

## Comunicación breve

---

# Líquenes y claveles del aire como bioindicadores de contaminación atmosférica por metales pesados en el microcentro santafesino

---

RECIBIDO: 03/06/10

ACEPTADO: 02/10/10

Ghirardi, R.<sup>1</sup> • Fosco, M. E.<sup>1,2</sup> • Gervasio, S. G.<sup>3</sup> • Imbert, D.<sup>1</sup> • Enrique, C.<sup>1</sup> • Pacheco, C. G.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Grupo de Estudios Sobre Energía, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Santa Fe. CP 3000 - Santa Fe, Argentina. Lavaise 610. Tel.: 0342 4697858/Fax: 0342 4690348.

E-mail: gese@frsf.utn.edu.ar

<sup>2</sup> Facultad de Humanidades y Ciencias, Universidad Nacional del Litoral. Nac. N° 168, Paraje El Pozo, (3000) Santa Fe.

<sup>3</sup> INTEC – CONICET - PTLC - Ruta Nac. N° 168, Paraje El Pozo, (3000) Santa Fe. Tel.: 0342 4511592/96 - int. 1112 y 1108. CDTIS – Fundación VINTEC, Laboratorio de Química Fina y Aplicada.

Autor para correspondencia: Romina Ghirardi (romighirardi@yahoo.com.ar).

**RESUMEN:** Se estudió la capacidad de líquenes y claveles del aire como bioindicadores de la calidad del aire en el microcentro de la ciudad de Santa Fe. Se seleccionaron tres espacios verdes en el centro de la ciudad como unidades de muestreo y dos espacios en zonas suburbanas como control. Se colectaron muestras de la especie liquénica *Parmelia caperata* (L.) Ach. (Fungi: Parmeliaceae) y de la epífita vascular *Tillandsia recurvata* L. (Plantae: Bromeliaceae) presentes en los árboles. Se determinó el contenido

de Fe, Mn y Zn en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica de llama. Los resultados indican que el nivel de acumulación de metales pesados en las dos especies presentes en el microcentro de la ciudad fue mayor que el observado en las muestras control. El monitoreo de estas especies sería de utilidad para evaluaciones de diagnóstico y monitoreos temporales de la calidad del aire en el microcentro de la ciudad.

**PALABRAS CLAVE:** bioindicadores, contaminación atmosférica, Santa Fe

**SUMMARY:** *Lichens and air carnations used as bioindicators of air pollution in micro downtown of Santa Fe city.*

We analyzed the ability of lichens and air carnations as bioindicators of air quality in microdowntown of Santa Fe city. Samples were collected from three squares in Santa Fe downtown and controls were from two suburban locations. The concentration of Fe, Mn and Zn were determined by Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS). The data obtained showed that the control site presented lower concentration for all

analyzed elements. Therefore, *Parmelia caperata* (L.) Ach. (Fungi: Parmeliaceae) and *Tillandsia recurvata* L. (Plantae: Bromeliaceae) could be good bioindicators to evaluate the air quality on the region. Moreover, monitoring of these species may provide new and useful information about atmospheric pollution and concentration of heavy metals in the environment.

**KEY WORDS:** bioindicators, atmospheric pollution, Santa Fe.

### Introducción:

Existe un principio ecológico según el cual cualquier ser vivo, organismo o comunidad es un reflejo del sitio en el que crece y se desarrolla, por lo tanto, su observación puede ser un indicador de la calidad o de las características del medio que lo rodea (1). Los denominados bioindicadores son organismos o comunidades que pueden responder a la contaminación ambiental mediante alteraciones en su fisiología o a través de su capacidad para acumular contaminantes, por lo que pueden ser empleados en la evaluación del estado de polución del ambiente (2, 3, 4).

