



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA



CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS DENTRO DE LA
RED AUTONÓMICA DE BIOMONITORIZACIÓN
DE METALES PESADOS DE LA RIOJA (RABMPLR)
(PERIODO 2012-2013)

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.: Dr. Javier Martínez Abaigar (Investigador Responsable)

Noviembre de 2013

Equipo de investigación

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

Dr. Javier Martínez Abaigar

Dra. Encarnación Núñez Olivera

Dr. Rafael Tomás Las Heras

Dr. Gabriel Fabón Anchelergues

D^a Laura Monforte López

Grupo de Ecotoxicología (Universidad de Santiago de Compostela)

Dr. Alejo Carballeira Ocaña

Dr. Jesús Aboal Viñas

Dr. José Ángel Fernández Escribano

D^a Teresa Boquete Seoane

D. Carlos Carballeira Braña

D^a Ángela Ares Pita

Índice

Introducción	4
1. Adecuación de la Red Autonómica de Biomonitorización de Metales Pesados de La Rioja (RABMPLR) a la legislación.....	5
2. Relación entre la concentración metálica en la atmósfera (aire y depósitos) y la acumulada por los musgos.....	30
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
Objetivos	64
Muestreo	68
Procesado de las muestras	77
Resultados	93
Incorporación de los datos de La Rioja a ICP-Vegetation	132
Conclusiones	137
Referencias bibliográficas	145
Anexo: Detalle de los puntos de muestreo	150

INTRODUCCIÓN

1. ADECUACIÓN DE LA RED AUTONÓMICA

DE BIOMONITORIZACIÓN DE METALES PESADOS (RABMPLR)

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 2008/50/CE, el Real Decreto 102/2011, y la RABMPLR como herramienta para su cumplimiento

La actual Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de mayo de 2008 relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa ha venido a modificar el anterior marco regulatorio comunitario, sustituyendo la Directiva Marco (Directiva 96/62/CE) y las tres primeras Directivas Hijas:

- 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.
- 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 2002/3/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 12 de febrero de 2002, relativa al ozono en el aire ambiente.

Se ha mantenido, no obstante, la Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de diciembre de 2004, relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente.

Según las Directivas vigentes, todos los estados miembros deben evaluar y gestionar la calidad del aire ambiente, teniendo en cuenta entre otros contaminantes: plomo, cadmio, arsénico, níquel y mercurio. La evaluación de dicha calidad debe efectuarse con un enfoque común basado en criterios de evaluación comunes, y debe tener en cuenta el tamaño de las poblaciones y los ecosistemas expuestos a la contaminación atmosférica. En este sentido, la Directiva Marco 2008/50/CE destaca los riesgos que supone la contaminación atmosférica para la vegetación y los ecosistemas naturales en lugares alejados de las zonas urbanas, y establece que la evaluación de esos riesgos y el cumplimiento de los niveles críticos para la protección de la vegetación deben centrarse en los lugares alejados de las zonas edificadas. Procede por lo tanto clasificar el territorio de los Estados miembros por zonas o aglomeraciones que reflejen la densidad de población. Además, dicha Directiva marca el objetivo de mantener buenos niveles de calidad del aire o mejorarlos, lo que implica realizar un seguimiento y evaluación periódicos de las diferentes zonas, y 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 ella.

La Directiva 2008/50/CE fue transpuesta a la legislación española a través del Real Decreto 102/2011, de 28 enero, relativo a la mejora de la calidad del aire, dentro del amparo de la Ley 34/2007 de calidad del aire y protección de la atmósfera. El mencionado Real Decreto deroga la siguiente normativa:

- 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.
- Real Decreto 1796/2003, de 26 de diciembre, relativo al ozono en el aire ambiente.
- Real Decreto 812/2007, de 22 de junio, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos.

La nueva legislación sirve de marco regulador para la elaboración de los planes y programas nacionales, autonómicos y locales para la mejora de la calidad del aire. Para su cumplimiento se suele 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 Autonómica de Biomonitorización de Metales Pesados de La Rioja* (RABMPLR) en la alternativa más prometedora en medio rural a la hora de cumplir las exigencias establecidas en la Directiva. La RABMPLR 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 RABMPLR 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 la legislación actual que trata 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)*: el Programa Europeo de Monitorización y Evaluación, o EMEP (1984), y la red *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). Dentro de ella, la red de Muestreo de Metales Pesados en Musgos (*Heavy Metals in Mosses Survey*) suministra datos sobre la concentración de metales pesados en musgos de hasta 28 países, como una medida de entrada de estos contaminantes en los ecosistemas, y su impacto sobre el ambiente y la salud humana.

En síntesis, la RABMPLR está especialmente indicada para cumplir la Directiva 2008/50/CE, transpuesta a la legislación española a través del Real Decreto 102/2011, 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, 2008a, 2008b, 2010). 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.
- Presta atención a *zonas rurales*, y también a la vegetación y los ecosistemas naturales.

- 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.

Por otra parte, los datos suministrados por la RABMPLR son muy adecuados 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 RABMPLR permite cumplir con todos estos requerimientos informativos ya que:

1. Permite localizar zonas o situaciones de rebasamiento.
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.

Adecuación de la RABMPLR a la Directiva Marco 2008/50/CE

Artículo 1. Objetivos.

La presente Directiva establece medidas destinadas a:

- 1) definir y establecer objetivos de calidad del aire ambiente para evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana y el medio ambiente en su conjunto;*
- 2) evaluar la calidad del aire ambiente en los Estados miembros basándose en métodos y criterios comunes;*
- 3) obtener información sobre la calidad del aire ambiente con el fin de ayudar a combatir la contaminación atmosférica y otros perjuicios, y controlar la evolución a largo plazo y las mejoras resultantes de las medidas nacionales y comunitarias;*
- 4) asegurar que esa información sobre calidad del aire ambiente se halla a disposición de los ciudadanos;*
- 5) mantener la calidad del aire, cuando sea buena, y mejorarla en los demás casos.*

Las técnicas de biomonitorización están notablemente desarrolladas e informan fehacientemente de la calidad del aire (ver por ejemplo Harmens *et al.*, 2007, 2008a, 2008b, 2010). La Red Autonómica de Biomonitorización de Metales Pesados de La Rioja (RABMPLR), tal y como ha sido diseñada, permite:

- Realizar una evaluación objetiva de la calidad del aire al reflejar la deposición atmosférica de microcontaminantes.
- Appreciar 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”: nivel fijado con arreglo a conocimientos científicos con el fin de evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana y el medio ambiente, que debe alcanzarse en un período determinado y no superarse una vez alcanzado;*
- 6. “Nivel Crítico”: nivel fijado con arreglo a conocimientos científicos por encima del cual pueden producirse efectos nocivos para algunos receptores como las plantas, los árboles o los ecosistemas naturales, pero no para el hombre;*
- 7. “Margen de Tolerancia”: porcentaje del valor límite en que puede superarse ese valor en las condiciones establecidas por la presente Directiva;*
- 8. “Planes de Calidad del Aire”: planes que contienen medidas para alcanzar los valores límite o los valores objetivo.*

La biomonitorización es un método reconocido internacionalmente que permite estimar los niveles de contaminantes en el aire ambiente (*evaluación*), y la concentración de un contaminante en musgo es indicativa de la deposición atmosférica del contaminante en la zona (*nivel*). Además, 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 exigencias de la legislación y 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 evaluaciones de riesgo (Wolterbeek y Verburg, 2004).

Una vez que se cuenta con suficientes datos de concentración de un determinado contaminante en musgo, 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 PM_{10}) 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.

Adecuación de la RABMPLR al Real Decreto 102/2011, de 28 enero, relativo a la mejora de la calidad del aire

El Real Decreto 102/2011 aúna las vigentes Directivas Europeas en materia de calidad del aire, la Directiva 2008/50/CE y la Directiva 2004/107/CE, y las traspone a la legislación española, sirviendo de marco regulador para la elaboración de los planes y programas nacionales, autonómicos y locales para la mejora de la calidad del aire.

Capítulo I

Artículo 1. Objeto

- Definir y establecer objetivos de calidad del aire, de acuerdo con el anexo III de la Ley 34/2007, con respecto a las concentraciones de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas, **plomo**, benceno, monóxido de carbono, ozono, **arsénico**, **cadmio**, **níquel** y **benzo(a)pireno** en el aire ambiente.

- Regular la evaluación, el mantenimiento y la mejora de la calidad del aire en relación con las sustancias enumeradas en el apartado anterior y los **hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) distintos al benzo(a)pireno**.

- Establecer métodos y criterios comunes de evaluación de las concentraciones de las sustancias reguladas en el apartado 1, el **mercurio** y los HAP y de los **depósitos de arsénico, cadmio, mercurio, níquel y HAP**.

- Determinar la información a la población y a la Comisión Europea sobre las concentraciones y los depósitos de las sustancias mencionadas en los apartados anteriores, el cumplimiento de sus objetivos de calidad del aire, los planes de mejora y demás aspectos regulados en la presente norma.

- Establecer, para amoníaco (NH_3), de acuerdo con el anexo III de la Ley 34/2007, métodos y criterios de evaluación y establecer la información a facilitar a la población y a intercambiar entre las administraciones.

Todo ello con la finalidad de evitar, prevenir y reducir los efectos nocivos de las sustancias mencionadas sobre la salud humana, el medio ambiente en su conjunto y demás bienes de cualquier naturaleza.

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 (ver por ejemplo Harmens *et al.*, 2007, 2008a, 2008b, 2010). Específicamente, el Real Decreto establece valores objetivo del arsénico, cadmio, níquel y benzo(a)pireno referentes al contenido total de la fracción PM₁₀. También se cita el mercurio, aunque sin establecer un valor objetivo.

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 RABMPLR 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 del presente Real Decreto, se aplicarán las definiciones de la Directiva 2008/50/CE.

También se aplicarán las siguientes definiciones:

“Depósito total”: la masa total de un contaminante transferida de la atmósfera a las superficies como, por ejemplo, suelos, vegetación, agua, edificios, etc., en un área determinada y durante un periodo determinado;

“Valor Objetivo”: nivel de un contaminante que deberá alcanzarse, en la medida de lo posible, en un momento determinado para evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos sobre la salud humana, el medio ambiente en su conjunto y demás bienes de cualquier naturaleza;

“Objetivo a Largo Plazo”: nivel de un contaminante que debe alcanzarse a largo plazo, salvo cuando ello no sea posible con el uso de medidas proporcionadas, con el objetivo de proteger eficazmente la salud humana, el medio ambiente en su conjunto y demás bienes de cualquier naturaleza;

“Umbral Superior de Evaluación”: el nivel por debajo del cual puede utilizarse una combinación de mediciones fijas y técnicas de modelización y/o mediciones indicativas para evaluar la calidad del aire ambiente;

“Umbral Inferior de Evaluación”: el nivel por debajo del cual es posible limitarse al empleo de técnicas de modelización para evaluar la calidad del aire ambiente;

“Indicador Medio de Exposición”: nivel medio, determinado a partir de las mediciones efectuadas en ubicaciones de fondo urbano de todo el territorio nacional, que refleja la

exposición de la población; se emplea para calcular el objetivo nacional de reducción de la exposición y la obligación en materia de concentración de la exposición;

“Arsénico”, “cadmio”, “níquel” y “benzo(a)pireno”: niveles en aire ambiente de estos elementos en la fracción PM10.

“Hidrocarburos aromáticos policíclicos”: compuestos orgánicos formados por al menos dos anillos condensados aromáticos constituidos en su totalidad por carbono e hidrógeno.

“Mercurio gaseoso total”: el vapor de mercurio elemental, Hg^0 , y el mercurio gaseoso reactivo o divalente, Hg^{2+} , es decir, las especies de mercurio solubles en agua con una presión de vapor suficientemente elevada para existir en fase gaseosa

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 Límite determinados a través de la bioconcentración corporal se ajustan a cada región y tienen mayor validez ecológica.

Capítulo II Evaluación de la calidad del aire

Artículo 6. Evaluación de la calidad del aire ambiente

1. Las comunidades autónomas, y las entidades locales cuando corresponda según lo previsto en los artículos 5.3 y 10.1 de la Ley 34/2007, clasificarán cada zona o aglomeración de su territorio, definidas según el artículo 5, en relación con los umbrales de evaluación del anexo II y realizarán la evaluación de la calidad del aire para el dióxido de azufre, el dióxido de nitrógeno y los óxidos de nitrógeno, las partículas, el plomo, el benceno y el monóxido de carbono, el arsénico, el cadmio, el níquel y el benzo(a)pireno en todas las zonas y aglomeraciones de su territorio, y de acuerdo a los principios del anexo III;

3. La evaluación de la calidad del aire ambiente se realizará, dependiendo del nivel de los contaminantes con respecto a los umbrales a los que se refiere el anexo II, utilizando mediciones fijas, técnicas de modelización, campañas de mediciones representativas, mediciones indicativas o investigaciones, o una combinación de todos o algunos de estos métodos.

4. *Será obligatorio efectuar mediciones de la calidad del aire en lugares fijos en las zonas y aglomeraciones donde los niveles superen los umbrales superiores de evaluación establecidos en el anexo II. Dichas mediciones fijas podrán complementarse con modelización o mediciones indicativas para obtener información adecuada sobre la distribución espacial de la calidad del aire ambiente.*

5. *...Si los niveles detectados para el arsénico, el cadmio, el níquel y el benzo(a)pireno) están comprendidos entre los umbrales inferior y superior de evaluación del anexo II podrá utilizarse una combinación de mediciones, incluidas las indicativas a que se refiere la sección I del anexo VI, y técnicas de modelización*

6. *En todas las zonas y aglomeraciones donde el nivel de contaminantes se halle por debajo del umbral inferior de evaluación establecido para esos contaminantes, será suficiente con utilizar técnicas de modelización para la evaluación de la calidad del aire ambiente.*

La *precisión y la resolución espacial* de la información que suministra la RABMPLR 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. Además, en la RABMPLR cada contaminante se trata de manera individualizada, y la información suministrada es fácilmente modelizable. Por otra parte, la RABMPLR 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 RABMPLR es la técnica más adecuada, por ser una técnica objetiva, integradora, precisa y económica. La información que suministran los musgos *integra la variabilidad temporal*, y en este sentido 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 7. Mediciones

1. *Para la medición de las concentraciones de los distintos contaminantes, la ubicación de los puntos de muestreo se ajustará al contenido del anexo III; los criterios de determinación del número mínimo de puntos de muestreo para la medición fija de las concentraciones se*

ajustarán al contenido del anexo IV; los objetivos de calidad de los datos y presentación de resultados se ajustarán al contenido de los anexos V y VI; y los métodos de referencia para la evaluación de las concentraciones se ajustarán al contenido del anexo VII.

4. En las zonas y aglomeraciones en las que la información sobre arsénico, cadmio, níquel y benzo(a)pireno proporcionada por las estaciones de medición fijas se complete con información procedente de otras fuentes, tales como inventarios de emisiones, métodos de medición indicativa y modelos de la calidad del aire, el número de estaciones de medición fijas y la resolución espacial de otras técnicas deberán ser suficientes para determinar el nivel de dichos contaminantes atmosféricos de conformidad con el apartado II del anexo III y el apartado I del anexo VI.

