



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA



RED AUTONÓMICA DE BIOMONITORIZACIÓN
DE LA CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS

INFORME FINAL

Informe elaborado por:

Grupo de Ecofisiología Vegetal, Cambio Climático y Medio Ambiente
(Universidad de La Rioja)

Grupo de Ecotoxicología (Universidad de Santiago de Compostela)

Fdo.: Dra. Encarnación Núñez Olivera (Investigadora Principal)

Septiembre de 2009

Grupo de Ecofisiología Vegetal, Cambio Climático y Medio Ambiente (Universidad de La Rioja)

Dra. Encarnación Núñez Olivera

Dr. Javier Martínez Abaigar

Dr. Rafael Tomás Las Heras

Dña. Ana Isabel Rey Asensio (Becaria de Investigación)

Grupo de Ecotoxicología (Universidad de Santiago de Compostela)

Dr. Alejo Carballeira Ocaña

Dr. Jesús Aboal Viñas

Dr. J. Ángel Fernández Escribano

Dr. Carlos Real Rodríguez

Índice

Introducción	4
1. Adecuación de la Red Autonómica de Biomonitorización de la Contaminación por Metales Pesados (RABCMP) a la legislación.....	5
2. Relación entre la concentración metálica en la atmósfera (aire y depósitos) y la acumulada por los musgos.....	33
3. Criterios para la evaluación de la polución atmosférica.....	48
4. Reseña ecotoxicológica de los microcontaminantes incluidos en la normativa sobre la calidad del aire (UE).....	55
Muestreo	64
Procesado de las muestras	72
Resultados	88
Conclusiones	121
Referencias bibliográficas	126
Anexo: Detalle de los puntos de muestreo	130

INTRODUCCIÓN

1. ADECUACIÓN DE LA RED AUTONÓMICA DE BIOMONITORIZACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS (RABCMP) A LA LEGISLACIÓN

Introducción

En la *Estrategia Europea de Medio Ambiente y Salud* (Comunicación de la Comisión al Consejo, al Parlamento Europeo y al Comité Económico y Social Europeo, COM 2003 338 Final) se indica que: “...*la interacción entre medio ambiente y salud es más estrecha y compleja de lo que se ha venido pensando hasta ahora. Por ejemplo, se ha prestado poca atención a la interacción de distintas sustancias contaminantes en el cuerpo humano y el medio ambiente. Una exposición prolongada durante varias décadas, incluso a un nivel mínimo, a un "cóctel" de sustancias contaminantes en la atmósfera, el agua, los alimentos, los productos de consumo o los edificios, puede tener un efecto significativo en la salud de los ciudadanos europeos*”.

La envergadura y complejidad de los temas de medio ambiente y salud, hacen necesaria la instauración de nuevos planteamientos con un enfoque globalizador y a largo plazo (p.e. iniciativa “SCALE”: Science, Children, Awareness, Legal instrument, Evaluation), que lleve a cabo una *evaluación constante y continuada* destinada a comprobar la eficacia de las acciones a la hora de atacar los problemas sanitarios relacionados con el medio ambiente. Dentro de los elementos clave de la *Estrategia Europea de Medio Ambiente y Salud* está la realización de un *enfoque integrado*, para lograr una mejor comprensión de las relaciones de causa y efecto entre los factores medioambientales y sus efectos perjudiciales sobre la salud. Tal enfoque supone la integración de la información, para lo que es necesario “*la recogida de datos sobre los elementos contaminantes del medio ambiente en sus diferentes ámbitos (incluidos los ciclos de dichos elementos) y en todo el ecosistema (bioindicadores), y su interconexión con datos de carácter sanitario (epidemiológico, toxicológico, de morbilidad)*”.

Con el fin de lograr los objetivos a largo plazo de esta estrategia, es necesario instituir un *sistema integrado de vigilancia del medio ambiente y la salud* para la recogida sistemática y exhaustiva de información. Los datos de carácter sanitario se cotejarían con los datos de medio ambiente, en sus diferentes ámbitos y en todo el ecosistema, con el fin de obtener un

panorama de la exposición de la población a los agentes contaminantes del medio ambiente, y de sus efectos adversos sobre la salud.

Actualmente se están desarrollando proyectos piloto sobre distintos elementos contaminantes prioritarios (dioxinas, metales pesados y alteradores endocrinos) con el fin de evaluar la exposición total y los distintos canales implicados en dicha exposición (Wolterbeek y Verburg, 2004).

La Directiva Marco 96/62/CE y la RABCMP como herramienta para su cumplimiento

La Directiva Marco 96/62/CE del Parlamento Europeo y el consejo de 27 de Septiembre de 1996 sobre *Evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente* establece que todos los estados miembros deben evaluar y gestionar la calidad del aire ambiente, teniendo en cuenta entre otros: *plomo, cadmio, arsénico, níquel y mercurio*. Dicha Directiva obliga a los estados miembros a realizar una *evaluación preliminar* de la calidad del aire de todo su territorio atendiendo a los contaminantes propuestos. Posteriormente, deberán dividir el territorio en diferentes zonas con una calidad de aire semejante (*zonificación*). Finalmente, deberán realizar un seguimiento y evaluación de las diferentes zonas con el objetivo de mantener buenos niveles de calidad del aire y mejorarla en los demás casos (*evaluación posterior*). La Directiva también obliga a los estados miembros a disponer, de forma *periódica*, de *información actualizada* sobre la calidad del aire de su territorio y a procurar que el público tenga conocimiento de la misma.

Esta Directiva Marco fue desarrollada por las Directivas 2004/107/CE, 2002/3/CE, 2000/69/CE y 1999/30/CE, y transpuesta a la legislación española a través del Real Decreto 1073/2002. Para su cumplimiento los Estados suelen recurrir a la utilización de las estaciones de las redes de vigilancia urbana y peri-urbana. Sin embargo, éstas solo resultan completamente útiles cuando hay que determinar la calidad del aire en aglomeraciones e informar sobre las concentraciones de dióxido de azufre y nitrógeno, monóxido de carbono, partículas finas y en suspensión. Para el resto de contaminantes incluidos en las Directivas se presentan dificultades técnicas, acompañadas del elevado coste de los análisis de *microcontaminantes* en el aire. Además, las redes convencionales (si existen) no se reparten habitualmente de forma homogénea por el territorio y, por lo tanto, presentan grandes limitaciones espaciales y escasa o nula representatividad de las zonas de baja contaminación.

Estas limitaciones de las redes convencionales convierten a la *Red Autónoma de Biomonitorización de la Contaminación por Metales Pesados* (RABCMP) en la alternativa más prometedora en medio rural a la hora de cumplir las exigencias establecidas en la Directiva. La RABCMP es una herramienta económica, que integra las variaciones temporales de la calidad del aire y permite disponer al mismo tiempo de una información con una resolución espacial precisa. Debido a la escasa información existente y la imprecisión de los modelos basados en emisiones, la RABCMP constituye a día de hoy la única alternativa

viable -tanto desde el punto de vista técnico como económico- capaz de dar cumplimiento con cierta objetividad a las Directivas derivadas (“hijas”) que tratan de microcontaminantes (metales, metaloides, PAH...). Además, el grado de implantación a nivel europeo de la red de biomonitorización transfronteriza (*Atmospheric Heavy Metal Deposition in Europe*) avala esta propuesta. En este sentido, España suscribió dos protocolos referentes a la contaminación a larga distancia o transfronteriza [*Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution*], dentro de la *Environment and Human Settlements Division (United Nations Economic Commission for Europe, UNECE)*: la red EMEP (1984) y la *Heavy Metals (Aarhus 1998)*. La red ***Atmospheric Heavy Metal Deposition in Europe*** fue creada para controlar la eficacia de las medidas adoptadas dentro de las coordenadas de la mejor tecnología disponible (BAT). La red *Heavy Metals in Mosses Survey* suministra datos sobre la concentración de metales pesados en musgos de 38 países, como una medida de entrada de estos contaminantes en los ecosistemas, y su impacto sobre el ambiente y la salud humana.

La RABCMMP está especialmente indicada para cumplir la Directiva 96/62 por los siguientes motivos:

- Se muestra especialmente útil para realizar mediciones representativas para evaluar la presencia de microcontaminantes en el aire. Existe documentación científica que demuestra la validez de los musgos terrestres como biomonitores para controlar los depósitos atmosféricos de contaminantes (Harmens *et al.*, 2007, 2008). En consecuencia, son útiles para realizar tanto *evaluaciones preliminares* como *evaluaciones posteriores* de la presencia en el aire de los microcontaminantes.
- Facilita una adecuada *zonificación* del territorio, ya que sus estaciones se encuentran repartidas de forma regular y en alta densidad (malla de 25 x 25 km) frente a las exigencias reglamentarias, confiriendo una elevada representatividad espacio-temporal a todo el territorio estudiado.
- La información suministrada es modelizable y cartografiable, lo que permite elaborar una información integrada, rigurosa, clara, comprensible y accesible para el público, de la calidad del aire ambiente.

Adecuación de la RABCMP a la Directiva Marco 96/62/CE

Artículo 1. Objetivos.

El objetivo general de la presente Directiva es definir los principios básicos de una estrategia común dirigida a:

- definir y establecer objetivos de calidad del aire ambiente en la Comunidad para evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana y para el medio ambiente en su conjunto;*
- evaluar, basándose en métodos y criterios comunes, la calidad del aire ambiente de los estados miembros;*
- disponer de información adecuada sobre la calidad del aire ambiente y procurar que el público tenga conocimiento de la misma,...*
- mantener una buena calidad del aire ambiente y mejorarla en los demás casos.*

Las técnicas de biomonitorización están notablemente desarrolladas e informan fehacientemente de la calidad del aire. La Red Autonómica de Biomonitorización de la Contaminación por Metales Pesados, tal y como ha sido diseñada, permite:

- Realizar una evaluación objetiva de la calidad del aire al reflejar la deposición atmosférica de microcontaminantes.
- Apreciar claramente -mediante la cartografía de los resultados- las diferencias de calidad del aire en el territorio, así como discriminar en el tiempo las áreas que mantienen una buena calidad del aire, de las que se han recuperado o empeorado.
- Definir objetivos sobre la calidad del aire de la Comunidad Autónoma en función de los resultados obtenidos en cada campaña.
- Presentar la calidad del aire ambiente de forma comprensible para el público.

Artículo 2. Definiciones.

3. “Nivel”: *la concentración de un contaminante en el aire ambiente o su depósito en superficies en un momento determinado;*
4. “Evaluación”: *se refiere a cualquier método utilizado para medir, calcular, predecir o estimar el nivel de un contaminante en el aire ambiente;*
5. “Valor Límite”: *un nivel prefijado basándose en conocimientos científicos, con el fin de evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana y el medio ambiente en su conjunto, que debe alcanzarse en un plazo determinado y no superarse una vez alcanzado;*
- 6.- “Valor de Referencia Objetivo”: *un nivel fijado con el fin de evitar más a largo plazo efectos nocivos para la salud humana o para el medio ambiente en su conjunto, que debe alcanzarse, en la medida de lo posible, en un plazo determinado;*
8. “Límite de Exceso Tolerado”: *el porcentaje del Valor Límite en el que éste puede sobrepasarse con arreglo a las condiciones establecidas en la presente Directiva.*

La biomonitorización es un método reconocido internacionalmente que permite estimar los niveles de contaminantes en el aire ambiente (*evaluación*). La concentración de un contaminante en musgo es indicativa de la deposición atmosférica del contaminante en la zona (*nivel*).

Una vez que se cuenta con suficiente datos de la RABCMP, se calculan los *Niveles de Fondo* (NF). Estos NF son las concentraciones corporales de contaminantes que tendría el musgo si creciera en una zona donde no existiera contaminación apreciable. Los NF se calculan para cada contaminante y región teniendo en cuenta las respuestas del biomonitor dentro de su hábitat (clima, geología, etc.). Consecuentemente, son NF ajustados a las condiciones ambientales singulares de cada región. Una vez que se conocen los NF es muy fácil evaluar el grado de contaminación de cada localidad, bien en términos de múltiplos de NF (*Factores de Contaminación*) o en términos probabilísticos a diferentes niveles de significación estadística.

Cuando hay información disponible sobre análisis de microcontaminantes en aire (deposición total o en PM₁₀) es posible -mediante intercalibración (modelización)- establecer correspondencias entre los Valores Límite y sus Umbrales recogidos en las Directivas y los niveles de microcontaminantes en los musgos.

Artículo 4. Apartado 3.

En el momento de establecer los Valores Límites y los Umbrales de Alerta, se determinarán criterios y técnicas para:

b) el uso de otras técnicas de evaluación de la calidad del aire ambiente, en particular la modelización:

- La resolución espacial para la modelización y los métodos de evaluación objetiva,*
- técnicas de referencia para la modelización.*

Estos criterios y técnicas se establecerán con respecto a cada contaminante y con arreglo al tamaño de las aglomeraciones o de los niveles de contaminantes de las zonas de estudio.

Artículo 6. Evaluación de la calidad del aire ambiente.

1 Una vez definidos los Valores Límite y los Umbrales de Alerta, la calidad del aire ambiente se evaluará en todo el territorio de los Estados miembros, con arreglo a lo dispuesto en el presente artículo...

2 Las mediciones serán obligatorias en las siguientes zonas:

- Las aglomeraciones.*
- Las zonas en las que los niveles se hallen comprendidos entre los Valores Límite y los niveles establecidos.*
- Las demás zonas en las que los niveles superen los Valores Límite.*

Las medidas previstas podrán completarse mediante técnicas de modelización para facilitar la información adecuada sobre la calidad del aire ambiente.

3. Para la evaluación de la calidad del aire ambiente podrá utilizarse una combinación de medidas de modelización cuando los niveles sean inferiores en un periodo de tiempo representativo a un nivel inferior al Valor Límite...

4. Cuando los niveles sean inferiores a un nivel por determinar en las disposiciones previstas en el apartado 5 del artículo 4, será posible limitarse al empleo de técnicas de modelización o de estimación objetiva para evaluar los niveles....

La precisión y la resolución espacial de la información que suministra la RABCMP superan con creces lo que se pueda obtener con los modelos de dispersión atmosférica a escala regional, debido sobre todo a la escasa información disponible sobre la emisión de microcontaminantes. En la RABCMP cada contaminante se trata de manera individualizada. La información suministrada por la RABCMP es fácilmente modelizable. La RABCMP puede ser reforzada o diseñada para el seguimiento y la evaluación de fuentes difusas o puntuales.

De forma general, la mayoría de los ecosistemas presentan una calidad del aire buena –por debajo del *Valor Límite*– por lo que para su seguimiento (vigilancia continua) la RABCMP es la técnica más adecuada, por ser una técnica objetiva, integradora, precisa y económica. La información que suministran los musgos *integra la variabilidad temporal*. Hemos comprobado que una muestra compuesta –formada al menos por dos submuestras semestrales- es suficiente para representar las condiciones medias anuales de la calidad del aire de una localidad con un margen de incertidumbre admisible.

Artículo 5. Evaluación preliminar de la calidad del aire ambiente.

Los estados miembros que no dispongan de mediciones representativas de los niveles de dichos contaminantes correspondientes a todas las zonas y aglomeraciones, procederán a campañas de mediciones representativas, de investigaciones o de evaluación, a fin de disponer de tales datos con tiempo suficiente para la aplicación de la legislación contemplada.

Se debe tener en cuenta que para la realización de una correcta zonificación se requiere un exhaustivo conocimiento de los niveles de emisión/inmisión en todo el territorio, del que no se dispone debido a la escasa densidad de la mayoría de las redes de medición actuales. En general, son pocas las estaciones de medición de la calidad del aire, y rarísimas las que miden microcontaminantes. Su escasa representatividad espacial es debida a su baja densidad y, además, porque cuando existen suelen estar situadas en entornos industriales, es decir, en localidades con niveles elevados de los parámetros que analizan, quedando sin cobertura el resto del territorio.

Dada la escasa información disponible sobre la calidad del aire en la mayor parte del territorio, la RABCMP facilita la realización de la *evaluación preliminar* de la calidad del aire ambiente. La Red se muestra especialmente útil a la hora de efectuar mediciones representativas y de evaluar la presencia de microcontaminantes, como metales y metaloides (As, Cd, Hg, Ni y Pb), PAH, PCB, Dioxinas y Furanos.

Una RABCMP con una densidad de muestreo adecuada (p.e. con la densidad de malla aplicada de 25 x 25 km) permite obtener los niveles de contaminación atmosférica y deslindar adecuadamente las zonas con distintas calidad del aire.

Artículo 8. Medidas aplicables en las zonas en las que los niveles rebasen el Valor Límite.

1. Los Estados miembros establecerán la lista de zonas y aglomeraciones en que los niveles de uno o más contaminantes rebasen el Valor Límite incrementado por el margen de exceso tolerado.

2. Los Estados miembros establecerán la lista de zonas y aglomeraciones en las que los niveles de uno o más contaminantes se encuentren comprendidos entre el Valor Límite y el Valor Límite incrementado por el margen de exceso tolerado.

3. En las zonas y aglomeraciones contempladas en el apartado 1, los Estados miembros tomarán medidas para garantizar la elaboración o la aplicación de un plan o programa que permita regresar al Valor Límite dentro de un plazo fijado.

Artículo 9. Requisitos aplicables a las zonas en que los niveles sean inferiores al Valor Límite.

Los Estados miembros establecerán la lista de zonas y aglomeraciones en las que los niveles de contaminantes sean inferiores a los Valores Límites.

Los Estados miembros mantendrán los niveles de los contaminantes en dichas zonas y aglomeraciones por debajo de los Valores Límite, y se esforzarán por preservar la mejor calidad del aire ambiente que sea compatible con el desarrollo sostenible.

La Red permite segregar los cuadrados en función de sus niveles de contaminantes y delimitar las *zonas calientes*, en las que se centrarían los planes integrados de remediación. Si fuera necesario se podría reforzar la malla de muestreo para aumentar la resolución en determinados sectores. De igual forma, se puede plantear, como complemento a la RABCMP periódica, la realización de *muestreos orientados* en determinadas localizaciones (p.e. entorno de instalaciones recientes o renovadas).

La RABCMP o los muestreos orientados permiten verificar la *eficiencia de planes o programas de remediación* o la implantación de nuevas tecnologías ambientales, para a continuación poder reclasificar las zonas de baja calidad en buena calidad del aire. De igual forma, la RABCMP permite vigilar que las zonas de buena calidad del aire se mantengan como tales, y es una herramienta adecuada para el seguimiento de la eficacia de las medidas correctoras tomadas.

Artículo 11. Transmisión de las informaciones e informes.

2. La comisión publicará:

a) cada año, una lista de las zonas y aglomeraciones contempladas en el apartado 1 del artículo 8;

b) cada 3 años, un informe sobre la calidad del aire ambiente en la Comunidad.

Una RABCMP periódica permite informar sobre la calidad del aire ambiente de la Comunidad de manera resumida y cartografiable, para cada contaminante de forma independiente. También es posible integrar la información de todos los contaminantes mediante la construcción de *índices ecotóxicos* apropiados (p.e. Índice de Riesgo Ecológico Potencial). Se pueden mostrar los resultados en forma de tendencias, poniendo de manifiesto qué áreas mantienen una buena calidad del aire, o cuáles se han recuperado o empeorado.

ANEXO I. Lista de contaminantes que deben tenerse en cuenta en la evaluación y gestión de la calidad de aire ambiente.

- 1. Dióxido de azufre*
- 2. Dióxido de nitrógeno*
- 3. Partículas finas, como los hollines (incluido el PM 10)*
- 4. Partículas en suspensión*
- 5. Plomo*
- 6. Ozono*
- 7. Benceno*
- 8. Monóxido de carbono*
- 9. Hidrocarburos policíclicos aromáticos*
- 10. Cadmio*
- 11. Arsénico*
- 12 Níquel*
- 13. Mercurio*

La RABCMP se adecua fundamentalmente para la *vigilancia de microcontaminantes* debido a la elevada capacidad de bioconcentración de los musgos. Estos contaminantes traen consigo una difícil y costosa evaluación con los métodos de análisis convencionales, para los que no existen técnicas asequibles de monitorización continua, tal y como ocurre con los macrocontaminantes (SO₂, NO₂, etc.). Se ha comprobado que los musgos reflejan e integran las concentraciones medias en el aire y los depósitos de: Plomo, Cadmio, Arsénico, Níquel, Mercurio, PAH, PCB, Dioxinas, Furanos, plaguicidas, etc.

ANEXO II Factores que deberán tenerse en cuenta al establecer los Valores Límites y los Umbrales de Alerta.

Cuando se fije el Valor Límite y, de forma adecuada, el Umbral de Alerta, podrán tenerse especialmente en cuenta los factores abajo enumerados a título de ejemplo: grado de exposición de las poblaciones y, en particular, en los subgrupos sensibles, condiciones climáticas, sensibilidad de la fauna, de la flora y de sus hábitats, patrimonio histórico expuesto a los contaminantes, viabilidad económica y técnica, transporte a larga distancia de los contaminantes, con inclusión de los contaminantes secundarios, entre ellos el ozono.

Como se comentó anteriormente los Valores Límite se definen para cada elemento-región teniendo en cuenta las respuestas del biomonitor (bioacumulación) dentro de su hábitat (clima, geología, etc.), por tanto, los Valores Límites así establecidos son los más adecuados al ajustarse a las condiciones ambientales regionales.

Se entiende que los Umbrales de Alerta, indicados en la Directiva 96/62/CE, se refieren solamente a aquellos contaminantes susceptibles de ser medidos en tiempo real (SO₂, NO₂, Ozono, etc.) a un coste razonable.

ANEXO III. Directrices para la selección de los contaminantes atmosféricos que deben tenerse en cuenta.

- 1. Posibilidad, gravedad y frecuencia de los efectos; por lo que toca a la salud humana y al medio ambiente en su conjunto, deben ser objeto de especial atención los efectos irreversibles.*
- 2. Presencia generalizada y concentración elevada del contaminante en la atmósfera.*
- 3. Transformaciones medioambientales o alteraciones metabólicas que puedan dar lugar a la producción de sustancias químicas de mayor toxicidad.*
- 4. Persistencia en el medio ambiente, en particular si el contaminante no es biodegradable y puede acumularse en los seres humanos, en el medio ambiente o en las cadenas alimentarias.*
- 5. Impacto del contaminante: importancia de la población expuesta, de los recursos vivos o de los ecosistemas, organismos receptores particularmente vulnerables en la zona afectada.*
- 6. Podrán utilizarse también métodos de evaluación de riesgo.*

Los musgos pueden ser utilizados para controlar un gran espectro de contaminantes (metales, metaloides, halogenuros, radionúcleos, PAH, PCB, Dioxinas, Furanos, plaguicidas, etc.) de tal forma que pueden ser analizados unos u otros según las particularidades de cada zona o localidad. Por otro lado, las bioconcentraciones observadas en los musgos son utilizadas como una medida de exposición de la población humana a los contaminantes atmosféricos, lo que facilita la realización de estudios epidemiológicos y las evaluaciones de riesgo.

ANEXO IV. Información que debe incluirse en los programas locales, regionales o nacionales de la calidad del aire ambiente.

Información que debe facilitarse en virtud del apartado 3 del artículo 8:

- 1. Localización del rebasamiento: región, ciudad (mapa), estación de medición (mapa, coordenadas geográficas).*
- 2. Información general: tipo de zona (ciudad, área industrial o rural), estimación de la superficie contaminada (km²) y de la población expuesta a la contaminación, datos climáticos útiles, datos topográficos pertinentes, información suficientes acerca del tipo de organismos receptores de la zona afectada que deben protegerse.*
- 4.- Naturaleza y evaluación de la contaminación concentraciones observadas durante los años anteriores (antes de la aplicación de las medidas de mejora), concentraciones medidas desde el comienzo del proyecto, técnicas de evaluación utilizadas.*
- 5.- Origen de la contaminación: lista de las principales fuentes de emisión responsables de la contaminación (mapa), cantidad total de emisiones procedentes de esas fuentes (t año⁻¹), información sobre la contaminación procedente de otras regiones.*
- 6. Análisis de la situación: detalles de los factores responsables del rebasamiento (transporte, incluidos los transportes transfronterizos, formación), detalles de las posibles medidas de mejora de la calidad del aire.*

La información que suministra la RABCMP es la más adecuada para la presentación y manejo de la información obtenida en cuanto a localización de las muestras, información general (clima, geología, topografía, etc.), características especiales, etc. La RABCMP permite cumplir con todos estos requerimientos informativos ya que:

1. Permite localizar zonas o situaciones de rebosamiento.
2. Permite estimar la superficie contaminada
3. Permite -mediante campañas periódicas- realizar un seguimiento, a escala regional y de forma económica, de los contaminantes a lo largo del tiempo.
4. Permite identificar el origen de la contaminación, a la escala de muestreo utilizada.
5. Permite poner en evidencia la existencia de transportes transfronterizos de contaminantes.

Directivas de Desarrollo de la Directiva 96/62/CE

Esta Directiva marco fue desarrollada mediante la aprobación de las siguientes Directivas:

- Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de diciembre de 2004, relativa al **arsénico, cadmio, mercurio, níquel** e hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente
- Directiva 2002/3/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 12 de febrero de 2002, relativa al ozono en el aire ambiente
- Directiva 2000/69/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de noviembre de 2000, sobre los Valores Límite para el benceno y el monóxido de carbono en el aire ambiente
- Directiva 1999/30/CE del Consejo de 22 de abril de 1999 relativa a los Valores Límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y **plomo** en el aire ambiente.

En todas las Directivas de desarrollo se mantienen los mismos principios básicos sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente, ya indicados en la Directiva 96/62/CE. De igual forma, también se mantienen, entre otras, la obligación de controlar la calidad del aire en todo el territorio, la obligación de elaborar listas de zonas según su calidad del aire y la obligación de realizar el seguimiento y la vigilancia de las zonas delimitadas.

Transposiciones de las Directivas a la legislación española

- Real Decreto 1073/2002, del 18 de octubre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono. Transposición de la Directiva 96/62/CE y de las Directivas 1999/30/CE y 2000/69/CE.
- Real Decreto 1796/2003, de 26 de diciembre, relativo al ozono en el aire ambiente. Transposición de la Directiva 2002/3/CE.

La reciente Ley 34/2007, del 15 de noviembre, sobre la *Calidad del aire y la protección del medio ambiente* recoge muchos de los aspectos contemplados en las Directivas europeas.

Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de diciembre de 2004, relativa a arsénico, cadmio, mercurio, níquel e hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente

Dado que las sustancias reguladas son *agentes carcinogénicos* para el ser humano, para las cuales no existe ningún umbral identificable de sus efectos nocivos, la Directiva tiene por objeto aplicar el principio de que la exposición a esos contaminantes tiene que ser lo más baja posible. No establece Valores Límite para las emisiones de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), pero utiliza el benzo(a)pireno como indicador del riesgo cancerígeno de esos contaminantes.

A continuación se comentan algunas peculiaridades de la Directiva de desarrollo, respecto a la Directiva 96/62/CE. Debido a las características químicas y ambientales de los contaminantes recogidos en esta Directiva, la RABCMMP se muestra como una herramienta alternativa de evaluación objetiva capaz de dar cumplimiento a las directrices indicadas.

Artículo 1. Objetivos.