Los vegetales, según las especies, responden de diferentes maneras a estímulos externos como los contaminantes atmosféricos (5). Entre ellas, los líquenes y claveles del aire son ampliamente utilizados en estudios de monitoreo de contaminación ambiental como bioindicadores de la calidad del aire y como bioacumuladores de deposiciones atmosféricas (6). Su utilización resulta ventajosa ya que son ubicuos, relativamente fáciles de muestrear en tiempo y espacio y permiten un monitoreo de áreas amplias con bajo costo (7). Complementa-

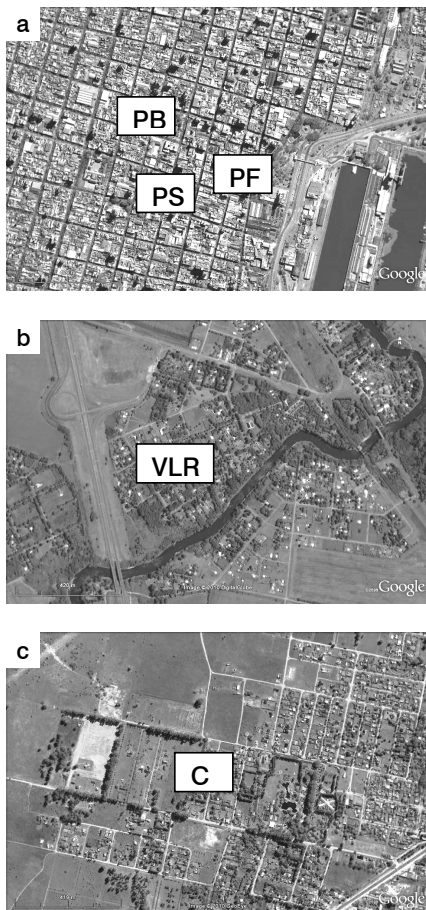
riamente, absorben agua, nutrientes y contaminantes de la atmósfera a través de gran parte de su superficie. Además, los líquenes son relativamente longevos y poseen estrategias para crecer normalmente en sitios con alto grado de contaminación, permaneciendo expuestos a cualquier efecto nocivo por largos períodos, proporcionando una imagen de estados crónicos y no de variaciones puntuales del medio ambiente (8).

Muchas especies son usadas como bioindicadores en estudios de monitoreo debido a su sensibilidad frente a gases fitotóxicos (9) y capacidad para bioacumular metales pesados (10). Actualmente se conoce que, además del dióxido de azufre, una amplia gama de otros compuestos (amoníaco, fluoruros, polvo alcalino, metales y metales radioactivos, hidrocarburos clorados) pueden ser detectados y monitorizados utilizando líquenes (9, 10). Por su parte, los claveles del aire del género *Tillandsia* son utilizados como bioindicadores ya que su composición elemental y su estado fisiológico revelan la presencia de contaminantes atmosféricos como gases y metales pesados (11).

Los metales pesados son liberados al ambiente como resultado de un amplio rango de actividades entre las que se encuentra la quema de combustibles fósiles (12). Consecuentemente, un creciente porcentaje de publicaciones muestran que los vehículos son el origen principal de la contaminación atmosférica por metales pesados en zonas densamente urbanizadas (13). En este contexto, en numerosas partes del mundo se están desarrollando investigaciones para conocer la calidad de aire sobre calles de ciudades, intersecciones y rutas con diferente flujo vehicular (13) y la per-

cepción de las personas sobre como esto podría afectar su calidad de vida (14).

En Argentina se han llevado a cabo análisis sobre la composición multielemental del ambiente mediante bioindicadores utilizando líquenes y claveles del aire (15, 16, 17, 18), sin embargo, hasta el momento no se han efectuado estudios de este tipo en la ciudad de Santa Fe. El objetivo del presente trabajo fue analizar la presencia de metales pesados en líquenes y claveles del aire presentes en el centro de la ciudad de Santa Fe para evaluar su potencial utilización como bioindicadores de contaminación.



## Materiales y métodos

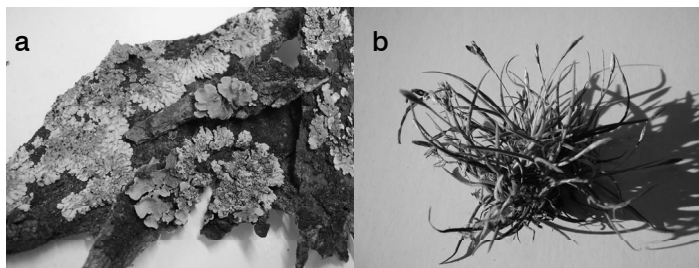
### *Área de estudio y colección del material vegetal*

Se seleccionaron tres espacios verdes en el centro de la ciudad de Santa Fe como unidades de muestreo y dos espacios en zonas suburbanas como sitios control (Figura 1).

