

MUNIBE (Ciencias Naturales - Natur Zientziak)	Nº 49	101-109	SAN SEBASTIAN	1997	ISSN 0214-7688
---	-------	---------	---------------	------	----------------

# Biocontrol de la deposición atmosférica de metales pesados en Navarra (España) mediante musgos terrestres

## Biocontrol of the atmospheric deposition of heavy metals in Navarra (Spain) by terrestrial mosses

**PALABRAS CLAVE:** Metales pesados, musgos, contaminación atmosférica, Navarra, España.

**KEY WORDS:** Heavy metals, mosses, air pollution, Navarra, Spain.

**GAKO-HITZAK:** Metal astunak, goroldioak, Kutsadura Atmosferikoa, Nafarroa, Espainia.

J.A. FERNÁNDEZ\*

A. EDERRA\*\*

A. CARBALLEIRA\*

### RESUMEN

Con el fin de estudiar la deposición atmosférica de metales pesados en Navarra (España), se han analizado los contenidos en Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn en muestras de *Hypnum cupressiforme* Hedw., *Scleropodium purum* (Hedw.) Limpr., *Hylocomium splendens* (Hedw.) B., S. & G., *Thuidium tamariscinum* (Hedw.) B., S. & G. y *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. recolectadas en 17 localidades repartidas por toda la provincia de Navarra. Los datos obtenidos están en el rango de otros conocidos de zonas rurales de Italia, zonas rurales de Portugal y Galicia (España). Globalmente, las localidades con mayor cantidad de metales pesados se sitúan en el norte y en el oeste de la provincia. Cd, Cr, As y Mn son los elementos de los que se registran los niveles más altos, mientras que Co y Hg tienen niveles considerados normales.

### SUMMARY

With the aim of studying the heavy metals deposition in Navarra (Spain), contents in Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb and Zn in samples of *Hypnum cupressiforme* Hedw., *Scleropodium purum* (Hedw.) Limpr., *Hylocomium splendens* (Hedw.) B., S. & G., *Thuidium tamariscinum* (Hedw.) B., S. & G. and *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. have been analyzed. Samples of mosses were collected in 17 localities, spread all over the province of Navarra. The quantities of heavy metals obtained are similar to those known from Italy, Portugal and Galicia (Spain). As a whole, localities with greatest quantities of heavy metals are located in the north and west of Navarra. Cd, Cr, As and Mn are the elements with highest levels, while Co and Hg have levels regarded as normal.

### LABURPENA

Nafarroko Atmosferan (Espainia) metal astunen konposaketa ikertzearen, bertako 17 herrialde desberdinetan lortutako *Hypnum cupressiforme* Hedw., *Scleropodium purum* (Hedw.) Limpr., *Hylocomium splendens* (Hedw.) B., S. & G., *Thuidium tamariscinum* (Hedw.) B., S. & G. eta *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. en erakusgaietan Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb eta Zn'en edukina aztertu da. Lortu diren emaitzak Italia, Portugal eta Galiziako (Espainia) zenbait nakazal lurraldeetako datu ezagun batzuen herrokan daude. Orokorki, metal astunen gehiengoa erakutsi duten lurraldeak Nafarroan Iparralde eta Mendebaldekoak izan dira. Cd, Cr, As eta Mn dira maila altuean jasotzen diren metalak, Co eta Hg'ren mailak nahiko normalak direlarik.

### INTRODUCCIÓN

El empleo de los musgos para controlar la deposición de metales pesados por vía atmosférica, fue desarrollado a finales de los años 60 en el norte de Europa (RÜHLING & TYLER, 1968), siendo cada vez más utilizado por su eficacia y facilidad en otros países (GRODZINSKA & GODZIK, 1991; SÉRGIO y col., 1993; MAKERT y col., 1994; RÜHLING, 1994;

BARGAGLI y col., 1995; BERG y col., 1995; TÜRKAN y col., 1995; WOLTERBEEK y col., 1995; OLDAL & PAPP, 1996; BARGAGLI y col., 1997; CARBALLEIRA & FERNÁNDEZ, 1997). Esta técnica se basa en que los musgos, especialmente los que se desarrollan formando céspedes, obtienen la mayoría de las sustancias que necesitan para subsistir a través de las precipitaciones (en disolución) o bien por sedimentación de material particulado.

Los musgos carecen de cutícula, o la presentan poco desarrollada; por ello, los iones que son retenidos en su superficie tienen acceso directo a

\* Area de Ecología. Dept. Biología Fundamental. Facultad de Biología. Universidad de Santiago de Compostela.

\*\* Departamento de Botánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Navarra.

los lugares de intercambio catiónico de la pared celular. Además, la simplicidad de su estructura (las hojas sólo presentan una capa de células) también implica un contacto muy directo con la atmósfera que les rodea. Por otra parte, poseen una elevada superficie específica, lo que les dota de una alta capacidad de retención de metales. De este modo, tanto los nutrientes como los metales pesados, son captados por el musgo. La carencia o el escaso desarrollo de los tejidos conductivos, reduce claramente la posible influencia de los metales pesados presentes en el substrato en el que viven.