Los objetivos de la presente Directiva serán:

- a) establecer un valor objetivo de concentración de arsénico, cadmio, níquel y benzo(a)pireno en el aire ambiente a fin de evitar, prevenir o reducir los efectos perjudiciales del arsénico, el cadmio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en la salud humana y en el medio ambiente en sus conjunto;*
- b) garantizar, con respecto al arsénico, el cadmio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos, el mantenimiento de la calidad del aire ambiente donde es buena y la mejora en otros casos;*
- d) garantizar la obtención y la puesta a disposición pública de información adecuada sobre las concentraciones de arsénico, cadmio, mercurio, níquel e hidrocarburos aromáticos policíclicos, así como sobre los depósitos de arsénico, cadmio, mercurio, níquel e hidrocarburos aromáticos policíclicos.*

Existe abundante documentación científica que demuestra la validez de los musgos terrestres como biomonitores de la calidad del aire para controlar la contaminación de la atmósfera y sus depósitos por arsénico, cadmio, mercurio, níquel e hidrocarburos aromáticos policíclicos. La Directiva establece valores objetivo del arsénico, cadmio, níquel y benzo(a)pireno referentes al contenido total de la fracción PM₁₀.

La determinación de microcontaminantes en el aire (PM₁₀ y PM_{2,5}) presenta dificultades técnicas, baja replicabilidad y un elevado coste. Hasta el momento la mayoría, no muy abundante, de la información existente sobre calidad del aire se centra en la deposición atmosférica total vía húmeda, siendo la información sobre microcontaminantes en PM₁₀ muy escasa y restringida a unos pocos escenarios. Por este motivo, la RABCMP surge como una alternativa, rápida y sencilla, capaz de facilitar una evaluación objetiva de los microcontaminantes presentes en el aire de una localidad.

Artículo 2. Definiciones.

A los fines de la presente Directiva, se aplicarán las definiciones de la Directiva 96/62/CE.

También se aplicarán las siguientes definiciones:

“Valor Objetivo”: es la concentración en el aire ambiente fijada para evitar, prevenir o reducir los efectos perjudiciales en la salud humana y el medio ambiente en su conjunto, que debe alcanzarse en lo posible durante un determinado período de tiempo;

“Depósito Total o Bruto”: es la masa total de contaminantes transferida de la atmósfera a las superficies (por ejemplo, suelos, vegetación, agua, edificios, etc.) en una zona determinada durante un periodo determinado;

“Umbral Superior de Evaluación” es el nivel especificado en el anexo II por debajo del cual se podrán utilizar una combinación de mediciones y técnicas de modelización para evaluar la calidad del aire ambiente conforme al apartado 3 del artículo 6 de la Directiva 96/62/CE;

“Umbral Inferior de Evaluación”: es el valor especificado en el anexo II por debajo del cual será posible limitarse al empleo de técnicas de modelización o de estimación objetiva para evaluar la calidad del aire ambiente conforme al apartado 4 del artículo de la Directiva 96/62/CE

Los Niveles de Fondo y los Factores de Contaminación o los niveles probabilísticos determinados en los biomonitores permiten establecer los Valores Objetivo, Depósitos Totales y Umbrales de los contaminantes en el aire ambiente a fin de evitar, prevenir o reducir los efectos perjudiciales en la salud humana y de los ecosistemas. Las condiciones ambientales de una región pueden reducir o aumentar, respecto a otra región, la biodisponibilidad de los contaminantes y, en consecuencia, su toxicidad ambiental. Por tanto, los Valores Límites determinados a través de la bioconcentración corporal se ajustan a cada región y tienen mayor validez ecológica.

Artículo 4. Evaluación de los índices de depósito y las concentraciones en el aire ambiente.

3. Podrán utilizarse una combinación de mediciones, incluidas las mediciones indicativas y técnicas de modelización con el fin de evaluar la calidad del aire en zonas y aglomeraciones donde, a lo largo de un periodo representativo, los niveles se sitúen entre los Umbrales Superior e Inferior de Evaluación.

8. Para evaluar la contribución del benzo(a)pireno al aire ambiente, cada Estado miembro controlará otros hidrocarburos aromáticos policíclicos relevantes en un número limitado de lugares de medición. Los compuestos que deberán controlarse serán como mínimo los siguientes: benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(j)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, indeno(1,2,3-cd)pireno y dibenzo(a,h)antraceno. Los lugares de control de estos hidrocarburos aromáticos policíclicos se situarán junto a los lugares de muestreo de benzo(a)pireno y se elegirán de forma que pueda identificarse la variación geográfica y las tendencias a largo plazo.

10. En la evaluación de los modelos regionales de impacto en los ecosistemas, podrá considerarse la utilización de bioindicadores.

Artículo 7. Información pública.

1. Los estado miembros garantizarán la puesta a disposición regular y el acceso a una información clara y comprensible a los ciudadanos y las organizaciones competentes, tales como organizaciones del medio ambiente, de consumidores, organizaciones que representan los intereses de sectores vulnerables de la población y otros organismos dedicados a la salud, sobre las concentraciones en el aire ambiente de arsénico, el cadmio, el níquel, benzo(a)pireno y los hidrocarburos aromáticos policíclicos mencionados en el apartado 8 del artículo 4, así como sobre los índices de depósitos de arsénico, el cadmio, el níquel, benzo(a)pireno y los hidrocarburos aromáticos policíclicos mencionados en el apartado 8 del artículo 4.

Las mediciones indicativas son mediciones que se efectúan con periodicidad reducida pero que satisfacen los demás objetivos de calidad de los datos. Es el caso de los biomonitores por acumulación química, suministran información integrada, objetiva e indicadora de la calidad del aire.

Como ya se comentó, las dificultades técnicas y el elevado coste de los análisis de microcontaminantes en el aire (concretamente en PM_{10}) convierten a los musgos seleccionados como biomonitores en la alternativa más prometedora, sobre todo cuando queremos realizar un *control espacio-temporal a escala regional* y que permita exponer los resultados de manera clara y comprensible para la opinión pública.

Reglamento (CE) N° 850/2004 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 29 de abril de 2004, sobre contaminantes orgánicos persistentes y por el que se modifica la Directiva 79/117/CE

El Reglamento garantiza la aplicación coherente y eficaz de las obligaciones comunitarias con arreglo al Protocolo de 24 de junio de 1998 sobre contaminantes orgánicos persistentes (COP), del Convenio de 1979 sobre la contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia y el Convenio de Estocolmo de 22 de mayo de 2001 sobre contaminantes orgánicos persistentes. Este reglamento establece un marco jurídico común para todos los Estados Miembros. El objetivo que pretende este instrumento jurídico es reducir al mínimo posible los COP:

- Prohibiendo directamente la producción, comercialización y uso de los COP producidos de forma intencionada.
- Estableciendo la reducción, minimización y, en la medida de lo posible, la eliminación de los subproductos COP no intencionados y, además, los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAH).
- Tratando como residuos las existencias almacenadas de COP prohibidos y productos que los contengan.

Además, el Reglamento 850/2004 obliga a los Estados miembros a establecer programas y mecanismos que permitan ofrecer de forma periódica datos de vigilancia sobre la presencia en el medio ambiente de dioxinas, furanos y PCB.

Artículo 9. Vigilancia.

La comisión y los Estados miembros establecerán, en estrecha cooperación, programas y mecanismos adecuados, consecuentes con el estado de la técnica, que permitan ofrecer de forma periódica datos de vigilancia comparables sobre la presencia en el medio ambiente de dioxinas, furanos y PCB citados en el anexo III. Cuando se elaboren tales programas y mecanismos, se tendrá debidamente en cuenta la evolución que se registre con arreglo al Protocolo y el Convenio.

Artículo 12. Presentación de informes.

3. En el plazo de tres años (2007) a partir de la entrada en vigor del presente Reglamento y, a continuación, cada tres años, los Estados miembros proporcionarán a la Comisión:

c) información resumida sobre la presencia en el medio ambiente de Dioxinas, furanos y PCBs, citados en el Anexo III, en el medio ambiente, recabada con arreglo al artículo 9.

ANEXO III. Lista de sustancias sujetas a disposiciones de reducción de emisiones.

Policlorodibenzeno-p-dioxinas y dibenzifuranos (PCDD/PCDF)

Hexaclorobenzeno (HCB)

Policlorobifenilos (PCB)

Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)¹

¹Con el fin de establecer los inventarios de emisiones, serán utilizados los cuatro indicadores compuestos: benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno e indeno(1,2,3-cd)pireno.

Tal y como se comentó para la Directiva 2004/107/CE, la determinación en el aire de los microcontaminantes indicados presenta grandes dificultades técnicas y un elevado coste. La Red Autonómica de Biomonitorización de la Contaminación por Metales Pesados se presenta como una alternativa disponible para dar cumplimiento al Reglamento 850/2004. Ya ha sido demostrada la eficacia de los musgos terrestres para controlar la contaminación de la atmósfera por PCDD/PCDF, PCB y PAH.

Lev 34/2007, de 15 de noviembre, de Calidad del aire y protección de la atmósfera

El contenido de la ley es altamente redundante con los Decretos y Directivas europeas comentadas anteriormente. Respecto a la RABCMP, extraemos aquellos aspectos más relacionados con su operatividad.

El *CAPÍTULO II* de la ley aborda las disposiciones relativas a la *evaluación y gestión de la calidad del aire* conforme al modelo vigente en la normativa de la Comunidad Europea. Se insta a fijar objetivos de calidad del aire, dispone cuándo y cómo las comunidades autónomas deben efectuar evaluaciones de la calidad del aire, y que zonificarán su territorio según los niveles de contaminación identificados en las evaluaciones.

Capítulo II Evaluación y gestión de la calidad del aire

Artículo 9. Contaminantes atmosféricos y objetivos de calidad del aire:

...se indica que con el fin de prevenir o reducir la contaminación atmosférica revisará al menos cada cinco años la relación de contaminantes que figura en el anexo I.

Artículo 10. Evaluación de la calidad del aire

1. Las comunidades autónomas... evaluarán regularmente la calidad del aire en su correspondiente ámbito territorial...

2. ...deberán realizar una evaluación preliminar de los niveles de contaminación en relación con los contaminantes a los que se refieran los objetivos de calidad del aire, en aquellas partes de su territorio donde no existan mediciones representativas de dichos niveles.

Artículo 11. Zonificación del territorio

1. ...zonificaran su territorio según los niveles de los contaminantes para los que se hayan establecido objetivos de calidad del aire y conforme a las mismas elaborarán listas diferenciadas de zonas y aglomeraciones.

El *CAPÍTULO IV* de la ley aborda las cuestiones relativas a la planificación, y señala que para facilitar la planificación se deben elaborar indicadores precisos.

Artículo 19. Indicadores ambientales

..elaborará los indicadores que sean precisos, y efectuará la revisión anual de los mismos

Más adelante se trata sobre la creación de indicadores atmosféricos de sostenibilidad elaborados a partir de la RABCMP.

En el *CAPÍTULO V* sobre instrumentos de fomento de protección de la atmósfera destacamos respecto al desarrollo de la RABCMP el artículo 22.

Artículo 22. Investigación, desarrollo e innovación

...prestando particular atención a promover:

- a) El conocimiento sobre los contaminantes, la contaminación atmosférica, sus causas y dinámica, así como la metodología de evaluación*
- b) El conocimiento sobre los efectos de la contaminación atmosférica sobre la salud, los sistemas naturales ...*
- c) La colaboración multidisciplinar en la investigación de los aspectos relativos a la interacción entre la calidad del aire y la salud de la población*

Debido a las características ambientales particulares de cada Comunidad Autónoma es necesario extraer los niveles de referencia para cada par contaminante-biomonitor. Igualmente sería muy conveniente investigar las correspondencias entre las concentraciones de los contaminantes determinadas en aire y depósitos con las determinadas en el biomonitor, con el objeto de construir unas herramientas (modelos) de intercalibrado ajustados a cada Comunidad Autónoma.

Del *CAPÍTULO VI*, que se ocupa de los aspectos relativos al control, inspección, vigilancia y seguimiento para garantizar el cumplimiento de la ley, destacamos el artículo 28 que trata sobre estaciones, redes y otros sistemas de evaluación de la calidad del aire.

Artículo 28. Estaciones, redes y otros sistemas de evaluación de la calidad del aire.

- 1. Las comunidades autónomas deberán disponer de estaciones de medida u otros sistemas de evaluación de la calidad del aire que sean suficientes para permitir el cumplimiento de sus obligaciones, de conformidad con lo dispuesto en esta ley.*
- 2. Las comunidades autónomas remitirán, con la periodicidad que reglamentariamente se determine, al MMA información validada y actualizada acerca de las estaciones, redes y otros sistemas de evaluación de la calidad del aire, públicos y privados, y sobre los datos obtenidos en ellos mismos, con el fin de garantizar el cumplimiento de las obligaciones comunitarias e internacionales*
- 3. Los requisitos mínimos a los que deben ajustarse la estaciones, redes y otros sistemas de evaluación serán definidos..., con la participación de las comunidades autónomas, y estarán referidos a los criterios de ubicación y número mínimo de estaciones, a los métodos para el muestreo y análisis de contaminantes y a criterios relacionados con el control y garantía de calidad de las evaluaciones,*

Como vemos, la ley recoge expresamente la posibilidad de utilizar otras aproximaciones, diferentes a los sistemas convencionales de medida, para la evaluación de la calidad del aire. El establecimiento de la RABCMP supone el diseño y la implantación de otro sistema de control, poco oneroso pero capaz de dar cumplimiento con garantía a muchos de los aspectos sobre la calidad del aire contemplados en la ley.

Red Autónoma de Biomonitorización de la Contaminación por Metales Pesados vs Estrategia de Desarrollo Sostenible

Tal y como se ha visto, la Red Autónoma de Biomonitorización de la Contaminación por Metales Pesados (RABCMP) es una herramienta adaptada al Marco Normativo en materia de Evaluación y Gestión de la Calidad del Aire Ambiente. De igual forma la RABCMP permite obtener y establecer indicadores atmosféricos de sostenibilidad de la Comunidad Autónoma, reflejando el impacto de los contaminantes en los ecosistemas.

La construcción de *indicadores de la calidad del aire cara a una estrategia o un observatorio de sostenibilidad*, se puede realizar desde diferentes alternativas, para cada contaminante en particular y para el conjunto analizado:

- *Porcentaje de estaciones (cuadrados de la malla de la red) que han superado un Umbral dado para un contaminante en cada campaña.* El Umbral se puede establecer a partir del Nivel de Fondo establecido o mediante intercalibración, si existen datos sobre calidad del aire. En los trabajos de biomonitorización con musgos es común establecer niveles de caracterización en función de los *factores de contaminación* (FC) observados. Por ejemplo, se considera que un $FC < 2$ es indicativo de contaminación NULA, lo que puede ser asimilado a un *Valor Guía*; como *Valor Límite* se puede tomar como Umbral n veces el FC. En función del valor de n se pueden establecer diferentes niveles de exigencia. Por ejemplo, $2 < FC < 3,5$ supone una contaminación DÉBIL; $3,5 \leq FC < 8$ supone contaminación MODERADA; $8 \leq FC < 27$ supone contaminación GRAVE, y $27 \leq FC$ supone contaminación EXCEPCIONAL. Otra alternativa es aplicar niveles de significación estadística ($P < 0.05$, $P < 0.01 \dots$) como resultado de la distribución de los datos de cada contaminante en la región.
- *Número de superaciones/año del Umbral fijado para un contaminante en cada localidad.* Cuando se dispone de varias campañas anuales se puede calcular la frecuencia interanual de superación de los Umbrales establecidos.
- En los dos casos anteriores, para evaluar el riesgo que supone la presencia de una mezcla de contaminantes en una localidad, se puede integrar todos los contaminantes analizados en un índice ecotoxicológico de tipo aditivo, como el *Índice de Riesgo Ecológico*

Potencial (IREP). Para calcular el IREP se requiere primero la estima de los *Factores de Riesgo Ecológico Potencial (FREP)* de cada sustancia o elemento. Cada FREP es igual al producto del *factor de contaminación* por el *factor de toxicidad*. El IREP de cada punto será la suma de los FREP de todas las sustancias o elementos analizados en ese punto. Posteriormente se establece una escala de interpretación que varía dependiendo del número y tipo de contaminantes considerados. Esto permite representar con un solo dato la calidad del aire de una localidad o de toda la región (*Índice de sostenibilidad de la calidad del aire ambiente*), mediante:

- Frecuencia de localidades con un valor de IREP superior o inferior a un Umbral determinado.
- Valor promedio del IREP para todo el territorio.
- Porcentaje del territorio con IREP inferior al Valor Guía.

Cualquiera de los *indicadores atmosféricos de sostenibilidad* planteados, reflejan el impacto de los contaminantes en los ecosistemas, y representan fielmente el estado de la Comunidad. Además, el establecimiento de Indicadores de Sostenibilidad a partir de la Red Autónoma de Biomonitorización de la Contaminación por Metales Pesados (RABCMP) presenta grandes ventajas, debido a las especiales características de la Red:

- Se obtienen a partir de numerosas estaciones de medida, localizadas de forma regular a lo largo de todo el territorio. Por lo tanto, representan todo el territorio de manera equivalente.
- Se puede considerar un gran número de sustancias contaminantes (Metales pesados, Dioxinas, Furanos, PCB, PAH,....).

Observatorio de la Sostenibilidad en España (OSE)

El *Primer Informe del Observatorio de la Sostenibilidad en España (2005)* –Convenio MMA / Fundación General de la Universidad de Alcalá y la Fundación Biodiversidad- indica que:

- El OSE aspira a convertirse en un centro de referencia a nivel estatal que, de forma rigurosa recopile, elabore y evalúe la información básica sobre sostenibilidad en España. Teniendo presente su triple dimensión social, económica y *ambiental*. El OSE centra sus actividades en la *recopilación y selección de los datos disponibles y su posterior elaboración y transformación en información relevante de uso directo*.
- Su segundo campo de actividad es *la investigación sobre nuevos indicadores y modelos*. Además, *establecerá escenarios y tendencias, prestando especial atención a los estudios de prospectiva*.
- Pretende objetivar, en la medida de lo posible, los progresos hacia un desarrollo más sostenible, *utilizando los mejores indicadores actualmente disponibles*.
- En lo tocante a *Indicadores de Sostenibilidad Ambiental* (p.e. Calidad Ambiental y Salud) existe un preocupante desconocimiento respecto al grado de exposición o los efectos sobre la población de los contaminantes. Muchos de los indicadores están en:
 - ✓ *Situación no definida o difícil de evaluar*
 - ✓ *Falta de información o datos*

Además de facilitar el cumplimiento de las Directivas europeas, la Red Autonómica de Biomonitorización de la Contaminación por Metales Pesados puede suministrar al OSE una información objetiva, robusta e integrada.

2. RELACIÓN ENTRE LA CONCENTRACIÓN METÁLICA EN LA ATMÓSFERA (AIRE Y DEPÓSITOS) Y LA ACUMULADA POR LOS MUSGOS

Antecedentes

En la bibliografía se pueden encontrar numerosos trabajos sobre la capacidad de bioconcentración de los musgos y su relación con las concentraciones medidas en el aire o en los depósitos, con especial hincapié en los elementos contemplados en las Directivas de la UE (As, Cd, Hg, Ni y Pb). Los trabajos realizados indican que el interés del tema está en alza en diferentes países. Sobre todo, los datos suministrados por la Red Europea de Biomonitorización de la Contaminación Atmosférica (*Heavy Metals in Mosses Survey*) son muy útiles para investigar la calidad del aire y relacionarlos con otros procesos como cargas críticas, eco-regionalización, evaluación del riesgo y estudios epidemiológicos (Harmens *et al.*, 2007, 2008). A continuación destacaremos algunos trabajos importantes, especialmente en el campo metodológico.

Gjengedal y Steinnes (1990) estudiaron los niveles de acumulación en *Hylocomium splendens* y *Sphagnum fuscum*, mediante lluvia artificial con soluciones de Zn, Cu, Cd y Pb. El principal objetivo era comprobar en qué medida la bioacumulación está condicionada por la competencia o por reacciones de complejación entre los principales cationes y aniones presentes en la precipitación. Además, estudiaron el efecto del pH y la temperatura sobre la acumulación metálica. Comprobaron que si se incrementa la concentración de los metales en la precipitación, también se incrementa la concentración en el musgo. Sin embargo, la bioconcentración de Zn y parcialmente la de Cu es menor cuanto mayor es el contenido de sales en precipitación. Esto sugiere que los cationes presentes en la precipitación, como Na^+ y Mg^{2+} , pueden afectar la acumulación por competencia. Posiblemente también el Cl^- puede interferir mediante reacciones de complejación. La bioacumulación de Zn y Cd es dependiente del pH. El almacén corporal de los cuatro metales se incrementa con la temperatura. Los resultados de estos experimentos son muy interesantes a la hora de interpretar los datos de la deposición atmosférica vía análisis en musgos, en función de las condiciones ambientales dominantes (climas marítimos o continentales).

Dentro de la *Red Europea de Biomonitorización de la Calidad del Aire*, se muestrearon varias especies de musgos en Holanda, Alemania y Suiza, y se realizaron comparaciones interespecíficas de las concentraciones (Wolterbeek *et al.*, 1995). Las especies de musgo consideradas fueron *Pleurozium schreberi*, *Brachythecium rutabulum*, *Hypnum cupressiforme*, *Hylocomium splendens*, y *Scleropodium purum*. Después de la digestión de las muestras, se analizaron As, Cd, Ni y Pb, entre otros elementos. Se estimaron las variaciones locales de las concentraciones de los elementos tomando como base los análisis de *P. schreberi*, y se compararon las concentraciones en las especies mediante correlaciones lineales ponderadas y no ponderadas. Los resultados indicaron que los análisis de muestras replicadas entre laboratorios y el uso de material certificado pueden ayudar a resolver el análisis de series temporales. Las calibraciones se pueden basar en correlaciones significativas ($P=0.05$), pero su aplicación queda restringida a gran escala debido a que las diferencias ambientales pueden dar lugar a resultados poco válidos. Para la calibración *S. purum* / *P. schreberi* utilizaron 49 muestras y 25 para la calibración *H. cupressiforme* / *P. schreberi*.

Fernández *et al.* (2000) y recientemente Carballeira *et al.* (2008) compararon la capacidad de bioconcentración de 15 contaminantes atmosféricos entre dos especies de musgo terrestre (*Pseudoscleropodium purum* e *H. cupressiforme*) en Galicia. Las rectas de intercalibrado obtenidas, por los elevados coeficientes de determinación, permiten su utilización en un amplio intervalo de concentraciones. En general, *H. cupressiforme* presentaba una mayor capacidad de bioconcentración que *P. purum*, capacidad que no se ha podido explicar por diferencias en la capacidad de intercambio catiónico, en la composición de las paredes celulares o en la superficie específica de los filidios.

Por primera vez, Berg *et al.* (1995) estimaron las eficiencias de acumulación de contaminantes atmosféricos en *H. splendens*. Compararon las concentraciones de As, Cd, Ni y Pb en el musgo (entre otros elementos) con medidas de deposición total en seis estaciones de Noruega. Los elementos transportados a larga distancia (entre ellos As, Cd y Pb) mostraban, generalmente, correlaciones significativas entre los musgos y la deposición húmeda. Estimaron que la eficiencia de almacenamiento relativa de estos elementos respecto a Pb son del siguiente orden: As, 10–25% y Cd, 50–65%.

Posteriormente, Ceburnis *et al.* (1999) examinaron las principales fuentes localizadas en Lituania que afectan al contenido de metales pesados en musgos mediante la comparación entre las concentraciones de metales en musgos y los correspondientes niveles de deposición calculados a partir de los análisis de la deposición total. Midieron la bioconcentración en *H. splendens*, *P. schreberi* y *Eurhynchium angustirete* en 20 localidades y en 30 pares de colectores, así como la eficiencia relativa de acumulación en el musgo usando el Pb como control. Todos los elementos en musgo, excepto Pb y Cd, parecían estar más o menos influenciados por factores ambientales (p.e., el Ni podía verse afectado por la salinidad). Concluyeron que, excepto para Mn, Fe y parcialmente Zn, los musgos reflejan fundamentalmente la deposición atmosférica, y que la conversión de concentraciones metálicas en musgos en valores de deposición son problemáticas para los elementos analizados excepto para Pb, Cd, Ni y Cu (no estudiaron As).

Mediante un dispositivo experimental apropiado, Ceburnis y Valiulis (1999) estudiaron la relación teórica entre la concentración metálica en el musgo y la tasa de deposición atmosférica, teniendo en cuenta el incremento de biomasa del musgo y su eficiencia de almacenamiento (E) respecto a la deposición total. Comprobaron que las dos especies estudiadas presentaban similares valores de E. La E absoluta frente a la relación D/D_m tendía a ser del 80%, siendo la intercepción menor cuanto mayor es la precipitación. La retención mediana para ambos musgos y metales era aproximadamente del 65%, mientras que la retención media está alrededor del 60%, un valor similar al obtenido por otros autores (Berg *et al.*, 1995; Ceburnis *et al.*, 1999). Los resultados obtenidos por Ceburnis y Valiulis (1999) confirman que la eficacia de captura varía con la cantidad de precipitación al variar el equilibrio captura-lavado (la eficacia relativa disminuye con elevadas precipitaciones) e indican que los musgos reflejan mejor la deposición a largo plazo (anual) que a corto plazo (periodos menores a 1 mes). Couto *et al.* (2003) comprobaron en Galicia que dos muestreos al año (preferentemente equinocciales) son suficientes para reflejar la concentración metálica corporal media anual del musgo en una localidad.

La posibilidad de utilizar los datos de acumulación metálica en musgos como una vía de cálculo de los depósitos atmosféricos y las cargas críticas fue planteada por Gombert *et al.* (2002). En un amplio estudio, analizaron 10 metales (incluidos los 5 contemplados en la Directiva UE) usando la red *Heavy Metals* de Francia (500 localidades) y varias especies de musgos: *P. schreberi* (112 muestras), *H. splendens* (52), *H. cupressiforme* (200), *P. purum*

(160) y *Thuidium tamariscinum* (39). No intercalibraron los musgos, asignando a cada localidad la concentración más elevada. Emplearon diferentes métodos de clasificación y concluyeron que: 1) *The European Classification* no es un método estadístico y puede variar la clasificación a medida que se aumentan o eliminan países; 2) el *K-means algorithm* es un método estadístico pero también pueden cambiar los *clusters* a medida que se añaden datos en el espacio o en el tiempo; y 3) el *Mouvet method* no es un método estadístico, pero es un método matemático y estandarizado, donde *la noción de calidad se asocia a cada clase*, lo que permite realizar comparaciones, y es estable aunque se varíen los datos en el espacio o el tiempo, debido al establecimiento del Nivel de Fondo. Además, los dos primeros métodos no están asociados a una escala ecotoxicológica como el de Mouvet, pero señalaron que es necesario replantear la asignación de las clases establecidas originalmente para los musgos acuáticos a los terrestres (este aspecto fue resuelto más adelante por Fernández y Carballeira (2002)). Después de un análisis crítico, concluyeron que los musgos, aunque no permiten calcular fácilmente la deposición metálica absoluta, sí permiten establecer comparaciones espacio-temporales. En este sentido, el método de Mouvet, bien adaptado, suministraría datos realistas sobre cargas críticas: *estimación de límites críticos y visualización de la deposición atmosférica relativa*. Por último, señalaron que los métodos de medida de estrés en musgos suministrarían información adicional muy interesante para la estima de cargas críticas.