**Figura 1:** ubicación y características de los sitios de estudio. a) espacios verdes en el microcentro de la ciudad de Santa Fe (Dpto. La Capital): PS = Plaza del Soldado Argentino ( $31^{\circ}38'57''S - 60^{\circ}42'32''O$ ), PB = Plaza San Martín (Plaza de los Bomberos;  $31^{\circ}38'47''S - 60^{\circ}42'35''O$ ), PF = Plaza Eva Perón (Plaza de la Cortada Falucho;  $31^{\circ}38'56''S - 60^{\circ}42'22''O$ ). b) Paraje Villa La Rivera (Depto. Iriondo), zona suburbana: VLR = sitio de colecta ( $32^{\circ}38'21''S - 60^{\circ}49'21''O$ ). c) Colastiné, zona suburbana de la ciudad de Santa Fe (Dpto. La Capital): C = sitio de colecta ( $31^{\circ}73'25''S - 60^{\circ}36'51''O$ ).

Los sitios Plaza del Soldado (PS), Plaza San Martín (PB) y Plaza Eva Perón (PF) son espacios verdes emplazados en el centro de la ciudad y con una elevada afluencia vehicular. Los sitios C y VLR son zonas suburbanas con un flujo vehicular marcadamente menor.

Se colectaron líquenes y claveles del aire presentes en árboles de los sitios seleccionados. En total se analizaron 23 muestras (12 líquenes y 11 claveles del aire) pertenecientes a las especies *Parmelia caperata* y *Tillandsia recurvata* (Figura 2).



**Figura 2:** especies estudiadas; a) *Parmelia caperata* y b) *Tillandsia recurvata*.

Se realizaron entre 2 y 4 replicas por especie por plaza. Las muestras se colectaron a una altura de entre 1,5 y 2 m del suelo y de los árboles ubicados en la periferia de cada unidad de muestreo con el fin de analizar los ejemplares que portan los forófitos con mayor exposición a los contaminantes. Las muestras fueron colocadas en bolsas herméticas para aislar completamente a cada ejemplar hasta su posterior análisis químico.

#### *Determinaciones químicas*

Las muestras fueron analizadas de acuerdo a las indicaciones de la norma EPA 200.3 para tejidos biológicos (19).

Las muestras fueron lavadas con agua calidad reactivo analítico ASTM tipo I, secadas y conservadas en bolsas plásticas con cierres estancos libres de metales. Cada una fue pesada en una balanza con precisión  $\pm 0.0001$  g. La norma de referencia indica una masa de hasta 5 gr, y que además permita trabajar dentro de la sensibilidad de la balanza utilizada a tal fin. En nuestro caso, el peso de las muestras de líquenes se encon-

tró entre 0,5 a 1,2 g, mientras que el de los claveles del aire entre 0,25 a 1,30 g. Cada muestra fue colocada en un erlenmeyer de 125ml al que se le agregaron 10ml de ácido nítrico concentrado y se calentó en un plato calefactor. Se incrementó la temperatura hasta que la solución se tornó color marrón. Se retiró del plato calefactor, se dejó enfriar y se agregaron 5ml de ácido nítrico concentrado; se la volvió a colocar en el plato calefactor hasta que la solución se tornó marrón nuevamente. Luego, cada muestra fue enfriada, se agregaron 2ml de ácido nítrico y se colocaron en el plato calefactor donde se calentaron hasta que el volumen se redujo a 5-10ml. Las soluciones fueron enfriadas nuevamente y se agregó 2ml de peróxido de hidrógeno 30%. Se calentaron las muestras hasta que se redujo su volumen a 5-10ml. La operación anterior fue repetida hasta que las soluciones se tornaron claras. Por último, se enfriaron y se agregaron 2ml de ácido clorhídrico concentrado y se volvieron a evaporar hasta reducir el volumen a 5ml. Se transfirió el contenido

de los erlenmeyers a forma cuantitativa a matraces aforados y se enrasaron con agua calidad ASTM tipo I (19).