Artículo 9. Criterios adicionales para arsénico, cadmio, mercurio, níquel e hidrocarburos aromáticos policíclicos

1. Para evaluar la contribución del benzo(a)pireno al aire ambiente, las comunidades autónomas medirán otros hidrocarburos aromáticos policíclicos en un número limitado de lugares. Los compuestos que deberán medirse 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 toma de muestra de estos hidrocarburos aromáticos policíclicos se situarán junto a los de benzo(a)pireno y se elegirán de forma que pueda identificarse la variación geográfica y las tendencias a largo plazo. Para ello se aplicarán los apartados II, III y IV del anexo III.

2. Independientemente de los niveles en aire ambiente, el Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino, en colaboración con las comunidades autónomas, establecerá un punto de muestreo cada 100 000 km² para la medición indicativa, en el aire ambiente, del arsénico, cadmio, mercurio gaseoso total, níquel, benzo(a)pireno, y de los demás hidrocarburos aromáticos policíclicos contemplados en el apartado 1, así como de sus depósitos totales. También se medirá el mercurio particulado y el mercurio gaseoso divalente. Estas medidas se coordinarán con la Estrategia de vigilancia continuada y medición del Programa EMEP. Los lugares de muestreo para estos contaminantes deberán seleccionarse de manera que pueda identificarse la variación geográfica y las tendencias a largo plazo. A tal fin se aplicarán los apartados II, III y IV del anexo III.

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 RABMPLR 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 RABMPLR 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 distinta calidad del aire.

Capítulo III

Artículo 13 Obligaciones generales

2. Las comunidades autónomas elaborarán listas diferenciadas por contaminantes donde se incluyan las zonas y aglomeraciones siguientes:

a) Aquellas en que los niveles de los contaminantes regulados sean inferiores a sus valores límite o niveles críticos.

b) Las que tengan los niveles de uno o más de los contaminantes regulados comprendidos entre los valores límite y dichos valores límite incrementados en su margen de tolerancia, en los casos en los que se aplique éste.

c) Aquellas donde se supere, para uno o más de los contaminantes regulados, su valor límite, incrementado en su caso en el margen de tolerancia, o los niveles críticos.

d) Aquellas en las que los niveles de los contaminantes regulados sean superiores a los valores objetivo.

g) Aquellas en las que los niveles de PM_{2,5}, arsénico, cadmio, níquel y benzo(a)pireno sean inferiores a los valores objetivo.

Igualmente, elaborarán una lista de las zonas y aglomeraciones con su situación en relación a los umbrales superior e inferior de evaluación de acuerdo al apartado I del anexo II y siguiendo la metodología del apartado II del mismo anexo.

Artículo 18. Medidas aplicables en las zonas en que se superen los valores objetivo para arsénico, cadmio, níquel y benzo(a)pireno.

1. En las zonas y aglomeraciones en las que se hayan rebasado los valores objetivo fijados en el anexo I, las administraciones competentes especificarán dónde se registran las superaciones y las fuentes que contribuyen a las mismas.

2. Además, las comunidades autónomas deberán demostrar que se aplican todas las medidas necesarias que no generen costes desproporcionados, dirigidas en particular a las fuentes de emisión principales, para reducir los niveles y cumplir los valores objetivo. En el caso de las instalaciones industriales reguladas por la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación, ello significa la aplicación de las mejoras técnicas disponibles.

Artículo 19. Medidas aplicables en las zonas en que no se superen los valores objetivo para arsénico, cadmio, níquel y benzo(a)pireno.

En las zonas y aglomeraciones en las que los niveles sean inferiores a sus respectivos valores objetivo las comunidades autónomas adoptarán las medidas necesarias.

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 RABMPLR periódica, la realización de *muestreos orientados* en determinadas localizaciones (p.e. entorno de instalaciones recientes o renovadas).

La RABMPLR 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 RABMPLR 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.

Capítulo V. Intercambio de información

Artículo 28. Información al público

2. Las Administraciones públicas, según sus competencias, pondrán periódicamente a disposición del público y de las organizaciones interesadas la siguiente información relativa

a la calidad del aire ambiente:

- a) Concentraciones en el aire ambiente de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno, monóxido de carbono, ozono, arsénico, cadmio, mercurio, níquel, benzo(a)pireno y los otros hidrocarburos aromáticos policíclicos mencionados en el artículo 9, expresadas como los valores medios para el cálculo de la media establecido en el anexo I.*
- b) La información sobre las concentraciones de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, partículas, al menos PM₁₀, ozono y monóxido de carbono en el aire ambiente se actualizará, como mínimo, cada día, y siempre que sea factible cada hora.*
- c) La información sobre concentraciones de plomo y benceno, expresadas como promedio de los últimos doce meses, se actualizará al menos una vez al trimestre y, siempre que sea factible, una vez al mes.*
- d) Niveles de depósito de arsénico, cadmio, mercurio, níquel, benzo(a)pireno y los otros hidrocarburos aromáticos policíclicos mencionados en el artículo 9.*
- e) Para el amoniaco, la concentración obtenida en los puntos de medición rurales de fondo y de tráfico del artículo 12. Dicha información se actualizará, como mínimo, cada mes.*
- f) Contaminación de fondo rural, que se actualizará cada mes.*
- g) Estudios sobre calidad del aire y salud realizados en el ámbito de sus competencias.*

Una RABMPLR 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 han empeorado.

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 PM₁₀) 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.

Anexo I. Objetivos de calidad del aire para los distintos contaminantes

E. Valor límite del plomo en condiciones ambientales para la protección de la salud

	Período de promedio	Valor límite	Fecha de cumplimiento del valor límite
Valor límite anual	1 año civil	0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	En vigor desde el 1 de enero de 2005, en general. En las inmediaciones de fuentes industriales específicas, situadas en lugares contaminados a lo largo de decenios de actividad industrial, el 1 de enero de 2010.

I. Valores objetivo para arsénico, cadmio, níquel y benzo(a)pireno en condiciones ambientales

Contaminante	Valor Objetivo	Fecha de cumplimiento
Arsénico	6 ng/m^3	1 Enero 2013
Cadmio	5 ng/m^3	1 Enero 2013
Níquel	20 ng/m^3	1 Enero 2013
Benzo(a)pireno	1 ng/m^3	1 Enero 2013

Anexo II. Determinación de los requisitos necesarios para la evaluación de las concentraciones de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno (NOx), partículas (PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$), plomo, benceno, monóxido de carbono, arsénico, cadmio, níquel y benzo(a)pireno, en el aire ambiente dentro de una zona o aglomeración

Contaminante	Umbrales	Media anual
Plomo	Umbral superior de evaluación	70% del valor límite (0,35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
	Umbral inferior de evaluación	50% del valor límite (0,25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Arsénico	Umbral superior de evaluación	60% del valor límite (3,6 ng/m^3)
	Umbral inferior de evaluación	40% del valor límite (2,4 ng/m^3)
Cadmio	Umbral superior de evaluación	60% del valor límite (3 ng/m^3)
	Umbral inferior de evaluación	40% del valor límite (2 ng/m^3)
Níquel	Umbral superior de evaluación	70% del valor límite (14 ng/m^3)
	Umbral inferior de evaluación	50% del valor límite (10 ng/m^3)
Benzo (a)pireno	Umbral superior de evaluación	60% del valor límite (0,6 ng/m^3)
	Umbral inferior de evaluación	40% del valor límite (0,4 ng/m^3)

La RABMPLR se adecua fundamentalmente para la *vigilancia de microcontaminantes* debido a la elevada capacidad de bioconcentración de los musgos. Estos contaminantes traza son de 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 (SO_2 , NO_2 , 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.

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 del 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

¹*Con 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 el Real Decreto 102/2011, la determinación en el aire de los microcontaminantes indicados presenta grandes dificultades técnicas y un elevado coste. La Red Autonómica de Biomonitorización de Metales Pesados de La Rioja (RABMPLR) 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 RABMPLR, 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 RABMPLR.

En el *CAPÍTULO V* sobre instrumentos de fomento de protección de la atmósfera destacamos, respecto al desarrollo de la RABMPLR, 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 RABMPLR 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 Metales Pesados de La Rioja (RABMPLR) vs. Estrategia de Desarrollo Sostenible

Tal y como se ha visto, la Red Autónoma de Biomonitorización de Metales Pesados de La Rioja (RABMPLR) es una herramienta adaptada al marco normativo en materia de evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente. De igual forma, la RABMPLR 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 de 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 considerado 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 Autonómica de Biomonitorización de Metales Pesados de La Rioja (RABMPLR) 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...).

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 Calidad del Aire, y dentro de ella por la red de Muestreo de Metales Pesados en Musgos (*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, 2008a, 2008b, 2010, 2012, 2013a, 2013b). 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 Mg²⁺, 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 más 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.* (2000) 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.*, 2000). 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.

Fowler *et al.* (2006) estudiaron 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 (PM₁₀) 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.*, 2000; 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).

Importancia y validez de la estimación de la deposición atmosférica de metales pesados mediante musgos

Desde 1979, la Convención sobre la Contaminación Atmosférica Transfronteriza a Larga Distancia [*Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution*], suscrita por España, se ha ocupado de los problemas más importantes de contaminación atmosférica en la región UNECE (*United Nations Economic Commission for Europe*), mediante la colaboración científica y la negociación normativa. La Convención ha producido ocho protocolos que identifican medidas específicas que deberían adoptar los países para recortar sus emisiones de contaminantes a la atmósfera. El Protocolo de Aarhus (1998) sobre metales pesados se dirigía específicamente a tres metales pesados (cadmio, plomo y mercurio) y entró en vigor en 2003. También dentro de la Convención, el Programa Europeo de Monitorización y Evaluación (EMEP) recoge los datos de emisión de las Partes, mide la calidad del aire y la precipitación, y modeliza el transporte y la deposición de los contaminantes atmosféricos. La deposición de los metales pesados mencionados (cadmio, plomo y mercurio) se ha podido modelizar utilizando modelos de transporte basados en EMEP y calcular a partir de los datos oficiales de emisiones de los distintos países. Además, los datos modelizados se pueden verificar comparándolos con las concentraciones medidas en el aire y la precipitación en las estaciones de monitorización EMEP.

Sin embargo, el número de estaciones EMEP es muy limitado, ya que en el periodo 1990-2009 había tan sólo entre 40 y 77 estaciones que suministraban anualmente datos de metales pesados a EMEP. Además, su distribución espacial en Europa es muy irregular, puesto que la red para cadmio y plomo escasea o está ausente en el sur y el este de Europa, y el mercurio se mide principalmente en el norte. Para paliar estos problemas, el programa *ICP-Vegetation (International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops*: <http://icpvegetation.ceh.ac.uk/>) ha coordinado el Muestreo de Metales Pesados en Musgos (*Heavy Metals in Mosses Survey*) desde el año 2000, aunque los trabajos pioneros de esta red comenzaron mucho antes en un contexto geográfico más restringido: Escandinavia (Rühling y Tyler, 1971). El muestreo de musgos a nivel europeo se ha repetido periódicamente desde 1990, y actualmente participan 25 países en los que se recolectan muestras de musgo nativo (crecido libremente en la naturaleza) en casi 6000 localidades (Harmens *et al.*, 2013a). En estas muestras se analizan 12 elementos-traza (aluminio,

antimonio, arsénico, cadmio, cobre, cromo, hierro, mercurio, níquel, plomo, vanadio y zinc). De esta manera se suministra una medida complementaria e integrada en el tiempo de las tendencias espaciotemporales que muestra la deposición atmosférica de metales pesados en los ecosistemas terrestres, y se ha demostrado a escala europea que la acumulación de metales pesados en musgos está determinada por la deposición atmosférica como factor principal.

En comparación con la red de monitorización dependiente de EMEP, la red de Muestreo de Metales Pesados en Musgos tiene mayor densidad y una distribución espacial más amplia, ya que incluye partes muy significativas de Europa meridional y oriental.

Aunque la concentración de metales pesados en musgos no suministra una medida directa y cuantitativa de la deposición atmosférica, esta información puede inferirse utilizando aproximaciones estadísticas de correlación o regresión que relacionan ambas variables (Berg *et al.*, 1995; Harmens *et al.*, 2012). Estas correlaciones pueden resultar afectadas por otros factores y pueden variar en los distintos países.

En resumen, y a pesar de que la estimación de la deposición metálica atmosférica mediante musgos sea compleja (como también lo son, por otra parte, las medidas o las estimaciones convencionales), este método sigue teniendo una gran vigencia en toda Europa. Este hecho se refleja claramente en la continuidad de los muestreos y sus estudios derivados, a nivel internacional restringido o continental, desde los años 70 del siglo pasado hasta la actualidad. Como se ha mencionado anteriormente, estas actividades se han coordinado a partir de 2000 a través de la red de Muestreo de Metales Pesados en Musgos (*Heavy Metals in Mosses Survey*), dentro del programa de *ICP-Vegetation*. Los hitos más relevantes de la mencionada Red son las publicaciones sintéticas recientes (Harmens *et al.*, 2007, 2008a, 2008b, 2010, 2012, 2013a, 2013b).

Además de los metales pesados, el programa *ICP-Vegetation* también se ocupa de otros contaminantes presentes en la deposición atmosférica que tienen gran impacto en Europa y cuyas tendencias espaciales y temporales pueden ser biomonitorizadas con musgos, como las distintas formas de nitrógeno (Harmens *et al.*, 2011) y los contaminantes orgánicos persistentes (POPs): hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), bifenilos policlorados (PCBs), dioxinas, furanos, etc. (Harmens *et al.*, 2013c).

Finalmente, resulta destacable que, gracias a los proyectos de la RABMPLR financiados por el Gobierno de La Rioja y ejecutados por las Universidades de La Rioja y Santiago de Compostela, La Rioja se encuentra integrada desde 2011 tanto en la red Muestreo de Metales Pesados en Musgos (*Heavy Metals in Mosses Survey*) como en el programa *ICP-Vegetation*, y por lo tanto los datos de metales pesados en musgos procedentes de La Rioja aparecen en las últimas publicaciones sintéticas de la citada red y del *ICP* (Harmens *et al.*, 2013a, 2013b), lo que permite referir los valores riojanos a un contexto europeo. Ocurre lo mismo con los datos de deposición atmosférica de nitrógeno (Harmens *et al.*, 2013a).

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 (asimilable en general al Valor Objetivo), el Umbral Superior e Inferior de Evaluación del contenido total de As en la fracción PM₁₀ (Directiva 2004/107/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 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 la 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 Límite* 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, por lo que la concentración de As estimada 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 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 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 *Pseudocleropodium 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)
	Valor Objetivo *	6,0	2,53
As	Umbral Superior evaluación	3,6	1,52
	Umbral Inferior evaluación	2,4	1,01
	Valor Objetivo *	5	1,87
Cd	Umbral Superior evaluación	3	1,12
	Umbral Inferior evaluación	2	0,75
	Valor Objetivo *	20	6,93
Ni	Umbral Superior evaluación	14	4,85
	Umbral Inferior evaluación	10	3,47

*Niveles en aire ambiente en la fracción PM₁₀ como promedio durante un año natural (fecha de cumplimiento 1 de enero de 2013)

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 (PM_{10}) 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.