Por último, Fowler *et al.* (2006) estudian la relación entre los contenidos en musgo y los depósitos atmosféricos en la red del Reino Unido. La red consta de diez localidades en las que se mide precipitación (periodicidad 1-4 semanas), partículas (1 semana), Hg^{gas} (2 semanas) y $Hg^{particulado}$ (mensual). En otras tres localidades solamente se mide la deposición por precipitación y en dos localidades más se mide la deposición en nieblas y en precipitación. Esta red aporta medidas de alta calidad sobre numerosas concentraciones metálicas (incluidos As, Cd, Hg, Ni y Pb) en precipitación total, niebla y aire (PM_{10}) de localidades rurales. Para el conjunto de los metales y localidades, la deposición húmeda representaba el 65-82% del total, aumentando cuando la precipitación superaba los 1500 mm año⁻¹. La deposición seca fluctuaba del 16 al 32%, pero para casi todos los metales representaba el 30% de la deposición total anual. La niebla depositaba entre 1,3 y 2,5% del total. El $Hg^{inorgánico}$ representaba el 97% del total. La relación entre concentraciones metálicas precipitación/aire variaba con el metal considerado. Al comparar las correspondencias entre los diferentes métodos de estima de las emisiones y de las deposiciones de Cd, Pb y Zn para todo el Reino Unido, comprobaron que los mejores ajustes emisión-deposición se obtenían

con la red de musgos frente a otros métodos o modelos de emisión (*U.K. National Atmospheric Emissions Inventory / NAEI 1998; U.K. NERC Centre for Ecology and Hydrology / CEH 1997*) y de deposición (*EMEP 1998; U.K. NERC Centre for Ecology and Hydrology / CEH 1997, Musgos 97*). Por ello, después de estandarizar los datos de los musgos respecto a *P. schreberi*, plantearon intercalibrar los resultados obtenidos en los depósitos con la red europea de musgos para poder disponer de un patrón espacial más detallado de la deposición.

Para realizar una correcta interpretación de la deposición atmosférica con musgos, ha de tenerse en cuenta que la eficiencia en la captura de los depósitos puede estar condicionada por factores ambientales como la temperatura, el pH del agua de lluvia o la salinidad (zonas marítimas vs zonas de interior). El concepto de eficiencia relativa de almacenamiento permite ponderar la eficiencia absoluta de un elemento por otro control, como Pb. El efecto de la cubierta vegetal se reduce a determinados elementos (Zn y Mn según Ceburnis *et al.*, 1999; solamente Mn según Fernández, 1999). La eficacia de captura varía con la cantidad de precipitación al variar el equilibrio captura-lavado. Los musgos son más eficaces capturando la deposición seca que la húmeda. Esto es un factor que condiciona la aplicación de los modelos si varía la ratio entre las deposiciones Seca/Total de un lugar a otro o con la estación astronómica (Couto *et al.*, 2004). También, Rey-Asensio y Carballeira (2007) estudian, en cuatro estaciones situadas en el entorno de dos centrales térmicas, la relación entre la deposición atmosférica y la bioacumulación en musgos nativos y trasplantados. Con los trasplantes diferencian la eficiencia de bioconcentración de la deposición seca respecto a la total. Los patrones de bioacumulación fueron muy similares en los dos tipos de deposición (Total y Seca) y en todas las estaciones. Para Zn, el elemento con la serie de datos más amplia, se comprobó que el musgo nativo presentaba una eficiencia del 73% de la deposición Total, mientras que la eficiencia de absorción media del trasplantado era del 66% y de ésta el 49% se realiza vía deposición Seca. Esto significa que durante los períodos secos los musgos son más propensos a acumular los contaminantes atmosféricos que durante los períodos húmedos, debido al conflicto que se genera entre la bioconcentración y el lavado que tienen lugar al mismo tiempo.

Estos aspectos hacen que la estima de la deposición metálica atmosférica a través de los musgos sea compleja. Pero la medida o el cálculo de la deposición atmosférica de manera convencional es por sí mismo un proceso igualmente complejo. Los resultados tienen

diferente validez según el procedimiento utilizado. Por ejemplo, la información obtenida mediante deposición húmeda (la más habitual) no es comparable con el análisis de partículas. La información sobre la fracción particulada de los microcontaminantes o la vehiculada por las partículas es muy escasa, por lo que se discute qué fracción es la más representativa. Así, para evaluar los efectos sobre la salud humana, sabemos qué fracción es inhalable o respirable pero desconocemos el grado de absorción de los contaminantes transportados en cada fracción. Por ello, con la información actualmente disponible, la estima de la deposición atmosférica a través de los musgos sigue siendo la mejor alternativa, sobre todo cuando se quiere obtener una expresión espacio-temporal de amplios territorios o en entornos industriales a una escala detallada (Fowler *et al.*, 2006). Lo mismo se puede decir para el cálculo de cargas críticas (Gombert *et al.*, 2002), ya que varios países europeos participaron en un programa específico basado en la información suministrada por los musgos para obtener eco-regionalizaciones o para la evaluación del riesgo (Pesch y Schroder, 2006). Como estas cuestiones inciden en la *biodisponibilidad* de los contaminantes depositados, la concentración corporal del musgo refleja adecuadamente este aspecto ecotoxicológico, lo que no ocurre con los depósitos medidos en precipitación o en partículas.

Por otro lado, se ha comprobado que los mejores ajustes se consiguen entre la concentración en trasplantes de musgos bajo cubierta y la deposición seca (Rey-Asensio y Carballeira, 2007). Además, Amblard-Gross *et al.* (2002) comprobaron, mediante biomonitorización con musgos trasplantados (*moss plate*), que la toxicidad de la deposición seca es independiente de la carga de las partículas. Es decir, que a igual carga de partículas (fracciones y concentraciones metálicas), las procedentes de diferentes localidades no ejercen la misma toxicidad sobre el musgo; esto es debido a que la diferente naturaleza y composición de las partículas sedimentables influyen en la biodisponibilidad de las toxinas. Esto también es muy interesante, pues el musgo facilita la realización de estudios epidemiológicos basados en relaciones entre la concentración corporal, como medida indirecta de la exposición a los tóxicos (inhalación potencial), y la incidencia de enfermedades en humanos (p.e. del aparato respiratorio, cardiovascular, etc.: Wappelhorst *et al.*, 2000; Heim *et al.*, 2002; Wolterbeek y Verburg, 2004; Hellstrom *et al.*, 2004).

Modelo para la predicción de la concentración metálica en aire a partir de la concentración en el musgo

Con la información suministrada a partir de los trabajos mencionados y nuestros datos, hemos construido un modelo para la predicción de la concentración metálica media anual en el aire a través de las relaciones establecidas entre la deposición total anual y la concentración corporal en los musgos.

El modelo, en primer lugar, normaliza el contenido corporal de la especie de musgo utilizado frente a la especie control:

$$M_M = f M_m$$

Luego, transforma el contenido corporal en deposición total, teniendo en cuenta la precipitación del lugar, de tal forma que:

$$M_M = a + b M_P \rightarrow M_P = [M_M - a] / b \rightarrow M_P (\text{g ha}^{-1} \text{año}^{-1}) = [M_P] (\mu\text{g l}^{-1}) \times P_a / 100 \rightarrow \\ [M_P] (\mu\text{g l}^{-1}) = M_P (\text{g ha}^{-1} \text{año}^{-1}) \times 100 / P_a$$

Por último, predice la concentración media anual en el aire a partir de la deposición total anual, mediante:

$$R = [M_P] (\mu\text{g l}^{-1}) / [M_A] (\text{ng m}^{-3}) \rightarrow [M_{\text{aire}}] (\text{ng m}^{-3}) = [M_P] (\mu\text{g l}^{-1}) / R \rightarrow [M_A] (\text{ng}/1.23 \text{ kg}) = \\ [M_P] (10^3 \text{ ng l}^{-1}) / R \rightarrow [M_A] (\text{ng kg}^{-1}) = [M_P] d_a \times 10^3 / R (\text{ng l}^{-1})$$

Donde:

M_M Concentración del metal en el musgo estándar ($\mu\text{g g}^{-1}$)

M_m Concentración del metal en el musgo ($\mu\text{g g}^{-1}$)

f Factor de intercalibración $M_M = f \cdot M_m$

M_P Concentración del metal en la precipitación ($\text{g ha}^{-1} \text{año}^{-1}$)

M_A Concentración del metal en el aire (ng m^{-3})

P_a Precipitación anual ($\text{l m}^{-2} \text{año}^{-1}$)

d_a Densidad media del aire

R *Scavenging ratio* = $M_P (\mu\text{g l}^{-1}) / M_A (\text{ng m}^{-3})$

Verificación del modelo

En Galicia, pudimos verificar la validez del modelo al disponer de datos simultáneos de deposición atmosférica total y concentración corporal en musgos nativos. Durante 6 años analizamos a escala mensual la deposición atmosférica total y las concentraciones en musgos procedentes de cuatro estaciones situadas en el entorno de dos centrales térmicas de carbón. El modelo sólo se pudo construir correctamente para Zn, ya que el resto de los contaminantes en la deposición total estaban la mayoría del tiempo por debajo del nivel de cuantificación.

La deposición total anual de Zn fluctuó, para el conjunto de las estaciones, entre 2000-14000 g ha⁻¹ año⁻¹, y la concentración en musgo entre 40 y 210 µg g⁻¹. Con la información obtenida a escala anual (24 pares de datos) comprobamos la relación entre la deposición total y la bioacumulación, obteniendo la siguiente recta de regresión:

$$[\text{Zn}_{\text{Deposición total}}] (\text{g ha}^{-1}\text{año}^{-1}) = 32,13 [\text{Zn}_{\text{musgo}}] (\mu\text{g g}^{-1}) + 661,21 \quad (r^2 = 0,36; P < 0,05).$$

Al no disponer de datos sobre concentración en el aire (PM₁₀), solamente podemos verificar parcialmente el modelo (estima de la deposición total). Para la estima de la concentración en el aire partimos de la deposición total predicha y aplicamos la segunda parte del modelo anterior. De esta forma comprobamos que:

- Al Nivel de Fondo regional de Zn en musgo (30 µg g⁻¹) le corresponde una concentración media anual en el aire de 3,46 ng m⁻³. Este valor es inferior a la referencia (<5 ng m⁻³) de un aire no contaminado.
- A la concentración mediana regional en musgo (40 µg g⁻¹) le corresponde 4,22 ng m⁻³ en aire, igualmente inferior a la referencia bibliográfica (<5 ng m⁻³) de un aire limpio.
- Sin embargo, cuando se estudian entornos industriales, como por ejemplo una siderurgia de ferralla internacional, se predicen a través del musgo muestreado valores del orden de 56,69 ng m⁻³ en aire a 1 km de distancia. Este valor es superior a la referencia dada de un aire claramente contaminado (>50 ng m⁻³ de Zn).

Ejemplos de aplicación del modelo en Galicia

As

Según la UE, para la media anual el Valor Límite, el Umbral Superior e Inferior de Evaluación del contenido total de As en la fracción PM₁₀ (Directiva 2004/107/CE; 199/30/CE) es de 6, 3,6 y 2,4 ng m⁻³, respectivamente. El modelo utiliza 1,23 como densidad media anual del aire y 2000 mm como precipitación media anual.

Teniendo en cuenta que, en la última campaña realizada (170 estaciones), la mediana de la concentración en musgo de As fue 0,129 µg g⁻¹, calculamos la mediana correspondiente en el aire, y comprobamos que en el 50% del territorio la concentración de As en el aire (0,14 ng m⁻³) es muy inferior tanto al valor sin efectos adversos conocidos para exposiciones crónicas dado por la OMS (1,5 ng m⁻³) como para el *Umbral Inferior* del Valor Límite de UE (2,4 ng m⁻³).

Si nos centramos en el estudio de valores máximos de inmisión en entornos industriales, tenemos dos casos. En el entorno de una siderurgia, que utiliza ferralla internacional, se observaron concentraciones en musgo de hasta 4,75 µg g⁻¹, que se corresponden con una concentración de As en el aire de 11,98 ng m⁻³. Este valor casi duplica el *Valor Limite* dado por la UE y es 8 veces el Umbral sin efectos adversos conocidos para exposiciones crónicas dado por la OMS (1,5 ng m⁻³). Otro caso es el entorno de una siderurgia de FeSi, donde se recolectaron musgos con 5,67 µg g⁻¹, cuya concentración estimada de As en el aire es de 14,33 ng m⁻³, que supera en más de dos veces el Valor Límite de la Directiva UE.

Cd

En la última campaña de la Red de Biomonitorización de Galicia, la mediana de Cd fue 0,072 µg g⁻¹ y el valor máximo encontrado 0,615 µg g⁻¹. Para este valor máximo la concentración en aire correspondiente fue 0,91 ng m⁻³, valor que no alcanza el *Umbral Inferior* dado en la Directiva UE (2 ng m⁻³) y que se corresponde con un aire rural no contaminado (<1,5 ng m⁻³).

Ni

La concentración corporal mediana de Ni en *P. purum* en la última campaña de la Red de Galicia fue $3,4 \mu\text{g g}^{-1}$ y el valor máximo encontrado $37,5 \mu\text{g g}^{-1}$. Al valor mediano le corresponde una concentración en el aire de $1,53 \text{ ng m}^{-3}$, valor menor que el Umbral Inferior de 10 ng m^{-3} dado en la Directiva UE. Incluso el valor mediano es inferior al nivel más exigente (aire limpio $< 3 \text{ ng m}^{-3}$).

Para la estación más contaminada de la red el modelo predice una concentración media anual en el aire de $17,37 \text{ ng m}^{-3}$, que supera el Umbral Superior (14 ng m^{-3}) pero sigue estando por debajo del Valor Límite (20 ng m^{-3}) dado por la UE.

La situación se agrava en entornos industriales. Así, en el entorno de una fábrica de alúmina-aluminio las concentraciones de Ni en musgo alcanzan los $140 \mu\text{g g}^{-1}$, que se corresponden con $21,49 \text{ ng m}^{-3}$, superando ligeramente el Valor Límite de la UE (20 ng m^{-3}).

Estos ejemplos confirman que el modelo desarrollado predice una concentración del contaminante en el aire, a partir de la concentración corporal en el musgo, coherente con la realidad. Por ello, a continuación planteamos predecir, para las condiciones de Galicia, la concentración en musgo que se corresponde a cada nivel de referencia en aire dado por la Directiva de la UE. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1. Correspondencias entre la concentración del contaminante en el aire (deposición total) y en el musgo *P. purum* recolectado en GALICIA. Niveles de referencia (fondo) en musgo propuestos en la evaluación.

Elemento	Límites de la Concentración en el Aire propuestos en la legislación (ng m⁻³)	Concentración en musgo predicha para GALICIA (µg g⁻¹)	Nivel de referencia en musgo (P<0.05)	
As	Valor Límite	6.0	2.53	
	Umbral Superior	3.6	1.52	0.251
	Umbral Inferior	2.4	1.01	
Cd	Valor Límite	5	1.87	
	Umbral Superior	3	1.12	0.085
	Umbral Inferior	2	0.75	
Ni	Valor Límite	20	6.93	
	Umbral Superior	14	4.85	5.495
	Umbral Inferior	10	3.47	

La Tabla 1 también muestra los niveles de referencia probabilísticos (P<0.05) obtenidos para Galicia que permiten diferenciar las estaciones limpias (Nivel de Fondo). Se puede comprobar que en todos los casos el nivel de referencia en los musgos está por debajo de la concentración corporal predicha que se corresponde con los Valores Límite de la

Directiva europea. Incluso en el caso de As y Cd el nivel de referencia es muy inferior (4 y 9 veces menos, respectivamente) al Umbral Inferior del Valor Límite.

Además, hay que tener en cuenta que el valor predicho dispone de un margen de seguridad, puesto que el modelo predice la concentración del contaminante en la deposición total atmosférica, cuyo valor siempre es superior a la concentración determinada en una parte, la fracción (PM₁₀) considerada en la legislación.

Aplicación del modelo a La Rioja y obtención de los Niveles de Fondo

El modelo desarrollado en las páginas anteriores no se puede aplicar a La Rioja debido a las diferencias en las condiciones ambientales. Solamente las diferencias en la precipitación media anual (2000 mm en Galicia frente a 550 mm en La Rioja) crean fuertes desequilibrios entre carga/lavado y entre las fracciones seca/húmeda que hacen arriesgada su aplicación. En este caso, el modelo sobreestimaría la concentración en el aire al ser más eficiente la bioacumulación por el musgo de la deposición seca frente a la húmeda y al reducirse el efecto de lavado.

Pero, tal como hemos demostrado antes, los niveles de referencia probabilísticos ($P < 0.05$) –Niveles de Fondo- obtenidos en los musgos permiten *per se* segregar, de manera exigente, las estaciones con una buena calidad del aire.

Carballeira *et al.* (2008) comprueban que la capacidad de bioconcentración es muy superior en *H. cupressiforme*, de tal forma que si calculamos los Niveles de Fondo teóricos en *H. cupressiforme* frente a *P. purum* mediante intercalibración, estos serían en Galicia 4 veces superiores en As y Ni y 2 veces en Cd, Pb y Hg. Como era de esperar, los niveles de referencia probabilísticos ($P < 0.05$) obtenidos para el Norte de España y aplicables a La Rioja en *H. cupressiforme* también son superiores en todos los casos a los obtenidos en Galicia para *P. purum* (Tabla 2).

Tabla 2. Niveles de Fondo ($P < 0.05$) en musgos ($\mu\text{g g}^{-1}$) para Galicia y Norte de España.

Elemento	Nivel de Fondo	
	GALICIA <i>P. purum</i>	NORTE DE ESPAÑA <i>H. cupressiforme</i> P<0.05
As	0.251	0.551
Cd	0.085	0.178
Hg	0.045	0.252
Ni	5.495	9.428*
Pb	4.571	13.804

* Obtenido por intercalibración con *P. purum*.

Mouvet (1986) considera que una situación se puede considerar de *Contaminación Nula* o imperceptible cuando el factor de contaminación es inferior a dos veces el Nivel de Fondo (NF). De esta forma se pretende absorber todo tipo de errores acumulados desde el muestreo hasta la determinación analítica. También se sabe, empíricamente, que es muy poco probable que factores de contaminación bajos de compuestos homobióticos, como metales y metaloides, puedan ocasionar daños a organismos, poblaciones o ecosistemas.

Si asimilamos el valor de dos veces el Nivel de Fondo en el musgo al *Umbral Inferior* de calidad del aire ambiente, podemos calcular el *Umbral Superior* y el *Valor Límite* correspondiente, tal como recoge la Tabla 3, aplicando las relaciones existentes entre los distintos Umbrales y los Valores Límite que determina la normativa (Tabla 6).

Tabla 3. Concentraciones en musgo que se corresponden con los Umbrales de la calidad del aire ambiente.

	Nivel de Fondo (NF)	Umbral Inferior (2 NF)	Umbral Superior	Valor Límite (VL)	VL/NF
As (ng g⁻¹)	551	1102	1653	2755	5
Cd (ng g⁻¹)	178	356	534	890	5
Hg (ng g⁻¹)	252	504	*	*	*
Ni (µg g⁻¹)	9.4	18.8	26.3	37.6	4
Pb (ng g⁻¹)	13.8	27.6	48.3	69.0	5

* Actualmente no se dispone de Valores Límite y Umbrales para este elemento.

En Galicia, mediante la aplicación del modelo predictivo, comprobamos que la relación entre el Valor Límite y el Nivel de Fondo (VL/NF) era del orden de 10 para As y de 22 para Cd. Si aplicamos el modelo desarrollado por Fowler *et al.* (2006) a los resultados obtenidos por Gombert *et al.* (2002) en Francia, la relación da 8 para As y 10 para Cd. Teniendo en cuenta que la relación VL/NF en nuestro caso es 4 para Ni y 5 para el resto de los elementos (ver Tabla 3) podemos concluir que los niveles de clasificación de calidad del aire ambiente obtenidos por este método se pueden calificar como **muy exigentes**. Estos niveles son los empleados para construir los Mapas 2 a 6 que muestran la variabilidad espacial de la calidad del aire de La Rioja respecto a los elementos contemplados en las Directivas (ver sección de Resultados).

3. CRITERIOS PARA LA EVALUACIÓN DE LA POLUCIÓN ATMOSFÉRICA

Consultadas diferentes fuentes, los niveles encontrados para la evaluación de la contaminación atmosférica se resumen en las Tablas 4 y 5. No encontramos información adecuada sobre Hg gas o en partículas (los Valores Límite y Umbrales están pendientes de establecerse por la normativa UE). Se puede observar que la disparidad de criterios sobre efectos es muy grande. Así la Directiva europea es muy poco exigente con el Pb (Valor Límite 500 ng m^{-3}) frente a la concentración media de zonas limpias ($<1 \text{ ng m}^{-3}$); lo contrario ocurre con el As.

Tabla 4. Niveles de concentración metálica establecidos por diversas normativas y organizaciones para evaluar la calidad del aire.

Elemento	Concentración (ng m^{-3})	Concentración media en aire no contaminado Europa (ng m^{-3})
As	*6 ***1.5	16
Cd	*5	3
Ni	*20 **10-50 ***0.38	<10
Pb	*500	1

* Valor Límite para la media anual del contenido total en la fracción PM_{10} (Directivas 2004/107/CE; 199/30/CE)

** Objetivo de calidad del aire exterior

*** Valor Límite dado por la OMS para exposición crónica

Tabla 5. Niveles de concentración metálica en aire (ng m^{-3}) en la base de datos TOXNET.

Metal (ng m^{-3})	Remoto	Rural	Urbano	Cerca de fuentes industriales
Cd		1-1.5	5-50	600
Ni	0.01-3	Media 6	3-30	70-770
Pb	0.1-1.0	<100	100-5000 (media 150)	
As	OSHA estándar ocupacional TLV = 10			

Tabla 6. Evaluación de las concentraciones en el aire ambiente en una zona o aglomeración (As, Cd, Ni y BaP según la Directiva 2004/107/CE; Pb según R.D. 1073/2002).

	As	Cd	Ni	Pb	BaP
Valor Límite¹	6	5	20	500	1
Margen de tolerancia				General: 0 a partir del 1/1/2005 Fuentes específicas ² : 0 a partir del 1/1/2010 Antes: + 100 $\text{ng m}^{-3} \text{ año}^{-1}$	
Umbral Superior de Evaluación (% del Valor Objetivo)	60% (3.6 ng m^{-3})	60% (3 ng m^{-3})	70% (14 ng m^{-3})	70% (350 ng m^{-3})	60% (0.6 ng m^{-3})
Umbral Inferior de Evaluación (% del Valor Objetivo)	40% (2.4 ng m^{-3})	40% (2 ng m^{-3})	50% (10 ng m^{-3})	40% (200 ng m^{-3})	40% (0.4 ng m^{-3})

¹ También Valor Objetivo, referente al contenido total en la fracción PM_{10} (ng m^{-3}) como promedio en un año natural.

² La zona en que sean aplicables Valores Límites superiores no sobrepasará un radio de 1000 m a contar de dichas fuentes específicas.

En la Tabla 6 se recogen los Valores y Umbrales de las mediciones en el aire ambiente (PM₁₀) de As, Cd, Ni, Pb y BaP -para una zona o aglomeración- según la Directiva 2004/107/CE y el R.D. 1073/2002.

Los criterios seguidos por la CE para establecer los niveles de concentración en el aire ambiente (Tabla 6) que reduzcan al mínimo los efectos perjudiciales para la salud humana se basan en el concepto de *riesgo unitario*. Riesgo unitario se corresponde con el riesgo extra de contraer cáncer en caso de exposición a 1 µg m⁻³ durante toda la vida. En el caso de los contaminantes para los que la OMS establece un riesgo unitario, los Umbrales se refieren a un suplemento de riesgo aceptable durante toda la vida. Como la OMS no formula ninguna recomendación sobre cuál es el nivel de riesgo aceptable, el enfoque seguido por los grupos de trabajo fue el mismo que el de la Directiva 98/83/CE relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano, en el que se utilizaba como punto de partida un *riesgo adicional* para el ciclo de vida de 1 en un millón. Cuando no pueda facilitarse un riesgo unitario, la evaluación de los impactos sobre la salud humana se refiere a efectos no cancerosos. Los niveles de protección propuestos contaron con el apoyo general del Comité Científico de la Toxicidad, la Ecotoxicidad y el Medio Ambiente (CSTEE).

El Grupo de Trabajo sobre los metales consideró que en la actualidad no existen pruebas suficientes de que el *arsénico* pueda actuar como un agente genotóxico, implicando que para los mecanismos conocidos existe un Umbral de Seguridad. Por el contrario, el CSTEE opina que el arsénico debería clasificarse como genotóxico. Al presumir que el arsénico es un cancerígeno genotóxico para los seres humanos, y por consiguiente concluir que no existe un nivel de Umbral por debajo del cual no se produzcan efectos, cualquier evaluación del riesgo para la salud humana debería basarse en el enfoque del riesgo unitario. La OMS propone un riesgo unitario de $1,5 \times 10^{-3} (\mu\text{g m}^{-3})^{-1}$ para el arsénico. Traduciendo este riesgo unitario en una concentración media anual que sería equivalente a un riesgo durante toda la vida de 1 en un millón, se obtiene una concentración de 0,66 ng m⁻³. Sin embargo, en relación con la probable existencia de un Umbral, el Grupo de Trabajo consideró que el enfoque del riesgo unitario sobrestimaría el verdadero riesgo, por ello se consideró un enfoque de *pseudoumbral* y se concluyó que las concentraciones medias anuales totales de

arsénico inferiores a una franja de 4 a 13 ng m⁻³ reducirían al mínimo los efectos perjudiciales para la salud humana.

Aunque, por lo general, la ingestión por vía oral de *cadmio* es la forma de exposición más importante, existen pruebas suficientes de que el cadmio del ambiente constituye un riesgo para la salud humana. Puede tener importantes efectos cancerígenos y no cancerígenos y existe una probabilidad razonable de que sea genotóxico. En relación con los efectos no cancerígenos, el riñón es el órgano crítico. El nivel mínimo con efecto nocivo observado (LOAEL: *Lowest observed adverse effect level*, tal como se define en los Valores Guía sobre la calidad del aire en Europa de la OMS) de 100 µg m⁻³ fue identificado por la OMS en relación con la disfunción renal. Extrapolando a una dosis sin efecto adverso observado (NOAEL: *No observed adverse effect level*), teniendo en cuenta la exposición durante toda la vida y la incertidumbre *intraespecies*, la OMS recomienda un Valor Límite no canceroso de 5 ng m⁻³. Si bien el cadmio y sus compuestos están clasificados como cancerígenos humanos por el Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (CIIC), la OMS no se sintió capaz de recomendar un riesgo unitario fiable debido a la influencia de la confusión con la exposición al arsénico en los estudios epidemiológicos disponibles. Sin tener en cuenta los posibles factores de confusión, la Agencia para la Protección del Medio Ambiente (EPA) estadounidense recomienda un riesgo unitario de $1.8 \times 10^{-3} (\mu\text{g m}^{-3})^{-1}$. Con la aceptación de un riesgo suplementario de 1 en un millón, se llega a una concentración de 0,24 ng m⁻³. Se consideró que el enfoque de la EPA estadounidense era excesivamente protector, si bien estaban de acuerdo en que no existen pruebas suficientes para clasificar el cadmio como no genotóxico. Recomiendan que no se exceda una media anual de la concentración total de cadmio en el aire ambiente de 5 ng m⁻³ para prevenir efectos adversos no cancerígenos. Esto corresponde a la aceptación como máximo de un riesgo suplementario durante toda la vida de 20 casos por millón.

El impacto del *mercurio* sobre la salud humana y el medio ambiente procede de diferentes mecanismos toxicocinéticos que dependen de la forma química, siendo la ingesta la principal vía de exposición al mercurio. Sin embargo, la exposición crónica al mercurio a través de cualquier vía puede producir daños en el sistema nervioso central, tiene efectos nocivos en los riñones, puede afectar negativamente al desarrollo fetal y disminuir la fertilidad en hombres y mujeres. Basándose en un enfoque LOAEL, se demostró que no debía superarse una concentración media anual en el aire ambiente de 50 ng Hg⁽⁰⁾ m⁻³. Los

compuestos de mercurio inorgánico se absorben difícilmente y la mayor parte de la dosis inhalada o ingerida se evacua con las heces.