Las muestras fueron analizadas en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica de llama Perkin Elmer modelo Analyst 800, para cuantificar los metales pesados (Zinc, Hierro y Manganeso), ya que la sensibilidad de este método es la adecuada para el análisis de los cationes en estudio en el rango en el que se encontraron. Para la solución acuosa el rango de trabajo lineal en llama es para Zinc, entre 0.02mg/l y 1.0mg/l; para Hierro entre 0.1mg/l y 6.0mg/l y para Manganeso entre 0.05mg/l y 2.0mg/l.

#### Análisis de Datos

Con los resultados obtenidos en el laboratorio se realizó un análisis de contraste

de medias para determinar diferencias en los contenidos de metales entre las muestras en los distintos sitios estudiados. Como los datos no cumplían con los requisitos para un análisis paramétrico, se llevó a cabo el análisis de Kruskal Wallis para muestras no paramétricas. Para los análisis estadísticos se utilizó el software GraphPad Prism 5.

#### Resultados

En todos los casos, tanto para *Parmelia caperata* como para *Tillandsia recurvata*, la concentración de metales pesados fue mayor en los sitios del centro de la ciudad con elevado flujo vehicular en comparación con las zonas suburbanas (Tabla 1).

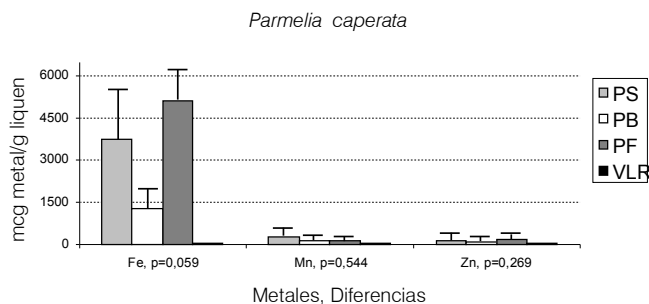
En *P. caperata* se registraron diferencias levemente significativas para la concentración de Fe ( $p = 0,059$ ) siendo la Plaza Eva

**Tabla 1:** detalle del promedio  $\pm$  desvío de concentración de los metales pesados analizados para *Parmelia caperata* y *Tillandsia recurvata* para los sitios. PS: Plaza del Soldado; PB: Plaza San Martín; PF: Plaza Eva Perón; VLR: zona suburbana Villa La Rivera; C: zona suburbana Colastiné. DE: diferencia estadística; ns: diferencia no significativa. Las unidades están expresadas en  $\mu\text{g}$  de metal / g de muestra.

	URBANO			SUBURBANO	
<b><i>Parmelia caperata</i></b>	<b>PS (n=4)</b>	<b>PB (n=4)</b>	<b>PF (n=2)</b>	<b>VLR (n=2)</b>	<b>DE</b>
Fe	3780 $\pm$ 1666	1265 $\pm$ 0492	5120 $\pm$ 1358	61 $\pm$ 0	ns
Mn	262 $\pm$ 286	122 $\pm$ 57	115 $\pm$ 21	43 $\pm$ 0	ns
Zn	112 $\pm$ 65	102 $\pm$ 34	155 $\pm$ 21	25 $\pm$ 0	ns
<b><i>Tillandsia recurvata</i></b>	<b>PS (n=3)</b>	<b>PB (n=4)</b>	<b>PF (n=2)</b>	<b>C (n=2)</b>	<b>DE</b>
Fe	3127 $\pm$ 1115	2773 $\pm$ 2011	3180 $\pm$ 0	59 $\pm$ 44	ns
Mn	87 $\pm$ 6	42 $\pm$ 32	80 $\pm$ 0	26 $\pm$ 5	ns
Zn	80 $\pm$ 17	52 $\pm$ 33	120 $\pm$ 0	80 $\pm$ 61	ns

Perón el sitio que mayor valor promedio obtuvo, luego la Plaza del Soldado y la Plaza San Martín. En último lugar se encontró la concentración de Fe registrada en líquenes del sitio control Villa La Rivera (Figura 3).