No todos los metales son captados de igual manera. Ensayos realizados en laboratorio han permitido conocer las secuencias de afinidad de los diferentes elementos en distintas especies de musgos. En el caso de *Hypnum cupressiforme* Hedw. la secuencia es: Pb>Cu>Ni>Zn>Cd>Ca>Mg>Na (BROWN, 1984). Para el Pb y el Cu, la capacidad del musgo para acumularlos es muy alta aun en presencia de altas concentraciones de elementos como Ca, Mg y Na. Sin embargo, para los cationes metálicos con menor afinidad, la presencia de estos elementos sí puede alterar los procesos de carga metálica (p.e. la alta cantidad de protones presentes en una lluvia ácida afecta a la carga de otros iones presentes en la precipitación). Los fenómenos de competencia entre cationes van a influir decisivamente en el proceso de carga de los metales pesados.

En el caso del material particulado, no en disolución, los procesos de retención y posterior absorción son menos conocidos. Presumiblemente, la eficiencia de la retención de este material depende del tamaño de las partículas y su biodisponibilidad de características dependientes de la especie química y de las condiciones ambientales.

La contaminación atmosférica no es la única fuente que puede contribuir al contenido metálico de los musgos. Además de la deposición -seca, húmeda, latente- de contaminantes atmosféricos de focos locales o lejanos, entre las posibles fuentes están elementos de origen biogénico y sales de origen marino, elementos transferidos al musgo por lavado de plantas vasculares (tanto material vivo como muerto) de los estratos superiores, y por último estarían las partículas minerales transportadas por el viento (erosión) y la materia orgánica muerta.

En este trabajo se pretende, por primera vez, evaluar la calidad del aire de esta región mediante la bioacumulación de metales pesados en musgos

nativos procedentes de una serie de estaciones ecológicas representativas. Además se intenta identificar zonas con importantes niveles de metales pesados, que pudiesen estar relacionados con posibles focos contaminantes. El conocimiento de los niveles actuales de metales permitirá seguir en años sucesivos la evolución de su deposición, identificándose las tendencias temporales.

## MATERIAL Y MÉTODOS

Las muestras de musgos, de las especies *Hypnum cupressiforme* Hedw., *Scleropodium purum* (Hedw.) Limpr., *Hylocomium splendens* (Hedw.) B., S. & G., *Thuidium tamariscinum* (Hedw.) B., S. & G. y *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt., fueron recogidas entre los meses de abril, mayo y junio de 1996 por toda Navarra (Figura 1).

La recolección se hizo preferentemente en pequeños claros de pinares, robledales o hayedos, en el suelo o sobre restos de troncos. En su defecto, las muestras se cogieron en brezales. Las estaciones de muestreo se localizaban, al menos, a 300 m de carreteras principales, núcleos urbanos e industrias, y a 100 m de carreteras secundarias y casas aisladas. En cada estación se tomaban de 5 a 10 submuestras dentro de un área de 50 x 50 m, combinándose luego en una única muestra colectiva. De cada estación se anotaban las coordenadas geográficas y las características topográficas, de la formación vegetal, y del tipo de substrato sobre el que se encontraba el musgo, así como el estado aparente del mismo, datos que podrían ser necesarios en la interpretación de los resultados. (Tabla 1)

El muestreo y manejo del material se realizó empleando siempre guantes de látex desechables y bolsas de plástico. Con el objeto de homogeneizar el tiempo de exposición a la contaminación atmosférica en el laboratorio, y previamente a la limpieza del musgo, se cortaban los extremos apicales, 3 - 4 cm finales, desechándose el resto. Una vez separados los ápices, se lavaban con agua destilada en continuo para eliminar el material adherido, seguidamente se dejaban secar a temperatura ambiente (20° C), y se almacenaban en bolsas de plástico hasta el momento de su procesado. Con el lavado se pretende eliminar la contaminación en superficie del musgo puesto que lo que interesa es determinar la concentración corporal del contaminante, es decir, el biodisponible o capaz de afectar el metabolismo del musgo al entrar en contacto con las rutas metabólicas.

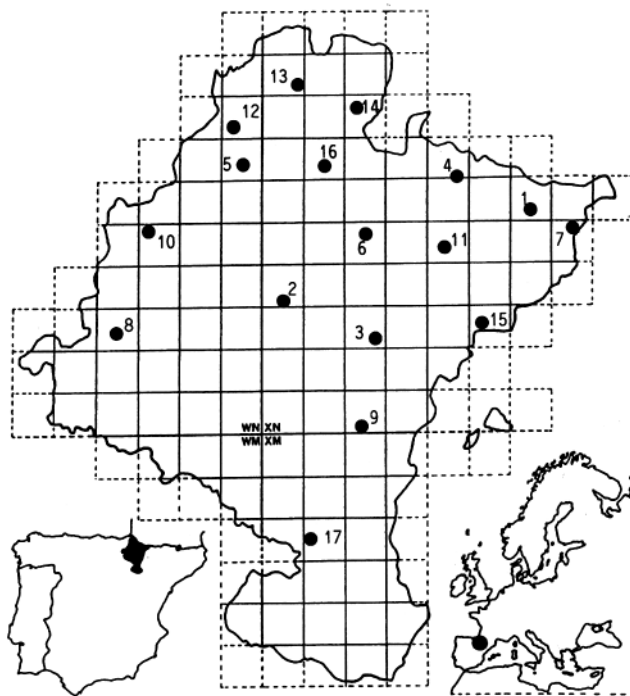


Figura 1. Situación geográfica de las localidades de muestreo.