Para el *níquel*, el Grupo de Trabajo sobre los metales y el CSTEЕ descubrieron que no puede identificarse ningún NOAEL partiendo de los estudios disponibles. Tomando como punto de partida un LOAEL de 0.06 mg m^{-3} , teniendo en consideración incertidumbres entre las especies y dentro de las mismas y extrapolando a partir de una exposición no continua durante toda la vida, se recomendó que no se superara una concentración total entre 10 y 50 ng m^{-3} de níquel en el aire ambiente como media anual. El CSTEЕ considera adecuado el valor más bajo de estos dos, pero propone que se trabaje con la premisa de que los compuestos de níquel soluble suelen conformar como máximo el 50% del níquel total en el aire ambiente. En consecuencia, el CSTEЕ recomienda que no se supere una concentración de 20 ng m^{-3} para evitar efectos no cancerosos originados por el níquel. El CIIC ha clasificado varios compuestos del níquel como agentes cancerígenos para el ser humano y el níquel metálico como posible agente cancerígeno para el ser humano. Como no existen pruebas suficientes de que el níquel sea no-genotóxico, han considerado que no podía fijarse un Umbral. La OMS recomienda un riesgo unitario de $3.8 \times 10^{-4} (\mu\text{g m}^{-3})^{-1}$. En base a esta cifra, un riesgo suplementario durante toda la vida de 1 en un millón corresponde a una concentración de $2,5 \text{ ng m}^{-3}$. El CSTEЕ considera que se trata de un cálculo conservador, ya que incluso el sulfuro de níquel, el compuesto más frecuente, solo aporta el 10% de la concentración total de níquel en el aire ambiente. El CSTEЕ, por consiguiente, considera que una concentración de 20 ng m^{-3} proporciona una protección razonable frente a los efectos cancerígenos.

Los seres humanos nunca están expuestos a un único compuesto de PAH (*hidrocarburos aromáticos policíclicos*), por lo que no ha sido posible clasificar por separado los compuestos de PAH como carcinógenos humanos demostrados. Los PAH del aire ambiente incluyen sustancias clasificadas por la CIIC como probables o posibles carcinógenos. Varios PAH son también genotóxicos. La vía de exposición es la inhalación hasta los pulmones de compuestos de PAH asociados con partículas en suspensión. Como las pruebas actuales sólo permiten utilizar el BaP como un marcador semicuantitativo para la presencia de PAH cancerígenos, se adoptó este compuesto como indicador para evaluar el riesgo asociado con las mezclas de PAH en el ambiente. Al partir de la hipótesis de que el BaP es un carcinógeno humano genotóxico, y por consiguiente concluir que no existe un nivel

de Umbral por debajo del cual no pueda observarse ningún efecto adverso para la salud, cualquier norma de calidad del aire deberá basarse en el enfoque del riesgo unitario. Sin embargo, la relación dosis-respuesta en la promoción se describe mejor mediante una curva sigmoïdal, por lo que se acepta que existe un Umbral de efecto por debajo del cual no tiene lugar. La OMS propone un riesgo unitario de $8.7 \times 10^{-5} (\text{ng m}^{-3})^{-1}$ para el BaP. Si se traduce el riesgo unitario a una concentración media anual, se obtiene una concentración de 0.01 ng m^{-3} . Debido a la forma sigmoïdal de la curva concentración-respuesta, es muy probable que una extrapolación lineal de este tipo sobrestime el riesgo carcinogénico.

Además de la calidad del aire se han tenido en cuenta los efectos de los depósitos y su impacto sobre el suelo, el agua y la vegetación. El depósito y la acumulación de metales pesados y de contaminantes orgánicos persistentes en los suelos están en el origen de la ingestión por vía oral a través de la cadena alimenticia. En el caso de los contaminantes que actúan sobre el sistema, como el cadmio, la ingestión oral a través de los alimentos puede ser más importante que la inhalación. A largo plazo, la acumulación de compuestos metálicos y de PAH en el suelo puede provocar problemas debido a la creciente absorción y consiguiente contaminación de los vegetales. A corto plazo, los depósitos de polvo también provocan contaminación de las partes aéreas de las plantas. Esto puede incrementar la transferencia a los humanos a través del contacto y la ingesta de productos vegetales. La ingestión oral del cadmio lo convierte, sin ninguna duda, en el metal más relevante. Los compuestos del cadmio actúan como contaminantes del sistema y su transferencia a la cadena alimenticia reviste una especial importancia. En consecuencia, se recomienda que el depósito de cadmio no supere los $2,5$ a $5 \mu\text{g m}^{-2} \text{ día}^{-1}$ como media anual. Esta franja se basa en una dosis diaria tolerable de $0,75$ a $0,95 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ p.c. día}^{-1}$. También se considera que la absorción oral del arsénico es la vía de exposición más importante, si bien en relación con su efecto carcinogénico la inhalación tiene una importancia fundamental. En el caso del níquel la evaluación del riesgo está claramente dominada por los efectos en el sistema respiratorio. Si bien las propiedades físico-químicas de los PAH varían considerablemente, las propiedades semivolátiles de algunos PAH los hacen extremadamente móviles en todo el medio ambiente, ya que el depósito y la revolatilización los reparten por el aire, el suelo y los organismos acuáticos. Al igual que sucede con otros contaminantes persistentes, la acumulación de PAH fomenta la degradación de los ecosistemas. La vía de exposición más importante al mercurio es en forma de mercurio de metilo por vía oral a través de la dieta, en particular a través del pescado. El mercurio elemental emitido a la atmósfera constituye depósitos, entrando de esta forma en los

ecosistemas terrestres y acuáticos, donde puede transformarse en MeHg. Sin embargo, no existe ninguna relación universal entre la emisión antropogénica del mercurio y las concentraciones de MeHg en el pescado. Por ello, el grupo de trabajo considera que -para evaluar la eficacia de las medidas de control y la aportación global a los ecosistemas acuáticos y terrestres- debería establecerse en la Comunidad una red obligatoria de seguimiento para la totalidad del mercurio gaseoso que se encuentra en el aire ambiente y el mercurio depositado.

En resumen, la propuesta realizada prevé un seguimiento obligatorio allí donde las concentraciones superen los Umbrales de Evaluación recogidos en la Tabla 6: 6 ng m^{-3} de arsénico, 5 ng m^{-3} de cadmio, 20 ng m^{-3} de níquel, 500 ng m^{-3} de plomo y 1 ng m^{-3} de BaP. Se considera que las concentraciones inferiores a estos niveles reducirían al mínimo los efectos perjudiciales para la salud humana. Cuando los Umbrales de Evaluación no se superen, sólo se exigirá un seguimiento indicativo de las concentraciones de arsénico, cadmio, mercurio, níquel, plomo y PAH en un número limitado de lugares. El objetivo de este seguimiento de fondo será evaluar el impacto en la salud humana y el medio ambiente. También se exigirá, con el mismo objetivo mencionado, un seguimiento de los depósitos totales.

4. RESEÑA ECOTOXICOLÓGICA DE LOS MICROCONTAMINANTES INCLUIDOS EN LA NORMATIVA SOBRE LA CALIDAD DEL AIRE

(UE)

Los metales son nocivos por procesos de bioacumulación, en este caso vía inhalación. Los más representativos son Pb, Cd y Hg. Su origen está relacionado fundamentalmente con combustión de carburantes fósiles, centros metalúrgicos, minería e incineración de residuos. La Directiva 2004/107/CE sobre la calidad del aire contempla además como elementos de control prioritarios: As y Ni.

Arsénico

El arsénico es un metaloide que constituye una serie de compuestos inorgánicos y orgánicos. En el medio ambiente, el arsénico se encuentra fundamentalmente en la fracción fina de partícula PM_{2,5}.

Las actuales concentraciones de arsénico en el aire ambiente en los emplazamientos rurales no suelen superar 1,5 ng m⁻³, con unos valores mínimos de 0,2 ng m⁻³. Los niveles de los emplazamientos en contexto urbano presentan una oscilación entre 0,5 y 3 ng m⁻³. Las concentraciones de arsénico observadas cerca de instalaciones industriales podrán ser hasta de un orden de magnitud superior, dependiendo del tipo de instalación y de la distancia y posición de la estación de seguimiento.

Las emisiones de las fuentes de combustión fija, en general, no dan lugar a concentraciones relevantes en el aire ambiente, ya que se liberan a través de chimeneas suficientemente altas. Debido a su carácter fugitivo, las emisiones procedentes de la industria del hierro y del acero y de metales no ferrosos, principalmente la producción de cobre y plomo, son más importantes para la calidad del aire ambiente, aunque sólo aportan el 9% a las emisiones de arsénico.

Comúnmente, las fuentes antropogénicas predominan sobre las fuentes naturales, que se calculan en el 25% a escala mundial, principalmente las procedentes de volcanes. A escala local puede haber contribuciones más importantes de hasta el 60% procedente de procesos de meteorización en regiones ricas en depósitos de mineral sulfurado.

La toxicidad del As depende de la valencia y de la naturaleza de los compuestos que lo contienen. Los compuestos trivalentes son en general más tóxicos que los pentavalentes y reaccionan fácilmente con los compuestos con grupos –SH. La toxicidad de los compuestos de As es muy variable, siendo la arsina AsH_3 (compuesto gaseoso) y la Lewisita (1-dicloroarsénico 2-cloroetileno, gas de combate) los más tóxicos.

La absorción media europea es de unos $11 \mu\text{g día}^{-1}$. Los compuestos inorgánicos de As son sobre todo absorbidos en el tubo digestivo (80%) y en los pulmones (10%). El As se absorbe difícilmente por la piel. El As es rápidamente distribuido por la sangre siendo los riñones e hígado donde más se acumula, seguido de los pulmones. Después de una exposición prolongada al As se observa acumulación en cabello y uñas, ricas en queratina en donde se miden las mayores concentraciones (bandas de Aldrich-Mees). La eliminación es rápida (24 h) fundamentalmente por vía renal (30%) y por las heces (4%).

La absorción prolongada de As por inhalación produce lesiones de las mucosas y de las vías respiratorias. Los efectos mutagénicos y teratogénicos son conocidos y las investigaciones indican características carcinogénicas (piel, pulmón, hígado, leucemia, riñón y vejiga). Está clasificado por la CIIC en el grupo 1.

Cadmio

El cadmio es un elemento ubicuo aunque relativamente escaso, que aparece principalmente asociado a minerales sulfurados de otros metales. El cadmio en el aire ambiente se encuentra principalmente en la fracción fina de las partículas ($\text{PM}_{2,5}$). No existen datos disponibles sobre la especiación de cadmio en las partículas en suspensión.

Los niveles actuales de cadmio en el aire ambiente en los emplazamientos rurales no suelen superar $0,4 \text{ ng m}^{-3}$, con unos valores mínimos de $0,1 \text{ ng m}^{-3}$. Los niveles de los emplazamientos en contexto urbano presentan una oscilación entre $0,2$ y $2,5 \text{ ng m}^{-3}$. Las concentraciones de cadmio observadas cerca de instalaciones industriales pueden ser hasta de un orden de magnitud superior (el aire polucionado alcanza los 60 ng m^{-3}), dependiendo del tipo de instalación y de la distancia y posición de la estación de seguimiento.

Las fuentes antropogénicas predominan considerablemente sobre las fuentes naturales, como las dispersiones de partículas en el aire procedentes de los volcanes y el polvo transportado por el viento, que se calculan en un 10% a escala mundial.

Las industrias del hierro y del acero, las fuentes de combustión fija y el transporte aportan cada una aproximadamente el 20% del total de emisiones antropogénicas de cadmio, mientras que la industria de los metales no ferrosos aporta el 14% a las emisiones, fundamentalmente el sector de la producción de zinc. Al igual que sucede con el arsénico, los compuestos de cadmio se liberan en la atmósfera a partir de los procesos de producción del cobre y del plomo.

Los europeos ingieren una media de $50 \mu\text{g día}^{-1}$; el consumo de tabaco aumenta la ingesta unos $2 \mu\text{g}$ por cada 20 cigarrillos. Los compuestos de Cd pueden ser absorbidos por inhalación en los pulmones, hasta el 50% bajo la forma de aerosoles. El Cd se absorbe rápidamente y es transportado por la albúmina sérica a hígado y riñones. El Cd se liga a la metalotioneína (MT), es filtrado por los glomérulos y absorbido de nuevo por los túbulos proximales. A continuación es disociado del compuesto Cd-MT y de esta forma el Cd no ligado es el componente tóxico que provoca las lesiones renales, cuando supera la concentración límite ($>200 \text{ mg Cd kg}^{-1}$). La MT se relaciona con el almacenamiento (Cu, Zn) y la fijación de metales pesados (Hg, Cd). A pesar de que su importancia biológica en la desintoxicación es muy discutida, las MT se usan como biomarcadores de exposición.

En Europa el contenido medio de Cd en sangre en no-fumadores es $1 \mu\text{g l}^{-1}$; el máximo de Cd se encuentra en las cápsulas suprarrenales (hasta 20 mg Cd kg^{-1}), seguido de hígado y músculos. Los fumadores pueden registrar 3-4 veces los niveles normales. El Cd es eliminado fundamentalmente por las heces (95%) y una pequeña parte –que aumenta con la edad- vía renal.

La toxicidad crónica de Cd se caracteriza por una degeneración de las mucosas nasofaríngeas, destrucción del epitelio olfativo, enfisema pulmonar y graves lesiones renales. En Japón se observó por primera vez, en 1946, osteoporosis (deformaciones del esqueleto y modificaciones de la talla) y anemias severas especialmente en mujeres debido a la absorción de alimentos contaminados. Está clasificado como cancerígeno por MAK III/2.

Níquel

El níquel existe en una serie de especies que pueden clasificarse como níquel metálico, oxídico y sulfídico o como sales de níquel solubles. Los niveles actuales de níquel en el aire ambiente de emplazamientos rurales generalmente no suelen superar los 2 ng m^{-3} , con unos valores mínimos de $0,4 \text{ ng m}^{-3}$. Los niveles de emplazamientos en contexto urbano presentan una oscilación entre $1,4$ y 13 ng m^{-3} . Las concentraciones de níquel observadas cerca de instalaciones industriales pueden ser hasta de un orden de magnitud superior, dependiendo del tipo de instalación y de la distancia y posición de la estación de seguimiento.

La predominancia de uno u otro compuesto de níquel en el aire ambiente depende de su origen. Aunque cerca del 50% del níquel procedente de fuentes de combustión puede ser soluble, esto se aplica a menos del 10% del níquel sulfídico. Las mediciones indicativas muestran que el níquel oxídico puede ser la principal fracción en el aire ambiente. Por lo que respecta a la distribución por tamaños, el níquel en el aire ambiente presenta porcentajes importantes de partículas gruesas ($< \text{PM}_{10}$).

Algunas fuentes antropogénicas importantes de níquel son la combustión de fuentes fijas (55%) y de fuentes móviles y la maquinaria distinta del transporte por carretera (30%). Esta última cifra no está confirmada por los inventarios nacionales, que atribuyen un porcentaje reducido a esta fuente. Por lo que respecta a la calidad del aire, las fuentes relevantes son el refinado del petróleo y las emisiones fugitivas procedentes de la producción de acero en hornos eléctricos de arco. Entre las fuentes naturales importantes de níquel destacan las partículas de tierra arrastradas por el viento y los volcanes. En Europa las fuentes antropogénicas superan considerablemente a las fuentes naturales.

En general, en Europa la población absorbe unos 500 mg día^{-1} (un cigarrillo contiene 2 ng). Según el compuesto, hasta el 35% de las partículas inhaladas pueden ser absorbidas en los pulmones. El Ni también puede penetrar por vía cutánea. El Ni se asocia a la albúmina y se difunde fácilmente (el valor normal en sangre ronda los $2 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$), siendo el riñón, hígado y pulmones donde se encuentran los valores más elevados.

Los efectos dependen de la forma del níquel y los compuestos solubles de níquel son los que tienen mayor impacto. Los efectos no cancerosos para la salud humana del níquel en el aire ambiente se concentran en el tracto respiratorio, el sistema inmunológico y la regulación endocrina. En el caso de individuos expuestos (sobre todo en siderurgias) la

respiración permanente de aerosoles con níquel puede entrañar manifestaciones displásicas epiteliales de las fosas nasales, asmatiforme así como neumoconiosis. Los primeros signos clínicos se observan en individuos con más de $100 \mu\text{g l}^{-1}$ en orina en el 10% de la población, sobre todo mujeres, la toxicidad del níquel se manifiesta en forma de reacciones alérgicas (hipersensibilidad con dermatitis alérgicas). No se conocen efectos teratogénicos en hombre, pero sí mutagénicos y cancerígenos (VME: 1 mg m^{-3} ; MAKIII/I). La CIIC clasifica el Ni metálico como 2B y sus compuestos, como Ni-tetracarbonilo, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, como 1 para el sistema respiratorio.

Mercurio

El mercurio puede aparecer en muchos isótopos estables. En el medio ambiente se encuentra sobre todo como mercurio elemental y como mercurio de metilo. En el aire ambiente, el compuesto más común es el vapor de mercurio elemental. Debido a su prolongada vida activa en la atmósfera, el mercurio es transportado a largas distancias. El depósito desempeña un papel fundamental en la transferencia del mercurio desde la atmósfera a las aguas superficiales y al suelo o a la vegetación, y hoy en día el mercurio se acumula ininterrumpidamente en los suelos. En el medio acuático, en condiciones anaeróbicas, el mercurio se transforma fácilmente en mercurio de metilo, la forma más biodisponible.

El seguimiento del mercurio sólo se realiza en unos cuantos emplazamientos y generalmente no de forma continuada. Las concentraciones del mercurio gaseoso total varían entre menos de 2 ng m^{-3} en estaciones de medición de fondo europeas hasta un máximo de aproximadamente 35 ng m^{-3} en estaciones de medición de zonas gravemente afectadas. No se dispone de gráficos de evolución para las concentraciones en el aire ambiente del mercurio gaseoso total. No obstante, las concentraciones de mercurio en precipitación muestran una constante tendencia al descenso desde 1995.

Las emisiones naturales aportan aproximadamente una tercera parte del total de emisiones de mercurio en Europa, principalmente en forma de elemento gaseoso. Los volcanes se consideran una de las principales fuentes naturales de mercurio, junto con la emanación del elemento a partir de los ecosistemas acuático y terrestre. Las emisiones antropogénicas de mercurio proceden principalmente de la combustión de carbón y de la incineración de residuos (aproximadamente el 50%).

Se calcula que de las emisiones antropogénicas de mercurio en Europa, el 60% se encuentran en forma elemental gaseosa, el 30% aparecen como mercurio bivalente gaseoso y el 10% como mercurio elemental en partículas. Se estima que en 1990 la industria cloroalcalina aportó el 12% de la emisión total de la Comunidad.

El mercurio gaseoso (Hg^0) es retenido en los pulmones y oxidado a Hg^{2+} por las catalasas. El Hg^0 atraviesa más rápidamente las membranas que el Hg^{2+} , de ahí se explica su mayor toxicidad sobre el sistema nervioso central. La eliminación es vía fecal (45%) y renal (52%). El mercurio presenta en muchos tejidos una elevada persistencia. Después de largas exposiciones repetidas a Hg^0 (0,1-0,2 mg m^{-3}) se observan temblores, eritema, estomatitis y gingivitis.

Los compuestos inorgánicos de Hg^+ y Hg^{++} se reparten en relación 1:1 entre el plasma y los eritrocitos. Estos compuestos no son capaces de franquear las barreras hematoencefálica y hematomplacentaria. Su eliminación es vía renal y fecal. La toxicidad por estos compuestos conlleva síntomas de irritabilidad, insomnio, fotosensibilidad y eritema generalizado.

Debido a la metilación del Hg por los microorganismos en medios acuáticos anaeróbicos (sedimento), se absorben rápidamente por los peces entrando en las cadenas tróficas. El 90% de metil-Hg que se absorbe por vía digestiva atraviesa las barreras hematoencefálica y hematomplacentaria lo que aumenta la susceptibilidad de cerebro y feto a la afectación total y disminuye en los riñones en relación a las sales. La acción se centra en el sistema nervioso central (SNC), reaccionando con grupos sulfidrilos y con los ácidos nucleicos (ADN, ARN), e induciendo una perturbación de las síntesis proteica, de la estructura de la membrana y de la utilización del oxígeno, así como la muerte celular. El metil-Hg es perjudicial sobre todo para los dominios sensoriales, provocando parestesia seguida de ataxia, deficiencias auditivas y visuales.

La exposición crónica al mercurio a través de cualquier vía puede producir daños en el sistema nervioso central, tiene efectos nocivos en los riñones, puede afectar negativamente al desarrollo fetal y disminuir la fertilidad en hombres y mujeres. Además, puede provocar temblores musculares, trastornos en la personalidad y el comportamiento, pérdida de memoria, gusto a metálico, desprendimiento de los dientes, daños digestivos, prurito en la piel y daños en cerebro y riñones.

La concentración capilar *-tasa de impregnación-* refleja la concentración del mercurio en la sangre. Para el adulto se considera que con una *tasa de impregnación* inferior a 50 $\mu\text{g g}^{-1}$ de mercurio capilar no hay problema alguno. El niño y más aún el feto, cuyo sistema nervioso está en plena construcción, tienen una sensibilidad de 5 a 10 veces superior a la del adulto. La

OMS indica que pueden producirse retrasos de desarrollo, retrasos en el lenguaje, en la atención, en la memoria y, en menor medida, en las funciones motrices y visuoespaciales, en el niño para niveles maternos de mercurio capilar de 10 a 20 $\mu\text{g g}^{-1}$ (lo normal es encontrar entre 1 y 2 $\mu\text{g g}^{-1}$).

El Hg también presenta efectos teratogénicos. La CIIC clasifica el Hg inorgánico como 3, el metilmercurio como 2B y los compuestos mercuriales como 1 para el sistema respiratorio.

Plomo

Las intoxicaciones debidas a Pb son conocidas desde hace más de 2000 años. La eliminación del plomo-tetraetilo como detonante en las gasolinas ha reducido muy significativamente la contaminación atmosférica a nivel europeo, donde la concentración media en aire es de $1\mu\text{g m}^{-3}$ (VME: 0.15 mg m^{-3} ; MAK: $100\mu\text{g m}^{-3}$). Los compuestos de plomo son absorbidos sobre todo en los pulmones, hasta un 70% en forma de aerosoles, y en el tubo digestivo (8%). El Pb es rápidamente fijado a la hemoglobina y distribuido por todo el cuerpo. El contenido medio en los europeos es de: $0,3\mu\text{g l}^{-1}$ en sangre; $0,03\mu\text{g l}^{-1}$ en orina; $0,1\text{ mg kg}^{-1}$ en cabello; $0,8\text{ mg kg}^{-1}$ en riñón; 1 mg kg^{-1} en hígado; y hasta 20 mg kg^{-1} en huesos, donde es almacenado durante largo tiempo (30 años) en forma de fosfato. La eliminación del Pb es por vía renal fundamentalmente (75%).

La toxicidad aguda por Pb se caracteriza por la aparición de cólicos saturninos importantes, signos neurológicos, insomnio, apatía, estupor, agresividad, ralentización de la conducción nerviosa, etc. Los síntomas agudos pueden aparecer por movilización del almacenado en los huesos a causa de estrés, acidosis, enfermedades infecciosas, etc. La toxicidad crónica se caracteriza por la aparición de anemia, ictericia, los bordes de las encías se vuelven grisáceos, anorexia, gastralgias, etc. En ambos casos, las lesiones aparecen en el sistema hematopoyético, el Pb inhibe el enzima δ -ALA-D.

Los efectos mutagénicos, teratogénicos y carcinogénicos no han sido probados fehacientemente aún en el hombre, por ello la CIIC clasifica el Pb como 2B en huesos e hígado.

Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP ó PAH)

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) son un amplio grupo de compuestos, que consisten en dos o más anillos condensados aromáticos constituidos en su totalidad por carbono e hidrógeno. Mientras que las propiedades físico-químicas de los HAP varían considerablemente, la propiedad semivolátil de algunos HAP hace que sean muy móviles en todo el medio ambiente, con procesos de depósito y revolatilización que los distribuyen por el aire, el suelo y el agua. Algunos HAP son transportados a larga distancia a través de la atmósfera, lo que los convierte en un problema medioambiental transfronterizo.

Las cifras comparables y coherentes sobre la concentración de HAP en el medio ambiente en toda la Unión Europea son escasas y no permiten un análisis detallado ni de las concentraciones totales ni de las concentraciones por cada especie. Las cifras existentes se centran en las concentraciones de benzo-alfa-pireno (BaP).

En los años 90, las concentraciones medias anuales típicas correspondientes al BaP en el aire ambiente oscilaban entre 0,1 y 1 ng m⁻³ en emplazamientos de contexto rural; entre 0,5 y 3 ng m⁻³ en emplazamientos de zonas urbanas (las estaciones "tráfico" se incluyen en la parte superior de esta franja); y hasta 30 ng m⁻³ en las inmediaciones de algunas instalaciones industriales. Existen poco datos de mediciones correspondientes a poblaciones rurales que utilicen carbón y madera como combustible doméstico, pero dichas mediciones sugieren niveles semejantes a los que se registran en las ciudades. Las concentraciones pueden ser elevadas cerca de los grandes emplazamientos industriales y de las carreteras transitadas.

Los HAP se emiten a partir de una serie de fuentes industriales, agrícolas y domésticas, y las principales contribuciones las constituyen la combustión de combustibles sólidos (hipótesis más probable: 50% del total de emisiones de BaP), y en mucha menor medida, la producción primaria de aluminio (15% en 1990) y las coquerías (5% en 1990). Otra fuente adicional la constituyen los gases de los escapes del transporte por carretera, es decir, de los motores de gasóleo (5%). Las fuentes naturales más importantes son los incendios y los volcanes. El BaP procedente de fuentes industriales y móviles está asociado en gran parte con la fracción PM_{2,5}. El BaP de fuentes domésticas está asociado con una gama mayor de tamaños de partícula.

Los actuales inventarios de emisiones presentan un elevado nivel de incertidumbre ya que el 75% de las emisiones proceden de fuentes difusas. Para las fuentes industriales pertinentes no es posible hacer ningún cálculo fiable de emisiones debido a las importantes emisiones difusas y fugitivas. Además los inventarios de las emisiones no suelen poder

compararse directamente, ya que algunos se ocupan sólo del BaP, mientras que otros incluyen compuestos adicionales que no siempre están especificados. A pesar de las actuales incertidumbres acerca de los inventarios de emisiones de HAP, se prevé una reducción continuada en la emisión de la masa total, desde 1990 hasta 2010, relacionada fundamentalmente con las fuentes industriales y móviles.

Algunas fuentes agrícolas y naturales, como la quema de rastrojos o los incendios accidentales de los bosques, pueden contribuir de forma importante a incrementar los niveles de HAP en algunos lugares. Debido a las incertidumbres en los factores de la emisión y en la frecuencia de estos sucesos, es difícil cuantificar su contribución.

La mayoría de los PAH se forman por combustión incompleta de materias orgánicas y constituyen mezclas de muchos compuestos (algunos cientos). Estos compuestos poco volátiles se encuentran en los gases de escape de vehículos, en el humo de tabaco, en los productos ahumados, etc. Como las proporciones másicas de los distintos PAH son muy similares (perfil de PAH) es por lo que se miden solamente unos pocos (16 la EPA) o incluso se da como referencia el *benzo-alfa-pireno* (BaP) como recoge la Directiva sobre Aire limpio de la EU. Las concentraciones en el aire varían considerablemente (0.1-40 ng m⁻³). En el humo de un solo cigarrillo se han medido de 10-100 ng de BaP. El Valor Límite de emisión en aire es 0,1 mg BaP m⁻³ y el de inmisión es 1,3 ng BaP m⁻³.

La absorción de PAH está ligada en gran medida a los aerosoles respirados, que no son de nuevo espirados, y son absorbidos los depositados desde la faringe a los pulmones. Por su carácter lipofílico son distribuidos y fijados sobre todos los tejidos grasos. Los PAH son metabolizados en el hígado induciendo el sistema citocromo P-450. Los metabolitos pueden formar enlaces covalentes con el ADN, por lo que se les considera como inductores tumorales. La formación de compuestos de adición (en pulmón, placenta y linfocitos) solo está parcialmente correlacionado con el potencial cancerígeno de los PAH. Los metabolitos eliminados por la bilis pueden entrar en el ciclo enterohepático antes de ser eliminados por los riñones.