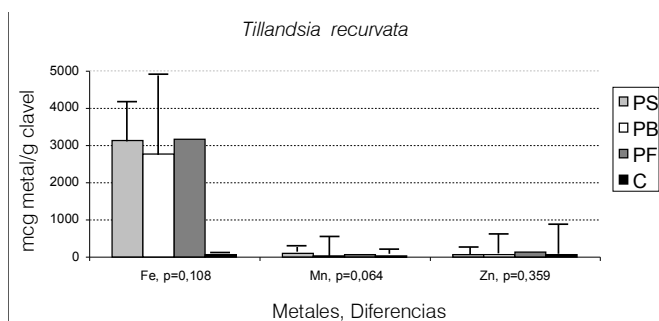
Mientras que tanto para concentraciones de Mn como de Zn no se encontraron diferencias significativas entre los sitios estudiados (Figura 3).



**Figura 3:** concentración de metales en *P. caperata* en los diferentes sitios estudiados. p: probabilidad asociada al test de Kruskall Wallis.

No se registraron diferencias significativas entre los sitios para la concentración de metales pesados presentes en *T. recurvata* (Figura 4). Sin embargo, cabe destacar

que, en el caso del Fe, los valores obtenidos para el sitio control fueron mucho menores que los de los sitios del centro de la ciudad (Figura 4).



**Figura 4:** concentración de metales en *T. recurvata*, en los diferentes sitios estudiados. p: probabilidad asociada al test de Kruskall Wallis.

### Discusión y conclusión

Entre los metales pesados presentes en la atmósfera como contaminantes se encuentran el Fe, Mn y Zn (8, 13). Su concentración en el ambiente ha sido evaluada en numerosas ocasiones y en diferentes regiones. Una alta concentración de Fe en el ambiente se ha asociado con áreas urbanas e industriales, principalmente como contribución del material particulado (e.g. 20, 21). Por otro lado, una alta concentración de Mn se ha vinculado con áreas agrícolas y el alto contenido de Zn en líquenes y claveles se ha relacionado a ciudades con altas concentraciones de vehículos a motor, zonas indus-

triales y agrícolas (e.g. 16, 17, 20, 21). La falta de diferencias estadísticamente significativas en nuestro estudio probablemente guarda una estrecha relación con el bajo número muestral, aunque los valores de metales registrados en los sitios céntricos en comparación a los suburbanos ya dejan entrever una diferencia entre estos ambientes con diferente flujo vehicular. Además, en el análisis de Fe en *P. caperata*, nuestros resultados coinciden con los obtenidos por Monaci *et al.* (22), para quienes las concentraciones de dicho metal fueron significativamente mayores en sitios urbanizados en relación a los controles. En el mismo estu-

dio, Monaci *et al.* (22) identificaron al tráfico vehicular como el mayor emisor de contaminantes atmosféricos.

En un estudio llevado a cabo por Loppi *et al.* (23) se registraron niveles similares de Zn en *P. caperata* de zonas con y sin contaminantes en la atmósfera. En nuestro caso, el sitio control presentó valores mucho menores para Zn que las zonas urbanas con mayor flujo vehicular, aunque estas diferencias no hayan sido significativas.

Por otra parte, los datos obtenidos en este trabajo coinciden con los obtenidos por Bermúdez *et al.* (7) respecto a la acumulación de los tres metales estudiados en el clavel *T. recurvata*.

La concentración natural de Fe en claveles del aire varía entre 360 y 1900  $\mu\text{g/g}$  (24). En nuestros registros, la concentración en los sitios de elevado flujo vehicular fueron mayores a 2500  $\mu\text{g/g}$ . Por el contrario, en el sitio control, la concentración de este metal fue menor a 100  $\mu\text{g/g}$ .