nº	lugar	municipio	UTM (30T)	altitud (msm)	pendiente (%)	sustrato	vegetación	estado general	musgos recolectados (y sustrato)
01	Alto de Laza	Uztárroz	XN6553	1000	10	Flysch	P.S.	Normal	S (suelo)
02	—	Biurrun	XN0531	850	30	Conglomerados, areniscas y arcillas	Q.i.r.	En regeneración	S (suelo)
03	Sierra de Izco	Abínzano	XN2723	1020	5	Arcillas y margas	P.S. & F.S.	Normal	S (suelo)
04	—	Burguete	XN3760	850	0	Calizas y margas	F.S.	Magnífico	P (suelo) H (suelo)
05	Casa Rural	Beruete	WN9564	750	10	Calizas y calcarenitas	Q.r.	Joven	C (suelo) P (suelo) H (suelo)
06	—	Zunzarren	XN2547	650	5	Flysch	Q.f.	Aclarado	C (suelo)
07	Belabarce	Isaba	XN7549	950	30	Flysch	P.S.	Bueno	C (roca)
08	—	Ancín	WN6524	480	0	Cuaternario	Q.i.r.	Algo alterado	S (suelo) C (roca/tocón)
09	Ermita La Blanca	Ujué	XN2401	700	20	Arcillas y areniscas	P.h.	Bueno	C (suelo)
10	Aritzalko	Bacaicoa	WN7249	520	0	Margas y margocalizas	Q.r.	Algo aclarado	C (base tronco)
11	—	Elcoaz	XN4444	750	40	Flysch	P.S.	Joven	C (suelo)
12	Carretera a Goizueta	Leiza	WN9272	600	25	Esquistos y grauwas	F.S.	Bueno	H (suelo) T (suelo)
13	—	Sumbilla	XN0982	180	30	Esquistos y grauwas	Brezal	Normal	C (suelo/tocón)
14	—	Elizondo	XN2278	250	0	Areniscas	Q.r.	Bueno	T (suelo)
15	Arangoiti	Bigüezal	XN5226	1000	10	Areniscas	P.S.	Normal	S (suelo)
16	—	Lanz	XN1563	800	30	Areniscas	F.S.	Bueno	C (rocas) S (suelo) T (suelo)
17	—	Valtierra	XM1175	370	10	Cuaternario	P.h.	Repoblación	C (suelo)

Tabla 1. Algunas características de las localidades de muestreo. P.S.: pinar de *Pinus sylvestris*; Q.i.r.: carrascal de *Quercus ilex subsp. rotundifolia*; F.S.: hayedo de *Fagus sylvatica*; Q.r.: robleal de *Quercus robur*; Q.f.: quejigal de *Quercus faginea*; P.h. pinar de *Pinus halepensis*. S: *Scleropodium purum*; P: *Pleurozium schreberi*; H: *Hylocomium splendens*; C: *Hypnum cupressiforme*; T: *Thuidium tamariscinum*.

Para la preparación y análisis de las muestras nos basamos en el trabajo de CARBALLEIRA & LOPEZ (1997), sobre briófitos acuáticos. La digestión de las muestras se realizó con HNO<sub>3</sub> en bombas de teflón y en un horno microondas (CEM). Antes de la digestión el material se secó en estufa de tiro forzado a 50° C; esta temperatura es lo suficientemente baja para evitar la pérdida de metales volátiles (FÖRSTNER & WITTMAN, 1983), hasta peso constante. De cada muestra se tomaban 0.6 g de material seco y se le añadían 10 ml de ácido nítrico, dejándose macerar a temperatura ambiente durante 8 horas. Pasado ese tiempo se cerraban las bombas y se realizaba el siguiente proceso bajo microondas: 20 min. a 300 W, 20 min. a 450 W, 10 min. a 750 W y 10 min. a 850 W. Entre cada fase del ataque se enfriaban las bombas y se liberaba la presión. Posteriormente, los extractos se centrifugaban a 5000 r.p.m. durante 5 minutos; se extrae el sobrenadante, se concentra en placa a 50° C hasta unos 10 ml y se enrasa con agua destilada, hasta un volumen final de 25 ml.

En los extractos se determinó el contenido en Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn. Excepto el As y el Hg, que fueron medidos mediante espectrometría de fluorescencia atómica (PSA Merlin Plus), para el resto de los elementos se empleó un espectrofotómetro de absorción atómica de llama (Perkin Elmer 2100).