Por otra parte, Carballeira *et al.* (2008) comprueban que la capacidad de bioconcentración es muy superior en la especie utilizada para biomonitorización en La Rioja (*Hypnum cupressiforme*) que la utilizada en Galicia (*Pseudoscleropodium purum*), 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 (µg 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 que muestran la variabilidad espacial de la calidad del aire de La Rioja respecto a los elementos contemplados en las Directivas (Mapas 2-6: 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 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 PM₁₀ (Directivas 2004/107/CE y 2008/50/CE; R.D. 102/2011)

** 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 (ng m^{-3}) en una zona o aglomeración (As, Cd, Ni y BaP según la Directiva 2004/107/CE y el R.D. 102/2011; Pb según la Directiva 2008/50/CE y el R.D. 102/2011).

	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 (% 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 (% Valor Objetivo)	40% (2,4 ng m^{-3})	40% (2 ng m^{-3})	50% (10 ng m^{-3})	50% (250 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 Límite 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 las Directivas 2004/107/CE y 2008/50/CE y el R.D. 102/2011.

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 en 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 $0,06 \text{ mg m}^{-3}$, 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 $3,8 \times 10^{-4} (\mu\text{g m}^{-3})^{-1}$. Tomando como base 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 sigmoideal, 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 $0,01 \text{ ng m}^{-3}$. Debido a la forma sigmoideal 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. La vía de exposición más importante al mercurio es en forma 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. 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.

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%) procedentes 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, estructuras 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- por 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, y 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^{2+} 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 sulfhidrilo 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: $0,15\text{ mg m}^{-3}$; 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.

OBJETIVOS

OBJETIVOS

Gracias a la financiación de la Dirección General de Calidad Ambiental del Gobierno de La Rioja, los grupos de investigación de Ecofisiología Vegetal, Cambio Climático y Medio Ambiente (Universidad de La Rioja) y de Ecotoxicología (Universidad de Santiago de Compostela) han desarrollado la **Red Autónoma de Biomonitorización de Metales Pesados de La Rioja (RABMPLR)**. Esta Red, basada en el muestreo y análisis del musgo terrestre *Hypnum cupressiforme* en 25 estaciones básicas que cubren homogéneamente el territorio objeto de estudio, viene funcionando desde 2006.

Para comprender en su totalidad los objetivos de la presente Campaña (2012-2013), es necesario exponer los resultados alcanzados en las anteriores:

- En la primera Campaña (2006-2007), se concluyó que no existía ningún problema de contaminación en el territorio estudiado en lo referente a As, Cd, Hg y Pb, pero planteaban cierta incertidumbre en cuanto a Ni.
- En la segunda Campaña (2008-2009) se confirmó que la calidad del aire ambiente en todo el territorio era Muy Buena con respecto a Cd, Hg, Ni y Pb, sin que se observase contaminación apreciable por estos elementos. En cuanto a As, el 92% del territorio estudiado estaba libre de contaminación y poseía una calidad Muy Buena en relación con este elemento, pero se encontraron leves excepciones en una localidad de La Rioja (Alfaro) y otra de Burgos (Vallarta de Bureba), lo que parecía responder a episodios locales de contaminación. De todas formas, los valores de As encontrados en el musgo en ambas localidades estaban por debajo del Umbral Inferior de la calidad del aire ambiente estimado mediante el musgo biomonitor, por lo que la contaminación detectada no parecía preocupante para la salud humana.
- En la tercera Campaña (2010-2011) se establecieron cuatro estaciones adicionales en el entorno de Alfaro para profundizar en la cuestión del As, y por primera vez se determinaron también la concentración total de N y la relación isotópica $\delta^{15}\text{N}$ en el musgo. Esta Campaña corroboró los buenos

resultados relativos a Cd, Hg, Ni y Pb, pero parecía confirmar la existencia de, o bien un foco de contaminación de As a pequeña escala en la zona de Alfaro-Tudela, o bien un proceso a gran escala centrado al Este de La Rioja, fuera de la zona de estudio. En todo caso, en el 96% del territorio muestreado las concentraciones de As encontradas en el musgo estaban por debajo del Umbral Inferior de calidad del aire, y en el 100% del territorio por debajo del Valor Límite de la calidad del aire ambiente estimado mediante el musgo biomonitor. Por lo tanto, la contaminación detectada no parecía preocupante para la salud humana ni para la vegetación, si bien es cierto que las concentraciones de As han ido aumentando en la RABMPLR en las sucesivas campañas. Con respecto al N, los valores hallados eran menores que los del norte de España y la mayoría de países europeos, mientras que los valores de $\delta^{15}\text{N}$ eran en general más negativos que en estas zonas, lo que indica que las fuentes principales de N son de tipo agrario, más que de actividad industrial (salvo, por ejemplo, en Alfaro).

- Por otra parte, la tercera Campaña sirvió para integrar a la RABMPLR dentro de la Red Europea de Metales Pesados en Musgos, en el ámbito del programa *ICP-Vegetation (International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops*: <http://icpvegetation.ceh.ac.uk/>). Esta integración se plasmó en 1) el envío de los datos de la RABMPLR al coordinador general de la Red Europea (Dr. Harry Harmens, *Centre for Ecology and Hydrology*, Bangor, Reino Unido), y 2) la mención de los responsables de la RABMPLR (Dirección General de Calidad Ambiental del Gobierno de La Rioja y Universidad de La Rioja) en los Informes anuales de la Red Europea. La incorporación de la RABMPLR a la Red Europea ha permitido que los datos de la primera aparezcan en las publicaciones sintéticas que cubren toda Europa, y que se realizan periódicamente para evaluar los cambios espaciales y temporales de la calidad del aire en relación con distintos metales (Harmens *et al.*, 2013a, 2013b). Así mismo, esto ha aportado visibilidad a los datos de la RABMPLR a nivel europeo y mundial.

De acuerdo con los resultados anteriores, el objetivo principal de la presente cuarta Campaña (2012-2013) es seguir obteniendo la serie temporal de variación de los contaminantes analizados habitualmente (As, Cd, Hg, Ni y Pb), con las siguientes finalidades:

- Comprobar que la calidad del aire se sigue manteniendo en niveles óptimos para Cd, Hg, Ni y Pb.
- Profundizar en la casuística del As.
- Seguir colaborando con el programa europeo *ICP-Vegetation* mediante el envío de los datos de la RABMPLR al coordinador general de la Red Europea, lo que permitirá que los datos riojanos sean notablemente visibles a nivel europeo y mundial, y continúen figurando en las publicaciones sintéticas que cubren toda Europa.

Para conseguir el segundo objetivo mencionado, y a la vista de los resultados de As obtenidos en la estación de Alfaro y sus inmediaciones en campañas anteriores, la Red básica de 25 estaciones de muestreo se ha ampliado hacia el Este de La Rioja en tres estaciones más dentro de la malla regular de 25 km de lado, a la vez que se ha mantenido una de las estaciones adicionales en el entorno de Alfaro que se muestrearon en la tercera campaña, concretamente la de Tudela (número 27). En consecuencia, el número total de estaciones muestreadas ha sido 29.

MUESTREO

1. ESTRUCTURA DE LA RED DE MUESTREO

Las estaciones de la Red Autonómica de Biomonitorización de Metales Pesados de La Rioja (RABMPLR) correspondientes a la Campaña 2012-13 se incluyen en la Tabla 7 y se cartografían en la Figura 1 y el Mapa 1. En el Mapa 1 también se han señalado las estaciones que se han muestreado en campañas anteriores, para aportar una visión histórica de los muestreos.

La Red básica se compone de 25 estaciones distribuidas en una malla regular de 25 km de lado. De acuerdo con nuestra experiencia anterior en el diseño de la Red y en la ejecución de las tres campañas anteriores (2006-2007, 2008-2009 y 2010-2011), así como con la óptima adecuación geográfica de la Red de Muestreo aplicada previamente, hemos mantenido esta misma Red básica con la finalidad de dar continuidad a los trabajos anteriores, sin introducir cambios geográficos que pudieran perturbar su regularidad y afectar en consecuencia a la comparación de los resultados obtenidos.

Las 25 estaciones de muestreo correspondientes a la Red básica se seleccionaron en la primera Campaña (2006-2007) 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 km de lado definida previamente.

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 km de lado. 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 o NE) o porque la zona era de titularidad privada y el acceso estaba prohibido.

Además de las 25 estaciones básicas mencionadas anteriormente, y con el objetivo de profundizar en las causas que hubiesen podido originar los niveles relativamente altos de As en Alfaro (estación 20) en la Campaña 2008-2009, en la Campaña 2010-2011 se localizaron y muestrearon 4 puntos adicionales próximos a la estación 20 (Mapa 1). Dos de ellos se encontraban en un radio de 1 km a partir de la estación 20 y se nombraron como estaciones 20A y 20B, mientras que los otros dos se emplazaban en un radio de 5-10 km (estaciones 26, Corella, y 27, Tudela). Dado que en todas estas estaciones adicionales se obtuvieron valores relativamente altos de As y comparables a los hallados en la estación 20, se postuló que el proceso podría deberse a: 1) la existencia de un foco de contaminación a pequeña escala en la zona Alfaro-Corella-Tudela; o 2) un proceso a gran escala centrado al Este de La Rioja, fuera de la zona de estudio.

Para resolver este dilema, en la presente Campaña 2012-2013 la Red básica de 25 km de lado se ha ampliado hacia el Este de La Rioja en 3 estaciones más (números 28-30: Tabla 7, Figura 1, Mapa 1). Además, se ha mantenido una de las estaciones adicionales muestreadas en el entorno de Alfaro en la Campaña 2010-2011, concretamente la de Tudela (número 27: Tabla 7, Figura 1, Mapa 1). En consecuencia, el número total de estaciones muestreadas en la Campaña 2012-2013 ha sido 29.

La localización de las nuevas estaciones se realizó teniendo en cuenta, principalmente, las escasas posibilidades que ofrece la zona con respecto a la presencia de *Hypnum cupressiforme*, dado que la cubeta del Ebro medio, por nuestra experiencia en campañas anteriores, es una zona difícil para encontrar masas suficientemente abundantes del musgo. Por esta razón, se buscaron lugares similares ecológicamente a las estaciones 20 y 27 en lo referido a vegetación presente, es decir, bosquetes de *Pinus halepensis*, que son los únicos ecosistemas en los que crece *Hypnum cupressiforme* en esta zona en una cantidad suficiente para realizar el muestreo (ver Anexo).

Para realizar efectivamente el muestreo se partió de las coordenadas reales de las estaciones de muestreo, que se habían determinado mediante GPS en las primeras visitas de localización, así como de los trayectos definitivos a las estaciones, que también se habían almacenado en GPS. Previamente a los muestreos definitivos en primavera y otoño de 2012, se comprobaron todos los itinerarios a seguir en las 29 estaciones de muestreo, acreditando también que la especie buscada seguía presente en ellas y que no se habían alterado las condiciones ecológicas de ninguna estación. Estas comprobaciones evitan posibles cambios

sobrevenidos en la realización efectiva del muestreo con respecto a las campañas anteriores. Las características ecológicas de las 29 estaciones de muestreo y los detalles de acceso y situación están recogidos en el Anexo al presente Informe, de acuerdo con el formato de ficha de estación de muestreo previsto en el “Informe de Diseño de Muestreo”. No se encontraron alteraciones significativas en las estaciones muestreadas en campañas anteriores, ni tampoco en los itinerarios y accesos. Resulta reseñable que la estación 14 (Peralta), que fue afectada por un incendio durante el verano de 2010, está en proceso de recuperación. Como se mencionó en Informes anteriores, una buena parte de la superficie de esta estación no se vio influida por el incendio y, por lo tanto, sigue albergando extensas masas de musgo en perfecto estado de muestreo, por lo que se ha continuado recolectando normalmente.

Todas las estaciones de muestreo cumplían los siguientes requisitos:

- Tener un acceso posible en vehículo todoterreno, al menos hasta las inmediaciones de la estación.
- Poseer orientación N, NO o NE, 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.
- En lo posible, poseer 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 x 35) m² y (50 x 50) m².



Figura 1. Localización de las estaciones de muestreo del musgo *Hypnum cupressiforme* en la Red Autónoma de Biomonitorización de Metales Pesados de La Rioja (RABMPLR) para el muestreo de 2012 (Campaña 2012-13). Las estaciones 1-25 forman parte de la Red básica (malla regular de 25 km de lado) y se han muestreado en todas las campañas realizadas. La estación 27 (Tudela) se muestreó por primera vez en la campaña 2010-2011 y se ha mantenido en la 2012-2013, pero no forma parte de la Red básica ni de la malla regular de 25 km de lado. Las estaciones 28-30 son nuevas con respecto a las campañas anteriores y forman parte de dicha malla regular, pero no de la Red básica. Para mayor detalle de las estaciones, ver Tabla 7.

Tabla 7. Localización de las estaciones de muestreo de la Campaña 2012-2013. Las estaciones 1-25 forman parte de la Red básica (malla regular de 25 km de lado). La estación 26 (Corella) se muestreó por primera vez en la Campaña 2010-11 pero no se ha muestreado en la 2012-2013 y por lo tanto no aparece en la Tabla. La estación 27 (Tudela) se muestreó por primera vez en la Campaña 2010-2011 y se ha mantenido en la 2012-2013, pero no forma parte de la malla regular y por lo tanto carece de coordenadas teóricas. Las estaciones 28-30 son nuevas con respecto a las campañas anteriores y forman parte de la malla regular de 25 km de lado.

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	Ázqueta. 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	530.91	4666.76	279-II	Aldeanueva de Cameros. La Rioja
18	554	4667	555.42	4670.47	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-III	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
27	-	-	609.79	4661.90	282-II	Tudela. Navarra
28	629	4692	626.19	4690.22	207-III	Carcastillo. Navarra
29	629	4667	634.33	4664.32	283-I	Valareña. Zaragoza
30	629	4642	619.17	4638.64	320-IV	El Buste. Zaragoza

*Datos de localización UTM referidos al European Datum 1950 (ED 50).

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 MUSGO

El muestreo efectuado en la Campaña 2012-13 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 2012, y la segunda en octubre de 2012. 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. Las características del muestreo cumplieron la metodología UNECE (*United Nations Economic Commission for Europe*) adaptada al territorio.

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 las campañas anteriores, 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, el procesado de las muestras de *Hypnum crupressiforme* se llevó a cabo 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 están limpios y aclimatados, se han homogeneizado con el objeto de conseguir una elevada replicabilidad analítica y una mayor eficiencia en el proceso de mineralización (parte del material ha sido sometido a una digestión ácida). Una vez obtenidos estos extractos ácidos, se procedió más adelante a la determinación de los contenidos metálicos y de metaloides.

2. PROCESADO DE LAS MUESTRAS DE MUSGOS

Las muestras de las dos campañas realizadas (primavera y otoño de 2012) llegaron al laboratorio del Grupo de Ecotoxicología de la Universidad de Santiago de Compostela en los meses de mayo y noviembre de 2012. El número de muestras recibidas fue de 29 para cada una de las épocas de muestreo (primavera y otoño de 2012), todas de la especie *Hypnum cupressiforme* Hedw.