Los PAH afectan al desarrollo de todos los órganos. Los efectos crónicos cancerígenos de los PAH se conocen desde 1775. Sobre todo BaP y Dibenzo-(a,h)-antraceno pueden inducir tumores de pulmón en animales por inhalación. La CIIC clasifica las emisiones de automóviles diesel como 2A y gasolina 2B, ambos relacionados con cáncer de pulmón. El humo secundario del tabaco se clasifica dentro del grupo 1.

MUESTREO

1. ESTRUCTURA DE LA RED DE MUESTREO

Los puntos de muestreo de la “Red Autonómica de Biomonitorización de la Contaminación por Metales Pesados de La Rioja”, correspondientes a la campaña 2008-09, han sido los citados en la Tabla 7, que se han cartografiado en la Figura 1 y el Mapa 1. De acuerdo con nuestra experiencia en la ejecución de la primera campaña de muestreo, realizada en 2006-07, así como con la óptima adecuación geográfica de la Red de Muestreo aplicada previamente, hemos mantenido la misma Red con la finalidad de dar continuidad al citado trabajo, sin introducir cambios geográficos que pudieran perturbar su regularidad y afectar en consecuencia a los resultados obtenidos.

Las 25 estaciones de muestreo se habían seleccionado en la campaña 2006-07 con ayuda de mapas topográficos (escala 1:25.000) y ortofotografías, teniendo en cuenta las coordenadas teóricas que les correspondían según la distribución de las estaciones en la malla regular de (25 x 25) km² definida previamente. Todas las estaciones de muestreo cumplen los siguientes requisitos:

- Tener un acceso posible en vehículo todoterreno, al menos hasta las inmediaciones de la estación.
- Poseer orientación N, NE ó NO, imprescindible para que esté presente la especie de musgo muestreada (*Hypnum cupressiforme*).
- No estar situadas en zonas de cultivos, masas de agua u otras localizaciones donde esté ausente la especie requerida.
- Dentro de lo posible, poseer una vegetación abierta de pastizal, matorral o claro de bosque.
- Estar situadas a más de 300 m de carreteras principales (autopistas, nacionales y comarcales) y núcleos de población, y a más de 100 m de otro tipo de carreteras (locales y pistas), casas aisladas y vías de tren.

- Poseer un área de muestreo comprendida entre $(35 \times 35) \text{ m}^2$ y $(50 \times 50) \text{ m}^2$.

Resulta especialmente destacable la regularidad de la Red de Muestreo, ya que en la mayoría de los casos las coordenadas reales de las estaciones se apartan de las teóricas en una distancia inferior a 1 km, una desviación muy pequeña para una red de $(25 \times 25) \text{ km}^2$. Los puntos de muestreo que más se apartan de las coordenadas teóricas son Torrellas (Zaragoza), Vallarta de Bureba (Burgos) y Peralta (Navarra), a causa de la ausencia de la especie buscada en los puntos de muestreo teóricos y en sus alrededores, fundamentalmente porque la zona estaba ocupada por cultivos u otro tipo de ambiente incompatible con la presencia de *Hypnum cupressiforme* (por ejemplo, ecosistemas semidesérticos), pero también en ocasiones porque la orientación no era la adecuada (es imprescindible que la orientación sea N, NO ó NE) o porque la zona era de titularidad privada y el acceso estaba prohibido.

Partiendo de las coordenadas reales de las estaciones de muestreo, que se habían determinado mediante GPS, y de los trayectos definitivos a las estaciones que se habían almacenado así mismo en GPS, se comprobaron todos los itinerarios a seguir en las 25 estaciones de muestreo, para acreditar que la especie buscada seguía presente en ellas y que no se habían alterado las condiciones ecológicas de ninguna estación. De esta forma, se han evitado cambios sobrevenidos en la realización efectiva del muestreo de 2008-09 con respecto a la campaña 2006-07. No se encontraron alteraciones significativas en las estaciones muestreadas, ni tampoco en los itinerarios y accesos. Las características ecológicas de las 25 estaciones de muestreo y los detalles de situación están recogidos en el Anexo al presente Informe.



Figura 1. Localización de las estaciones muestreadas.

Tabla 7. Localización de las estaciones de muestreo.

Estación	Coordenadas UTM Teóricas 30T (X,Y)		Coordenadas UTM Reales 30T (X,Y)		Hoja 1:25000	Localidad más próxima
1	479	4742	478.17	4741.76	136-II	Las Viadas. Burgos
2	504	4742	504.00	4741.98	137-II	Escota. Álava
3	479	4717	483.69	4715.93	168-II	Vallarta de Bureba. Burgos
4	504	4717	502.44	4720.85	169-II	Galbárruli. La Rioja
5	529	4717	527.87	4716.75	170-II	Pipaón. Álava
6	554	4717	553.74	4716.63	171-II	Azuelo. Navarra
7	579	4717	575.37	4719.48	172-I	Azqueta. Navarra
8	604	4717	603.92	4717.92	173-I	Artajona. Navarra
9	479	4692	479.50	4692.46	201-IV	Puras de Villafranca. Burgos
10	504	4692	504.46	4692.46	202-IV	Santurdejo. La Rioja
11	529	4692	529.16	4691.02	203-IV	Santa Coloma. La Rioja
12	554	4692	554.90	4688.62	204-IV	Ribafrecha. La Rioja
13	579	4692	577.37	4689.06	205-III	Pradejón. La Rioja
14	604	4692	599.58	4688.82	206-III	Peralta. Navarra
15	479	4667	479.85	4666.26	277-II	Barbadillo del Pez. Burgos
16	504	4667	503.57	4666.27	278-II	Mansilla de la Sierra. La Rioja
17	529	4667	530.65	4666.81	279-II	Aldeanueva de Cameros. La Rioja
18	554	4667	554.19	4667.07	280-II	Zarzosa. La Rioja
19	579	4667	579.60	4668.00	281-I	Villarroya. La Rioja
20	604	4667	604.88	4670.09	244-II	Alfaro. La Rioja
21	479	4642	478.83	4642.06	315-II	Cabezón de la Sierra. Burgos
22	504	4642	504.40	4642.77	316-II	Duruelo de la Sierra. Soria
23	529	4642	528.38	4642.56	317-II	El Royo. Soria
24	579	4642	578.68	4640.63	319-III	Castilruiz. Soria
25	604	4642	598.57	4639.07	320-III	Torrellas. Zaragoza

2. ESPECIE UTILIZADA



La especie utilizada ha sido el musgo pleurocárpico *Hypnum cupressiforme* Hedw. Esta especie forma tapices de color verde-amarillento, verde neto o verde parduzco o cobrizo. Las plantas, de hasta 10 cm de longitud, tienen ramificación irregular. Los tallos (caulidios) son verdes y las hojas (filidios) falcado-ovados o falcado-lanceolados, de 2-4 mm de longitud, cóncavos, fuertemente secundos en seco y húmedo, con ápice agudo o acuminado, nervio ausente (o doble y muy corto), margen entero o finamente denticulado arriba, células superiores linear-vermiculadas, las basales y alares de cuadradas a rectangulares. Esta especie es casi cosmopolita, y resulta frecuente en toda la Península Ibérica excepto en zonas muy áridas. Posee una gran amplitud ecológica, ya que crece tanto sobre suelos y rocas (independientemente de su pH) como sobre troncos y ramas bajas de árboles, tocones en descomposición, etc. Su distribución abarca desde el nivel del mar hasta zonas subalpinas. Todas estas características ecológicas, unidas al hecho de que resulta ser probablemente la especie más frecuente y abundante en La Rioja, la convierten en la mejor candidata para ser utilizada en estudios de bioindicación de contaminación en nuestra región.

3. RECOLECCIÓN Y TRANSPORTE DE LAS MUESTRAS DE BRIÓFITOS

El muestreo efectuado en la campaña 2008-09 se dividió en dos fases, correspondientes a las campañas de primavera y otoño. La primera de ellas se completó a lo largo del mes de abril de 2008, y la segunda en octubre de 2008. En consecuencia, ambas campañas estaban separadas temporalmente 6 meses, para recoger de manera apropiada la variabilidad intra-anual de las concentraciones de metales, así como para representar adecuadamente los procesos de deposición húmeda y seca. En ambos periodos de muestreo, la recolección se efectuó exactamente en el mismo lugar de cada estación, para asegurar la replicabilidad de los muestreos. En ningún caso se registraron incidencias reseñables o alteraciones en el protocolo de muestreo.

El material necesario para el muestreo y la recolección fue el siguiente: fichas de estación de muestreo, mapas de carreteras, GPS, cámara de fotos, guantes de látex, etiquetas para identificar las muestras, bolsas con autocierre para transportar las muestras, lápices para rotular las etiquetas del interior de las bolsas, rotuladores de tinta indeleble para rotular las bolsas, brújula, hoz, equipo de transporte en frío, y equipo de seguridad (lista de teléfonos de emergencia y de todo el personal de contacto, teléfono móvil con batería cargada, pala, guantes de trabajo, botiquín, y linterna con pilas de repuesto).

Para llegar a las estaciones de muestreo se utilizó el GPS en modo de navegación (p.e. con el Garmin 12XL presionar GOTO y elegir el punto de ruta), y se siguieron las coordenadas de la ruta (intersecciones) y las indicaciones de la Ficha de muestreo. Los puntos de ruta estaban indicados desde que se abandonaba una carretera comarcal, nacional o autopista, y estaban numerados correlativamente (identificador de la Estación de Muestreo seguido por un guión, y numeración correlativa de la intersección).

En cada estación de muestreo se recogían un mínimo de 30 submuestras de pesos similares, distribuidas homogéneamente por la estación. Las muestras se limpiaban de hojarasca y otros restos vegetales grandes. Las submuestras se juntaban en una única muestra que se guardaba en una bolsa con autocierre. La bolsa se rotulaba exteriormente con el nombre de la especie y el código de la estación de muestreo (con rotulador de tinta indeleble), y en el interior se introducía una cartulina con los mismos datos (escrita con lapicero). Al acabar de muestrear, se comprobaba la Ficha de Muestreo para evidenciar que no se habían producido alteraciones significativas con respecto a la campaña anterior (2006-07), y se

tomaban en su caso fotografías adicionales. No estaba permitido fumar mientras se recogía y transportaba el musgo. Una vez en el laboratorio, las muestras se secaban a temperatura ambiente y se limpiaban minuciosamente, con lo que ya se encontraban dispuestas para procesarlas para su análisis.

PROCESADO DE LAS **MUESTRAS**

1. INTRODUCCIÓN

Tras el muestreo, se llevó a cabo el procesado de las muestras obtenidas en las instalaciones del Grupo de Ecotoxicología de la Universidad de Santiago de Compostela. Durante el procesado de las muestras de cada localidad, se separaron los ápices del musgo, con el objeto de homogeneizar el periodo de exposición a los contaminantes atmosféricos. Los ápices segregados representan un periodo de indicación de 2 años aproximadamente. Estos ápices se han sometido a diferentes limpiezas y lavados con el fin de eliminar todo tipo de material –restos vegetales y animales- depositado sobre los mismos, así como las partículas edáficas. De esta forma, la concentración química obtenida se restringe a la fracción bioconcentrada por el musgo. Se ha prestado especial cuidado en no eliminar, durante este proceso, cationes metálicos unidos a los lugares de intercambio extracelular. Igual atención se ha prestado a evitar la rotura o mal estado de las membranas celulares, que podría tener como consecuencia el lavado de metal del protoplasma celular.

Una vez que los ápices estuvieron limpios y aclimatados, se homogeneizaron con el objeto de conseguir una elevada replicabilidad analítica y se procedió a la determinación de los contenidos metálicos y de metaloides.

2. PROCESADO DE LAS MUESTRAS DE MUSGOS

Las muestras de las dos campañas realizadas llegaron al laboratorio del Grupo de Ecotoxicología de la Universidad de Santiago de Compostela en los meses de mayo y noviembre de 2008. El número de muestras recibidas fue de 25 para cada una de las campañas, todas de la especie *Hypnum cupressiforme* Hedw.

Las muestras de ambas campañas fueron procesadas conjuntamente. Se siguió la misma metodología que en las campañas realizadas en 2006-07. El procedimiento seguido en el procesado de las muestras se puede dividir en las siguientes fases:

- 1. Almacenamiento previo al procesado**
- 2. Separación de ápices**
- 3. Aclimatación**
- 4. Lavado**
- 5. Molienda**

A continuación describiremos cada una de las fases.

1. Almacenamiento previo al procesado

Las muestras se almacenan de 1 a 4 semanas, dependiendo de las actividades desarrolladas en el laboratorio, hasta el momento de procesarlas. Para su almacenamiento, las muestras se extrajeron de las bolsas y se colocaron sobre bandejas de plástico (libre de metales), se homogeneizó todo el material, y se cubrió la bandeja con un papel de filtro para evitar su contaminación por la deposición de polvo y otros materiales. El conjunto se introdujo en una cámara destinada al almacenamiento, con temperatura (20 ± 1 °C) y humedad relativa ($70\pm 3\%$) constantes. Las muestras fueron removidas diariamente para airearlas y evitar la acumulación de humedad en el fondo de las bandejas.

2. Separación de ápices

Posteriormente se procedió a la separación de ápices (3-4 cm). No se superó nunca un peso fresco de 250 g de ápices, de forma que al llegar a este peso la muestra sobrante fue desechada. A continuación se realizó un tamizado (con tamiz plástico de 0.7 x 0.7 cm de luz de malla), para eliminar restos vegetales, partículas de suelo adheridas, etc. Obviamente el material no retenido por el tamiz se desechó tras este tamizado y los posteriores.

3. Aclimatación

Una vez limpios los ápices, estos se sometieron a un proceso de acondicionamiento de las membranas plasmáticas del musgo. Se intenta que no existan alteraciones de la membrana, de forma que durante el proceso de lavado no se produzcan pérdidas de metal intracelular. Para ello se introdujeron los ápices en un recipiente plástico (libre de metales) y se nebulizó agua bidestilada sobre los mismos. Antes de cerrar herméticamente el recipiente, se incluyó un recipiente con agua bidestilada para que mediante evaporación mantuviera la atmósfera interna en saturación (100% HR). El dispositivo se almacenó en una cámara a 10 ± 1 °C durante 1 semana.

4. Lavado

Una vez aclimatadas las muestras, se realizó otro tamizado (con tamiz plástico de 0.7 x 0.7 cm de luz), para eliminar restos vegetales, partículas de suelo adheridas, etc., que aún pudiesen permanecer sobre los ápices. El material fue introducido en un baño de agua bidestilada (quedando totalmente sumergido) y fue lavado 30 segundos en agitación. Durante este corto lavado no se altera el equilibrio de los cationes unidos extracelularmente (Wells & Brown, 1990).

A continuación, y en el menor tiempo posible, el musgo se extrajo de la cubeta de lavado mediante la utilización de pinzas de plástico. Todo el material que permaneció en el agua se desechó. Los ápices de musgo fueron sometidos a una suave centrifugación manual con el objeto de escurrir el agua en exceso. A continuación, para facilitar el secado de la muestra, se extendió el material sobre un papel de filtro y se cubrió con otro papel de filtro sobre el que se ejerció una leve presión.

Para la posterior molienda se hace necesario el secado del musgo, para lo cual, de forma similar al proceso referido para el almacenamiento previo al procesado, el material se introdujo en bandejas de plástico tapadas con papel de filtro y se secó en una cámara a temperatura ($20\pm 1^\circ\text{C}$) y humedad ($70\pm 3\%$) constantes. Una vez seco el material, se realizó un último tamizado (con tamiz plástico de 0.7×0.7 cm de luz de malla), para eliminar restos vegetales, partículas de suelo adheridas, etc., que aún pudiesen quedar sobre las muestras.

5. Molienda

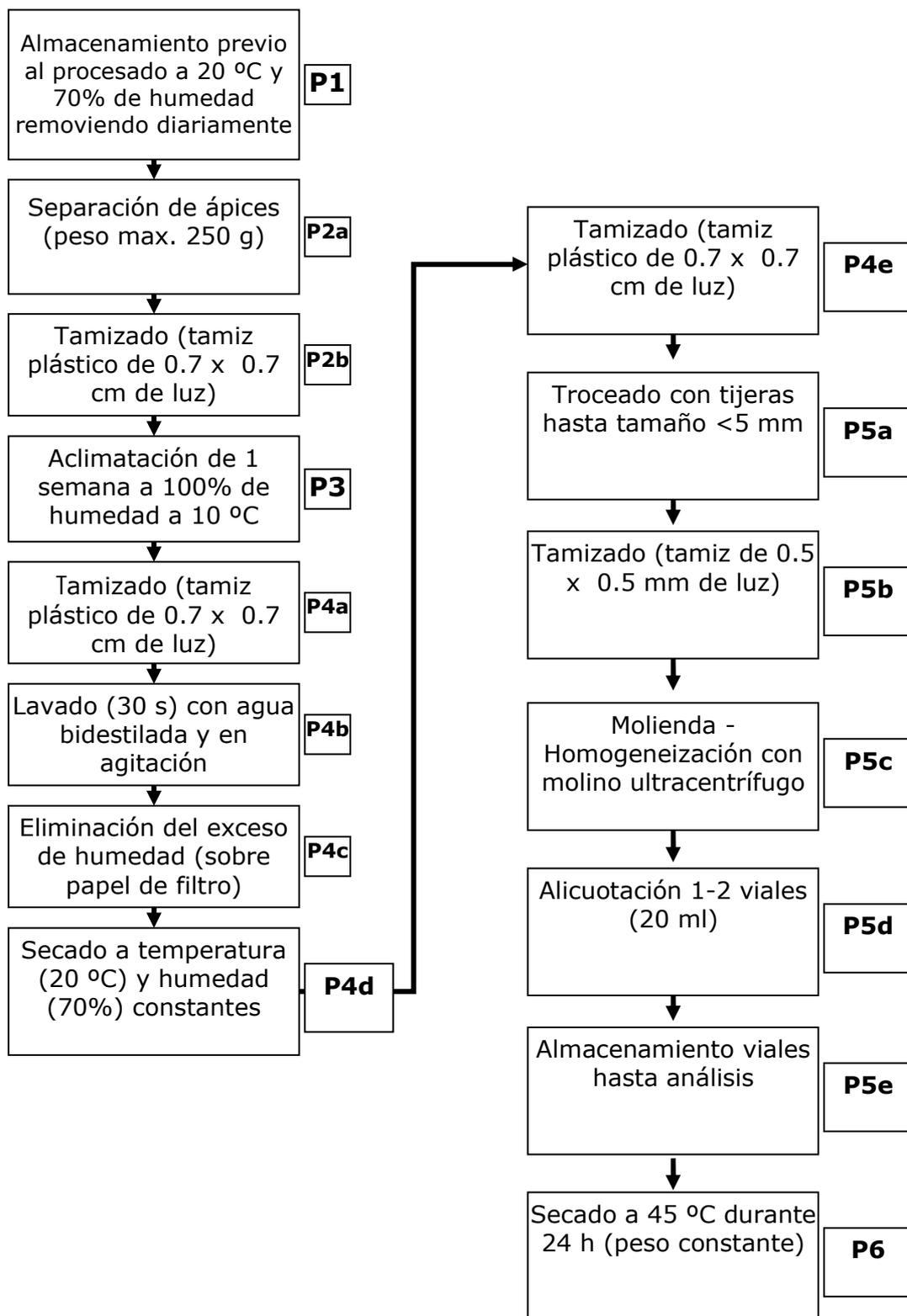
Para la molienda de los ápices es necesario trocearlos previamente (a tamaño < 5 mm aproximadamente). Esto se realizó con tijeras de acero inoxidable en perfecto estado que se reemplazaron periódicamente. La muestra fue de nuevo tamizada por última vez a través de un tamiz de 0.5×0.5 mm de luz de malla para eliminar las partículas adheridas y liberadas durante el troceado. Posteriormente, para la total homogeneización de los ápices, estos se introdujeron en un molino ultra centrífugo (modelo Retsch ZM100) usando un anillo-tamiz de $120 \mu\text{m}$ de diámetro. De esta forma se consigue que en torno a un 90% de las partículas sean menores de $60 \mu\text{m}$ de diámetro.

Todo el material molido se repartió en alícuotas de 20 mL, llenando de 1 a 2 viales (Tabla 8), en función de la cantidad de material existente, que osciló entre 3,54 y 8,81 g.

Tabla 8. Número de viales y peso final (g) resultante para cada una de las muestras procesadas. El identificador de la muestra (ID muestra) se refiere el número de la estación de muestreo seguido de la especie muestreada. Hc = *Hypnum cupressiforme*.

Abril 2008			Octubre 2008		
ID muestra	Nº de viales	Peso total	ID muestra	Nº de viales	Peso total
001-Hc	1	4,35	001-Hc	1	3,91
002-Hc	1	3,54	002-Hc	1	3,73
003-Hc	1	4,62	003-Hc	1	3,90
004-Hc	1	4,93	004-Hc	1	4,35
005-Hc	1	4,10	005-Hc	1	3,54
006-Hc	1	3,90	006-Hc	1	4,63
007-Hc	1	3,73	007-Hc	1	4,93
008-Hc	1	3,89	008-Hc	1	4,11
009-Hc	2	7,91	009-Hc	2	7,81
010-Hc	2	6,21	010-Hc	2	6,22
011-Hc	1	3,68	011-Hc	1	3,69
012-Hc	1	4,38	012-Hc	1	4,38
013-Hc	1	4,21	013-Hc	2	8,65
014-Hc	1	4,38	014-Hc	1	5,15
015-Hc	1	4,51	015-Hc	2	8,81
016-Hc	1	7,44	016-Hc	1	6,59
017-Hc	2	8,65	017-Hc	1	7,43
018-Hc	1	5,15	018-Hc	1	4,21
019-Hc	2	8,81	019-Hc	1	4,39
020-Hc	1	6,58	020-Hc	1	4,51
021-Hc	1	7,42	021-Hc	1	7,45
022-Hc	1	6,46	022-Hc	1	6,46
023-Hc	1	6,59	023-Hc	1	6,42
024-Hc	2	7,10	024-Hc	2	7,33
025-Hc	1	6,42	025-Hc	1	6,60

ESQUEMATIZACIÓN GRÁFICA DEL PROCESADO DE MUESTRAS



	<p>P1. Almacenamiento</p> <p>Las muestras se almacenan en bandejas de plástico (libre de metales), cubiertas con papel de filtro para evitar su contaminación por la deposición de polvo y otros materiales. El conjunto se introduce en una cámara con temperatura (20 ± 1 °C) y humedad relativa ($70\pm 3\%$) constantes. Las muestras se remueven diariamente para airearlas y evitar la acumulación de humedad en el fondo de las bandejas.</p>
	<p>P2a. Separación de ápices</p> <p>Se procede a la separación de ápices (3-4 cm), sin superar un peso fresco de 250 g de ápices.</p>
	<p>P2b. Tamizado</p> <p>Se realiza un tamizado con tamiz plástico de 0.7 x 0.7 cm de luz, para eliminar restos vegetales, partículas de suelo adheridas, etc.</p> <p>El material no retenido por el tamiz se desecha tras este tamizado y los posteriores.</p>



P3. Aclimatación

Los ápices se someten a un proceso de acondicionamiento de las membranas plasmáticas del musgo. Para ello se introducen los ápices en un recipiente plástico (libre de metales), se nebuliza agua bidestilada y se incluye un depósito con agua libre para mantener una atmósfera saturada (100% Hr). Se cierra herméticamente el recipiente y se almacena en cámara oscura a 10 °C durante 1 semana.



P4a. Tamizado

Se realiza un nuevo tamizado con tamiz plástico de 0.7 x 0.7 cm de luz, para eliminar restos vegetales, partículas de suelo adheridas, etc.

El material no retenido por el tamiz se desecha.



P4b. Lavado

Los ápices se lavan durante 30 segundos en un baño de agitación con agua bidestilada.

Después se extrae el musgo con pinzas de plástico, desechando el material que permanezca en el agua.



P4c. Secado con papel de filtro

Se extiende el material sobre papel de filtro y se presiona levemente con otro papel.



P4d. Secado en cámara

El musgo se introduce en bandejas de plástico tapadas con papel de filtro y se seca en cámara a temperatura (20° C) y humedad (70%) constantes.

	<p>P4e. Tamizado</p> <p>Se realiza un nuevo tamizado con tamiz plástico de 0.7 x 0.7 cm de luz, para eliminar restos vegetales, partículas de suelo adheridas, etc.</p> <p>El material no retenido por el tamiz se desecha.</p>
	<p>P5a. Troceado</p> <p>Se trocean los ápices a tamaño <5 mm aproximadamente, con tijeras de acero inoxidable en perfecto estado.</p>
	<p>P5b. Tamizado</p> <p>Se realiza un nuevo tamizado con tamiz plástico de 0.5 x 0.5 cm de luz.</p> <p>El material no retenido por el tamiz se desecha.</p>
	<p>P5c. Molienda</p> <p>Para la total homogeneización de los ápices, se muelen con molino ultracentrífugo (Retsch ZM-100) usando el anillo-tamiz de 120 µm.</p>



P5d. Alicuotación

El material molido se reparte en alícuotas de 20 mL, llenando de 1 a 2 viales.



P5e. Almacenamiento de viales

Los viales se almacenan hasta el momento del análisis.



P6. Secado forzado

Previamente al análisis, el material se seca en estufa de tiro forzado a 45 °C durante 24 h, hasta peso constante.

3. ANÁLISIS QUÍMICO Y PRECAUCIONES ANALÍTICAS

La determinación de As, Cd, Ni y Pb se realizó en suspensiones de sólidos mediante espectrofotometría de absorción atómica con cámara de grafito (Perkin Elmer AAnalyst 600). Las concentraciones de Hg se determinaron con un analizador elemental de mercurio (DMA 80 Milestone).

Además del análisis de las muestras, en paralelo se analizaron blancos (1 cada 10 muestras) para calcular el límite de cuantificación (L.C.) de la técnica empleada para cada uno de los elementos (L.C. = concentración media blancos + 10 x desviación estándar concentración blancos).

Cada 9 muestras se analizaron dos materiales de referencia certificados para controlar la calidad del proceso analítico. Los materiales de referencia utilizados fueron M2 o M3, (Steinnes *et al.*, 1997) que corresponden al musgo terrestre *Pleurozium schreberi* y se diferencian por la carga de metales. Además se empleó una Referencia Interna, que es material elaborado en el propio laboratorio con *Pseudoscleropodium purum*. El análisis de estos materiales permite controlar el proceso de extracción mediante el cálculo de las recuperaciones obtenidas frente a los valores certificados.

Se analizaron réplicas analíticas de algunas muestras para calcular el porcentaje de error cometido en los análisis, empleándose para ello la siguiente fórmula (Ceburnis *et al.*, 1999):

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_1 - c_2)^2}{2n}}$$

donde C_1 y C_2 son las concentraciones de los duplicados y n es el número de duplicados utilizado. Esta fórmula expresa el error total del análisis, incluyendo tanto la heterogeneidad de la muestra como los errores analíticos aleatorios. Para expresarlo en forma

de porcentaje (desviación estándar relativa), debe dividirse el valor de S entre el promedio de los promedios de cada par de duplicados.

La Tabla 9 muestra los resultados del control de calidad del proceso analítico. Los límites de cuantificación obtenidos permitieron la determinación de las concentraciones de las muestras analizadas. Los errores obtenidos, menores al 10%, confieren un adecuado nivel de calidad analítica, y son los esperables para este tipo de matriz. Las recuperaciones obtenidas fueron satisfactorias, produciéndose solamente ligeras variaciones entre las matrices empleadas.