Para controlar la calidad del proceso se empleó material de referencia certificado BCR n° 61 (*Rhynchostegium riparioides* (Hedw.) C. Jens.). Todas las recuperaciones fueron satisfactorias excepto para el Al y el Fe. Este material contiene una elevada cantidad de materia mineral particulada, por lo que para obtener una perfecta disolución de la muestra haría falta emplear ácido fluorhídrico; el hecho de no haberlo empleado en nuestro caso explicaría los menores porcentajes de recuperación para estos metales (REAL, 1994).

Para asegurar un mayor control de posibles contaminaciones durante todo el proceso, se emplearon blancos (1 por cada 11 muestras) y para controlar la homogeneidad del muestreo y las incertezas debidas a la digestión y al análisis, se hicieron réplicas (n=6) del análisis del material de referencia; los coeficientes de variación oscilaron entre el 0.1% y el 11% dependiendo del elemento.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Bioacumulación.-

La Tabla 2 resume los datos analíticos obtenidos en los musgos terrestres recolectados en Navarra. Sin tener en cuenta los valores de *Pleurozium schreberi* (sólo hay dos muestras, con

		Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
<i>H. cupressiforme</i>	Media	1183	0.29	0.39	0.37	4.8	6.7	1310	0.016	142	2.9	10.6	50.2
	SD	564	0.18	0.29	0.32	2.4	2.2	658	0.015	130	1.0	5.5	17.6
	CV (%)	48	62	74	86	50	33	50	94	91	34	52	35
<i>S. purum</i>	Media	473	0.28	0.21	0.14	3.9	7.3	487	0.022	278	2.1	5.8	51.1
	SD	174	0.36	0.2	0.1	1.8	1.6	178	0.011	164	0.8	2.2	11
	CV (%)	37	128	95	70	46	22	36	50	59	38	38	21
<i>H. splendens</i>	Media	824	0.11	0.27	<0.1	3.1	7	887	0.016	177	2.4	13.8	61
	SD	426	0.002	0.29		0.6	3.5	459	0.006	53	0.8	15.8	33.7
	CV (%)	52	2	107		18	50	52	37	30	33	117	55
<i>T. tamariscinum</i>	Media	1629	0.31	0.41	0.82	3.2	11.1	1589	0.013	172	3.7	16.8	66.5
	SD	1443	0.19	0.3	1.12	1.8	2.2	1440	0.01	49	2.1	11.8	39.3
	CV (%)	88	61	73	136	56	20	91	77	28	57	70	59
<i>P. schreberi</i>	Media	932	0.115	<0.1	1.0	4.1	6.2	1011	0.019	200	3	5.2	44.1

n=número de muestras; SD= desviación estándar; CV=coeficiente de variación

Tabla 2. Estadística descriptiva de los contenidos corporales de las muestras de musgos recogidas en Navarra: *Hypnum cupressiforme* (n=10), *Scleropodium purum* (n=6), *Hylocomium splendens* (n=3), *Thuidium tamariscinum* (n=3) y *Pleurozium schreberi* (n=2). Datos en µg·g<sup>-1</sup>.

lo que la representatividad de los datos es muy limitada), en general los valores más altos corresponden a *Thuidium tamariscinum*. Para los elementos mayoritarios, Al y Fe, la secuencia sería *T. tamariscinum* > *Hypnum cupressiforme* > *Hylocomium splendens* > *Scleropodium purum*. Para el resto de los metales no se observa una tendencia tan clara, variando según los casos.

La secuencia de cantidades de elementos metálicos en las cinco especies de musgos es muy parecida: Fe y Al son siempre los elementos mayoritarios, seguidos, en todos los casos por Mn y Zn, tercero y cuarto respectivamente; Pb y Cu ocupan en las cinco especies los puestos quinto y sexto, Cr y Ni los séptimo y octavo, Cd, Co y As varían entre los lugares noveno, décimo y décimo-primeros; el elemento minoritario es siempre el Hg. Si se compara esta secuencia con la de la Tabla 3 que corresponde a riqueza metálica de distintas rocas, puede apreciarse que la secuencia es muy parecida, sobretodo si consideramos las calizas y las areniscas. En estas rocas la secuencia de cantidades es prácticamente igual que en los musgos, con alguna diferencia, como la situación en último lugar del Cd en vez del Hg. Sin embargo, la relación entre las cantidades de los elementos es muy diferente en los musgos y en las rocas. Por ejemplo, en calizas la relación Fe/Mn es 27,4, mientras que en los musgos *H. cupressiforme*, *S. purum*, *H. splendens*, *T. tamariscinum* y *P. schreberi* es 9,2, 1,75, 5, 9,2 y 5,1 respectivamente. Es decir, los musgos se empobrecen o enriquecen en ciertos elementos respecto a las rocas que forman los suelos en que viven. Aunque esto no sea

una demostración inequívoca de la capacidad de los musgos para bioacumular elementos, sí que es un indicio claro de que su metabolismo conduce, por el motivo que sea, a tener relaciones elementales diferentes a las de su sustrato.