Por otro lado, en un trabajo realizado por Aspiazu *et al.* (25), la concentración de Zn en claveles del aire también varía según la contaminación de los sitios de estudio, y los niveles del metal son significativamente mayores en un sitio contaminado en relación a una zona no contaminada, al igual que en nuestro trabajo, donde los sitios control poseen niveles menores de metales pesados que los sitios densamente urbanizados.

Teniendo en cuenta que los metales pesados presentes en la atmósfera en proporciones mayores a los niveles naturales pueden ser perjudiciales para la salud (27) es importante realizar monitoreos de la calidad del aire en zonas urbanas con alto flujo vehicular que pueda generar problemas reales o potenciales de contaminación atmosférica por estos metales.

Este trabajo es una primera aproximación al análisis de la calidad del aire en la ciudad de Santa Fe mediante la utilización de bioindicadores, por lo que se subraya la necesidad de ampliar las evaluaciones y continuar con monitoreos a largo plazo.

### Agradecimientos

Agradecemos al Ing. Sebastián Rusillo por su apoyo durante la ejecución del trabajo y a Javier A. López por la lectura crítica del manuscrito. El proyecto se financió por homologación de la Universidad Tecnológica Nacional bajo el código PID 25O111 "Calidad de Aire en el Centro de Santa Fe: Factores Vinculados y Percepción Social. Contaminantes Atmosféricos: Tendencias".

### Bibliografía

1. Ramírez, M.; Oviedo, J.C.; Salazar, S. & Giraldo, W. 2008. Biomonitorio de metales pesados empleando herramientas del SIG en el Valle de Aburra. *Rev. Invest. Apl.* **3**: 7-14.
2. Lim, T.B.; Xu, R.; Tan, B. & Obbard, J.P. 2006. Persistent organic pollutants in moss as bioindicators of atmospheric pollution in Singapore. *Chemosphere*. **64**: 596-602.
3. Munzi, S.; Ravera, S. & Caneva, G. 2007. Epiphytic lichens as indicators of environmental quality in Rome. *Environ. Pollut.* **146**: 350-358.
4. Mulgrew, A. & Williams, P. 2000. Biomonitoring of air quality using plants. II HEAVY METALS. Higher plants. Pp: 45-57. WHO Collaborating Centre for Air Quality Management and Air Pollution Control (WHO CC).
5. Guderian, R. 1985. Air pollution by photochemical oxidants. Edit. Springer-Verlag. Berlin, Alemania.
6. Wolterbeek, B. 2002. Biomonitoring of trace element air pollution: principles, possibilities and perspectives. *Environ. Pollut.* **120**: 11-21.