Tabla 9. Resultados del control de calidad analítica. M2, M3 e Interno son los materiales de referencia empleados; L.C.: límite de cuantificación; -: valor no disponible.

	As	Cd	Hg	Ni	Pb
M2 (%)	73	101	81	74	102
M3 (%)	93	102	97	99	108
Interno (%)	133	97	-	102	107
L.C. (ng g⁻¹)	0.89	0.03	2.12	2.09	2.28
Error (%)	6	3	3	13	4

4. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Las técnicas de cálculo de Niveles de Fondo basadas en funciones de densidad de los elementos requieren un número mínimo de muestras ($n \geq 50$) por trabajar con distribuciones. Puesto que la Red de La Rioja está compuesta por sólo 25 estaciones de muestreo, no fue posible el cálculo de dichos niveles a partir de los propios datos de la Red. Tampoco se obtuvieron resultados satisfactorios en campañas anteriores con la aplicación de otros métodos menos robustos, como el basado en la selección de estaciones presumiblemente limpias o el de inflexiones en curvas acumuladas. Por todo ello, para evaluar la magnitud de la contaminación debida a As, Hg, Ni y Pb, se emplearon los Niveles de Fondo de *Hypnum cupressiforme* para el Norte de España. Estos niveles se calcularon a partir de los datos reunidos por Fernández *et al.* (2002), empleando el siguiente procedimiento. A partir de los datos disponibles, transformados logarítmicamente (\log_{10}) se calculó la función de densidad de cada elemento mediante suavizado kernel (“*kernel smoothing*”) usando el paquete KernSmooth (Ripley, 2002) bajo R (R Development Core Team, 2004). Esto permite estimar el valor de la primera moda de la distribución de cada elemento, que correspondería a la moda de la distribución del subconjunto de datos con las concentraciones más bajas (no contaminadas). Para obtener esta distribución, se emplea dicha moda y se construiría una distribución simétrica generando una imagen especular de los datos de la izquierda de la moda. Empleando la media y la desviación estándar de esta distribución es posible calcular un valor de referencia que, para una cierta probabilidad ($P < 0,05$; de la cola derecha), en caso de ser superado, indique que una determinada muestra está fuera de la distribución de datos no contaminados (indicando por tanto que está efectivamente contaminada). Mediante este método los valores obtenidos ($P < 0,05$) para cada elemento se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Medias (\log_{10}) y desviaciones típicas (\log_{10}) de las distribuciones de estaciones de muestreo no contaminadas para la especie *Hypnum cupressiforme* a partir de los datos de Fernández *et al.* (2002) para el Norte de España. Se indica el cuantil (\log_{10} y sin transformar) del 95 % de dichas distribuciones (ver detalles en el texto).

Elemento	Media (\log_{10})	Desviación estándar (\log_{10})	Cuantil 95% (\log_{10})	Cuantil 95%
As ($\mu\text{g g}^{-1}$)	-0,856253	0,3634665	-0,2584	0,6
Hg (ng g^{-1})	1,5868697	0,4948626	2,4009	251,7
Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,3279897	0,1854343	0,6330	4,3*
Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,7650853	0,2323259	1,1400	13,8

*Este dato NO se utiliza como Nivel de Fondo (ver Tabla 3).

En el caso del Cd, al no disponer de datos de la especie seleccionada para el Norte de España, se optó por emplear el cuantil del 95% de la distribución de estaciones no contaminadas de *Peudoscleropodium purum* en Galicia, y realizar la conversión a *Hypnum. cupressiforme* mediante el intercalibrado calculado para ambas especies (Carballeira *et al.*, 2008). Se obtiene así un Nivel de Fondo para el Cd de 178 ng g^{-1} .

RESULTADOS

RESULTADOS

Resultados de la campaña 2008-09

La Tabla 11 muestra las concentraciones medias anuales de los cinco elementos estudiados, determinadas en *Hypnum cupressiforme* para cada una de las muestras analizadas, así como la comparación de los valores obtenidos en la campaña de 2008-09 con respecto a la de 2006-07. En la campaña de 2008-09, solamente aparece contaminación en las estaciones de Alfaro (número 20) y Vallarta de Bureba (número 3), debida en ambos casos a As. El resto de las concentraciones se encuentra por debajo de los Niveles de Fondo. Las dos estaciones contaminadas por As son notablemente características, ya que comparten un sustrato rico en yesos y actividades agrícolas cercanas, junto con una importante escasez de musgo salvo en la zona específica de muestreo (ver Anexo). El As es un elemento de amplia distribución, producido principalmente en la combustión de carbón y otros combustibles, así como en la fundición de metales. También se emplea en aleaciones, plaguicidas, fertilizantes, baterías, la industria textil y la conservación de la madera. La utilización de plaguicidas y fertilizantes en la agricultura podría justificar la presencia de este elemento en el musgo en las dos localidades citadas (Fernández *et al.*, 2002). Tampoco es descartable que los sustratos de yesos que se encuentran en ambas localidades, con presencia por tanto importante de sulfatos, posean también depósitos de mineral sulfurado donde se encuentre As que haya podido incorporarse al musgo. En todo caso, se trata de un episodio de contaminación leve, ya que los valores de As encontrados en el musgo en las localidades mencionadas están por debajo del Umbral Inferior de la calidad del aire ambiente (ver Tabla 3). Además, el episodio tiene un carácter estrictamente local, dado que no existe un patrón espacial de la contaminación. De esta forma, las localidades afectadas se encuentran aisladas en un entorno formado por localidades no contaminadas. Por lo tanto, aunque sería conveniente hacer un seguimiento de las concentraciones futuras de As en dichas localidades, la contaminación detectada no parece de momento preocupante para la salud humana.

Tabla 11. Concentraciones de los metales analizados en muestras del musgo terrestre *Hypnum cupressiforme* recolectadas en la campaña de 2008-09 (medias anuales). EM: estaciones de muestreo. Se indican los valores de referencia (Niveles de Fondo) empleados para la identificación de las estaciones contaminadas, señalándose para cada elemento qué valores los superan (subrayado). También se indica la tendencia temporal de cada elemento en cada estación: la flecha roja hacia arriba significa que la concentración del elemento ha aumentado en 2008-09 con respecto a 2006-07, y la flecha verde hacia abajo significa que ha disminuido (no se refleja la comparación en Ni por las peculiaridades que presentaba en la campaña 2006-07).

EM	As (ng g ⁻¹)	Cd (ng g ⁻¹)	Hg (ng g ⁻¹)	Ni (µg g ⁻¹)	Pb (µg g ⁻¹)
1	149 ↑	105 ↓	29 ↓	0,63	1,54 ↓
2	322 ↑	126 ↓	32 ↓	1,20	3,70 ↓
3	<u>781</u> ↑	46 ↓	27 ↓	1,04	1,95 ↓
4	486 ↑	88 ↓	29 ↓	0,94	2,86 ↑
5	253 ↓	77 ↓	26 ↓	0,78	3,09 ↑
6	188 ↑	74 ↓	26 ↓	0,64	1,47 ↓
7	324 ↓	55 ↓	31 ↓	0,95	1,86 ↓
8	292 ↑	47 ↓	26 ↓	0,77	1,62 ↓
9	218 ↓	65 ↓	21 ↓	0,64	1,46 ↓
10	223 ↑	80 ↓	29 ↓	0,99	2,40 ↓
11	357 ↑	152 ↑	32 ↓	1,65	3,36 ↓
12	331 ↓	39 ↓	25 ↓	0,67	1,66 ↑
13	545 ↑	55 ↓	36 ↓	1,08	2,93 ↓
14	366 ↑	62 ↓	31 ↓	0,95	1,98 ↓
15	312 ↑	87 ↓	44 ↓	1,47	3,58 ↑
16	511 ↓	46 ↓	29 ↓	1,23	2,22 ↓
17	368 ↓	88 ↓	31 ↑	1,37	2,57 ↑
18	343 ↑	82 ↓	33 ↓	1,77	2,70 ↓
19	387 ↑	69 ↓	31 ↓	1,09	2,58 ↓
20	<u>743</u> ↑	104 ↓	39 ↓	1,78	2,88 ↓
21	518 ↑	102 ↓	33 ↓	2,31	5,27 ↑
22	390 ↑	99 ↓	38 ↓	1,47	2,65 ↓
23	282 ↑	146 ↓	37 ↓	2,88	2,17 ↓
24	375 ↑	54 ↓	40 ↓	1,09	2,03 ↓
25	318 ↑	49 ↓	33 ↓	1,00	2,13 ↓
Nivel de Fondo	551	178	252	9,4	13,8

El Mapa 1 muestra la localización de las estaciones de muestreo de la Red Autonómica de Biomonitorización de la Contaminación de la Rioja con sus códigos correspondientes.

Los Mapas del 2 al 6 muestran la valoración de la calidad del aire, a través de los Umbrales Inferior y Superior y del Valor Límite equivalentes a los especificados en la legislación (Tabla 3), derivados de la concentración corporal determinada en el musgo *Hypnum cupressiforme* (Tabla 11).

Comentarios a los resultados de la campaña 2008-09

El Nivel de Fondo (NF) calculado para cada elemento es un Umbral muy exigente a la hora de evaluar la calidad del aire, es decir, cuando la concentración en el musgo de una estación queda por debajo del NF corporal correspondiente existe una garantía muy grande de que la estación disfrute de una calidad del aire excelente respecto a ese elemento. Ahora bien, esto no significa que si la concentración encontrada en una estación es superior al NF dicha estación se encuentra automáticamente en una situación de contaminación tóxica, es decir, que la calidad del aire estaría afectando, incluso en términos potenciales, a la salud humana y a los ecosistemas. En consecuencia, es necesario evaluar las diferentes situaciones encontradas a lo largo de un gradiente ambiental. Para ello, aplicamos el concepto de factor de contaminación (FC) y asimilamos el valor de $FC = 2$ al *Umbral Inferior* de calidad del aire ambiente. A partir de ahí, se calcula el *Umbral Superior* y el *Valor Límite* correspondiente para cada elemento aplicando las relaciones existentes entre los distintos Umbrales y los Valores Límite que determina la normativa, para obtener las correspondencias con los Umbrales de calidad del aire ambiente recogidos en la normativa (ver Tabla 3).

Las correspondencias obtenidas han de tomarse como una primera aproximación hacia la resolución del problema de clasificación de la situación ambiental, mientras no se disponga de modelos realistas y ajustados a cada Comunidad Autónoma española. Dichos modelos deben ser construidos idealmente a partir de determinaciones sincronizadas de los elementos en musgo y en partículas (PM_{10} ; $PM_{2,5}$).

Una vez aplicada la clasificación propuesta, podemos decir que la calidad del aire ambiente es muy buena respecto a Cd, Hg, Ni y Pb en el 100% del territorio muestreado, puesto que las concentraciones de estos elementos se encuentran por debajo de los Umbrales Inferiores e incluso por debajo de los Niveles de Fondo. Con respecto al As, tan sólo se ha registrado un punto riojano (Alfaro), junto con otra localidad de Burgos (Vallarta de Bureba), donde la concentración es superior al Nivel de Fondo, aunque notablemente menor que el Umbral Inferior de la calidad del aire ambiente expresado en la Tabla 3. Por lo tanto, la calidad del aire con respecto al As es muy buena en el 92% del territorio estudiado.

Debido al relativamente bajo número de estaciones de muestreo existentes, resulta poco aconsejable realizar un estudio formal de la *estructura espacial* de los datos (mediante el

uso de semivariogramas estándares o robustos) en la zona estudiada, más aún teniendo en cuenta que solamente se ha superado el Nivel de Fondo en dos estaciones de muestreo y para un único elemento. Tampoco se han encontrado correlaciones significativas entre las concentraciones de los distintos metales y la altitud, factor que puede influir en ocasiones sobre la capacidad de absorción, la intensidad de deposición, el crecimiento del musgo, etc. (Schroder *et al.*, 2008).

Resultados comparativos con otros territorios

Resulta arriesgado hacer una comparación directa de los datos obtenidos en distintos estudios regionales o nacionales, dado que pueden existir diferencias importantes en la metodología (tamaño de malla de la red, técnicas de muestreo y análisis, épocas y periodicidad de muestreo, número de muestras analizadas, etc.) y en las condiciones ambientales en las que ha crecido el musgo (precipitación, temperatura, cubierta vegetal, etc.). No obstante, y a efectos meramente indicativos, en la Tabla 12 se muestra una comparación entre los resultados obtenidos para la Red Autonómica de La Rioja y los de otras redes nacionales de Europa meridional en las que se emplea la misma especie de musgo (datos tomados de Buse *et al.*, 2003). Las medianas de La Rioja son muy similares (por ejemplo, en el caso de As y Hg) o inferiores (Cd, Ni y Pb) a las registradas en otras zonas de Europa. En la Tabla 13 se ofrecen, por su interés regional, otros datos comparativos de territorios limítrofes con La Rioja (diversas zonas de Navarra y áreas industriales del País Vasco: González-Miqueo, 2009), y en la Tabla 14 se incluyen datos globales del Norte de España (Fernández *et al.*, 2002), así como valores de países europeos y el conjunto de Europa referidos al año 2000 (Harmens *et al.*, 2007, 2008). En todas las comparaciones, La Rioja registra concentraciones más bajas de todos los elementos salvo As. En particular, las medianas de las concentraciones encontradas en el presente estudio para todos los elementos, salvo As, se encuentran entre 2 y 3 veces por debajo de las medianas halladas en Europa. Para el As, la mediana de las concentraciones de La Rioja supera a la mediana de la mayor parte de los países europeos, aunque está sólo ligeramente por encima de la mediana europea (0,34 frente a 0,29 $\mu\text{g g}^{-1}$). Además, se encuentra en línea con los valores de otros países mediterráneos, y por debajo de los valores encontrados en la mayor parte de Navarra y en zonas industriales del País Vasco.

Las bajas concentraciones de Cd, Hg, Ni y Pb presentes en el musgo en la zona de estudio están de acuerdo con la ausencia o escasa presencia de fuentes significativas de dichos metales (Harmens *et al.*, 2007, 2008). La contaminación por Cd suele estar relacionada especialmente con la combustión de combustibles fósiles (principalmente carbón y petróleo), los procesos de las industrias pirometalúrgicas de metales no ferrosos, y la incineración de residuos. Por su parte, el Hg se produce fundamentalmente en la combustión de carbón, la incineración de residuos, la producción de cemento, y los procesos electrolíticos para la producción de cloro y álcalis (sosa, potasa) en células de Hg, aunque recientemente se nota un aumento de las emisiones por parte de las centrales eléctricas, el sector de la construcción, y

otras industrias manufactureras. Las fuentes antrópicas principales de Ni en los últimos años han sido las refinerías de petróleo y las centrales productoras de electricidad y calor. En el caso del Pb, su fuente principal en el pasado eran los aditivos antidetonantes de la gasolina, pero su progresiva sustitución en las últimas décadas ha ocasionado que, en el momento actual, las mayores emisiones se deban a los procesos de producción de metales.

Las concentraciones relativamente altas de As que se han encontrado en el presente estudio merecen una atención especial, aunque generalmente han sido menores que los Niveles de Fondo (salvo en dos localidades) y siempre menores que las correspondientes al Umbral Inferior de la calidad del aire ambiente (Tabla 3). Como se ha mencionado anteriormente, la contaminación presente en las estaciones 3 y 20 parece tratarse de un efecto local, probablemente ligado a las actividades agrícolas y al sustrato. Los principales orígenes antrópicos de As son, en la actualidad, las industrias manufactureras, el sector de la construcción y la producción de metales no ferrosos (Harmens *et al.*, 2007). Sería conveniente, en todo caso, hacer un seguimiento de las concentraciones futuras de As en dichas localidades, aunque la contaminación detectada no parece de momento preocupante para la salud humana.

Tabla 12. Mediana, mínimo y máximo ($\mu\text{g g}^{-1}$) de las concentraciones determinadas en *Hypnum cupressiforme* en el presente estudio (campana 2008-09) y en redes nacionales de control de la contaminación atmosférica por metales pesados en otros países de Europa meridional. Se indica también el número de muestras analizadas en cada territorio. Se señalan en rojo las concentraciones mayores que las detectadas en el presente estudio, y en verde las menores (en ambos casos, en una proporción superior al 10%).

	As	Cd	Hg	Ni	Pb
Bulgaria					
Nº de muestras	217	217	-	217	217
Mínimo	0,08	0,06	-	1,49	4,55
Máximo	53,0	10,6	-	114	887
Mediana	0,21	0,38	-	3,33	18,9
Portugal					
Nº de muestras	150	150	150	150	150
Mínimo	0,00	0,00	0,000	0,00	0,00
Máximo	9,71	4,10	1,74	26,8	109
Mediana	0,33	0,41	0,043	1,21	3,11
Rumanía					
Nº de muestras	214	214	-	214	21
Mínimo	0,27	0,26	-	0,26	6,45
Máximo	118	1,03	-	31,9	31,5
Mediana	1,56	0,46	-	3,35	14,3
Eslovenia					
Nº de muestras	82	82	-	-	-
Mínimo	0,09	<0,1	-	-	-
Máximo	0,94	2,03	-	-	-
Mediana	0,33	0,43	-	-	-
Ucrania					
Nº de muestras	115	115	115	115	115
Mínimo	0,06	0,10	0,001	0,72	2,26
Máximo	0,67	2,91	0,114	7,05	32,6
Mediana	0,24	0,29	0,039	2,06	6,80
Presente estudio (2008-09)					
Nº de muestras	25	25	25	25	25
Mínimo	0,15	0,04	0,021	0,63	1,46
Máximo	0,78	0,15	0,044	2,88	5,27
Mediana	0,34	0,08	0,031	1,08	2,40

Tabla 13. Mediana, mínimo y máximo ($\mu\text{g g}^{-1}$) de las concentraciones determinadas en *Hypnum cupressiforme* en el presente estudio (campaña 2008-09) y en diversas zonas de Navarra y dos áreas industriales del País Vasco (Zumárraga y Azkoitia). Se indica también el número de muestras analizadas en cada territorio.

	As	Cd	Hg	Ni	Pb
Navarra (Señorío de Bértiz)					
Nº de muestras	25	25	25	25	25
Mínimo	0,11	0,11	0,05	1,66	2,99
Máximo	0,59	0,22	0,11	6,12	14,90
Mediana	0,26	0,15	0,06	2,75	5,58
Navarra (mitad norte)					
Nº de muestras	60	60	60	60	60
Mínimo	0,16	0,06	0,04	0,75	1,64
Máximo	6,84	0,62	0,78	11,07	67,40
Mediana	0,77	0,16	0,09	3,01	6,01
Navarra (Pirineo)					
Nº de muestras	23	23	23	23	23
Mínimo	0,29	0,07	0,02	2,82	3,03
Máximo	2,32	0,43	0,10	3,00	7,47
Mediana	0,78	0,16	0,05	2,92	3,30
País Vasco (Zumárraga)					
Nº de muestras	35	35	35	35	35
Mínimo	0,31	0,30	0,06	3,10	22,25
Máximo	3,43	2,78	0,31	39,60	348,5
Mediana	1,01	0,82	0,13	7,95	86,04
País Vasco (Azkoitia)					
Nº de muestras	25	25	25	25	25
Mínimo	0,38	0,16	0,03	4,48	1,20
Máximo	8,35	1,11	0,14	87,40	292,3
Mediana	1,25	0,41	0,07	14,92	40,66
Presente estudio (2008-09)					
Nº de muestras	25	25	25	25	25
Mínimo	0,15	0,04	0,021	0,63	1,46
Máximo	0,78	0,15	0,044	2,88	5,27
Mediana	0,34	0,08	0,031	1,08	2,40

Tabla 14. Mediana ($\mu\text{g g}^{-1}$) de las concentraciones determinadas en *Hypnum cupressiforme* en el presente estudio (campaña 2008-09) y en diversos países europeos. Se indican en rojo las concentraciones mayores que las detectadas en el presente estudio, y en verde las menores (en ambos casos, en una proporción superior al 10%).

	As	Cd	Hg	Ni	Pb
Alemania	0,16	0,21	0,041	1,13	4,6
Austria	0,10	0,18	0,050	1,26	5,8
Bulgaria	0,21	0,38	-	3,33	18,9
Eslovaquia	0,71	0,59	0,180	3,15	28,4
Eslovenia	0,33	0,43	-	-	-
España (zona Norte)	0,20	0,07	0,037	2,28	6,59
Finlandia	0,16	0,12	0,042	1,38	3,0
Francia	0,23	0,20	0,070	2,30	5,7
Italia	0,40	0,27	0,070	3,80	9,0
Lituania	0,32	0,15	0,088	1,36	8,3
Noruega	0,13	0,09	0,052	1,11	2,7
Polonia	-	0,36	-	1,57	9,9
Portugal	0,33	0,41	0,043	1,21	3,1
Reino Unido	0,16	0,11	-	0,83	2,9
República Checa	0,29	0,23	0,048	1,95	5,7
Rumanía	1,56	0,46	-	3,35	14,4
Rusia	0,21	0,25	-	2,01	6,6
Suecia	0,16	0,18	0,017	1,41	4,3
Suiza	0,12	0,19	0,032	1,22	3,3
Ucrania	0,24	0,29	0,039	2,06	6,8
Europa	0,29	0,23	0,059	1,91	6,3
Presente estudio (2008-09)	0,34	0,08	0,031	1,08	2,4

Las Figuras 2-6 muestran las distribuciones obtenidas mediante suavizado *kernel* a partir de los datos de las 25 estaciones muestreadas en La Rioja en la campaña de 2008-09, y a partir de los datos del Norte de España de Fernández *et al.* (2002). La comparación con el Norte de España no aparece para el Cd porque se carece de esos datos. En cada Figura, excepto en la correspondiente a Cd, se incluye en la escala logarítmica el cuantil del 95% empleado como Nivel de Fondo obtenido como se indicó en el apartado metodológico (Tabla 10). Las muestras del Norte de España se distribuyen de manera más dispersa que las muestras correspondientes a la Red estudiada en el presente trabajo, de acuerdo con el mayor número de estaciones muestreadas en el Norte de España. En el Norte de España se alcanzan valores más bajos de As, y valores más altos de Hg, Ni y Pb.

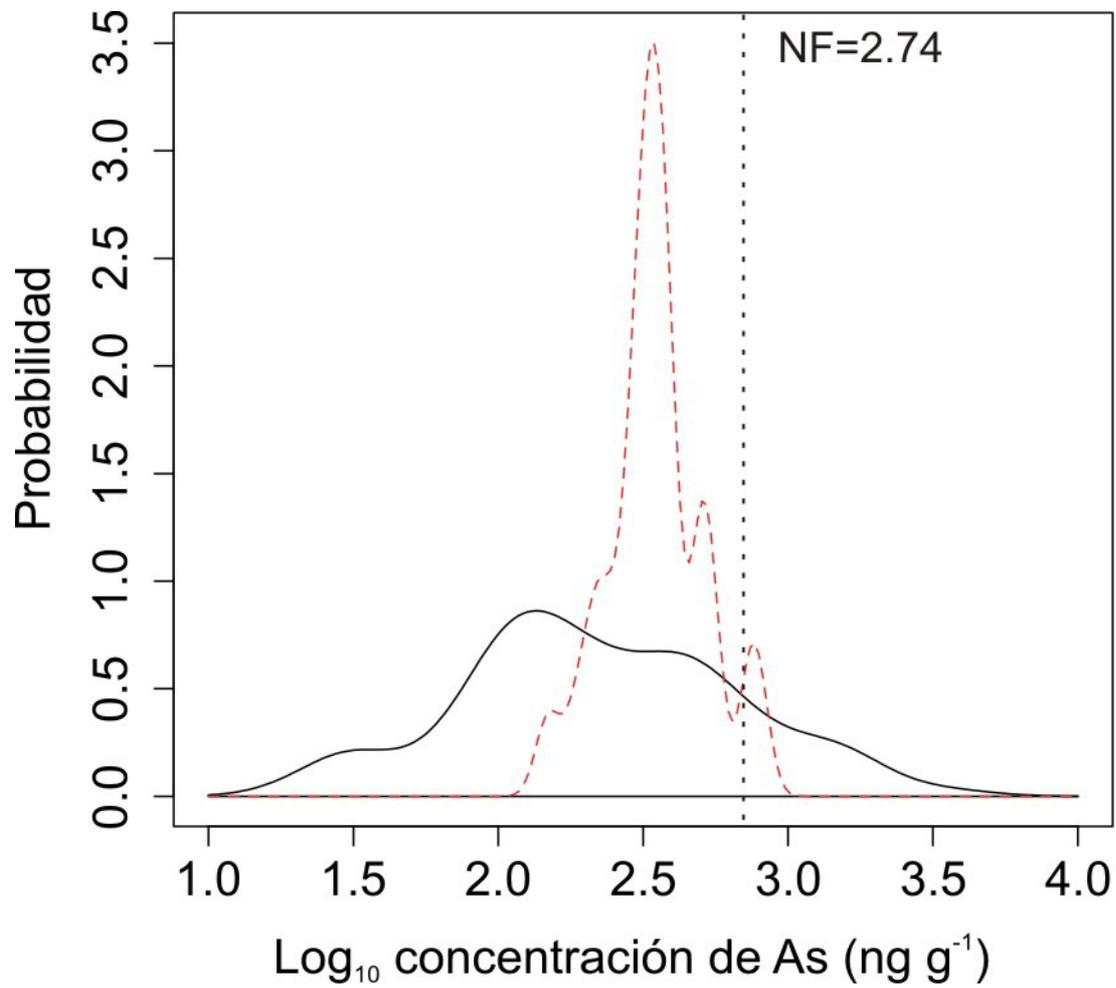


Figura 2. Distribución de las concentraciones de As en La Rioja en la campaña de 2008-09 (rojo) y en el Norte de España (negro) para el musgo *Hypnum cupressiforme*. NF: Nivel de Fondo.