Si se comparan los datos obtenidos con los que aparecen en la bibliografía (Tabla 4), se observa que para *H. cupressiforme* y *S. purum*, los datos de muchos metales están dentro del rango de los encontrados en Galicia y zonas rurales de Italia. Sin embargo, para metales como Co y Hg, los resultados son más bajos que cualquiera observado anteriormente. En *H. splendens*, al igual que sucedía en las otras especies, los valores de Co y Hg son los más bajos, y lo mismo sucede con el Mn. Sin embargo, para Al, Cr y Zn, los valores obtenidos superan a los recogidos en la bibliografía.

En la Tabla 4 también se incluyen datos de un trabajo realizado en Portugal, los cuales, a pesar de no haberse obtenido con *H. cupressiforme* como única especie (aunque representa más del 70 % del total de las muestras), poseen un interés evidente por la proximidad geográfica de la zona de muestreo. Si comparamos los datos se observa que, generalmente, los valores medidos en este trabajo se encuentran en una posición intermedia entre los de zonas rurales y urbanas portuguesas (p.e. Zn y Mn). En el caso del Cu los valores son inferiores a los de cualquier zona de Portugal, mientras que para el Cr son mayores en todos los casos.

La carencia de datos bibliográficos recientes sobre valores de bioacumulación de metales en *T.*

METALES	ROCAS					
	Calizas <sup>a</sup>	Areniscas <sup>a</sup>	Granitos <sup>b</sup>	Esquistos <sup>b</sup>	Gneises <sup>b</sup>	Básicas <sup>b</sup>
Al	7000	43000				
As	1	1				
Cd	0.03	0.05				
Co	0.1	0.3	4	19	13	150
Cr	11	35	12	90	76	
Cu	5.1	30	13	45	23	10
Fe	17000	29000	20000	48000	33000	
Hg	0.16	0.29				
Mn	620	460	325	850	600	
Ni	7	9	7	68	26	2000
Pb	5.7	10	32	22	16	0.1
Zn	20	30	50	95	65	50

<sup>a</sup> SALOMONS y FÖRSTNER, 1984; <sup>b</sup> WEDEPOHL, 1991.

Tabla 3. Riqueza metálica de distintos tipos de rocas (ppm).

Especie	Región	Zona	*	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn	Referencias
<i>Scleropodium purum</i>	Alemania	Industrial			0.75	0.9	<1.2	6.1	14.4	2850	<0.3	495	66	42.2	175	
		Residencial			<0.5	0.5	<0.5	1.3	6.4	490	<0.2	269	1.8	10.7	49	
		Rural			<0.2	<0.4	<0.3	<0.4	5.2	142	<0.2	458	1.6	6.4	38.5	(a)
						0.7		4.1	17.2	1555		5.3	20.5	135	(b) **	
	Italia	Rural		1200		0.29		2.3	8.6	760	0.09	118	1.6	10	30	(c)
	España	Galicia	(L)	566	0.27	0.14	0.4	1.4	5.9	544	0.04	240	1.8	5.8	57	(t)
<b>España</b>	<b>Navarra</b>	(L)	<b>473</b>	<b>0,28</b>	<b>0,21</b>	<b>0,14</b>	<b>3,9</b>	<b>7,3</b>	<b>487</b>	<b>0,022</b>	<b>278</b>	<b>2,1</b>	<b>5,8</b>	<b>51,1</b>		
<i>Hypnum cupressiforme</i>	Alemania					1.7	2.3	3.6	15	1340		5.5	145	81.4	(b) **	
	Italia	Rural		1600		0.3		2.4	8.4	1290	0.11	178	1.8	15	26	(c)
		Geotermal		1531	0.7	0.19		1.6	9.5	930	0.37	51		6.1	36	(d)
	Turquía	Industrial				10.37		72.5		6450		975		138	2125	
		Industrial	(L)			9.25		31.3		3200		475		60	1375	(e)
	Rumania					1.11		12.2	25.1	6900			10.7	40.9	79.1	(f)
	Hungría													39	100	(g)
	España	Galicia	(L)	871	0.29	0.17	0.6	1.2	6.5	700	0.05	185	3.0	8.1	59	(t)
España	Navarra	(L)	1183	0.29	0.39	0.37	4.8	6.7	1310	0.016	142	2.9	10.6	50.2		
<i>Hypnum cupressiforme</i> y otras (1)	Portugal	Rural				0.24		2.44	7.49	1563		181	2.32	13.1	28.5	
		Urbana				0.11		1.6	11.7	761		96.5	2.7	26.6	60.4	
		Minas				0.69		3.2	17.9	2486		253	2.54	18.1	46.8	(h)
<i>Hylocomium splendens</i>	Letonia					0.27		1.48	6.26	497		1.39	11.7	44.2		
	Noruega					0.37		1.41	7.10	671		3.39	14.0	41.8	(f)	
				500	0.36	0.19	0.39	1.2	7.1	640	0.09	350	3.4	14	42	(i)
	Ártico					0.66			6.1			3.6	6.5	23.8	(j)	
	Alemania					0.31		4.5	14.4	1583		5.1	18.7	81.6	(b)**	
<b>España</b>	<b>Navarra</b>	(L)	<b>824</b>	<b>0,11</b>	<b>0,27</b>	<b>&lt;0,1</b>	<b>3,1</b>	<b>7</b>	<b>887</b>	<b>0,016</b>	<b>177</b>	<b>2,4</b>	<b>13,8</b>	<b>61</b>		