La metodología de procesado y adecuación fue similar a la utilizada en las campañas anteriores. El procedimiento seguido se puede dividir en las siguientes 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 y 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 ± 1 ° C) y humedad ($70\pm 3\%$) constantes. Una vez seco el material, se realizó un último tamizado (con tamiz plástico de 0,7 x 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

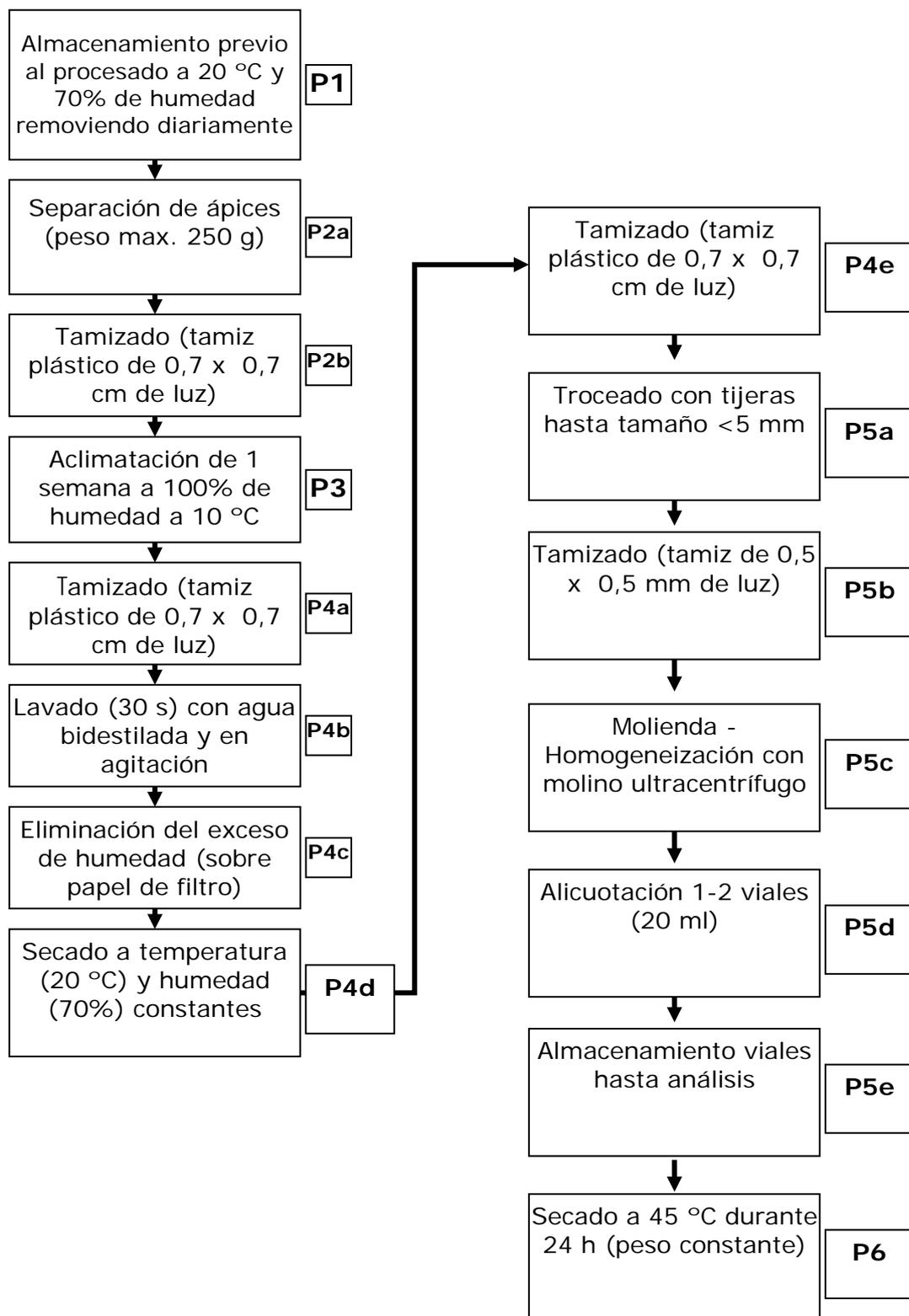
Para la molienda de los ápices es necesario trocearlos previamente (a tamaño <5 mm aproximadamente). Esto se realizó con tijeras de acero inoxidable en perfecto estado que se reemplazaron periódicamente. La muestra fue de nuevo tamizada por última vez a través de un tamiz de 0,5 x 0,5 mm de luz de malla 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 200 μm de diámetro. De esta forma se consigue que en torno a un 90% de las partículas sean menores de 100 μm de diámetro.

Todo el material molido se repartió en alícuotas de 20 mL, llenando de 1 a 3 viales (Tabla 8), en función de la cantidad de material existente, que osciló entre 9,92 y 28,89 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*. La estación 26 (Corella) se muestreó en la Campaña 2010-11 pero no se ha muestreado en la 2012-2013, y por lo tanto no aparece en la Tabla.

Abril 2012			Octubre 2012		
ID muestra	Nº de viales	Peso total	ID muestra	Nº de viales	Peso total
001-Hc	2	14.99	001-Hc	2	14.01
002-Hc	2	18.78	002-Hc	2	19.02
003-Hc	2	18.11	003-Hc	2	18.76
004-Hc	2	17.81	004-Hc	2	16.99
005-Hc	2	14.34	005-Hc	2	14.12
006-Hc	2	14.37	006-Hc	2	15.26
007-Hc	2	15.50	007-Hc	2	15.04
008-Hc	2	20.49	008-Hc	2	19.87
009-Hc	1	10.70	009-Hc	1	9.92
010-Hc	3	26.08	010-Hc	3	24.79
011-Hc	3	27.33	011-Hc	3	26.64
012-Hc	2	19.46	012-Hc	2	19.21
013-Hc	2	22.12	013-Hc	2	22.93
014-Hc	1	7.71	014-Hc	1	8.17
015-Hc	3	27.11	015-Hc	3	26.50
016-Hc	2	20.76	016-Hc	2	20.31
017-Hc	3	29.98	017-Hc	3	28.89
018-Hc	3	25.12	018-Hc	3	25.31
019-Hc	2	19.64	019-Hc	2	19.84
020-Hc	2	18.41	020-Hc	2	18.08
021-Hc	2	21.83	021-Hc	2	21.43
022-Hc	3	26.62	022-Hc	3	26.97
023-Hc	3	22.16	023-Hc	3	22.75
024-Hc	3	24.05	024-Hc	3	23.69
025-Hc	2	17.81	025-Hc	2	17.23
027-Hc	2	15.88	027-Hc	2	16.32
028-Hc	2	14.90	028-Hc	2	15.52
029-Hc	2	14.47	029-Hc	2	14.10
030-Hc	2	15.19	030-Hc	2	15.87

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

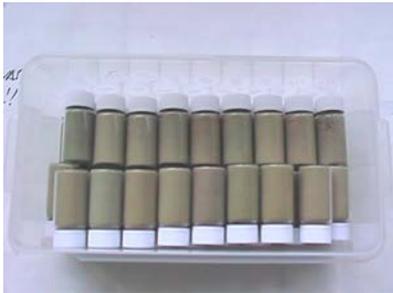
El musgo se introduce en bandejas de plástico tapadas con papel de filtro y se seca en cámara a temperatura (20° C) y humedad (70%) constantes.

	<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

Para determinar las concentraciones de As, Ni y Pb, las muestras de musgo se digirieron con 1 mL de H₂O₂ (30%) y 5 mL de agua regia (1HNO₃:3HCl) en un horno microondas CEM Mars 5. Tras filtrarlos en frío, los extractos se analizaron en un espectrómetro de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo Varian 820-MS. Las concentraciones de Cd se determinaron analizando las muestras de musgo directamente en un espectrofotómetro de absorción atómica con cámara de grafito Perkin Elmer AAnalyst 600 equipado con un muestreador para sólidos. 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 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).

Los materiales de referencia utilizados fueron: M2 y M3 (Steinnes *et al.*, 1997) que corresponden al musgo terrestre *Pleurozium schreberi* y se diferencian por la carga de metales. 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 para calcular el porcentaje de error cometido en los análisis, empleándose para ello la siguiente fórmula (Ceburnis y Steinnes, 2000):

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

donde C₁ y C₂ 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.

Tabla 9. Resultados del control de calidad analítica para As, Cd, Hg, Ni y Pb. M2 y M3 son los materiales de referencia empleados; L.C.: límite de cuantificación; -: valor no disponible.

	As	Cd	Hg	Ni	Pb
M2 (%)	90	68	72	109	93
M3 (%)	-	86	87	-	-
L.C. (ng g⁻¹)	0,20	0,05	0,01	1,40	0,50
Error (%)	15	3	2	9	8

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% (salvo para As), confieren un adecuado nivel de calidad analítica, y son los esperables para este tipo de matriz. Las recuperaciones obtenidas fueron en general satisfactorias, produciéndose ligeras variaciones entre las matrices empleadas.

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 básicas (29 en total en la Campaña 2012-2013), 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 de 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.

Elemento	Media (\log_{10})	Desviación estándar (\log_{10})	Cuantil 95% (\log_{10})	Cuantil 95%
As ($\mu\text{g g}^{-1}$)	-0,856253	0,3634665	-0,2588	0,551
Hg (ng g⁻¹)	1,5868697	0,4948626	2,4009	251,7
Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,3279897	0,1854343	0,6335	4,3*
Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,7650853	0,2323259	1,1399	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 (Tabla 3).

RESULTADOS

RESULTADOS

Resultados de la campaña 2012-13

La Tabla 11 muestra las concentraciones medias anuales de los cinco elementos analizados en *Hypnum cupressiforme* para cada una de las estaciones de muestreo de la Red Autonómica de Biomonitorización de Metales Pesados de La Rioja (RABMPLR). También se muestra la comparación de los valores obtenidos en la campaña 2012-13 con respecto a las tres anteriores (2006-07, 2008-09 y 2010-2011). El Mapa 1 muestra la localización de las estaciones de muestreo de la Red, con sus códigos de identificación correspondientes, a lo largo de las campañas realizadas, e incluye las estaciones adicionales que se han considerado en el muestreo de 2012-2013 con respecto a los anteriores (estaciones 28-30). Por su parte, los Mapas 2-6 representan gráficamente las concentraciones encontradas en las diferentes estaciones en las cuatro campañas realizadas (muestreos de 2006, 2008, 2010 y 2012), así como una valoración sobre la calidad del aire mediante los Umbrales Inferior y Superior y los Valores Límite equivalentes a los especificados en la legislación (Tabla 3). Finalmente, los valores de las modas de las distribuciones de los elementos determinados se muestran en la Tabla 12. A continuación se comentarán los resultados obtenidos para cada elemento.

Arsénico

Las concentraciones de As variaron entre 230 y 1470 ng g⁻¹ en las 25 estaciones de la Red básica (Tabla 11, Mapa 2). La mayor parte de estas estaciones (14 de 25) mostraban valores por encima del Nivel de Fondo (560-1470 ng g⁻¹). Gran parte de ellas se encontraban en la mitad occidental de la zona muestreada (en particular, hacia el extremo occidental), pero también había algunas en la franja centro-norte de La Rioja, y las restantes, entre ellas algunas de las que mostraban mayores concentraciones, estaban situadas en la parte oriental de La Rioja (estación 20, Alfaro) y la zona adyacente de Navarra (estaciones 14, Peralta, y 27, Tudela) (Mapa 2). No obstante, sólo dos estaciones de la red básica (la número 20, Alfaro, y la 21, Cabezón de la Sierra) superaban el Umbral Inferior de calidad, sin llegar al Umbral Superior. También superaba el Umbral Inferior la estación complementaria 27 (Tudela). Precisamente las estaciones 20 (Alfaro) y 27 (Tudela) eran las dos que superaron el Umbral

Inferior de calidad en la campaña 2008-09, y concretamente Alfaro ha superado el Nivel de Fondo en todas las campañas realizadas (Mapa 2).

Desde un punto de vista histórico, en la Campaña 2010-2011 confirmamos la existencia de concentraciones elevadas de As en la estación 20 y su entorno inmediato en un radio de 10 km. Dichas concentraciones eran siempre superiores al Nivel de Fondo y en algún caso superaban el Umbral Inferior de calidad e incluso el Umbral Superior, aunque sin llegar nunca al Valor Límite. En la presente Campaña 2012-2013 se prolongó la red de muestreo hacia el este y se añadieron tres nuevas estaciones (28, 29 y 30: Mapa 1), manteniendo la misma distancia entre estaciones que la de la red básica (25 km). Además, se ha seguido muestreando una estación adicional en el entorno más inmediato de Alfaro (estación 27, Tudela). El objetivo de todo ello era conocer si los valores de As en la zona de Alfaro-Tudela se debían a un proceso de contaminación a gran escala, que afectaría a varias estaciones adyacentes en la red, o bien a un proceso a pequeña escala, que sólo afectaría a una o dos estaciones. Tal y como se aprecia en el Mapa 2 y en la Tabla 11, y salvo el caso puntual de Cabezón de la Sierra (situado en el extremo opuesto de la zona muestreada y por tanto ajeno al foco Alfaro-Tudela), las concentraciones de As que superan el Umbral Inferior de calidad en las dos últimas campañas se restringen únicamente a las estaciones de Alfaro y Tudela (números 20 y 27, respectivamente), mientras que en las estaciones más orientales muestreadas en 2012-13 (28-30) se han encontrado concentraciones considerablemente más bajas que el Nivel de Fondo. Por lo tanto, se ha demostrado claramente que el proceso estudiado (las concentraciones de As relativamente altas en la parte oriental de la zona muestreada) es un proceso local a pequeña escala, y únicamente afecta a una estación de la Red básica (número 20, Alfaro) y su entorno más inmediato (estación 27, Tudela).

Por otra parte, resulta destacable el aumento de las concentraciones de As en la mitad occidental de la zona de muestreo, con varias estaciones por encima del Nivel de Fondo (números 1, 3, 5, 9, 22 y 23: Las Viadas, Vallarta, Pipaón, Puras, Duruelo y El Royo: Tabla 11, Mapa 2) pero solamente una por encima del Umbral Inferior de calidad (número 21, Cabezón de la Sierra). En anteriores campañas, ha habido algunas concentraciones relativamente altas en la parte occidental (por ejemplo en Vallarta de Bureba, Cabezón de la Sierra y Duruelo), pero no de una manera tan generalizada como en la Campaña 2012-13. En conjunto, se trata de estaciones muy variadas desde un punto de vista ecológico y de actividad humana, ya que sobre todo se trata de estaciones agrícolas o forestales de media montaña.

Además, la separación geográfica entre ellas es muy notable, incluso mediante una barrera orográfica con altitudes superiores a los 2000 m. Estas consideraciones hacen difícil lanzar una hipótesis plausible para justificar la presencia de As en todas las estaciones mencionadas, y dado que solamente en Cabezón de la Sierra se ha superado el Umbral Inferior de calidad, simplemente se recomienda su seguimiento. Se podría decir lo mismo para las estaciones de la franja centro-norte de La Rioja que superan el Nivel de Fondo (números 4, 11, 12, 13 y 16: Galbárruli, Santa Coloma, Ribafrecha, Pradejón y Mansilla), entre las cuales únicamente Galbárruli, Pradejón y Mansilla lo habían superado en alguna campaña anterior, pero sin alcanzar nunca el Umbral Inferior de calidad.

