | 426.0 | 26 | [17,20] |
| 2,2',3,4,4',5'-HexaBDE | C12H4Br6O | 51.0 | 0.991 | 1 - 50 ppb | 643.5 | 483.7 | 20 | 483.7 | 374.8 | 30 | [18,25] |

| Compuesto | Fórmula | TR | R ² | Rango lineal (ppb) | Ion Precursor | Ion producto | Energía de colisión | Ion de confirmación | Ion producto | Energía de colisión | Ref. |
|--------------------------------------------|-----------|------|----------------|--------------------|---------------|--------------|---------------------|---------------------|--------------|---------------------|--------------------------------|
| 3,3',4,4',5-PentaBDE | C12H5Br5O | 51.6 | 0.999 | 1 - 200 ppb | 565.6 | 405.8 | 25 | 403.8 | 137.0 | 55 | [18] |
| 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzo-p-dioxin | C12HCl7O2 | 51.8 | 1.000 | 1 - 50 ppb | 425.8 | 362.8 | 20 | 423.8 | 360.8 | 20 | [21,23,26] [14,18-20,24,25] |
| 2,2',4,4',5,5'-HexaBDE | C12H4Br6O | 52.3 | 0.918 | 1 - 50 ppb | 642.0 | 482.0 | 10 | 484.0 | 377.0 | 25 | [18] |
| 2,3,3',4,4',5,5',6-OctaBDE | C12H2Br8O | 52.4 | 0.978 | 1 - 50 ppb | 801.3 | 641.5 | 25 | 641.5 | 534.6 | 30 | [18] |
| 1,2,3,4,7,8,9-Heptachlorodibenzofuran | C12HCl7O | 52.5 | 0.998 | 1 - 50 ppb | 409.8 | 346.8 | 26 | 407.8 | 344.8 | 26 | [21,23,26] [14,18-20,24,25] |
| 2,2',4,4',5,6'-HexaBDE | C12H4Br6O | 54.7 | 0.995 | 1 - 200 ppb | 644.0 | 484.0 | 20 | 484.0 | 324.0 | 30 | [21,23,26] [14,18-20,24,25] |
| 1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlorodibenzo-p-dioxin | C12Cl8O2 | 56.4 | 0.997 | 1 - 200 ppb | 459.7 | 396.8 | 20 | 457.7 | 394.8 | 20 | [21,23,26] |
| Octachlorodibenzofuran | C12Cl8O | 56.6 | 0.999 | 1 - 200 ppb | 443.8 | 380.8 | 26 | 441.8 | 378.8 | 26 | [21,23,26] |
| Indenol[1,2,3-cd]pyrene | C22H12 | 57.4 | 0.998 | 1 - 200 ppb | 276.1 | 272.1 | 60 | 276.1 | 274.1 | 40 | [14-16] |
| Benzo[ghi]perylene | C22H12 | 57.7 | 1.000 | 1 - 200 ppb | 278.0 | 250.0 | 50 | 278.0 | 275.0 | 40 | [14,15,19] |
| Dibenz[a,h]anthracene | C22H14 | 58.6 | 1.000 | 1 - 200 ppb | 276.0 | 249.0 | 50 | 276.0 | 274.0 | 40 | [14,19,27] |
| 2,2',3,4,4',5,6-HeptaBDE | C12H3Br7O | 59.9 | 0.999 | 1 - 200 ppb | 723.4 | 563.6 | 25 | 563.6 | 454.7 | 30 | [18] |
| 2,2',3,4,4',5',6-HeptaBDE | C12H3Br7O | 59.9 | 0.999 | 1 - 200 ppb | 723.4 | 563.6 | 25 | 563.6 | 454.7 | 30 | [14,18,24,25] |
| 2,3,3',4,4',5,6-HeptaBDE | C12H3Br7O | 59.9 | 0.999 | 1 - 200 ppb | 723.4 | 563.6 | 25 | 563.6 | 454.7 | 30 | [18] |

Determinación de COPs en el aire en los diferentes puntos de muestreo

Los diferentes puntos de muestreo considerando sus densidades de población y ambientes urbanos, rurales o de actividad agrícolas se muestran en la **Figura 12** y los compuestos detectados en cada uno en la **Tabla 7**.