ª MAKERT y col., 1994; ¢ WOLTERBEEK y col., 1995; ° BARGAGLI y col., 1995; ¤ BARGAGLI y col. 1997; ° TÜRKAN y col., 1995; † RÜHLING, 1994; ¢ OLDAL & PAPP, 1996; ¢ SÉRGIO y col., 1993; † BERG y col., 1995; † GRODZINSKA & GODZIK, 1991; † Datos no publicados. \* L indica que esas muestras fueron lavadas antes de ser procesadas, \*\* Concentraciones máximas, no medias. (1) 139 muestras de *H. cupressiforme* y 40 de *Scleropodium touretii*.

Tabla 4. Concentraciones (medias o máximas) de metales pesados en musgos terrestres recogidos en diferentes regiones ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

*tamariscinum*, a pesar de ser una especie que se acepta como substituta de otras, como *H. splendens*, cuando éstas no aparecen, no permite establecer comparaciones. En el caso de *P. schreberi*, al disponerse sólo de 2 valores, la falta de representatividad no recomienda el establecimiento de comparaciones.

#### Factores de Contaminación.-

Los datos brutos obtenidos una vez analizadas las muestras, no aportan información sobre el grado de enriquecimiento que éstas presentan frente a los valores naturales (normales o de referencia). Por tanto, el problema que se plantea es saber si

los resultados obtenidos son mayores que dichos valores. La solución consistiría en comparar los valores obtenidos con datos previos, del metal, especie y zona donde se recolectó el musgo. Sin embargo, en la mayoría de los casos esto no es posible por lo que hay que buscar otras alternativas. Una de ellas consiste en comparar los resultados con los niveles de fondo (NF) de cada metal y de cada especie. El NF es, en este caso, la concentración que un determinado elemento tiene en una especie de musgo, y que es representativo de las condiciones medias de una zona con actividad humana, pero en buen estado de conservación, teniendo en cuenta la variabilidad natural derivada de las condiciones fisicoquímicas del medio (pH,

litología, clima, etc.). El cálculo de los niveles de fondo se realiza a partir de los datos obtenidos tras el análisis de un conjunto elevado de muestras recogidas en una zona. Mediante diferentes métodos de cálculo (CARBALLEIRA y col., 1997) es posible seleccionar las muestras no contaminadas, a partir de las cuales se estima el valor de los NF.

Una vez que se dispone de los NF es muy fácil interpretar los datos iniciales en función del grado de enriquecimiento. El modo más sencillo consiste en dividir los resultados obtenidos, para cada metal y especie, por el respectivo NF, transformando así los datos en Factores de Contaminación (CF). Una vez realizada la transformación, la importancia de una hipotética contaminación depende del mayor o menor CF obtenido. Así, MOUVET y col. (1986) para briófitos acuáticos, califica las diferentes situaciones siguiendo la escala de la Tabla 5. Es necesario comentar que esta clasificación, que se propuso para el medio acuático, puede no ser tan válida para el aire. Las diferentes características de ambos medios provoca que los niveles de acumulación que se alcanzan no sean equiparables, y en consecuencia esta clasificación debe tomarse con ciertas precauciones cuando es aplicada a la bioacumulación en musgos no acuáticos.

Clase	CF	Interpretación
1	n<2	Situación normal
2	2<n<6	Situación sospechosa
3	6<n<18	Contaminación cierta
4	18<n<54	Contaminación importante
5	54<n	Contaminación excepcional

Tabla 5. Clases de calidad en función de los Factores de Contaminación (CF) en musgo (MOUVET y col., 1986).

Los datos de Navarra que hemos obtenido para este trabajo no son suficientes para calcular con fiabilidad los NF de la zona. En consecuencia se van a emplear los NF calculados, para *Scleropodium purum* e *Hypnum cupressiforme*, a partir de datos procedentes de diversas regiones de España (CARBALLEIRA & FERNANDEZ, datos no publicados). Aunque estos datos deben tomarse con precaución, por haberse obtenido a partir de muestras muy diferentes en lo que se refiere a geología, clima, etc., básicamente resultaron ser muy parecidos a los NF calculados para Galicia (CARBALLEIRA & FERNANDEZ, 1997). En consecuencia, consideramos que aun disponiendo de más

datos, los NF que se obtendrían no diferirían, en general, de los calculados para España, con la excepción de litologías singulares. Los valores de los NF de España para *S. purum* e *H. cupressiforme* se recogen en la Tabla 6.

Metal	<i>Scleropodium purum</i>	<i>Hypnum cupressiforme</i>
Al	275	465
As	0.11	0.16
Cd	0.08	0.1
Co	0.26	0.42
Cr	0.8	1.6
Cu	4.5	3.8
Fe	256	459
Hg	0.015	0.03
Mn	146	59
Ni	0.9	1.5
Pb	3.2	3.8
Zn	40	25

Tabla 6. Niveles de Fondo (NF) metálicos para España, para las especies *Scleropodium purum* Hedw. e *Hypnum cupressiforme* Hedw. (datos en µg·g<sup>-1</sup>).