7. Bermúdez, G.M.; Rodríguez, J.H.; Pignata, M.L. 2009. Comparison of the air pollution biomonitoring ability of three *Tillandsia* species and the lichen *Ramalina celsastris* in Argentina. *Environ. Res.* **109**: 6-14.
8. Sarret, G.; Manceau, A.; Cuny, D.; Van Halowyn, C.; Deruelle, S.; Scerbo, R.; Possenti, L.; Lampugnani, L.; Ristori, T.; Barale, R. & Barghigiani, C. 1998. Mechanisms of lichen resistance to metallic pollution. *Environ. Sci. Technol.* **32**: 3325-3330.
9. Hawksworth, D.L. & Rose, F. 1976. *Lichens as Pollution Monitors*. Edward Arnold Ltd. London, UK. 59pp.
10. Bargagli, R. 1998. Trace elements in terrestrial plants: an ecophysiological approach to biomonitoring and biorecovery. Springer-Verlag, New York. 324 pp.
11. Figueiredo, A.M.G.; Saiki, M.; Ticianelli, R.B.; Domingos, M. & Alves, E.S. 2001. Determination of trace elements in *Tillandsia usneoides* by neutron activation analysis for environmental biomonitoring. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **249**: 391-395.
12. Spiegel, H. 2002. Trace element accumulation in selected bioindicators exposed to emissions along the Industrial Facilities of Danube Lowland. *Turk J Chem.* **26**: 815-823.
13. Garty, J. 2000. Environment and elemental content of lichens. 245-276 pp. En: Markert, B and Friese K (eds). *Trace elements: their distribution and effects in the environment*. Elsevier Science. BV.
14. Ghirardi, R.; Enrique, C.; Imbert, D. F.; Russillo, S. & Pacheco, C. G. 2009. Percepción ciudadana del estado de calidad de aire del centro y microcentro de la ciudad de Santa Fe. *Revista FABICIB.* **13**: 49-58.
15. González, C.M.; Pignata, M.L. & Orellana, L. 2003. Application of redundancy analysis for the detection of chemical response patterns to air pollution in lichen. *Sci. Total Environ.* **312**: 245-253.
16. Pignata, M.L.; Gonzalez, C.M.; Wannaz, E.D.; Carreras, H.A.; Gudiño, G.L. & Martinez, M.S. 2004. Biomonitoring of air quality employing in situ *Ramalina celsastris* in Argentina. *Int. J. Environ. Pollut.* **22**: 409-429.
17. Pignata, M.L.; Plá, R.R.; Jasan, R.C.; Martinez, M.S.; Rodríguez, J.H.; Wannaz, E.D.; Gudiño, G.L.; Carreras, H.A. & Gonzalez, C.M. 2007. Distribution of atmospheric trace elements and assessment of air quality in Argentina employing the lichen *Ramalina celsastris* as a passive biomonitor: detection of air pollution emission sources. *Int. J. Environ. Health.* **1**: 29-46.
18. Jasan, R.C.; Verburg, T.C.; Wolterbeek, H.T.; Plá, R.R. y Pignata, M.L. 2004. On the use of the lichen *Ramalina celsastris* (Spreng.) Krog and Swinsc, as an indicator of atmospheric pollution in the province of Córdoba (Argentina), considering both lichen physiological parameters and element concentrations. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **9**: 93-97.
19. EPA/200.3/R-94-111. *Methods for the Determination of Metals in Environmental Samples - Supplement I -*
20. Pignata, M.L.; Gudiño, G.L.; Wannaz, E.D.; Plá, R.R.; Gonzalez, C.M.; Carreras, H.A. & Orellana L. 2002. Atmospheric quality and distribution of heavy metals in Argentina employing *Tillandsia capillaris* as a biomonitor. *Environ. Pollut.* **120**: 59-68.
21. Wannaz, E.D.; Carreras, H.A.; Perez, C.A. & Pignata, M.L. 2006. Assessment of heavy metal accumulation in two species of *Tillandsia* in relation to atmospheric emission sources in Argentina. *Sci. Total Environ.* **361**: 267-278.
22. Monaci, F.; Bargagli, A. & Gasparo, D. 1997. Air pollution monitoring by lichens in a small medieval town of central Italy. *Acta Bot. Neerland.* **46**: 403-412.
23. Loppi, S.; Corsini, A.; Cruscoli, C. & Rossetti, C. 1995. Lichen biomonitoring of heavy metals in



Montecatini Terme (central northern Italy) Micol.

Veg. Mediterranea **10**: 122-129.

**24.** Gough, L.P.; Severson, R.C. & Jackson,

J.A. 1988. Determining baseline elements composition of lichens. Water Air Soil Pollut.

**38**: 157-167.

**25.** Aspiazu, J.; Cervantes, L.; Ramirez, J.;

López, J.; Ramos, R.; Muñoz, R. & Villaseñor,

P. 2007. Temporal and spatial trends studied by lichen analysis: atmospheric deposition of trace elements in Mexico. Rev Mex. Física. **53**: 87-96.

**26.** Zambrano García, A.; Medina Coyotzin, A.;

Rojas Amaro, A.; López Veneroni, A.; Chang Martínez, L. & Sosa Iglesias, G. 2009. Distribution

and sources of bioaccumulative air pollutants at Mezquital Valley, Mexico, as reflected by the atmospheric plant *Tillandsia recurvata* L. Atmos. Chem. Phys. Discuss. **9**: 5809-5852.

**27.** EPA400-F-92-004. Office of Transportation and Air Quality. Environmental Fact Sheet. Air Toxics from Motor Vehicles.