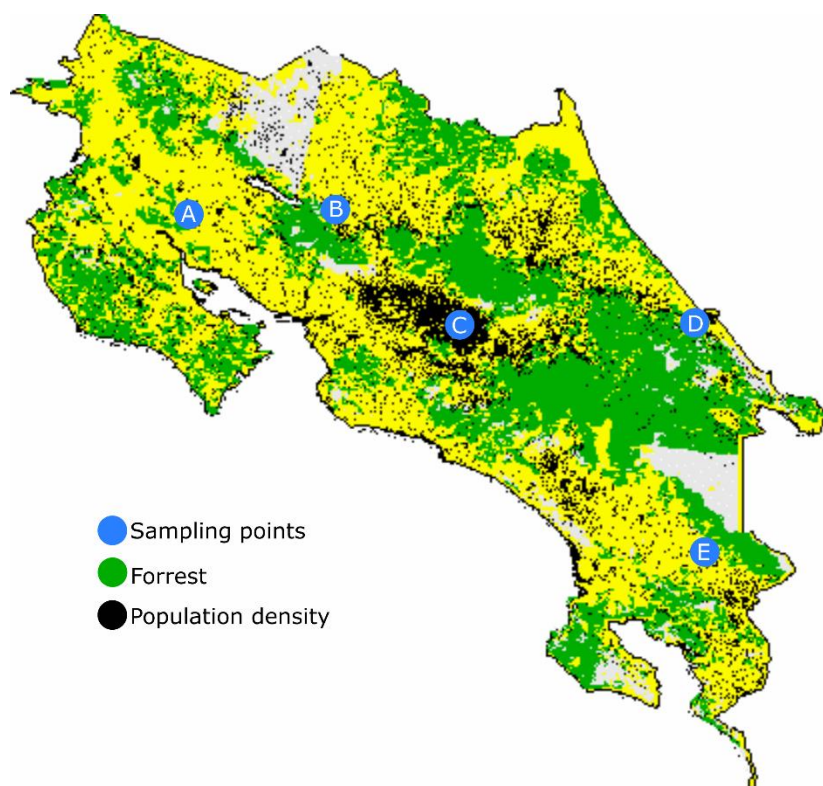


Figura 12. Puntos de muestreo: **A.** Bebedero/Taboga, agroindustrial. **B.** San Carlos, agroindustrial **C.** San José, urbana/industrial. **D.** Limón urbana/costera. **E.** Biolley, zona limpia. Imagen del mapa tomado de [28].

Los resultados del análisis de cribado realizado en el PAS utilizando la metodología presentada mostraron que los hidrocarburos aromáticos policíclicos relacionados con la combustión a fuego abierto, como naftaleno, acenaftalileno, acenafteno, flúoreno, lindano, antraceno, fenantreno, fluoranteno, pireno y criceno fueron los contaminantes orgánicos más detectados en los muestreadores pasivos, donde su presencia prevalece en las regiones más pobladas B, C, y D. El insecticida endosulfán se encontró en la región A, donde la actividad agrícola más intensa se realiza principalmente relacionada con los campos de caña de azúcar, que son conocidos por las prácticas intencionales de fuego abierto antes de la recolección manual de cultivos. El punto de muestreo E funcionó como una zona limpia para establecer como referencia para la ausencia o no detectabilidad de COP. Incluso

cuando en las muestras de prueba de recuperación, todos los contaminantes evaluados se detectaron, en las muestras ambientales no se encontraron PCBs, dioxinas cloradas ni furanos.

Tabla 7. Detección de contaminantes orgánicos persistentes en puntos de muestreo.

| | A | B | C | D | E |
|-------------------------|---|---|---|---|---|
| Naphthalene | x | x | x | x | - |
| Acenaphthylene | | x | x | x | - |
| Acenaphthene | | x | | | - |
| Fluorene | x | x | x | x | - |
| Lindane | | | | x | - |
| Anthracene | | | x | x | - |
| Phenanthrene | | | x | | - |
| Fluoranthene | x | x | x | x | - |
| Pyrene | | | x | | - |
| Chrysene | x | | | x | - |
| Endosulfan II | x | | | | - |
| Indenol[1,2,3-cd]pyrene | x | | x | | - |
| Dibenz[a,h]anthracene | x | x | x | x | - |

Se logró utilizar el método desarrollado para detectar COP en muestras ambientales, lo que nos permitió detectar la presencia de múltiples COP en diferentes muestras ambientales y distinguir las diferencias entre los puntos de muestreo relacionados con las diferentes actividades antropogénicas. La metodología también podría llegar a utilizarse a futuro para analizar otras matrices ambientales como extractos de suelo o agua.