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. De momento, la fuente de As que afecta a algunas estaciones de la Red es desconocida. En la parte oriental de la Red, que es la que muestra mayores concentraciones (Alfaro-Tudela), se han lanzado las siguientes hipótesis justificativas de la presencia de As en el musgo: 1) la utilización de plaguicidas y fertilizantes en la agricultura (Fernández *et al.*, 2002); 2) la actividad industrial realizada en la zona afectada; y 3) la presencia de yeso en el sustrato, que favorecería la existencia de depósitos de mineral sulfurado con As que haya podido incorporarse al musgo. Con los datos actuales, no se puede progresar más en la identificación de la fuente contaminante en esta zona, aunque se ha confirmado claramente que se trata de un foco puntual, a pequeña escala, que afecta a una distancia menor de la luz de la malla, pero que se mantiene en el tiempo.

Para intentar identificar la fuente de As en la zona mencionada se podría abordar una aproximación experimental complementaria a la Red básica, por ejemplo definir y muestrear una micro-malla más densa en la zona. Se deberían entonces establecer la luz de malla y la especie muestreada. La especie tradicionalmente utilizada (*Hypnum cupressiforme*) es relativamente escasa en la zona, por lo que habría que utilizar una especie alternativa, como por ejemplo *Homalothecium lutescens* o *Pleurochaete squarrosa*. Esta es una de las propuestas que el equipo investigador considera sumamente interesante para la siguiente campaña.

Por otra parte, y una vez que hemos demostrado que las concentraciones relativamente altas de As en la zona Alfaro-Tudela corresponden a un fenómeno local, proponemos también la eliminación de las estaciones orientales que se han muestreado de manera extraordinaria en las últimas campañas pero que no pertenecen a la Red básica (estaciones complementarias de Alfaro, 20A y 20B; estación 26, Corella; estación 27, Tudela; y estaciones 28-30, Carcastillo, Valareña y El Buste: Mapa 1). Por lo tanto, en la próxima campaña proponemos retornar al muestreo de la Red básica de 25 estaciones con malla de 25 km de lado.

Con respecto a la evolución temporal de la concentración de As en el musgo (Mapa 2), y tomando como situación preliminar (en el sentido que le otorga a este concepto la legislación vigente) la primera campaña efectuada en 2006-07, se ha registrado un aumento generalizado en dichas concentraciones en las estaciones de la Red, salvo dos excepciones (Tabla 11, Mapa 2). Con respecto a la campaña anterior (2010-11), la concentración de As ha aumentado en 14 estaciones de la Red básica y ha disminuido en 11 (Tabla 11, Mapa 2). Esta tendencia creciente hace aconsejable, nuevamente, el seguimiento de la concentración de As en el futuro.

En conclusión, las concentraciones de As encontradas en el musgo estaban por debajo del Nivel de Fondo en el 44% del territorio muestreado, y por debajo del Umbral Inferior de calidad en el 92% de dicho territorio. Por lo tanto, las concentraciones encontradas no parecen preocupantes para la salud humana, aunque se recomienda lo siguiente:

- Dado que se ha demostrado que el foco de As en la zona de Alfaro es puntual, retomar en las subsiguientes campañas el muestreo de la Red básica de 25 estaciones en una malla de 25 km de lado, eliminando todas las estaciones complementarias muestreadas en el pasado.
- Intentar identificar la fuente de As en la zona de Alfaro, definiendo una micro-malla más densa y analizando una especie más frecuente y abundante en la zona que *Hypnum cupressiforme*.
- Continuar con el seguimiento de las concentraciones de As en todo el territorio estudiado en futuras campañas, en particular en aquellas estaciones que han superado el Nivel de Fondo o el Umbral Inferior de calidad.

Cadmio

Las concentraciones de Cd variaron entre 27 y 103 ng g⁻¹ en las 25 estaciones de la Red básica, y todas ellas se mantuvieron por debajo del Nivel de Fondo (Tabla 11, Mapa 3). También las estaciones adicionales 28-30 mostraron valores inferiores al Nivel de Fondo. La mayor concentración detectada suponía tan sólo un 58% de dicho Nivel. Por lo tanto, el 100% del territorio muestra una calidad del aire muy buena en relación con este elemento.

Con respecto a la evolución temporal de Cd (Tabla 11; Mapa 3), en todas las estaciones de la Red básica su concentración ha disminuido en la presente campaña con respecto a la primera (2006-07). Con respecto a la campaña anterior (2010-11), la concentración de Cd ha aumentado en 14 estaciones de la Red básica y ha disminuido en 11, pero la mayor parte de los cambios han sido muy ligeros. Por lo tanto, existe una notable estabilidad temporal en las concentraciones de Cd en la Red básica.

Tabla 11. Concentraciones (medias anuales) de los metales analizados en muestras del musgo terrestre *Hypnum cupressiforme* recolectadas en la Red Autonómica de Biomonitorización de Metales Pesados de La Rioja (RABMPLR) en la campaña 2012-13. EM: estaciones de muestreo (1-25, estaciones de la Red básica, distribuidas dentro de una malla regular de 25 km de lado; 27, estación añadida en la Campaña 2010-11; 28-30, estaciones añadidas en la Campaña 2012-13, que forman parte de la malla regular). Se indican los Niveles de Fondo empleados para la clasificación de las EM, señalándose para cada elemento qué EM los superan (subrayado). También se indica, mediante flechas, la tendencia temporal de cada elemento en cada EM de la Red básica (más Tudela) para las campañas realizadas (2006-07, 2008-09, 2010-11 y 2012-13), comenzando por la comparación de las campañas 2006-07 y 2008-09: las flechas rojas hacia arriba significan que la concentración ha aumentado en una campaña con respecto a la anterior, y las flechas verdes hacia abajo significan que ha disminuido. Finalmente, se aportan los valores mínimo y máximo, la mediana y la media de los valores de la RABMPLR (25 estaciones básicas) en la campaña 2012-13 (ver continuación de Tabla 11).

EM	As (ng g ⁻¹)	Cd (ng g ⁻¹)	Hg (ng g ⁻¹)	Ni (µg g ⁻¹)	Pb (µg g ⁻¹)
1 (Las Viadas)	<u>960</u> ↑↑↑	76 ↓↓↓	36 ↓↑↑	5.89 ↓↑↑	3.06 ↓↑↑
2 (Escota)	370 ↑↑↓	90 ↓↓↓	27 ↓↓↓	<u>14.0</u> ↓↓↑	2.13 ↓↑↓
3 (Vallarta)	<u>910</u> ↑↑↑	43 ↓↑↓	24 ↓↓↓	4.28 ↓↑↑	2.61 ↓↑↓
4 (Galbárruli)	<u>710</u> ↑↑↑	56 ↓↓↓	25 ↓↑↓	7.49 ↓↑↑	2.83 ↑↓↑
5 (Pipaón)	<u>700</u> ↓↑↑	52 ↓ = ↓	23 ↓↓↓	<u>11.5</u> ↓↑↑	2.65 ↑↓↑
6 (Azuelo)	500 ↑↑↑	56 ↓↓↓	25 ↓↓↑	8.22 ↓↑↑	2.42 ↓↑↑
7 (Ázqueta)	260 ↓↑↓	37 ↓↑↓	22 ↓↓↓	3.86 ↓↑↑	1.53 ↓↓↓
8 (Artajona)	370 ↑↑↓	48 ↓↓↑	26 ↓↓↑	8.17 ↓↑↑	1.94 ↓↑↓
9 (Puras)	<u>620</u> ↓↑↑	44 ↓↑↓	21 ↓↑↓	<u>22.8</u> ↓↑↑	1.98 ↓↑↑
10 (Santurdejo)	230 ↑↑↓	69 ↓↑↓	27 ↓↑↓	5.23 ↓↑↑	2.39 ↓↑↓
11 (Santa Coloma)	<u>610</u> ↑↑↑	100 ↑↓↓	37 ↓↓↑	3.73 ↓↓↑	4.20 ↓↓↑
12 (Ribafrecha)	<u>620</u> ↓↑↑	30 ↓↓↓	23 ↓↑↓	2.18 ↓↑↑	1.94 ↑↑↓
13 (Pradejón)	<u>800</u> ↑↑↓	44 ↓↑↓	28 ↓↓↑	8.45 ↓↑↑	3.76 ↓↑↓
14 (Peralta)	<u>930</u> ↑↑↑	53 ↓↓↓	32 ↓ = ↑	3.58 ↓↑↑	2.67 ↓↑↑
15 (Barbadillo Pez)	320 ↑↑↓	64 ↓↓↓	39 ↓↓↑	4.57 ↓↓↑	3.43 ↑↓↑
16 (Mansilla)	<u>810</u> ↓↑↑	39 ↓↓↓	26 ↓↓↑	5.48 ↓↑↑	2.92 ↓↓↑
17 (Aldeanueva Cros.)	480 ↓↑↓	70 ↓↑↓	37 ↑↑↑	6.49 ↓↑↑	3.91 ↑↑↑
18 (Zarzosa)	290 ↑↑↓	60 ↓↓↓	29 ↓↓↓	7.74 ↓↑↑	2.31 ↓↓↓
19 (Villarroya)	280 ↑↑↓	53 ↓↓↓	35 ↓↓↑	6.27 ↓↑↑	2.55 ↓↓↑
20 (Alfaro)	<u>1470</u> ↑↑↑	68 ↓↓↓	31 ↓↓ =	4.21 ↓↑↑	3.38 ↓↓↑
21 (Cabezón Sierra)	<u>1120</u> ↑↑↑	77 ↓↑↓	31 ↓↓ =	3.24 ↓↓↑	4.98 ↑↑↓
22 (Duruelo)	<u>630</u> ↑↑↑	86 ↓↓↓	38 ↓ = =	2.57 ↓↑↑	3.22 ↓↑↓
23 (El Royo)	<u>560</u> ↑↑↑	103 ↓↓↓	39 ↓↑↓	4.72 ↓↑↑	3.01 ↓↑↑
24 (Castilruiz)	350 ↑↑↓	31 ↓↓ =	33 ↓↓↓	3.85 ↓↑↑	1.94 ↓ = ↓
25 (Torrellas)	310 ↑↑↓	27 ↓↓↓	28 ↓↓↓	1.95 ↓↓↑	1.85 ↓↓↑
27 (Tudela)	<u>1300</u> -- ↓	102 -- ↓	45 -- ↓	4.46 -- ↑	5.03 -- ↑
28 (Carcastillo)	370	43	31	1.99	1.80
29 (Valareña)	100	43	28	2.86	2.69
30 (El Buste)	460	44	30	5.26	3.19
Nivel de Fondo	551	178	252	9.4	13.8

Tabla 11 (continuación). Valores mínimo y máximo, mediana y media de los valores de la RABMPLR (25 estaciones básicas) en la campaña 2012-13.

Valores	As (ng g⁻¹)	Cd (ng g⁻¹)	Hg (ng g⁻¹)	Ni (µg g⁻¹)	Pb (µg g⁻¹)
Mínimo	230	27	21	1,95	1,53
Máximo	1470	103	39	22,77	4,98
Mediana	610	56	28	5,23	2,65
Media	608	59	30	6,42	2,78

Mercurio

Las concentraciones de Hg variaron entre 21 y 39 ng g⁻¹ en las 25 estaciones de la Red básica, y todas ellas se mantuvieron muy por debajo del Nivel de Fondo (Tabla 11, Mapa 4). Así mismo, las estaciones adicionales mostraron valores muy inferiores al Nivel de Fondo. La mayor concentración detectada suponía tan sólo un 15% de dicho Nivel. Por lo tanto, el 100% del territorio muestra una calidad del aire muy buena en relación con este elemento.

Salvo en una estación (17, Aldeanueva de Cameros), la concentración de Hg ha disminuido (Tabla 11, Mapa 4) en la presente campaña con respecto a la primera (2006-07). Como ocurría con el Cd, esta disminución ha sido relativamente pequeña en la mayoría de las estaciones. Con respecto a la campaña anterior (2010-11), la concentración de Hg ha aumentado en 10 estaciones de la Red básica, ha disminuido en 11 y se ha mantenido constante en 4. Todos los cambios encontrados han sido muy ligeros. Por lo tanto, y como se ha comentado para el Cd, también para el Hg existe una notable estabilidad temporal en las concentraciones.

Níquel

Las concentraciones de Ni variaron entre 1,95 y 22,77 µg g⁻¹ en las 25 estaciones de la Red básica, y la mayor parte de ellas (22) se mantuvieron por debajo del Nivel de Fondo (Tabla 11, Mapa 5). Solamente una estación (número 9, Puras) superó el Umbral Inferior de calidad. Las estaciones adicionales mostraron también valores inferiores al Nivel de Fondo. En consecuencia, el 96% del territorio muestra una calidad del aire muy buena en relación con el Ni.

Con respecto a la campaña anterior (2010-11), la concentración de Ni ha aumentado en todas las estaciones de la Red básica, aunque como se ha dicho anteriormente las concentraciones estaban muy mayoritariamente por debajo del Nivel de Fondo. Este aumento generalizado vuelve a poner en la palestra las elevadas concentraciones encontradas en la primera campaña (2006-07), teñidas de incertidumbre en los Informes Finales anteriores. A la luz del aumento generalizado en la presente campaña, aquellas concentraciones resultan ahora

más plausibles y, con respecto a ellas, solamente cinco estaciones han registrado valores superiores en la presente campaña (números 1, 2, 5, 6 y 9: Las Viadas, Escota, Pipaón, Azuelo y Puras), como se deduce de los datos contenidos en la Tabla 11 y el Mapa 5. Todas estas estaciones se encuentran situadas en la parte noroccidental de la zona de muestreo. En el resto de estaciones, las concentraciones han disminuido con respecto a la campaña inicial (Tabla 11, Mapa 5). Por lo tanto, las concentraciones de Ni son más cambiantes que las de Cd o Hg.

La peculiar evolución temporal del Ni es compatible con la existencia de oleadas generalizadas desde un foco situado fuera de la zona de muestreo, que estuviera teniendo una influencia mucho más extensa y global en periodos concretos. En Galicia, se registraron variaciones muy acusadas de las concentraciones de Ni en musgo como consecuencia del cambio de combustible en dos centrales térmicas (paso del lignito nacional a lignito importado) y del descenso de la demanda de este tipo de energía ante la pujanza de la eólica y la cogeneración. En el caso de nuestra Red de muestreo, podríamos estar asistiendo también a cambios bruscos de las concentraciones de Ni causados por este tipo de modificaciones del combustible utilizado en industrias de combustión, o por alteraciones en el régimen de actividad del posible foco. El foco estaría situado, en principio, fuera de la zona de muestreo. No obstante, no se observa un gradiente direccional claro en la concentración de Ni en nuestra Red de muestreo, pero esta carencia podría deberse a la influencia de las condiciones meteorológicas, la microtopografía, el ritmo de crecimiento del musgo, la posible dilución interna del elemento en los tejidos de la planta, los sucesivos equilibrios entre las concentraciones externas e internas (carga y descarga del metal en el musgo), el tamaño de la malla utilizada, la extensión del área de muestreo (ya que estos procesos globales se suelen visualizar mejor cuando el área de muestreo es más amplia) u otros factores desconocidos hasta el momento.