Después de realizar los cálculos y de clasificar cada caso en función de la Tabla 5, en la Tabla 7 se recoge en qué clase de calidad se incluyen los datos obtenidos para cada metal en cada estación de muestreo.

E.M.	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
1 NA	2*	2*	1*	1*	3*	2*	2*	2*	1*	2*	1*	1*
2 NA	1*	1*	1*	1*	3*	1*	1*	1*	2*	2*	1*	1*
3 NA	1*	1*	1*	1*	2*	1*	1*	1*	2*	1*	1*	1*
5 NA	2	2	1	1	2	2	2	1	2	2	1	2
6 NA	2	2	1	1	2	1	2	1	1	2	1	1
7 NA	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
8 NA	2 <sub>1</sub>	2 <sub>1</sub>	3 <sub>1</sub>	2 <sub>1</sub>	2 <sub>2</sub>	1 <sub>1</sub>	2 <sub>2</sub>	1 <sub>1</sub>	1 <sub>1</sub>	1 <sub>1</sub>	2 <sub>2</sub>	1 <sub>1</sub>
9 NA	1	1	3	1	2	1	2	1	1	1	1	1
10 NA	2	1	3	1	2	1	2	1	2	1	2	2
11 NA	2	2	2	1	1	1	2	1	1	1	1	2
13 NA	2	1	2	1	1	2	2	1	3	2	2	2
15 NA	2*	3*	3*	1*	2*	1*	2*	1*	2*	1*	1*	1*
16 NA	1 <sub>1</sub>	1 <sub>1</sub>	1 <sub>2</sub>	1 <sub>1</sub>	1 <sub>2</sub>	2 <sub>1</sub>	1 <sub>1</sub>	1 <sub>2</sub>	2 <sub>1</sub>	1 <sub>1</sub>	2 <sub>2</sub>	2 <sub>1</sub>
17 NA	2	2	2	1	2	2	2	1	1	1	2	2

Tabla 7. Clase de calidad de las estaciones de muestreo (E.M.) de Navarra en función de los FC encontrados en los musgos terrestres *H. cupressiforme* y *S. purum* (\*). Cuando están presentes las dos especies, la clasificación según *S. purum* aparece como un subíndice.

Globalmente, la localidad más contaminada es la 13, que corresponde a Sumbilla. Esta localidad sólo tiene niveles normales de As, Co, Cr y Hg, mientras que para el Mn hay contaminación cierta y para todos los demás elementos la situación es sospechosa. Casi al mismo nivel de contaminación se encuentran las localidades 1 (Alto de Laza), 5 (Beruete), 8 (Ancín), 10 (Aritzalko), 15 (Arangoiti) y 17 (Valtierra). En todas ellas hay sólo 4-6 elementos que reflejen nivel normal, mientras que situación sospechosa se da en (4) 6-8 elementos y contaminación cierta en 0-2. Todas estas localidades, a excepción de la 15 y la 17 (Figura 1), están situadas hacia el norte de la provincia, de forma que reciben los vientos predominantes del N-NW sin apenas barreras que los detengan o desvien, estando expuestas, por tanto, a sufrir los efectos de la posible contaminación atmosférica no solo local, sino también de la arrastrada de otros lugares por el viento, tanto de zonas industriales del País Vasco como de Francia. Por su parte, la localidad 17 está relativamente próxima a una carretera de tráfico bastante intenso, lo que podría explicar sus altos niveles en algunos elementos. En cuanto a la localidad 15, sus niveles de contaminación resultan en principio algo sorprendentes; quizá los niveles elevados de algunos elementos puedan estar condicionados por el tipo de sustrato que hay en la localidad, areniscas, rocas que tienen contenidos más elevados en prácticamente todos los elementos metálicos considerados (Tabla 3). Sin embargo, en la localidad 16 (Lanz) también el sustrato son areniscas y sin embargo sus niveles son globalmente mejores.

En el polo contrario, es decir, con los menores niveles de contaminación, está la localidad 7 (Belabarce), en la que los niveles de todos los elementos están dentro de la situación normal. También es buena la calidad de la localidad 3 (Sierra de Izco), en la que sólo dos elementos, Cr y Mn, están en situación sospechosa.

Por elementos, en Navarra parecen los más contaminantes Cd, Cr, As y Mn, que llegan a tener niveles correspondientes a contaminación cierta en 4, 2, 1 y 1 localidades respectivamente. Por su parte, Co y Hg parecen ser los menos problemáticos, ya que sólo tienen nivel de situación sospechosa en una localidad cada uno. A destacar que no se advierte ningún tipo de relación entre las localidades que presentan los niveles más elevados de los elementos más problemáticos, pues no hay coincidencia ni en localidades, ni en sustratos, ni en situación geográfica, etc.