El método de escaneo presentado, utilizando espectrometría de masas de baja resolución, ha demostrado ser muy informativo y puede contribuir a establecer bases de referencia para estudios de cuantificación ulteriores y lograr la vigilancia de los COP en el medio ambiente.

Debido a las dificultades presentadas en la extracción y procesamiento de muestras en el presente proyecto no fue posible realizar una cuantificación de los compuestos para obtener valores absolutos, de aquí que es necesario optimizar aún más las condiciones de transporte y almacenaje de muestras, instrumentación y protocolos de extracción, además de tener disponibilidad económica para la compra de estándares internos, necesarios para hacer la compensación por efectos de matriz y estandarizar debidamente un método de cuantificación utilizando espectrometría de masas.

Después de la presentación de los avances realizados con el presente proyecto frente a personeros de la Dirección de Gestión de Calidad Ambiental adscrita al MINAE, se mostró interés en realizar trabajos en conjuntos para darle continuidad al proyecto de forma conjunta.

CONCLUSIONES

Los contaminantes orgánicos persistentes (COPs) como compuestos químicos generados principalmente por actividades antropógenas y resistentes a la degradación ambiental requieren metodologías de vigilancia, ya que representan un riesgo para los ecosistemas y la salud humana. Los COPs incluyen compuestos de diferentes familias de estructuras, como PCB, PBDPE, HAP, dioxinas y furanos. Se necesitan metodologías que realicen un escaneo exhaustivo para obtener la máxima información sobre el soporte real de la mayoría de los contaminantes en las muestras ambientales. La confirmación de la presencia de COPs determinados con una metodología de detección conduce a cuantificar, monitorear y evaluar los procedimientos de prevención o remediación.

En el presente proyecto fue posible generar una metodología capaz de identificar noventa contaminantes orgánicos persistentes que comprenden dibenzodioxinas policloradas, dibenzo-p-furanos policlorados, bifenilos policlorados, éteres de difenilo polibromados, hidrocarburos aromáticos policíclicos y otras sustancias consideradas como COPs, por medio de espectrometría de masas de baja resolución, que es una contribución significativa a futuros estudios que buscan abordar la evaluación de la presencia de múltiples COP en el medio ambiente.

Aun cuando no fue posible realizar la cuantificación de estos compuestos el presente estudio cumple con su objetivo de ser un estudio preliminar de contaminantes orgánicos persistentes (COPs) en aire en Costa Rica, al evaluarse la presencia de diferentes COPs en varios puntos a nivel nacional. Al no realizarse un estudio cuantitativo no fue posible para este proyecto presentarse ante MINAE con datos contundentes, pero se presentó este estudio preliminar para sondear interés estatal en continuar con la profundización y evaluación de posibilidades para generar un plan nacional de monitoreo de forma cooperativa. El proyecto fue muy bien recibido por parte de la Dirección de Gestión de Calidad Ambiental (Digeca) con planteamientos de trabajo conjunto a corto plazo.

Dada la experiencia generada con el presente proyecto, este se postula como un punto de partida para continuar con la evaluación de COPs a nivel nacional, para evaluar su impacto en el ambiente y en las poblaciones vulnerables, explorando las posibilidades de mejora en cuanto al muestreo pasivo de aire o la evaluación de nuevas matrices como suelo, alimentos o material o fluidos biológicos.

Para lograr un monitoreo efectivo es necesario realizar mejoras en cuanto al procesamiento de muestras y optimización final de la metodología de cuantificación para poder alcanzar la generación de concentraciones absolutas, aun así, el presente proyecto aporta con su experiencia sobre muestreo de pasivo de aire y la generación de una metodología que permite evaluar la presencia de múltiples familias de COPs para colaborar con su monitoreo, prevención y propuestas de remediación.