En todo caso, las concentraciones medidas no revisten peligro para la salud humana o de los ecosistemas, dado que en el 88% de las estaciones dichas concentraciones se mantuvieron por debajo del Nivel de Fondo, y solamente en una estación se superó el Umbral Inferior de calidad. En consecuencia, el 96% del territorio muestra una calidad del aire muy buena en relación con el Ni. Se recomienda vivamente continuar con la serie temporal del Ni para profundizar en el conocimiento de las causas de variación de sus concentraciones.

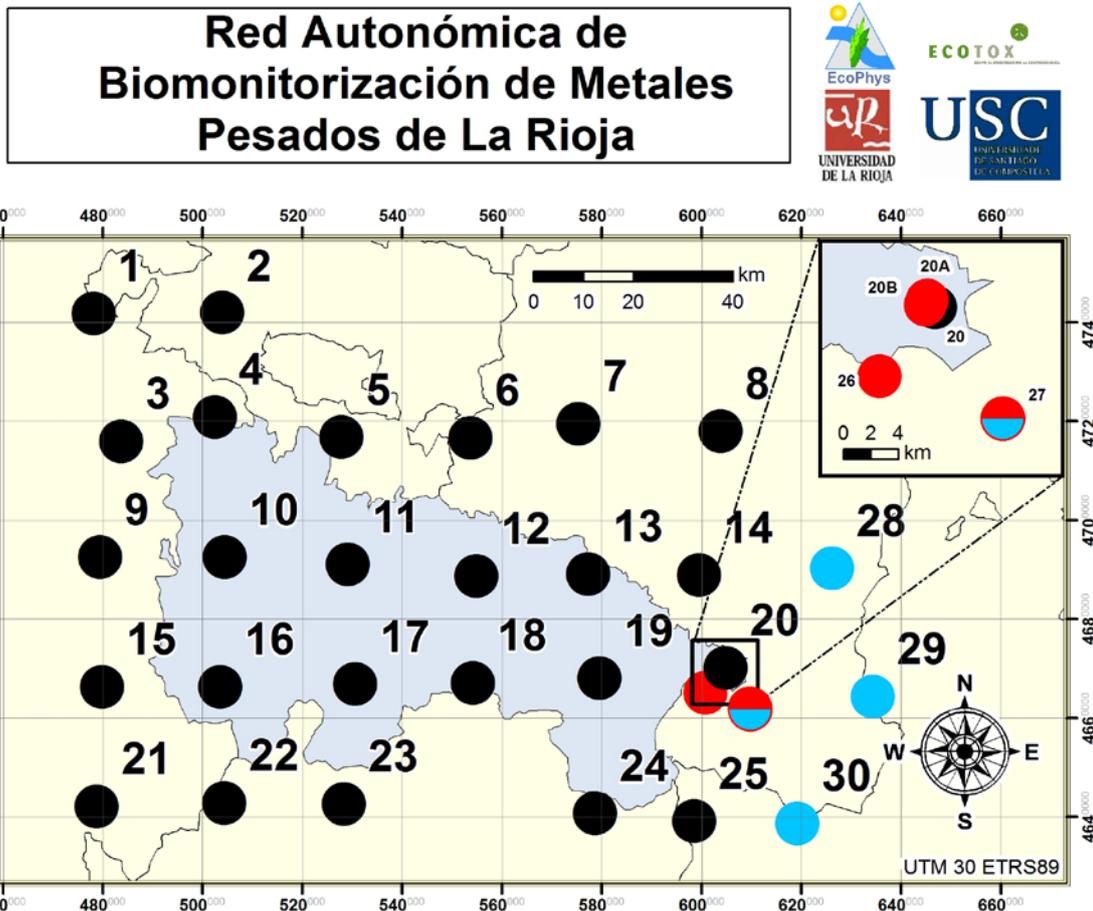
Tabla 12. Modas de las distribuciones *kernel* de las concentraciones corporales de diversos elementos en muestras del musgo terrestre *Hypnum cupressiforme* recolectadas en la Red Autonómica de Biomonitorización de Metales Pesados de La Rioja (RABMPLR) en las cuatro campañas realizadas, así como en la zona cantábrica de España (Cant.) según Fernández *et al.* (2002).

	2006	2008	2010	2012	Cant.
As (ng g⁻¹)	2,51	2,54	2,72	2,82	2,14
Cd (ng g⁻¹)	2,06	1,90	1,87	1,75	-
Hg(ng g⁻¹)	1,64	1,49	1,48	1,43	1,59
Ni (µg g⁻¹)	1,01	0,01	0,20	0,69	0,33
Pb (µg g⁻¹)	0,50	0,39	0,33	0,42	0,77

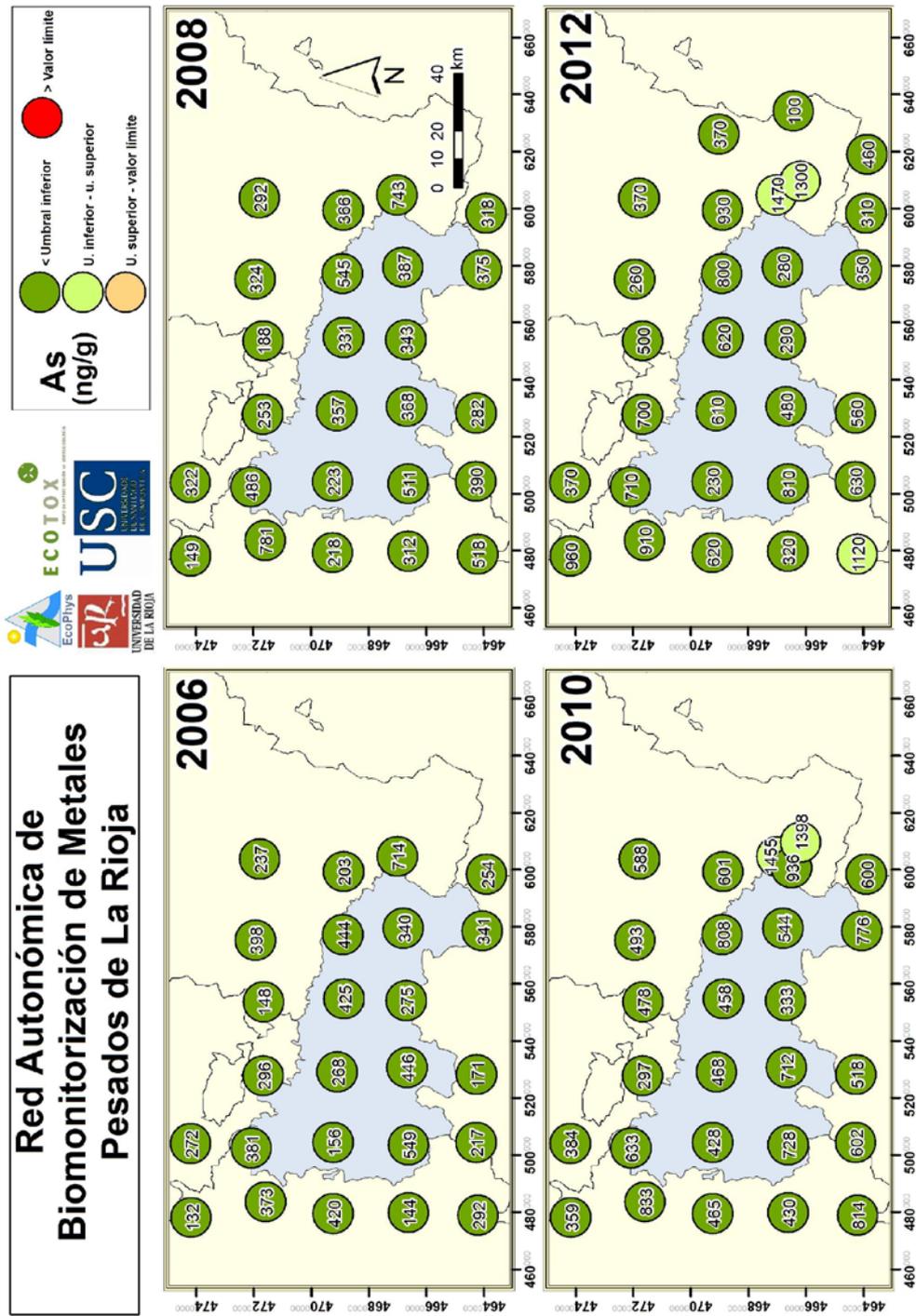
Plomo

Las concentraciones de Pb variaron entre 1,53 y 4,98 µg g⁻¹ en las 25 estaciones de la Red básica, y todas ellas se mantuvieron claramente por debajo del Nivel de Fondo (Tabla 11, Mapa 6). Las estaciones adicionales mostraron también valores muy inferiores al Nivel de Fondo. La mayor concentración detectada en la Red suponía un 36% de dicho Nivel. En consecuencia, y como se ha señalado para Cd y Hg, el 100% del territorio muestra una calidad del aire muy buena en relación con el Pb.

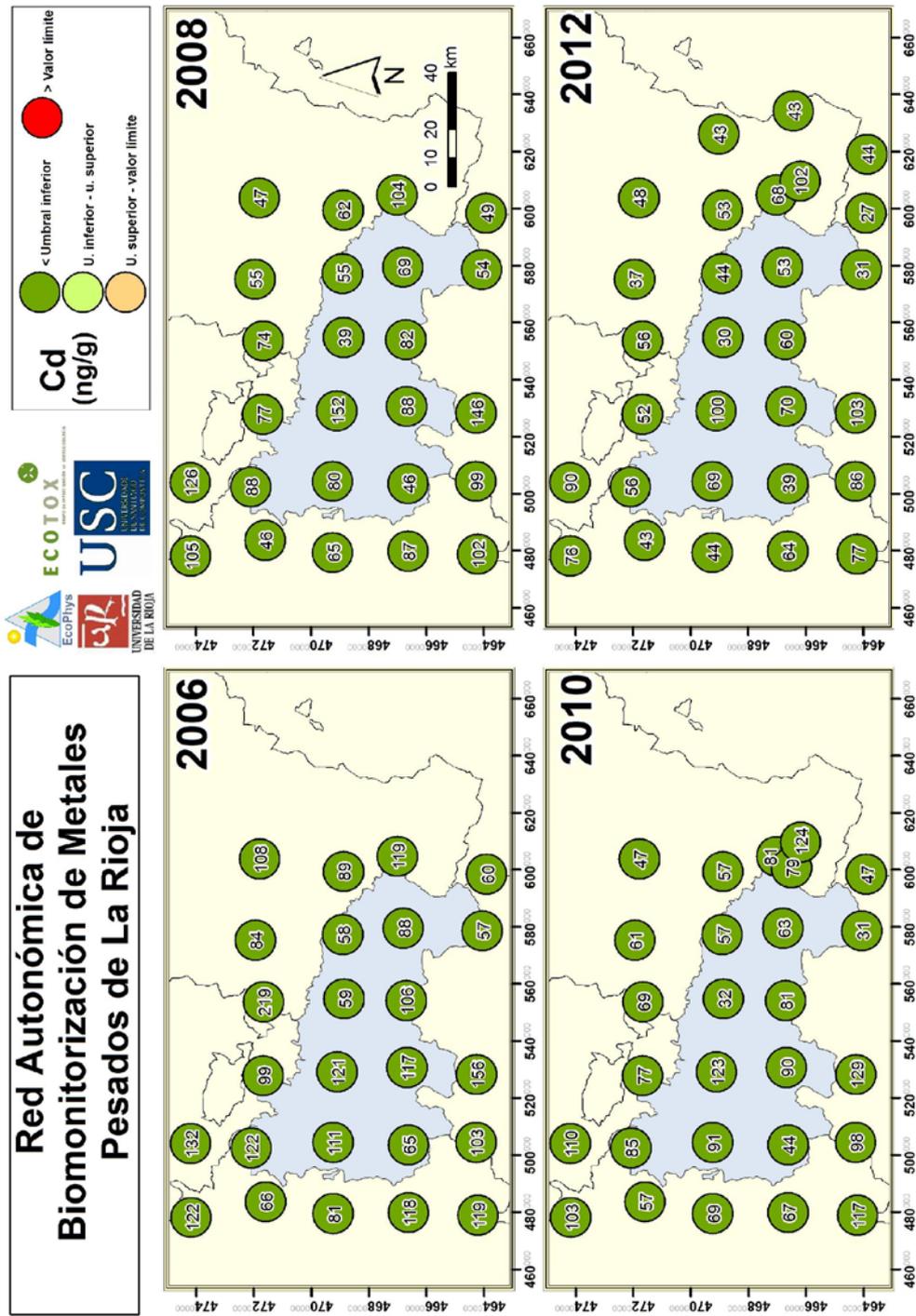
La concentración de Pb ha aumentado en la presente campaña con respecto a la primera (2006-07) en 10 estaciones y ha disminuido en 15 (Tabla 11, Mapa 6). Como ocurría con el Cd y el Hg, estos cambios han sido relativamente pequeños en la mayoría de las estaciones. Con respecto a la campaña anterior (2010-11), la concentración de Pb ha aumentado en 14 estaciones de la Red básica y ha disminuido en 11. Casi todos los cambios encontrados han sido muy ligeros. Por lo tanto, y como se ha comentado para el Cd y el Hg, el Pb también muestra una notable estabilidad temporal.