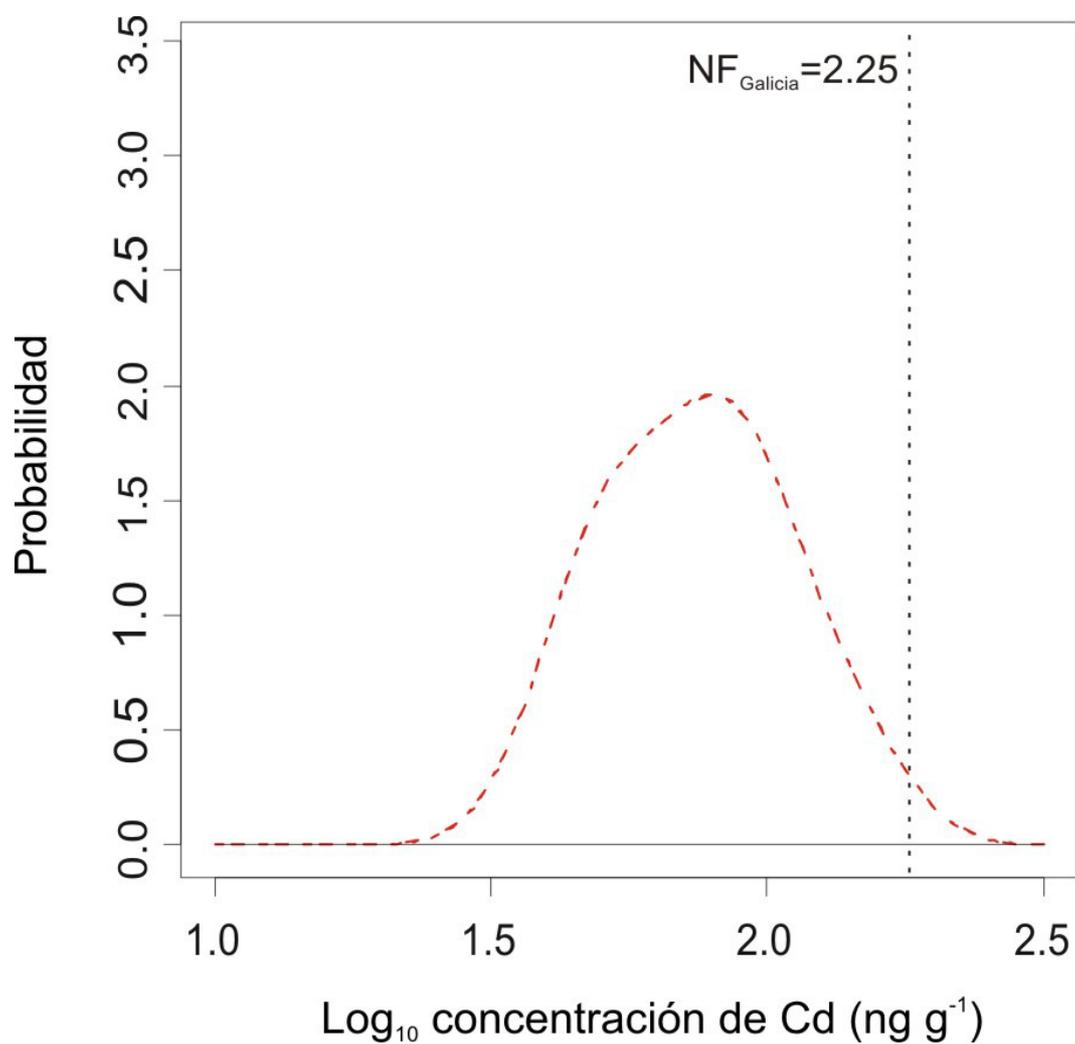


Figura 3. Distribución de las concentraciones de Cd en La Rioja en la campaña de 2008-09 para el musgo *Hypnum cupressiforme*. $NF_{Galicia}$: Nivel de Fondo estimado a partir de datos del musgo *Pseudoscleropodium purum* en Galicia, transformados mediante una recta de intercalibrado (ver detalles en el texto).

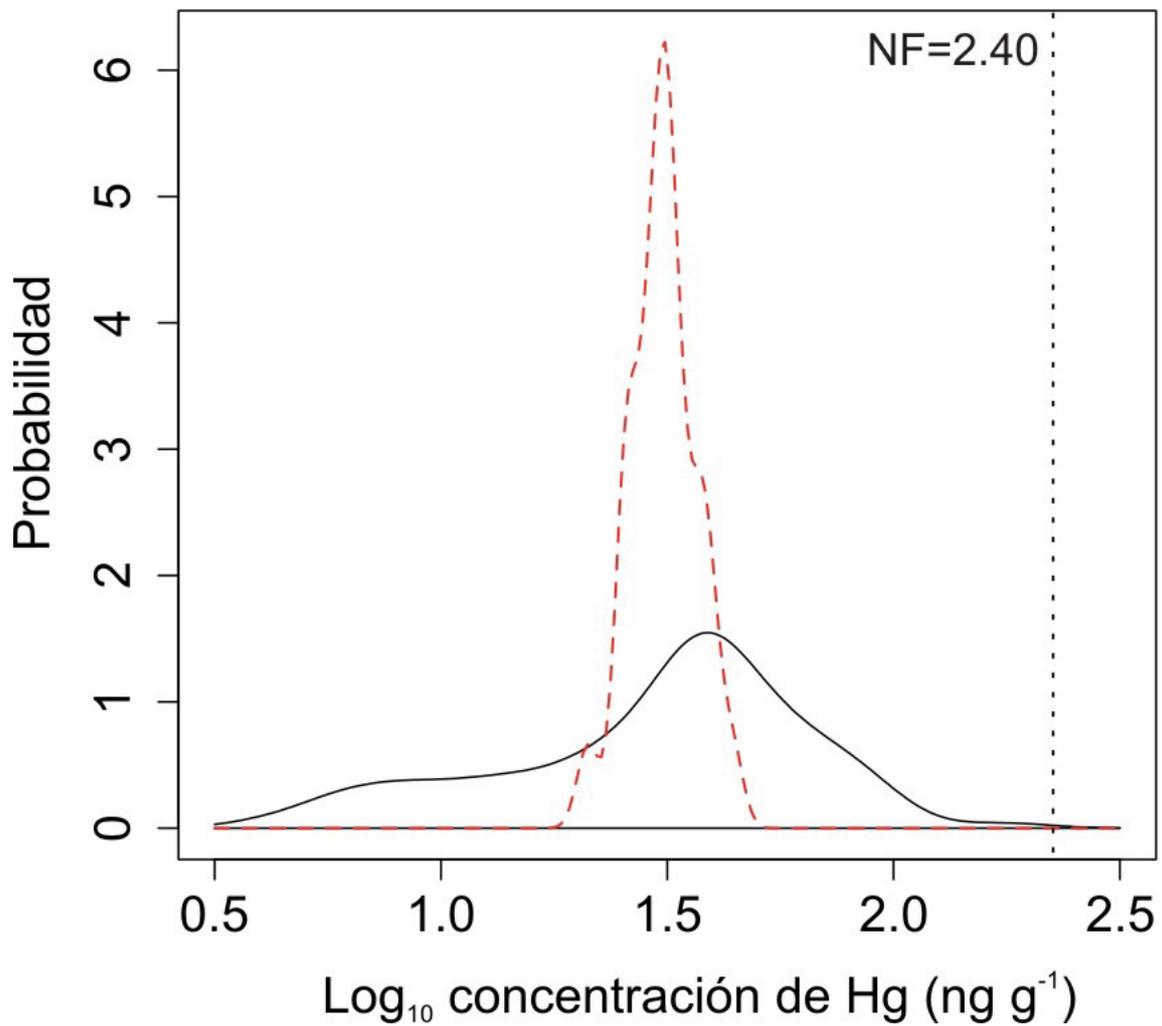


Figura 4. Distribución de las concentraciones de **Hg** en La Rioja en la campaña de 2008-09 (rojo) y en el Norte de España (negro) para el musgo *Hypnum cupressiforme*. NF: Nivel de Fondo.

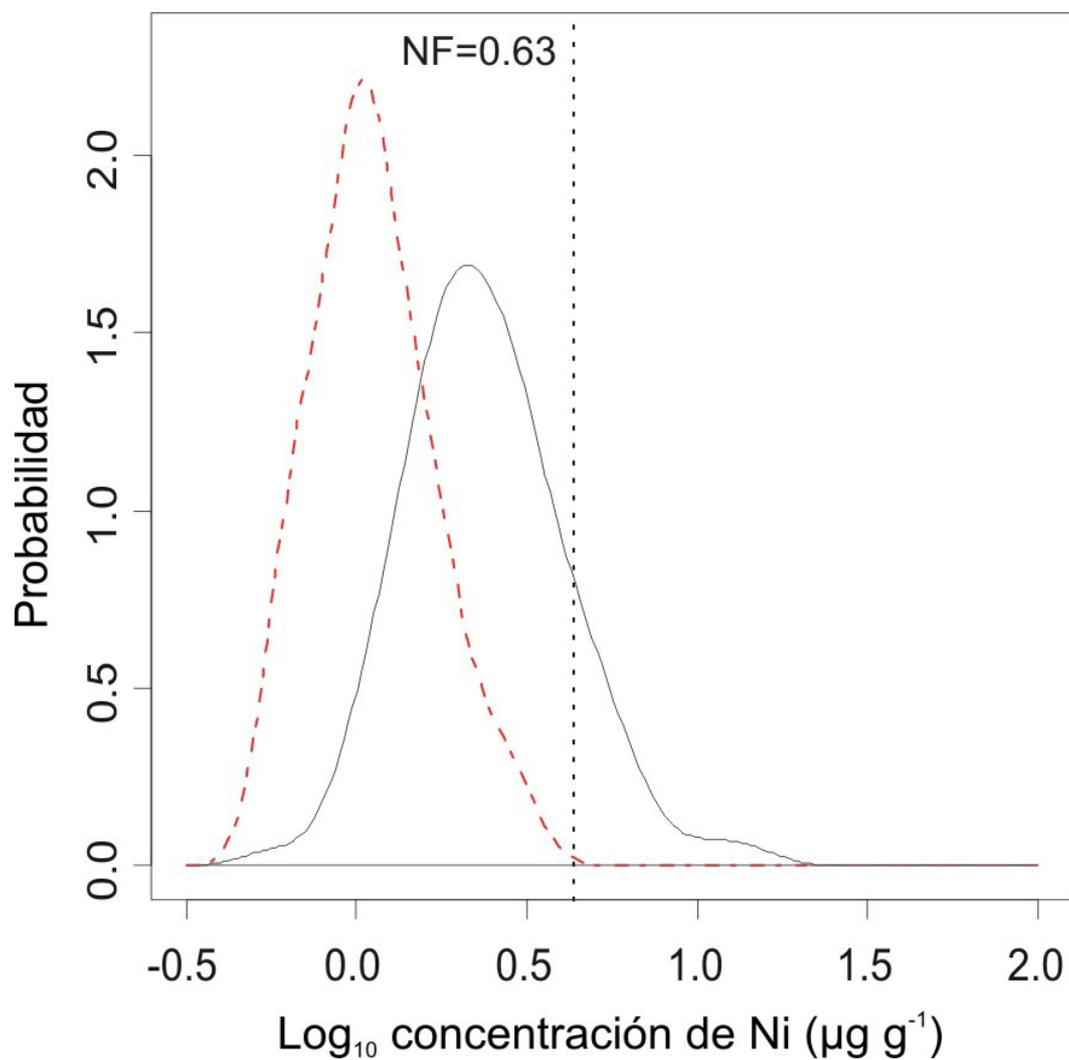


Figura 5. Distribución de las concentraciones de Ni en La Rioja en la campaña de 2008-09 (rojo) y en el Norte de España (negro) para el musgo *Hypnum cupressiforme*. NF: Nivel de Fondo.

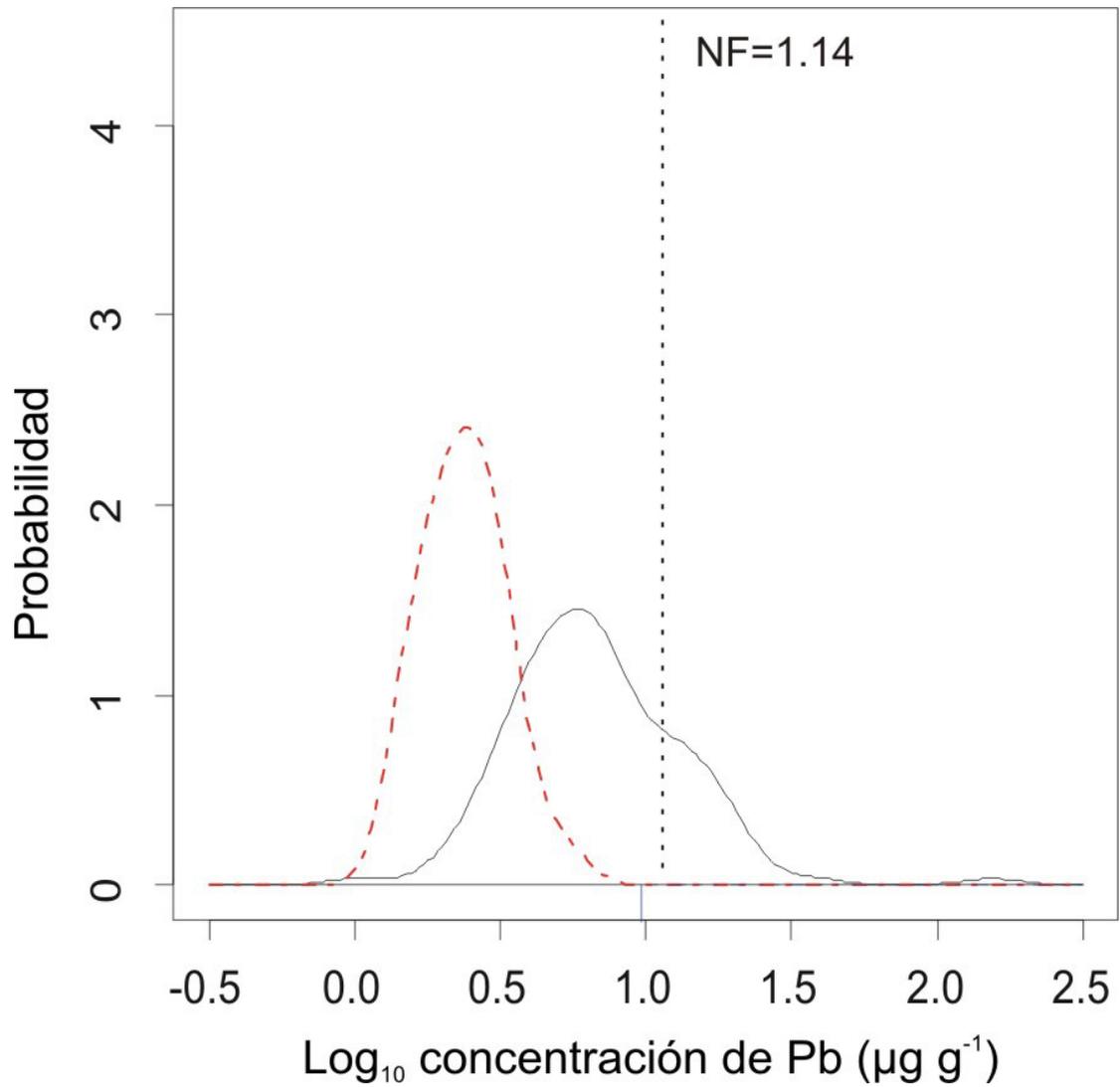


Figura 6. Distribución de las concentraciones de **Pb** en La Rioja en la campaña de 2008-09 (rojo) y en el Norte de España (negro) para el musgo *Hypnum cupressiforme*. NF: Nivel de Fondo.

Resultados comparativos de las campañas 2008-09 y 2006-07

A continuación se establecen las comparaciones temporales entre las dos campañas realizadas hasta el momento (2008-09 vs. 2006-07). Para ello se analizan los datos de ambas (Tablas 11 y 15), que se resumen en una Tabla de resultados de cada campaña para toda la Red y también únicamente para las estaciones de La Rioja (Tabla 16). La comparación está basada también en las distribuciones de probabilidad de las concentraciones de cada elemento analizado (Figuras 7-11) y en las correlaciones entre las concentraciones de los distintos elementos (Tabla 17).

En la Tabla 15 se muestran las concentraciones obtenidas en la campaña 2006-07 para los mismos elementos, especie y estaciones de muestreo recogidos en la Tabla 11, correspondiente a la campaña 2008-09, lo que permite la comparación entre campañas. En la Tabla 15 se ha eliminado el Ni por las peculiaridades que presentaba en la campaña 2006-07, que hacen difícil la comparación. Los resultados comparativos ya se mostraron en la Tabla 11 de una manera detallada para cada elemento y estación de muestreo, y se reflejan de manera más sintética en la Tabla 16, que recoge un resumen de los resultados de las campañas 2006-07 y 2008-09, tanto para la Red completa como también únicamente para las estaciones de La Rioja. Los valores de As han ascendido en general, mientras que los del resto de elementos han descendido, tanto en la Red completa como en La Rioja. Hay que recordar que todos los valores de la campaña de 2008-09, salvo el As en las estaciones 3 y 20, se encontraban por debajo de los Niveles de Fondo, por lo que ni siquiera los aumentos generales de As indican contaminaciones importantes. Incluso, los valores de As mayores que los Niveles de Fondo no llegan a superar el Umbral Inferior de la calidad del aire ambiente (Tabla 3).

Tabla 15. Concentraciones de los metales analizados en muestras del musgo terrestre *Hypnum cupressiforme* recolectadas en la campaña de 2006-07 (medias anuales). EM: estaciones de muestreo.

EM	As (ng g ⁻¹)	Cd (ng g ⁻¹)	Hg (ng g ⁻¹)	Pb (µg g ⁻¹)
1	132	122	53	2,8
2	272	132	48	5,4
3	373	66	39	3,3
4	381	122	42	2,8
5	296	99	38	3,0
6	148	219	68	4,7
7	398	84	47	3,2
8	237	108	57	3,3
9	420	81	39	2,3
10	156	111	42	2,5
11	268	121	40	3,5
12	425	59	38	1,4
13	444	58	43	3,1
14	203	89	51	3,0
15	144	118	62	3,2
16	549	65	44	3,6
17	446	117	30	2,2
18	275	106	49	3,5
19	340	88	49	3,2
20	714	119	52	3,1
21	292	119	44	3,6
22	217	103	52	3,8
23	171	156	46	2,6
24	341	57	57	2,6
25	254	60	42	2,8
Nivel de Fondo	551	178	252	13,8

Tabla 16. Mediana, mínimo y máximo ($\mu\text{g g}^{-1}$) de las concentraciones determinadas en *Hypnum cupressiforme* en las campañas de 2006-07 y 2008-09. Se indica el número de muestras analizadas en cada caso. También se indica la tendencia de cada elemento: la flecha roja hacia arriba significa que la concentración del elemento ha aumentado en 2008-09 con respecto a 2006-07, y la flecha verde hacia abajo significa que ha disminuido.

	As	Cd	Hg	Ni	Pb
Toda la Red (2006-07)					
Nº de muestras	28	28	28	28	28
Mínimo	0,13	0,06	0,03	5,72	1,38
Máximo	0,71	0,22	0,08	73,0	5,41
Mediana	0,28	0,11	0,05	10,4	3,18
Comunidad Autónoma de La Rioja (2006-07)					
Nº de muestras	13	13	13	13	13
Mínimo	0,16	0,06	0,03	8,60	1,40
Máximo	0,71	0,16	0,08	29,0	4,01
Mediana	0,38	0,11	0,04	12,9	3,20
Toda la Red (2008-09)					
Nº de muestras	25	25	25	25	25
Mínimo	0,15 ↑	0,04 ↓	0,02 ↓	0,63 ↓	1,46 ↑
Máximo	0,78 ↑	0,15 ↓	0,04 ↓	2,88 ↓	5,27 ↓
Mediana	0,34 ↑	0,08 ↓	0,03 ↓	1,08 ↓	2,40 ↓
Comunidad Autónoma de La Rioja (2008-09)					
Nº de muestras	10	10	10	10	10
Mínimo	0,22 ↑	0,04 ↓	0,02 ↓	0,67 ↓	1,66 ↑
Máximo	0,74 ↑	0,15 ↓	0,04 ↓	1,78 ↓	3,36 ↓
Mediana	0,38	0,08 ↓	0,03 ↓	1,16 ↓	2,64 ↓

Resulta llamativo el gran descenso experimentado por el Ni desde la campaña 2006-07 a la 2008-09. La homogeneidad de los datos observados en La Rioja y la falta de estaciones en un entorno mas amplio impide comprobar si existe un patrón espacial a una escala mayor. Los resultados de esta campaña confirman el informe anterior, es decir, que la contaminación de Ni observada en la campaña 2006-07 era debida a un foco situado fuera de la Comunidad. Por otro lado, hemos de señalar que este elemento tiene un comportamiento errático en ocasiones, como se ha puesto de manifiesto en la Red Europea (Harmens *et al.*, 2007). Por ejemplo, en Holanda y Portugal se midieron concentraciones inusualmente elevadas (alrededor de 5 veces más altas) de Ni en 1995 en comparación con 1990 y 2000, lo cual se achaca a la influencia de las industrias y una densa red de autopistas.

Este comportamiento particular del Ni hace conveniente continuar con las actividades de la Red en el futuro, de cara a comprender mejor los cambios temporales observados. Esto también puede aplicarse al resto de elementos, sobre todo a los mas volátiles (p.e. Hg), que pueden dar lugar a episodios de contaminación esporádicos y transfronterizos (Real *et al.*, 2008). Estos episodios podrían ser detectados mediante un muestreo más frecuente (p.e. semanal) en al menos un punto de la Red.

Las Figuras 7-11 muestran, de forma gráfica, la comparación de las campañas 2006-07 y 2008-09, utilizando las distribuciones de probabilidad de las concentraciones de cada elemento analizado en la Red. Las distribuciones probabilísticas reiteran el ligero aumento del As y la disminución del resto de elementos en la Red desde la campaña de 2006-07 hasta la de 2008-09.

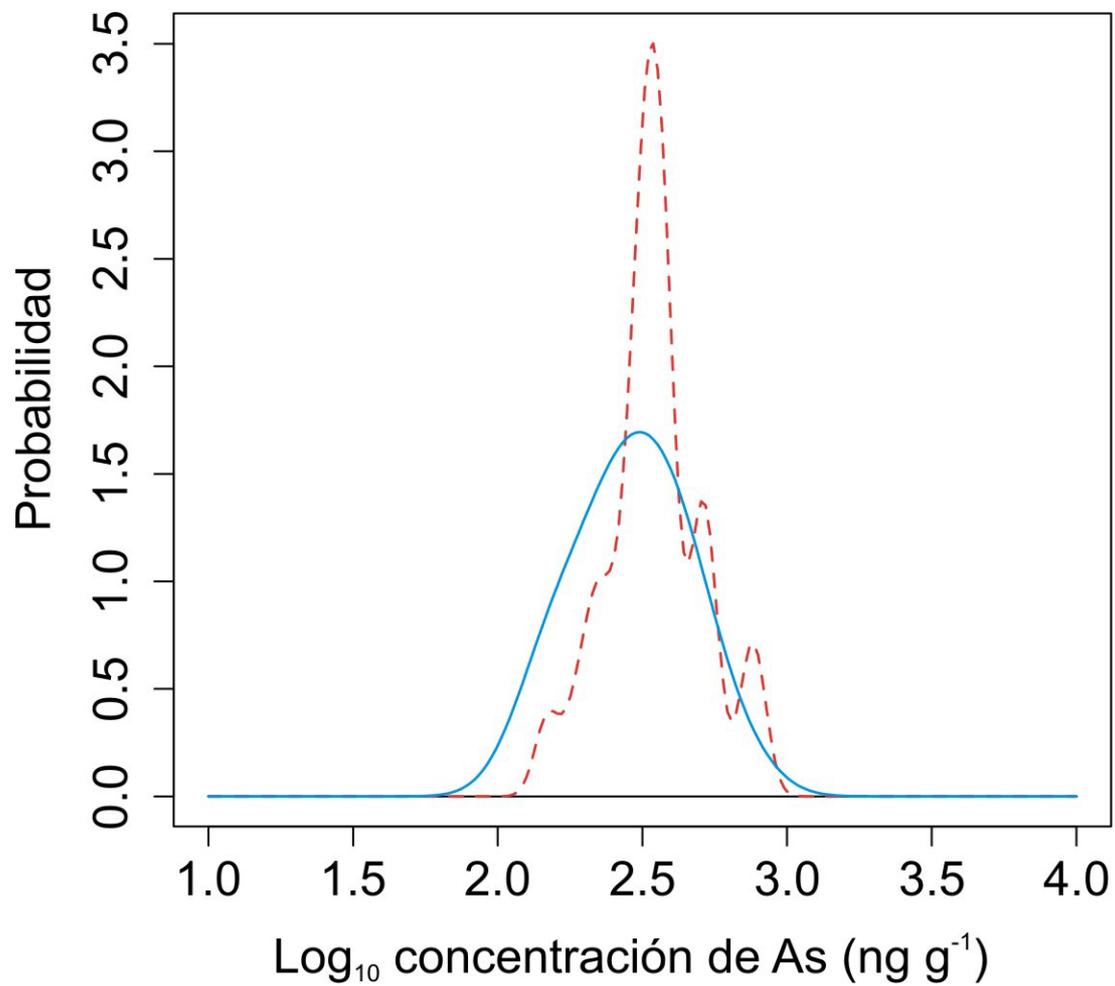


Figura 7. Distribución de las concentraciones de As en La Rioja en las campañas de 2008-09 (rojo) y 2006-07 (azul).

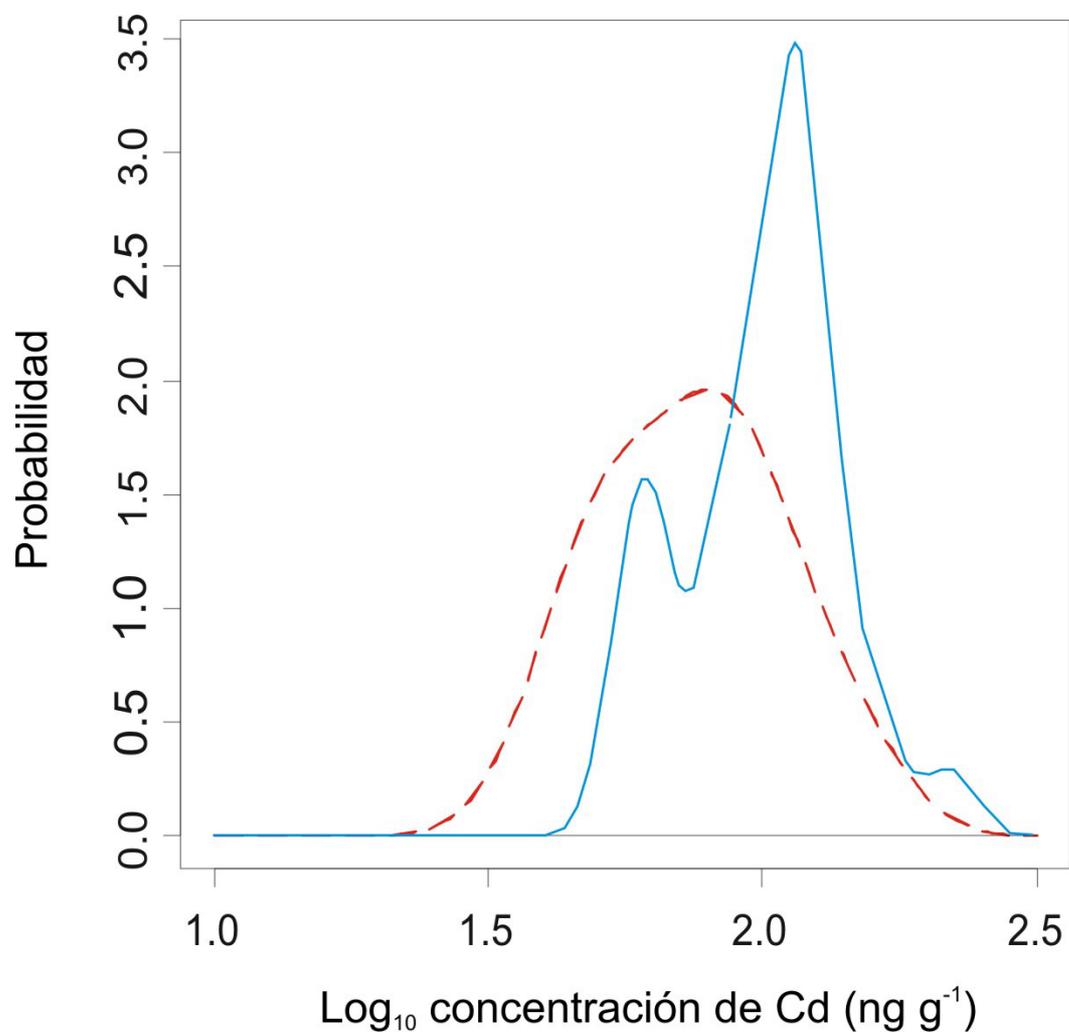


Figura 8. Distribución de las concentraciones de **Cd** en La Rioja en las campañas de 2008-09 (rojo) y 2006-07 (azul).