Hay que tener en cuenta que los datos que se han analizado en este trabajo corresponden a una sola serie de muestreos, realizados en primavera y con especies de musgos diferentes. Probablemente, muestreos estacionales permitirían descubrir variaciones en algunos valores, en relación con la climatología de cada localidad (Navarra es una provincia con climas muy contrastados, desde templados oceánicos hasta mediterráneos muy secos, y también hay zonas de influencia pirenaica). En todo caso, más muestreos permitirían obtener datos más fiables, y se podría intentar establecer equivalencias entre los niveles de las distintas especies de musgos que se han utilizado.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado parcialmente por la CICYT (Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología), proyecto AMB 97/1173.

Agradecemos a Ane Sesma habernos facilitado la traducción del resumen al euskera.

## BIBLIOGRAFÍA

- BARGAGLI, R.; BROWN, D. H. & NELLI, L.  
1995 Metal biomonitoring with mosses: procedures for correcting for soil contamination. *Environmental Pollution*, 89, 2: 169-175.
- BARGAGLI, R.; CATENI, D.; NELLI, L.; OLMASTRONI, S. & ZAGARESE, B.  
1997 Environmental impact of trace elements emissions from geothermal power plants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 33: 172-181.
- BERG, T.; ROYSET, O.; STEINNES, E. & VADSET, M.  
1995 Atmospheric trace elements deposition: principal component analysis of ICP-MS data from moss samples. *Environmental Pollution*, 88: 67-77.
- BROWN, D. H.  
1984 *Uptake of mineral elements and their use in pollution monitoring. The Experimental Biology of Bryophytes.* Academic Press, Londres. Pg. 229-249.
- CARBALLEIRA, A. & FERNÁNDEZ, J. A.  
1997 Determinación de los niveles de fondo metálicos en musgos terrestres de Galicia. XII Simposio Nacional de Botánica Criptogámica. Valencia, 17-20 de septiembre de 1997.
- CARBALLEIRA, A. & LÓPEZ, J.  
1997 Physiological and statistical methods to identify background levels of metals in aquatic bryophytes: dependence on lithology. *Journal of Environmental Quality*, 26: 980-988



- CARBALLEIRA, A.; CARRAL, E.; PUENTE, X.M. & VILLARES, R.  
 1997 *Estado de conservación de la costa de Galicia. Nutrientes y metales pesados en sedimentos y organismos intermareales*. Universidad de Santiago de Compostela, Consellería de Pesca, Marisqueo y Acuicultura, Xunta de Galicia.
- FÖRSTNER, U. & WITTMANN, G. T. W.  
 1983 *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer-Verlag. Berlin, Hilderberg, New York, Tokio.
- GRODZINSKA, K. & GODZIK, B.  
 1991 Heavy metals and sulphur in mosses from southern Spitsbergen. *Polar Research*, 9, 2: 133-140.
- MARKERT, B.; REUS, U. & HERPIN, U.  
 1994 The application of TXRF in instrumental multielement analysis of plants, demonstrated with species of moss. *The Science of the Total Environment*, 152: 213-220.
- MOUVET, C.; CORDEBAR, P. & GALLISOT, B.  
 1986 Evaluation des rejets de micropolluants minéraux (métaux lourds) et organiques (organochlorés) par dosages dans les mousses aquatiques. En: XIX Journées de l'Hydraulique. Paris, III.5.1.-III.5.8.
- OLDAL, V. & PAPP, L.  
 1996 Investigation of Hungarian moss species as toxic trace element-accumulating plants. *Microchemical Journal*, 54: 360-366.
- REAL, C.  
 1994 *Contaminación metálica en medio y organismos de la Ría de Arosa, con especial referencia al cromo*. Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela.
- RÜHLING, A. & TYLER, G.  
 1968 An ecological approach to the lead problem. *Botaniska Notiser*, 727: 321-342.
- RÜHLING, A. (Ed.)  
 1994 Atmospheric heavy metal deposition in Europe -estimation based on moss analysis. Nord 1994/9.
- SALOMONS, W. & FÖRSTNER, U.  
 1984 *Metals in the hydrocycle*. Springer-Verlag, Berlin.
- SÉRGIO, C.; SIM-SIM, M. & FIGUEIRA, R.  
 1993 *Quantificação da deposição de metais pesados em Portugal, através da análise de briófitos. Apresentação dos resultados finais de um programa piloto para Portugal*. Direcção Geral da Qualidade do Ambiente. Lisboa.
- TÜRKAN, I.; HENDEN, E.; GELIK, Ü. & KIVILCIM, S.  
 1995 Comparison of moss and bark samples as biomonitors of heavy metals in a highly industrialised area in Izmir, Turkey. *The Science of the Total Environment*, 166: 61-67.
- WEDEPOHL, K. H.  
 1991 The composition to the upper earth's crust and the natural cycles of select metals. Metals in natural Raw Materials. Natural Resources. En: *Metal and their compounds in the environment*. Merian, E. (Ed.): 3-18.
- WOLTERBEEK, H.T.H.; KUIK, P.; VERBURG, T.G.; HERPIN, U.; MARKERT, B. & THONI, L.  
 1995 Moss interspecies comparisons in trace element concentrations. *Environmental Monitoring and Assessment*, 35: 263-286.