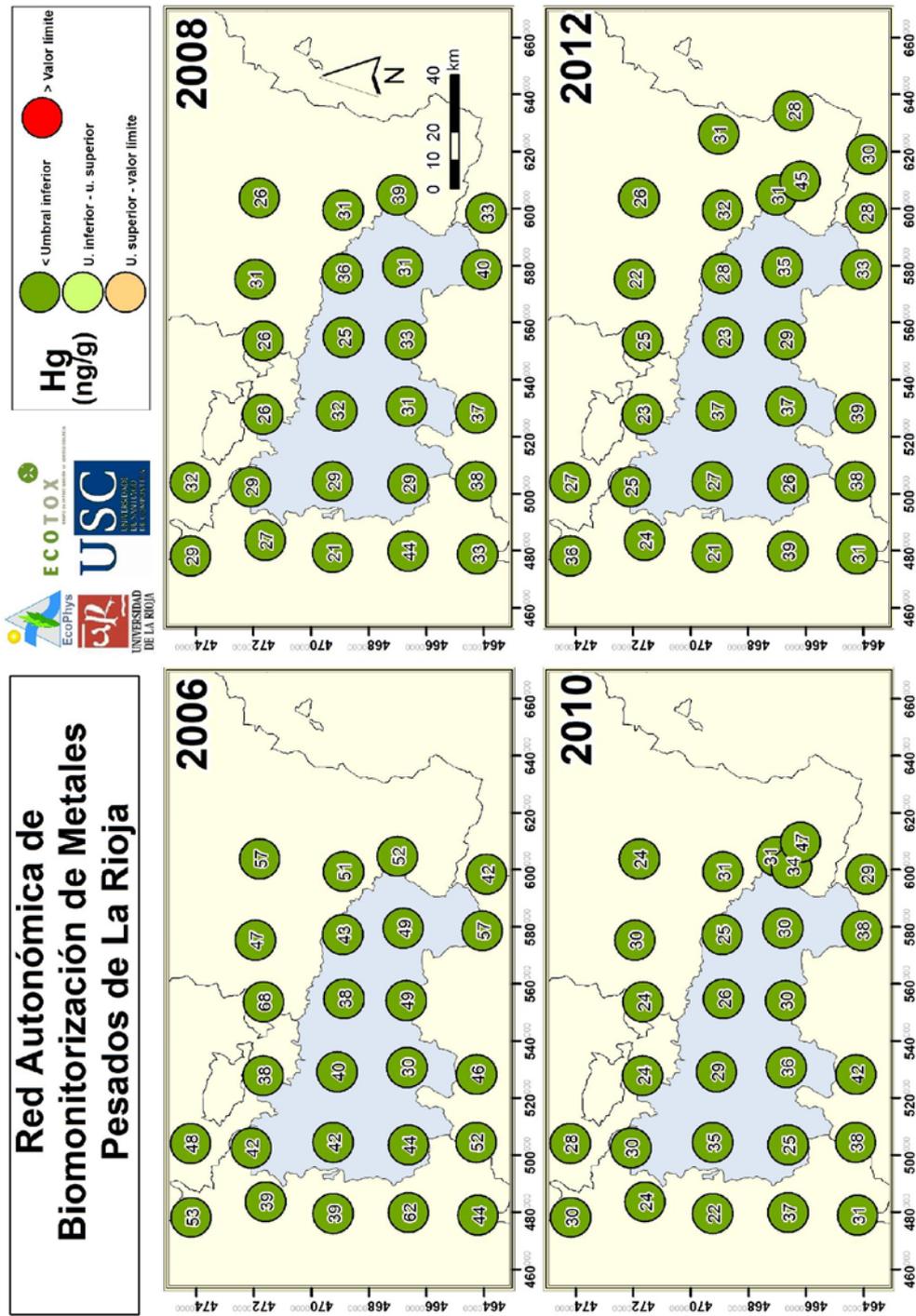
Mapa 1. Localización de las estaciones de muestreo del musgo *Hypnum cupressiforme* en la Red Autonómica de Biomonitorización de Metales Pesados de La Rioja (RABMPLR) para el muestreo de 2012 (Campaña 2012-13) y campañas anteriores. El mapa inserto señala las estaciones muestreadas en alguna ocasión en el entorno de la estación 20 (Alfaro). Las estaciones 1-25 (círculos negros) forman parte de la Red básica (malla regular de 25 km de lado) y se han muestreado en todas las campañas realizadas. Las estaciones 20A y 20B (ambas en el entorno directo de la estación 20), así como la estación 26 (Corella), que aparecen señaladas en círculos rojos, se muestrearon únicamente en la campaña 2010-11. La estación 27 (Tudela), que aparece en círculo rojo y azul, se muestreó por primera vez en la campaña 2010-2011 y se ha mantenido en la 2012-2013, pero no forma parte de la Red básica ni de la malla regular de 25 km de lado. Las estaciones 28-30 (círculos azules) son nuevas con respecto a las campañas anteriores y forman parte de dicha malla regular, pero no de la Red básica. Para mayor detalle de las estaciones, ver Tabla 7.



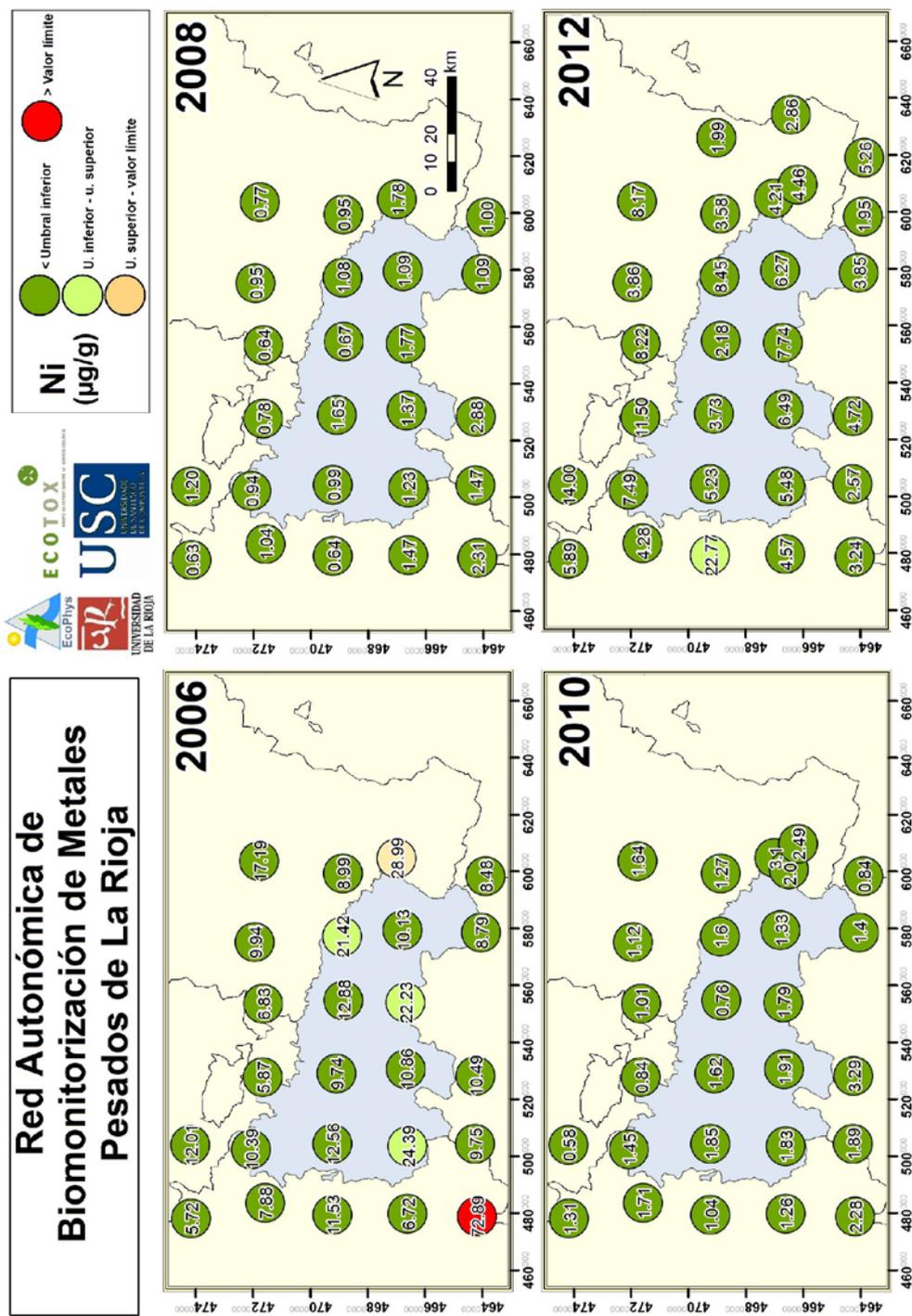
Mapa 2. Concentraciones de As (ng g⁻¹) en *Hynum cupressiforme* en las estaciones de muestreo de la Red Autonómica de Biomonitorización de Metales Pesados de La Rioja (RABMPLR) para el muestreo de 2012 y los tres anteriores (2006, 2008 y 2010). Para más detalle de las estaciones utilizadas, ver Mapa 1 y Tabla 7. Se valora la calidad del aire con respecto al As en cuatro categorías delimitadas por los hitos definidos en la legislación vigente: <Umbral Inferior; Umbral Inferior - Umbral Superior; Umbral Superior - Valor Límite; > Valor Límite.



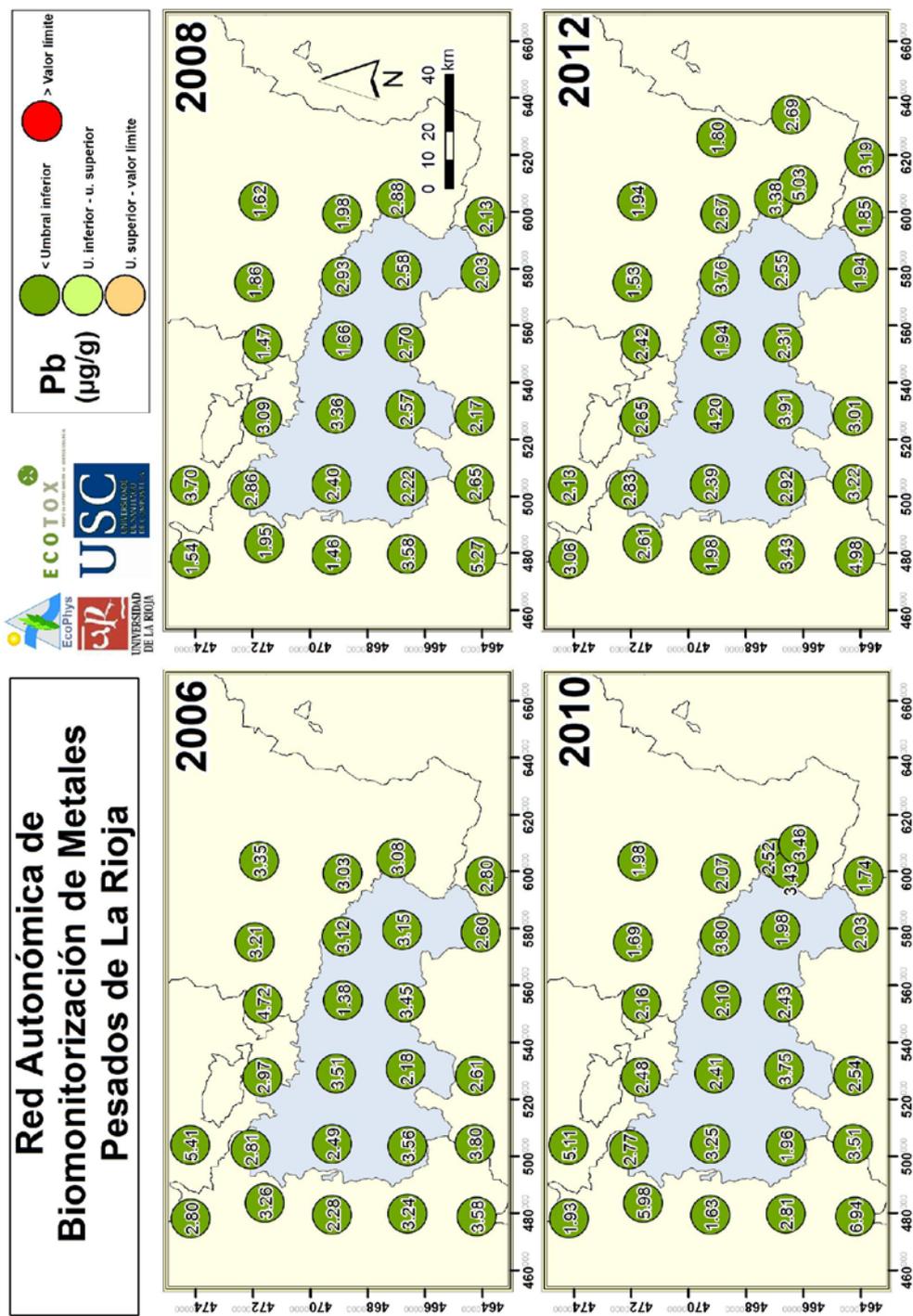
Mapa 3. Concentraciones de Cd (ng g^{-1}) en *Hynnum cupressiforme* en las estaciones de muestreo de la Red Autonómica de Biomonitorización de Metales Pesados de La Rioja (RABMPLR) para el muestreo de 2012 y los tres anteriores (2006, 2008 y 2010). Para más detalle de las estaciones utilizadas, ver Mapa 1 y Tabla 7. Se valora la calidad del aire con respecto al Cd en cuatro categorías delimitadas por los hitos definidos en la legislación vigente: < Umbral Inferior; Umbral Inferior - Umbral Superior; Umbral Superior - Valor Límite; > Valor Límite.



Mapa 4. Concentraciones de Hg (ng g^{-1}) en *Hypnum cupressiforme* en las estaciones de muestreo de la Red Autónoma de Biomonitorización de Metales Pesados de La Rioja (RABMPLR) para el muestreo de 2012 y los tres anteriores (2006, 2008 y 2010). Para más detalle de las estaciones utilizadas, ver Mapa 1 y Tabla 7. Se valora la calidad del aire con respecto al Hg en cuatro categorías delimitadas por los hitos definidos en la legislación vigente: <Umbral Inferior; Umbral Inferior - Umbral Superior; Umbral Superior - Valor Límite; > Valor Límite.



Mapa 5. Concentraciones de Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$) en *Hypnum cupressiforme* en las estaciones de muestreo de la Red Autonómica de Biomonitorización de Metales Pesados de La Rioja (RABMPLR) para el muestreo de 2012 y los tres anteriores (2006, 2008 y 2010). Para más detalle de las estaciones utilizadas, ver Mapa 1 y Tabla 7. Se valora la calidad del aire con respecto al Ni en cuatro categorías delimitadas por los hitos definidos en la legislación vigente: < Umbral Inferior; Umbral Inferior - Umbral Superior; Umbral Superior - Valor Límite; > Valor Límite.



Mapa 6. Concentraciones de Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$) en *Hypnum cupressiforme* en las estaciones de muestreo de la Red Autonómica de Biomonitorización de Metales Pesados de La Rioja (RABMPLR) para el muestreo de 2012 y los tres anteriores (2006, 2008 y 2010). Para más detalle de las estaciones utilizadas, ver Mapa 1 y Tabla 7. Se valora la calidad del aire con respecto al Pb en cuatro categorías delimitadas por los hitos definidos en la legislación vigente: < Umbral Inferior; Umbral Inferior - Umbral Superior; Umbral Superior - Valor Límite; > Valor Límite.

Comentarios globales a los resultados de la campaña 2012-13

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 encuentre 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 Tablas 3 y 6).

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 y Pb en el 100% del territorio muestreado, puesto que las concentraciones de estos elementos en el musgo se encuentran por debajo de los Umbrales Inferiores e incluso por debajo de los Niveles de Fondo. En relación con estos elementos, se recomienda su seguimiento para comprobar que los estándares de calidad se mantienen altos en el futuro.

Con respecto al As, las concentraciones encontradas en el musgo estaban por debajo del Nivel de Fondo en el 52% del territorio muestreado, y por debajo del Umbral Inferior de calidad en el 92% de dicho territorio (solamente se superó este Umbral en dos estaciones, Alfaro y Cabezón de la Sierra: Mapa 2). Por lo tanto, las concentraciones de As encontradas

no parecen preocupantes para la salud humana ni la de los ecosistemas, aunque se recomienda su seguimiento en las 25 estaciones de la Red básica y el emprendimiento de un nuevo estudio para intentar detectar el foco de As en la zona de Alfaro-Tudela, utilizando una micro-malla más densa y una especie de musgo más frecuente y abundante en la zona que *Hypnum cupressiforme*.