TRANSFERENCIA Y DIVULGACIÓN DE RESULTADOS

| Nombre de obra | Tipo de obra | Estado (aceptado por publicar y publicado) | Base de datos de indexación | Nombre de Evento |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------------|
| Comprehensive screening of persistent organic pollutants by tandem low-resolution mass spectrometry | Artículo científico | Sometido para revisión ante Analytical Chemistry | Scopus, Web of Science | N/A |
| Minuta de reunión TEC-Digeca/MINAE | Minuta | NA | NA | Reunión de transferencia de información ante el MINAE |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

REFERENCIAS

- [1] K. Magulova, A. Priceputu, Global monitoring plan for persistent organic pollutants (POPs) under the Stockholm Convention: Triggering, streamlining and catalyzing global POPs monitoring, *Environ. Pollut.* (2016) 1–3. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.01.022>.
- [2] UNEP, SECOND REGIONAL MONITORING REPORT, in: *Glob. Monit. PLAN PERSISTENT ORGACIN Pollut.*, 2014. <http://chm.pops.int/Implementation/GlobalMonitoringPlan/MonitoringReports/tabid/525/Default.aspx>.
- [3] UNEP, Listing of POPs in the Stockholm Conventionle, (2008). <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/ListingofPOPs/tabid/2509/Default.aspx>.
- [4] J. He, R. Balasubramanian, Passive Sampling of Gaseous Persistent Organic Pollutants in The Atmosphere, *Energy Procedia.* 16 (2012) 494–500. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.01.080>.
- [5] V.H. Estellano, K. Pozo, T. Harner, S. Corsolini, S. Focardi, Using PUF disk passive samplers to simultaneously measure air concentrations of persistent organic pollutants (POPs) across the Tuscany region, Italy, *Atmos. Pollut. Res.* 3 (2012) 88–94. <https://doi.org/10.5094/APR.2012.008>.
- [6] R.O. Meire, S.C. Lee, A.C. Targino, J.P.M. Torres, T. Harner, Air concentrations and transport of persistent organic pollutants (POPs) in mountains of southeast and southern Brazil, *Atmos. Pollut. Res.* 3 (2012) 417–425. <https://doi.org/10.5094/apr.2012.048>.
- [7] T. Gouin, F. Wania, C. Ruepert, L.E. Castillo, Field testing passive air samplers for current use pesticides in a tropical environment, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 6625–6630. <https://doi.org/10.1021/es8008425>.
- [8] F. Wania, L. Shen, Y.D. Lei, C. Teixeira, D.C.G. Muir, Development and calibration of a resin-based passive sampling system for monitoring persistent organic pollutants in the atmosphere, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 1352–1359. <https://doi.org/10.1021/es026166c>.
- [9] J.K. Schuster, T. Harner, G. Fillmann, L. Ahrens, J.C. Altamirano, B. Aristizábal, W. Bastos, L.E. Castillo, J. Cortés, O. Fentanes, A. Gusev, M. Hernandez, M.V. Ibarra, N.B. Lana, S.C. Lee, A.P. Martínez, K.S.B. Miglioranza, A.P. Puerta, F. Segovia, M. Siu, M.Y. Tominaga, Assessing polychlorinated dibenzo- p -dioxins and polychlorinated dibenzofurans in air across latin american countries using polyurethane foam disk passive air samplers, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 3680–3686. <https://doi.org/10.1021/es506071n>.
- [10] J. Klánová, P. Èupr, J. Kohoutek, T. Harner, Assessing the influence of meteorological parameters on the performance of polyurethane foam-based passive air samplers, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 550–555. <https://doi.org/10.1021/es072098o>.
- [11] K. Pozo, T. Harner, M. Shoeib, R. Urrutia, R. Barra, O. Parra, S. Focardi, Passive-sampler derived air concentrations of persistent organic pollutants on a north-south transect in Chile, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 6529–6537.

<https://doi.org/10.1021/es049065i>.