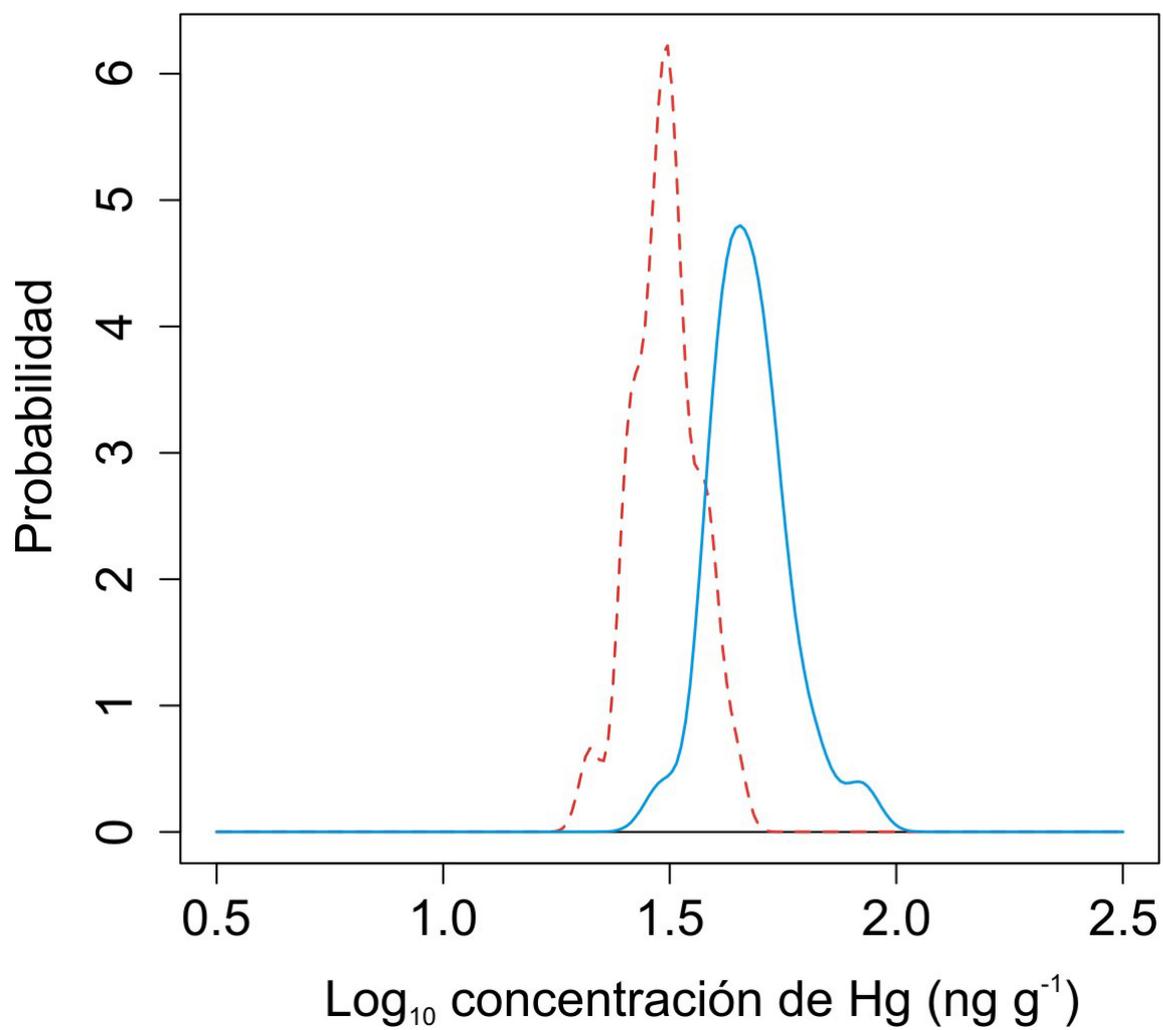


Figura 9. Distribución de las concentraciones de **Hg** en La Rioja en las campañas de 2008-09 (rojo) y 2006-07 (azul).

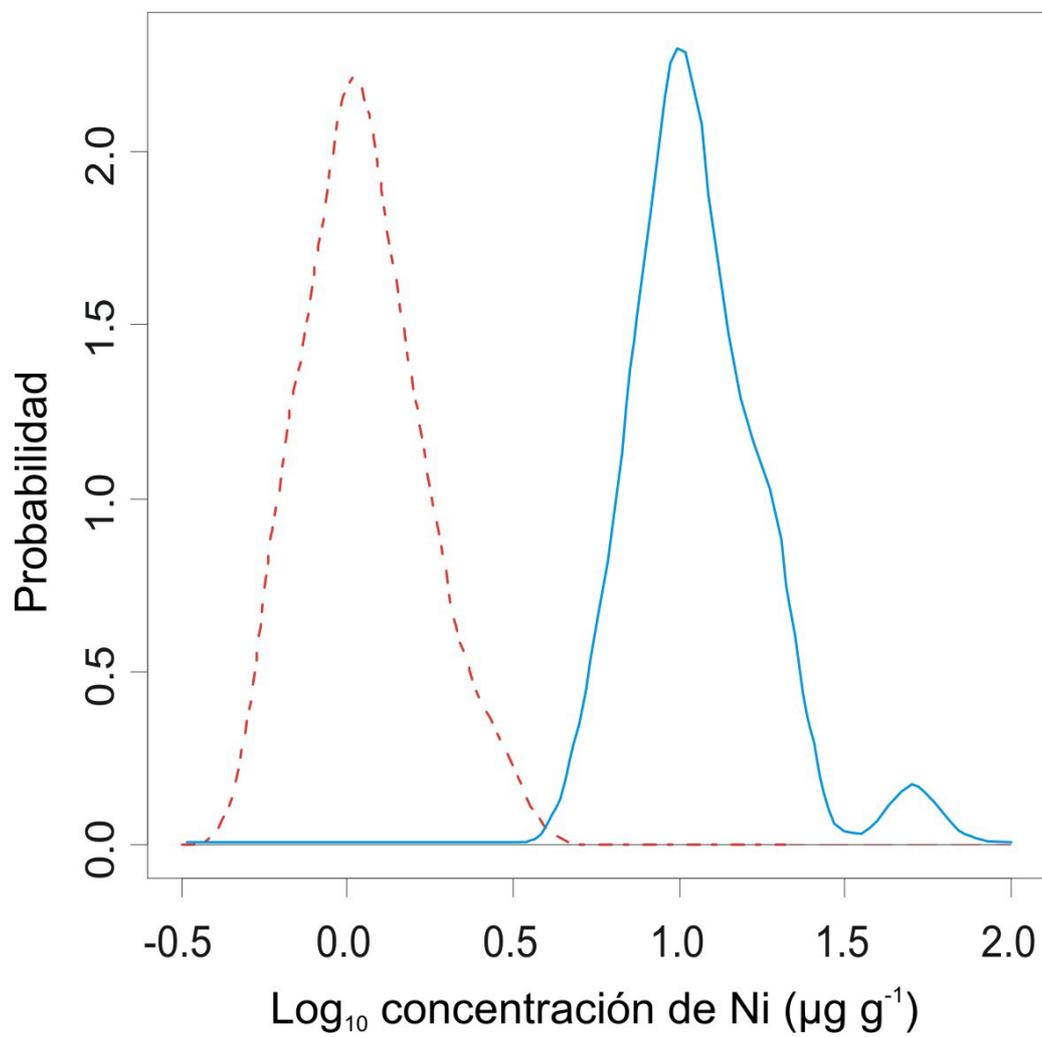


Figura 10. Distribución de las concentraciones de Ni en La Rioja en las campañas de 2008-09 (rojo) y 2006-07 (azul).

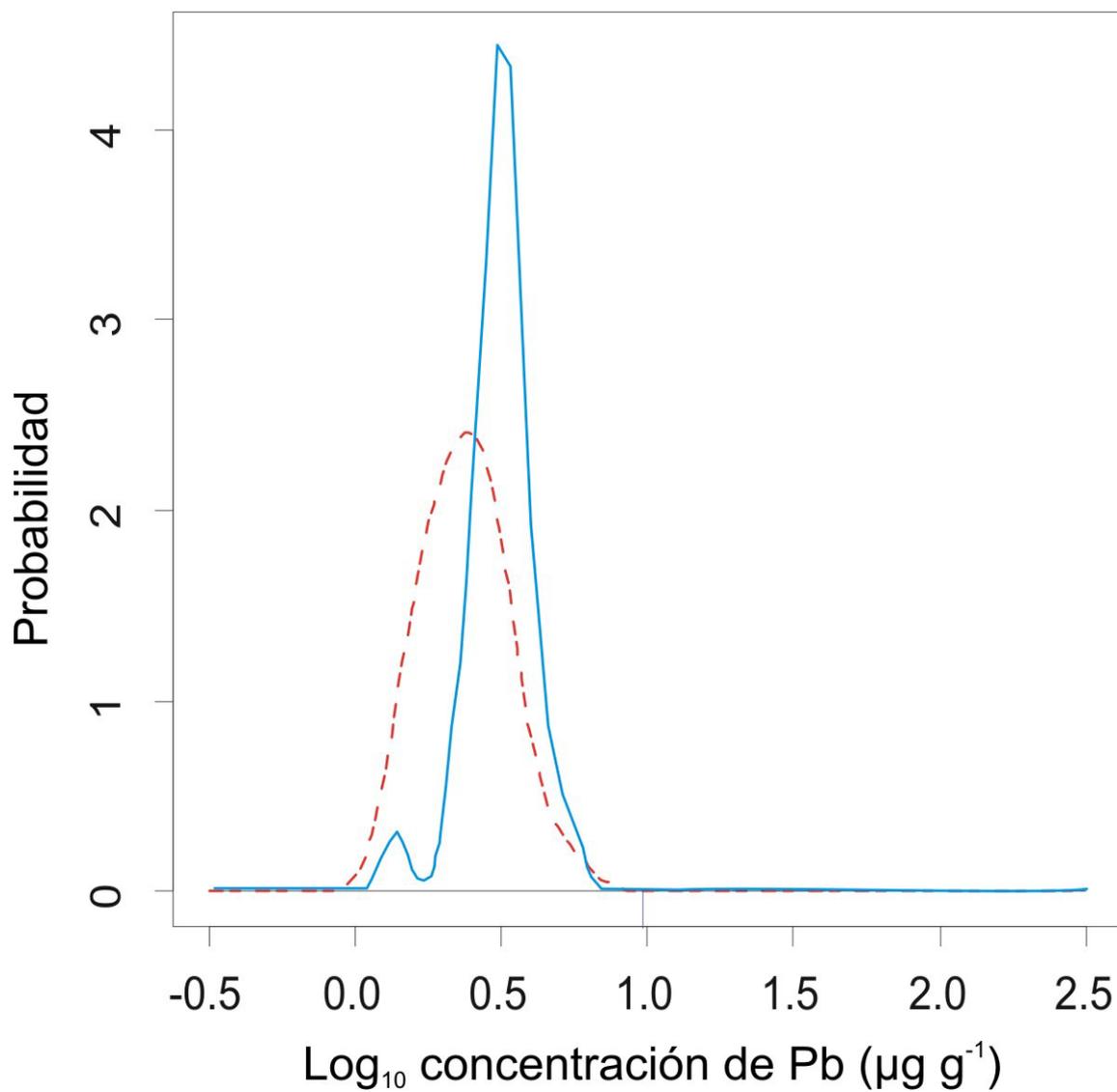


Figura 11. Distribución de las concentraciones de **Pb** en La Rioja en las campañas de 2008-09 (rojo) y 2006-07 (azul).

Tabla 17. Correlaciones entre los metales analizados en la Red completa en las campañas de 2006-07 y 2008-09. Se indican las correlaciones significativas para los niveles de P correspondientes a 0,05 (*), 0,01 (**) y 0,001 (***)

	Cd 2006-07	Hg 2006-07	Ni 2006-07	Pb 2006-07	As 2008-09	Cd 2008-09	Hg 2008-09	Ni 2008-09	Pb 2008-09
As 2006-07	-0.42*	-0.39	0.26	-0.21	0.67***	-0.26	-0.03	0.00	0.02
Cd 2006-07		0.44*	0.00	0.47*	-0.33	0.61**	0.01	0.25	0.12
Hg 2006-07			-0.09	0.47*	-0.21	0.01	0.36	-0.05	-0.13
Ni 2006-07				0.13	0.39	0.09	0.11	0.49*	0.64**
Pb 2006-07					0.06	0.30	0.12	0.10	0.34
As 2008-09						-0.13	0.26	0.28	0.30
Cd 2008-09							0.33	0.63**	0.48*
Hg 2008-09								0.58**	0.43*
Ni 2008-09									0.55**

Finalmente, las correlaciones observadas entre los metales analizados en la Red completa en las campañas realizadas (2006-07 y 2008-09) se muestran en la Tabla 17. Se observan correlaciones significativas entre ambas campañas para As, Cd y Ni, pero no para Hg y Pb. El primer caso respalda una distribución geográfica similar de las concentraciones de As, Cd y Ni en ambas campañas. Las únicas correlaciones que se repiten en ambas campañas son las existentes entre Cd-Pb y entre Hg-Pb. Otras correlaciones solamente se observan en una de las dos campañas: en 2006-07, entre As-Cd y Cd-Hg, mientras que en 2008-09 entre Ni-Cd, Ni-Hg y Ni-Pb. El origen de estas correlaciones es difícil de esclarecer, pero pueden ser debidas al bajo nivel de contaminación (mayoritariamente por debajo del Nivel de Fondo) observado en toda la región.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. Se ha realizado la segunda campaña de muestreo, correspondiente al bienio 2008-09, en la Red Autonómica de Biomonitorización de la Contaminación por Metales Pesados (RABCMP) de La Rioja, basada en el muestreo y análisis de los tejidos del musgo terrestre *Hypnum cupressiforme*. Esta aproximación metodológica, que permite elaborar una información objetiva, integrada y rigurosa, resulta muy novedosa en España, ya que únicamente se ha aplicado con anterioridad en Galicia, y se muestra especialmente útil para cumplir la normativa vigente en cuanto a la evaluación preliminar de la calidad del aire en el territorio estudiado, las posibles evaluaciones posteriores, la zonificación del territorio, la definición de objetivos sobre la calidad del aire, la representatividad espacio-temporal, la modelización y cartografía de los datos, así como la accesibilidad del público a los resultados obtenidos.
2. La Red Autonómica de Biomonitorización de la Contaminación por Metales Pesados consta de 25 estaciones de muestreo puntualizadas en una malla regular de 25 km de lado. El muestreo se llevó a cabo en abril y octubre de 2008 para evaluar tanto la deposición húmeda como la seca, y en ambas épocas se recolectaron muestras en todas las estaciones.
3. Se han analizado en el musgo los siguientes elementos: Arsénico, Cadmio, Mercurio, Níquel y Plomo, de acuerdo con los requerimientos de la Directiva Marco 96/62/CE y con la legislación que la adapta a España.
4. Se calcularon los Niveles de Fondo para cada uno de los elementos y se obtuvieron, *de manera provisional*, las correspondencias entre las concentraciones corporales en el musgo biomonitor y los Umbrales de Calidad del Aire que recoge la normativa. Esto permitió evaluar la situación ambiental de cada una de las estaciones de la Red. Los niveles de clasificación de la calidad del aire obtenidos por este método se pueden calificar como muy exigentes, tanto frente a la normativa vigente como respecto a otros estudios que han aplicado Umbrales más permisivos.

5. De acuerdo con los resultados obtenidos, no existe en todo el territorio estudiado contaminación apreciable de Cadmio, Mercurio, Níquel y Plomo, por lo que el 100% de la zona muestreada posee una calidad *MUY BUENA* del aire ambiente.
6. Con respecto al Arsénico, el 92% del territorio estudiado está libre de contaminación y posee una calidad *MUY BUENA* del aire ambiente en relación con este elemento. Dentro de la red de muestreo se ha encontrado una leve contaminación en una localidad de La Rioja (Alfaro, estación número 20) y otra de Burgos (Vallarta de Bureba, estación número 3), lo que parece responder a episodios locales de contaminación, quizá debida a las actividades agrícolas o al sustrato litológico. Los valores de As encontrados en el musgo en ambas localidades están por debajo del *UMBRAL INFERIOR* de la calidad del aire ambiente estimado mediante el musgo biomonitor, por lo que la contaminación detectada no parece de momento preocupante para la salud humana.
7. Las comparaciones efectuadas entre las concentraciones metálicas corporales en la zona estudiada y otros territorios, tanto a escala regional como nacional y europea, indican que las concentraciones de Cadmio, Mercurio, Níquel y Plomo están por debajo de los niveles encontrados en el resto de territorios comparados, y en particular entre 2 y 3 veces por debajo de las concentraciones medias halladas en Europa. Con respecto al As, las concentraciones en la zona estudiada están ligeramente por encima de las de otros territorios, aunque la mediana está sólo ligeramente por encima de la mediana europea (0,34 frente a 0,29 $\mu\text{g g}^{-1}$). Además, nuestros valores se encuentran en línea con los hallados en otros países mediterráneos, y por debajo de los presentes en el norte de Navarra o en zonas industriales del País Vasco.
8. No se aprecia *estructura espacial* en las concentraciones de ninguno de los elementos analizados, lo que puede deberse a una carencia real de estructura o a que ésta no se puede detectar debido al número relativamente reducido de estaciones de muestreo, ya que se recomienda un número mínimo de 50 para que se refleje alguna estructura espacial, si es que existe.

9. Los resultados comparativos entre las dos campañas realizadas hasta el momento (2006-07 frente a 2008-09) indican que las concentraciones de Cadmio, Mercurio, Níquel y Plomo han descendido en toda la Red. En cambio, los valores de Arsénico han ascendido en general, aunque sólo las dos estaciones mencionadas anteriormente superan ligeramente el Nivel de Fondo natural, pero sin alcanzar nunca el Umbral Inferior de contaminación.
10. El uso de especies de musgo como biomonitores de contaminación por metales está muy desarrollado, pero no está exento de limitaciones técnicas. En este sentido, sería conveniente que en el futuro se dispusiera de modelos de intercalibrado musgo-aire, ajustados a las particulares condiciones ambientales de La Rioja, para poder evaluar con la máxima garantía la calidad del aire ambiente en todo el territorio.
11. La normativa vigente plantea algunos problemas técnicos para su completa aplicación, dado que en ocasiones no se dispone todavía de instrumentos técnicos claros o estos no se pueden asumir económicamente. Además, los Valores Límite y Umbrales sugeridos por las distintas organizaciones implicadas son a veces discrepantes e incluso algunos están pendientes de establecerse (p.e. Hg). Es preciso tener todo ello en cuenta como premisa para interpretar debidamente los resultados obtenidos, ya que en ocasiones no queda suficientemente claro en la normativa qué niveles son necesarios para causar daños a la salud humana o a los ecosistemas. Ahora bien, consideramos que el nivel de clasificación mas exigente aplicado en este estudio mediante la técnica de biomonitorización es una garantía de la calidad del aire observado en la región respecto a las sustancias peligrosas analizadas.
12. Sería muy recomendable mantener la Red Autonómica de Biomonitorización de la Contaminación por Metales Pesados, al menos con una periodicidad bienal, de cara a obtener una serie temporal de variación de los contaminantes analizados, de acuerdo con la metodología utilizada en el presente estudio, para: (1) comprobar que la calidad del aire se mantiene en los óptimos niveles actuales para todas las estaciones de muestreo con respecto a Mercurio, Cadmio, Níquel y Plomo, y para la gran mayoría de ellas con respecto a Arsénico; y (2) conocer la tendencia futura de los contaminantes analizados en todo el territorio, en especial del Arsénico en las dos estaciones contaminadas. En este último caso, se podrían emprender otro tipo de

estudios, como la toma de pares de muestras localizadas adecuadamente en determinados sectores, para descartar la influencia de focos locales. También convendría introducir el control de otros contaminantes peligrosos contemplados en la legislación vigente, como por ejemplo los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), ampliamente difundidos y que presentan un reconocido riesgo para la salud humana.

En resumen:

El estudio presentado da cumplimiento, en el ámbito de la Comunidad Autónoma de La Rioja, a la Directiva Marco 96/62/CE y derivadas sobre *Evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente* recogida en la legislación española dentro de la Ley 34/2007 sobre *Calidad del aire y protección de la atmósfera*, respecto a los contaminantes: **arsénico, cadmio, mercurio, níquel y plomo**.

Siguiendo las directrices de la Directiva Marco, el estudio se puede considerar como una **evaluación preliminar** de la calidad del aire de La Rioja atendiendo a los contaminantes propuestos, dado que no existían mediciones previas de los mismos con una apropiada resolución espacial. La conclusión final es que la Comunidad Autónoma presenta una calidad del aire **MUY BUENA** para todos los contaminantes analizados, y semejante en todo el territorio, por lo que no procede realizar ningún tipo de **zonificación**.

La realización de campañas de biomonitorización futuras (**evaluaciones posteriores**) permitirá un seguimiento y evaluación de la Comunidad Autónoma con el objetivo de mantener los buenos niveles de calidad del aire obtenidos, a la vez que permitirá disponer de **información actualizada y periódica** sobre la calidad del aire de su territorio. También resulta necesario procurar que el público tenga conocimiento de dicha calidad.

REFERENCIAS
BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Amblard-Gross J., J. Ferard, F. Carrot, M. Bonnin-Mosbach, S. Maul, J.M. Ducruet, P. Coddeville, P. Beguinél, S. Ayrault (2002): Biological fluxes conversion and SXRF experiment with a new active biomonitoring tool for atmospheric metals and trace element deposition. *Environmental Pollution* 120: 47-58.
- Berg T., O. Røyset, E. Steinnes (1995): Moss (*Hylocomium splendens*) used as biomonitor of atmospheric trace element deposition: Estimation of uptake efficiencies. *Atmospheric Environment* 29: 353-360.
- Buse A., D. Norris, H. Harmens, P. Baker, T. Ashenden, G. Mills (2003): Heavy metals in European mosses: 2000/2001 survey. UNECE ICP Vegetation, Bangor.
- Carballeira C.B., J.R. Aboal, J.A. Fernández, A. Carballeira (2008): Comparison of the accumulation of elements in two terrestrial moss species to bioconcentrate contaminants. *Atmospheric Environment* 42: 4909-4917.
- Ceburnis D., D. Valiulis (1999): Investigation of absolute metal uptake efficiency from precipitation in moss. *Science of The Total Environment* 226: 247-253.
- Ceburnis D., E. Steinnes, K. Kvietkus (1999): Estimation of metal uptake efficiencies from precipitation in mosses in Lithuania. *Chemosphere* 38: 445-455.
- Couto J.A., J.A. Fernández, J.R. Aboal, A. Carballeira (2003): Annual variability in heavy-metal bioconcentration in moss: sampling protocol optimization. *Atmospheric Environment* 37: 3517-3527.
- Couto J., J.A. Fernández, J.R. Aboal, A. Carballeira (2004): Active biomonitoring of element uptake with terrestrial mosses: a comparison of bulk and dry deposition. *Science of the Total Environment* 324: 211-222.
- Fernández J.A. (1999): Biocontrol de la calidad del aire de Galicia mediante musgos terrestres. Tesis Doctoral, USC.
- Fernández J.A., A. Rey, A. Carballeira (2000): An extended study of heavy metals deposition in Galicia (NW Spain) based on moss analysis. *Science of The Total Environment* 254: 34-44.
- Fernández J.A., A. Carballeira (2002): Evaluation of contamination, by different elements in terrestrial mosses. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 40: 461-468.

- Fernández, J.A., A. Ederra, E. Núñez, J. Martínez-Abaigar, M. Infante, P. Heras, M.J. Elías, V. Mazimpaka, A. Carballeira (2002): Biomonitoring of metal deposition in Northern Spain by moss analysis. *Science of the Total Environment* 300: 115-127.
- Fowler, D., A.G. McDonald, A. Crossley, E. Nemitz, D. Leaver, J.N. Cape, R.I. Smith, D. Anderson, P. Rowland, G. Ainsworth, A.J. Lawlor, H. Guyatt, H. Harmens (2006): UK heavy metal monitoring network. Project number EPG 1/3/204. Final Report.
- Gjengedal E., E. Steinnes (1990): Uptake of metal ions in moss from artificial precipitation. *Environmental Monitoring and Assessment* 14: 77-87.
- Gombert S., C. Rausch, L. Galsomies, J. Signoret (2002): Atmospheric metal deposition based on moss analysis: which classification and mapping methods to choose for relevant interpretation of actual deposition and critical loads? *Pollution Atmosphérique* 173: 99-121.
- González-Miqueo, L. (2009): Biomonitorización de contaminantes atmosféricos mediante la utilización de *Hypnum cupressiforme* Hedw. en la Comunidad Foral de Navarra y zonas limítrofes. Tesis Doctoral, Universidad de Navarra.
- Harmens, H., D.A. Norris, G.R. Koerber, A. Buse, E. Steinnes, A. Ruhling (2007): Temporal trends in the concentration of arsenic, chromium, copper, iron, nickel, vanadium and zinc in mosses across Europe. *Atmospheric Environment* 41: 6673-6687.
- Harmens, H., D.A. Norris, G.R. Koerber, A. Buse, E. Steinnes, A. Ruhling (2008): Temporal trends (1990-2000) in the concentration of cadmium, lead and mercury in mosses across Europe. *Environmental Pollution* 151: 368-376.
- Heim M., O. Wappelhorst, B. Markert (2002): Thallium in terrestrial environments: Occurrence and effects. *Ecotoxicology* 11: 369-377.
- Hellstrom L., L. Jarup, B. Persson, O. Axelson (2004): Using environmental concentrations of Cd and Pb to assess human exposure and dose. *Journal of Exposure Analysis and Environment Epidemiology* 14: 416-423.
- Mouvet, C. (1986): Metaux lourds et mousses aquatiques. Synthèse méthodologique. Agence de l'eau Rhonne-Med-Corse, Metz 110 p.
- Pesch R., W. Schroder (2006): Integrative exposure assessment through classification and regression trees on bioaccumulation of metals, related sampling site characteristics and ecoregions. *Ecological Informatics* 1: 55-65.
- R Development Core Team (2004): R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-00-3, URL <http://www.R-project.org>.

- Real, C., J.A. Fernández, J.R. Aboal, A. Carballeira (2008): Detection of pulses of atmospheric mercury deposition with extensive surveys and frequently sampled stations: A comparison. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 70: 392-399.
- Rey-Asensio A.I., A. Carballeira (2007): Biomonitorización activa y pasiva de la deposición atmosférica con *P. purum*. Comunicación XVI Simposio de Botánica Criptogámica. León.
- Ripley B. (2002): The KernSmooth Package. S original by M. Wand, R Port by B. Ripley. URL <http://www.R-project.org>.
- Schroder W., R. Pesch, C. Englert, H. Harmens, I. Suchara, H.G. Zechmeister, L. Thoeni, B. Mankovska, Z. Jeran, K. Grodzinska, R. Alber (2008): Metal accumulation in mosses across national boundaries: Uncovering and ranking causes of spatial variation. *Environmental Pollution* 151: 377-388.
- Steinnes E., A. Rühling, H. Lippo, A. Mäkinen (1997): Reference material for large-scale metal deposition surveys. *Accreditation and Quality Assurance* 2: 243-249.
- Wappelhorst O., I. Kuhn, J. Oehlman, B. Markert (2000): Deposition and disease: a moss monitoring project as an approach to ascertaining potential connections. *Science of the Total Environment* 249: 243-256.
- Wells J. M., D.H. Brown (1990): Ionic control of intracellular and extracellular Cd uptake by the moss *Rhytidiadelphus squarrosus* (Hedw.) Warnst. *New Phytologist* 116: 541-553.
- Wolterbeek H., T. Verburg (2004): Atmospheric metal deposition in a moss data correlation study with mortality and disease in the Netherlands. *Science of the Total Environment* 319: 53-64.
- Wolterbeek H.T., P. Kuik, T. G. Verburg, U. Herpin, B. Markert, L. Thöni (1995): Moss interspecies comparisons in trace element concentrations. *Environmental Monitoring and Assessment* 35: 263-286.