- [12] S.K. Kim, J.E. Park, Comparison of two different passive air samplers (PUF-PAS versus SIP-PAS) to determine time-integrated average air concentration of volatile hydrophobic organic pollutants, *Ocean Sci. J.* 49 (2014) 137–150. <https://doi.org/10.1007/s12601-014-0014-9>.
- [13] J.L. Armstrong, R.A. Fenske, M.G. Yost, M. Tchong-French, J. Yu, Comparison of polyurethane foam and XAD-2 sampling matrices to measure airborne organophosphorus pesticides and their oxygen analogs in an agricultural community, *Chemosphere.* 92 (2013) 451–457. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.01.109>.
- [14] J. Sánchez-Avila, M. Fernandez-Sanjuan, J. Vicente, S. Lacorte, Development of a multi-residue method for the determination of organic micropollutants in water, sediment and mussels using gas chromatography-tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1218 (2011) 6799–6811. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.07.056>.
- [15] C. Liao, P. Yang, Z. Xie, Y. Zhao, X. Cheng, Y. Zhang, Z. Ren, Z. Guo, J. Liao, Application of gc-triple quadrupole MS in the quantitative confirmation of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in soil, *J. Chromatogr. Sci.* 48 (2010) 161–166. <https://doi.org/10.1093/chromsci/48.3.161>.
- [16] I. De Dobbeleer, J. Gummersbach, H.-J. Huebschmann, A. Mayer, P. Silcock, M. Santoro, Application Note: 52389 Consolidated GC-MS/MS Analysis of OCPs, PAHs, and PCBs in Environmental Samples, *Thermo Sci.* (n.d.) 1–7. http://www.thermoscientific.fr/eThermo/CMA/PDFs/Product/productPDF_63373.PDF.
- [17] D. Krumwiede, H. Huebschmann, T.F. Scientific, Analysis of PCBs in Food and Biological Samples Using GC Triple Quadrupole GC-MS / MS, (1977).
- [18] A.N.; K. Worrall, A.P. B. Van Bavel, K.M. E. Reiner, S.C. N. Ordsmith, A Study of the Analysis of Polybrominated Diphenyl Ether Flame Retardants by GC/MS/MS, *Waters Appl. Note.* (2004).
- [19] F.J. Camino-Sánchez, A. Zafra-Gómez, J.P. Pérez-Trujillo, J.E. Conde-González, J.C. Marques, J.L. Vilchez, Validation of a GC-MS/MS method for simultaneous determination of 86 persistent organic pollutants in marine sediments by pressurized liquid extraction followed by stir bar sorptive extraction, *Chemosphere.* 84 (2011) 869–881. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.06.019>.
- [20] F. Galbiati, S. Panseri, A. Giorgi, R. Pavlovic, S. Bonacci, F. Arioli, L. Chiesa, Determination of pesticides and persistent organic pollutants in honey by accelerated solvent extraction and GC-MS / MS, (1999).
- [21] Á. García-Bermejo, M. Ábalos, J. Sauló, E. Abad, M.J. González, B. Gómara, Triple quadrupole tandem mass spectrometry: A real alternative to high resolution magnetic sector instrument for the analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, furans and dioxin-like polychlorinated biphenyls, *Anal. Chim. Acta.* 889 (2015) 156–165. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.07.039>.
- [22] C.M. Medina, E. Pitarch, T. Portolés, F.J. López, F. Hernández, GC-MS/MS multi-residue method for the determination of organochlorine pesticides, polychlorinated

biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in human breast tissues, *J. Sep. Sci.* 32 (2009) 2090–2102. <https://doi.org/10.1002/jssc.200800737>.

- [23] J. Riener, Agilent Application Note: Validation of a Confirmatory GC/MS/MS Method for Dioxins and Dioxin-like PCBS to Meet the Requirements of EU Regulation 709/2014, (2014) 12.
- [24] Á. García-Bermejo, S. Mohr, L. Herrero, M.J. González, B. Gómara, Applicability of Gas Chromatography (GC) Coupled to Triple-Quadrupole (QqQ) Tandem Mass Spectrometry (MS/MS) for Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) and Emerging Brominated Flame Retardant (BFR) Determinations in Functional Foods Enriched in Omega-3, *J. Agric. Food Chem.* 64 (2016) 7265–7274. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b03118>.
- [25] A. Piersanti, T. Tavoloni, E. Bastari, C. Lestingi, S. Romanelli, R. Rossi, G. Saluti, S. Moretti, R. Galarini, A GC-EI-MS/MS Method for the Determination of 15 Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Fish and Shellfish Tissues, *Food Anal. Methods.* 11 (2018) 355–366. <https://doi.org/10.1007/s12161-017-1006-z>.
- [26] M. Ábalos, C.I. Cojocariu, P. Silcock, D. Roberts, D.M. Pemberthy, J. Sauló, E. Abad, Meeting the European Commission performance criteria for the use of triple quadrupole GC-MS / MS as a confirmatory method for PCDD / Fs and dl-PCBs in food and feed samples, *Anal. Bioanal. Chem.* (2016) 3511–3525. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9428-9>.
- [27] H.-J. Huebschmann, J. Gummersbach, N. Rueckert, J. Kirchner, E. Haefner, Multi-Residue Pesticide Analysis in Herbal Products Using Accelerated Solvent Extraction with a Triple Quadrupole GC-MS/MS System, (2012) 10.
- [28] R. Bonilla Carrión, L. Rosero-Bixby, Presión demográfica sobre los bosques y áreas protegidas, Costa Rica 2000, (2004).