Con respecto al Ni, las concentraciones medidas tampoco revisten peligro para la salud humana o de los ecosistemas, dado que el 88% de las estaciones mostraron concentraciones por debajo del Nivel de Fondo, y solamente en una estación se superó el Umbral Inferior de calidad (Puras). En consecuencia, el 96% del territorio muestra una calidad del aire muy buena en relación con el Ni. Se recomienda continuar con la serie temporal del Ni para profundizar en el conocimiento de las causas de variación de sus concentraciones.

Debido a que el número de estaciones de muestreo existentes es relativamente bajo, 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. Tampoco se han encontrado correlaciones especialmente robustas 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). El caso más robusto de correlaciones entre la altitud y la concentración de algún elemento se registró para el As, que mostraba correlaciones negativas y significativas ($P < 0,01$ o $P < 0,05$) en tres campañas de las cuatro efectuadas: 2006-07, 2010-11 y 2012-13. Estas correlaciones se debían probablemente a las elevadas concentraciones de As encontradas en algunas estaciones de baja altitud, como Alfaro. Otras correlaciones menos robustas de la altitud, siempre positivas, ocurrían con el Ni en 2008-09 ($P < 0,05$) y el As y el Hg en 2010-11 ($P < 0,01$) y 2012-13 ($P < 0,05$). No tenemos todavía una hipótesis sólida para justificar estas correlaciones.

Resultados comparativos con otros territorios

Resulta arriesgado hacer una comparación directa de nuestros datos con los obtenidos en otros 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, especie, 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 13 se muestra una comparación entre los resultados obtenidos en la Red Autonómica de Biomonitorización de Metales Pesados de La Rioja (RABMPLR; ver Tabla 11) y los de otros territorios: redes nacionales de Europa referidos a la Campaña 2010-11 (Harmens *et al.*, 2013a), el conjunto de Europa referido al año 2000 (Harmens *et al.*, 2007, 2008a, 2008b), y algunos territorios cercanos a La Rioja (datos globales del norte de España, diversas zonas de Navarra, y áreas industriales del País Vasco: Fernández *et al.*, 2002; González-Miqueo, 2009; González-Miqueo *et al.*, 2010). Las comparaciones se basan en las medianas de los datos.

En el caso del As, la mediana de la RABMPLR era superior a la de la mayoría de países europeos, el conjunto de Europa, el norte de España y algunas zonas prístinas de Navarra como el Señorío de Bértiz, pero era inferior a la encontrada en Bulgaria, Macedonia, Rumanía, la mitad norte de Navarra, el Pirineo navarro y las zonas industriales del País Vasco. La tendencia del As en Europa (Harmens *et al.*, 2013a) varía en función del país considerado, y se han producido tanto aumentos como descensos en los últimos 5 años. Se han observado valores altos en el sureste de Europa (Bulgaria, Macedonia y Rumanía), y descensos en Bélgica, Italia (Bolzano), Francia y Eslovenia, así como en la mediana global para el conjunto de los países de Europa de los que se tienen datos (de 0,27 a 0,21 $\mu\text{g g}^{-1}$). Desde 1995, la mediana media en Europa ha descendido un 26%, un porcentaje parecido al 30% de descenso que han experimentado las emisiones de As en la UE. Esta tendencia decreciente, tanto en las emisiones como en los niveles en musgo, se confirma también en el periodo que va desde 1990 a 2010 en los países para los que se tienen datos. Por lo tanto, el aumento generalizado que se ha dado en la RABMPLR en los últimos 7 años no concuerda con la tendencia global descendente que se está encontrando en Europa en los últimos 20 años.

Para el Cd, la mediana de la RABMPLR era menor que la encontrada en todos los territorios considerados, salvo en dos países europeos notablemente recónditos, como Islas Feroe e Islandia. En los últimos estudios globales realizados en Europa (muestreo 2010-2011: Harmens *et al.*, 2013a), el Cd, como ocurría en 2005, es generalmente bajo en el norte, especialmente en el noroeste de Escandinavia, Islandia y las partes occidentales de Francia, así como en Albania, Kosovo y Rusia. Por el contrario, se encontraron niveles altos en Rumanía, seguida de Eslovaquia, Croacia, Ucrania y Bélgica (aunque en este último país la mediana ha disminuido desde 2005). La tendencia desde 2005 depende de los países, y se han descrito tanto aumentos como descensos, aunque la tendencia general es un leve descenso del 7% (de 0,21 a 0,20 $\mu\text{g g}^{-1}$). En España, los datos de Galicia y el norte de Navarra muestran un aumento, lo que contrasta con el descenso generalizado que se ha producido en La Rioja. La tendencia media en Europa desde 1990, tanto en la concentración en musgo como en la deposición modelizada, es un descenso en torno al 50%, pero este descenso se ha ralentizado desde 2000.

Para el Hg, la mediana de la RABMPLR era menor que la hallada en todos los territorios considerados, tanto europeos como españoles. Al contrario que otros metales, el Hg es un contaminante global que puede ser transportado en la atmósfera a cualquier parte del planeta. Por tanto, la contaminación por este metal en Europa puede deberse a fuentes de emisión localizadas incluso en otros continentes. Debido al gran tiempo de residencia del Hg gaseoso en la atmósfera, la mayor parte se transportará fuera de Europa. Por otra parte, aunque las fuentes naturales de emisión de Hg gaseoso en Europa contribuyen significativamente a la entrada de Hg en la atmósfera, es pequeña su contribución al flujo de deposición. Sin embargo, se cree que la deposición seca de Hg gaseoso contribuye considerablemente a la concentración de Hg en el musgo. La naturaleza global de la contaminación por Hg parece causar una distribución espacial más homogénea en Europa que la mostrada por el resto de metales (Harmens *et al.*, 2013a). Los mayores niveles en musgo se encontraron en Albania y Macedonia, seguidas por Italia, Polonia y Francia. Como ocurre con otros metales, en algunos países (e incluso en algunas zonas dentro de un mismo país) se han encontrado tendencias crecientes desde 2005, y en otros países tendencias decrecientes. Para los países que aportaron datos en 2005 y 2010, la mediana media ha descendido un 20% (de 0,066 a 0,053 $\mu\text{g g}^{-1}$). Este descenso en musgo está ocurriendo desde 1995 e incluso desde 1990, en consonancia con el descenso en la deposición modelizada de Hg.

La mediana de las concentraciones de Ni en la RABMPLR está por encima de la gran mayoría de territorios considerados, salvo Albania, Ucrania y las zonas industriales del País Vasco. Los datos de la última campaña europea en musgo (2010-2011: Harmens *et al.*, 2013a) muestran que los valores más altos se encuentran en los países del sureste, aunque también en Islandia y en la frontera norte de Noruega, Finlandia y Rusia, debido a la presencia de fundiciones de Cu-Ni muy contaminantes en la península de Kola. La distribución espacial del Ni en la última campaña es similar a la encontrada en 2005, aunque las concentraciones han bajado mucho en Bélgica, la zona este de Francia, Bielorrusia, Macedonia e Italia (hasta un 40%). El descenso en el conjunto de Europa es más modesto (12% desde 2005 a 2010: de 2,21 a 1,94 $\mu\text{g g}^{-1}$). Desde 1990, la mediana media de Ni en musgo ha bajado un 33%, lo cual resulta claramente más bajo que el 59% de descenso en las emisiones de Ni en la UE. El descenso generalizado del Ni en musgo en La Rioja desde el primer muestreo (2006) al último (2012) está en línea con lo ocurrido en el conjunto de Europa, pero resulta preocupante el aumento generalizado que hemos encontrado en la última campaña con respecto a la anterior, así como las grandes fluctuaciones que sufre este metal y que aconsejan continuar con su seguimiento.

Para el Pb, la mediana de la RABMPLR es generalmente menor que en la mayor parte de los territorios considerados (20 territorios), y solamente es mayor que en 9 territorios, la mayor parte de ellos países del norte de Europa, especialmente escandinavos. Las medidas para reducir los niveles de Pb en las gasolinas se empezaron a tomar en 1970, pero en muchos países europeos la prohibición no fue completa hasta los años 90. En todo caso, estas limitaciones se reflejaron claramente en el descenso de la concentración de Pb en musgo desde el primer muestreo paneuropeo en 1990. Este descenso ha continuado en 2010, con una disminución del 36% desde 5,62 $\mu\text{g g}^{-1}$ en 2005 a 3,57 en 2010 (Harmens *et al.*, 2013a). Sin embargo, las concentraciones en Rumanía se han mantenido altas porque la prohibición completa del uso del Pb no tuvo efecto más que a partir de 2012, además de que en este país existen industrias altamente contaminantes por Pb. También se encontraron concentraciones relativamente altas en musgo en Eslovaquia, Bulgaria, Kosovo, Ucrania y Eslovenia, aunque en varios de estos países la mediana ha descendido hasta un 50% desde 2005 a 2010. En países como Bélgica la tendencia ha sido también claramente a la baja desde 2005. Si se considera la tendencia global en Europa desde 1990, la mediana media ha descendido un 77%, en línea con la disminución de un 74% en la deposición modelizada. En la RABMPLR,

se han registrado ascensos y descensos casi a partes iguales en las distintas estaciones, tanto al comparar las dos últimas campañas realizadas como al comparar la primera con la última. No obstante, esta doble tendencia, aparentemente contradictoria, se debe enmarcar en una escasa variación de las concentraciones de Pb en musgo a lo largo de las campañas desarrolladas. Por lo tanto, y salvo sorpresas, no parece que el Pb sea especialmente preocupante en la RABMPLR, aunque se recomienda continuar con su seguimiento para comprobar que la alta calidad del aire con respecto a este metal se mantiene en el futuro.

Las bajas concentraciones de Cd, Hg y Pb presentes en el musgo en la RABMPLR están de acuerdo con la ausencia o escasa presencia de fuentes significativas de dichos metales (Harmens *et al.*, 2007, 2008a, 2008b, 2010, 2012, 2013a). 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. 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 en la RABMPLR merecen una atención especial, aunque han sido siempre menores que el Umbral Inferior de la calidad del aire, salvo como mucho en una o dos estaciones de la Red básica (según las campañas), y siempre menores que el Valor Límite (Mapa 2). 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). Dado que el 92% del territorio muestreado se encuentra por debajo del Umbral Inferior de la calidad del aire, las concentraciones detectadas no parecen preocupantes para la salud humana o la de los ecosistemas. No obstante, se recomienda su seguimiento en las 25 estaciones de la Red básica, eliminando todas las estaciones complementarias muestreadas en el pasado. Además, también se recomienda un nuevo estudio para intentar detectar el foco de As en la zona de

Alfaro-Tudela, utilizando una micro-malla más densa y una especie de musgo más frecuente y abundante en la zona que *Hypnum cupressiforme*.

Con respecto al Ni, las fuentes antrópicas principales en los últimos años han sido las refinerías de petróleo y las centrales productoras de electricidad y calor. Las concentraciones medidas a lo largo del tiempo y en particular en la última campaña tampoco parecen revestir peligro para la salud humana o de los ecosistemas, dado que solamente en una estación se superó el Umbral Inferior de calidad y, en consecuencia, el 96% del territorio muestra una calidad del aire muy buena en relación con el Ni. No obstante, se recomienda continuar con la serie del Ni para estudiar las causas de sus importantes fluctuaciones temporales.

Tabla 13. Mediana ($\mu\text{g g}^{-1}$) de las concentraciones de As, Cd, Hg, Ni y Pb determinadas en musgo en las 25 estaciones básicas de la Red Autonómica de Biomonitorización de Metales Pesados de La Rioja (RABMPLR) en la Campaña 2012-13, y en diversos países europeos, el conjunto de Europa y algunas regiones españolas cercanas a La Rioja. Se señalan en rojo las concentraciones mayores que las detectadas en las muestras de la RABMPLR, y en verde las menores.

	As	Cd	Hg	Ni	Pb
RABMPLR (2012-13)	0,61	0,056	0,028	5,23	2,65
Albania	0,24	0,110	0,130	5,81	2,42
Austria	0,22	0,130	0,033	1,00	2,40
Bélgica	0,16	0,30	0,058	1,41	3,87
Bielorrusia	0,12	-	-	0,23	-
Bulgaria	0,63	0,21	-	2,61	8,00
Croacia	0,28	0,38	0,043	3,16	3,21
Dinamarca (Islas Feroe)	0,08	0,049	0,064	1,12	1,66
Estonia	0,14	0,68	0,031	0,82	2,41
Eslovaquia	-	0,67	-	-	8,51
Eslovenia	0,26	0,27	0,050	2,12	5,01
Finlandia	0,10	0,11	0,039	1,24	1,87
Francia	0,18	0,17	0,066	1,75	3,29
Islandia	0,15	0,05	0,048	4,09	0,91
Italia (región de Bolzano)	0,22	0,11	0,084	1,69	3,11
Kosovo	0,13	2,63	0,033	2,00	7,78
Macedonia	0,69	0,22	0,093	3,45	4,61
Noruega	0,13	0,081	0,060	1,16	1,54
Polonia	0,30	1,27	0,069	1,15	4,93
República Checa	0,26	0,18	0,041	1,15	2,85
Rumanía	0,68	1,20	-	3,60	30,8
Rusia	0,15	0,068	-	2,82	-
Suecia	0,10	0,13	0,038	0,66	1,87
Suiza	0,10	0,13	0,031	1,00	2,24
Ucrania (Donetsk)	-	0,36	-	6,70	7,07
Europa	0,21	0,20	0,053	1,94	3,57
España (zona Norte)	0,20	0,07	0,037	2,28	6,59
España (Navarra, Señorío Bértiz)	0,26	0,15	0,06	2,75	5,58
España (Navarra, mitad norte)	0,77	0,16	0,09	3,01	6,01
España (Navarra, Pirineo)	0,78	0,16	0,05	2,92	3,30
España (País Vasco, Zumárraga)	1,01	0,82	0,13	7,95	86,04
España (País Vasco, Azkoitia)	1,25	0,41	0,07	14,92	40,66

Las Figuras 2-6 muestran las distribuciones obtenidas mediante suavizado *kernel* a partir de los datos de las 25 estaciones básicas muestreadas en la Red Autonómica de Biomonitorización de Metales Pesados de La Rioja (RABMPLR) en las cuatro campañas realizadas (muestreos de 2006, 2008, 2010 y 2012), e incluyen así mismo los datos de la zona cantábrica de España (Fernández *et al.*, 2002). La comparación con la zona cantábrica no aparece para el Cd porque se carece de esos datos (Figura 3). En cada Figura se incluye en la escala logarítmica el cuantil del 95% empleado como Nivel de Fondo, como se indicó en el apartado metodológico (Tabla 3). Las muestras del Norte de España se distribuyen de manera más dispersa que las muestras correspondientes a la RABMPLR, de acuerdo con el mayor número de estaciones muestreadas en el Norte de España. Esta dispersión es más claramente visible en As, Hg y Pb que en Ni. Por otra parte, en el conjunto del norte de España se alcanzan valores generalmente más bajos de As y Ni, y valores más altos de Cd, Hg y Pb, con respecto a los hallados en la RABMPLR (Tabla 13, Figuras 2-6).

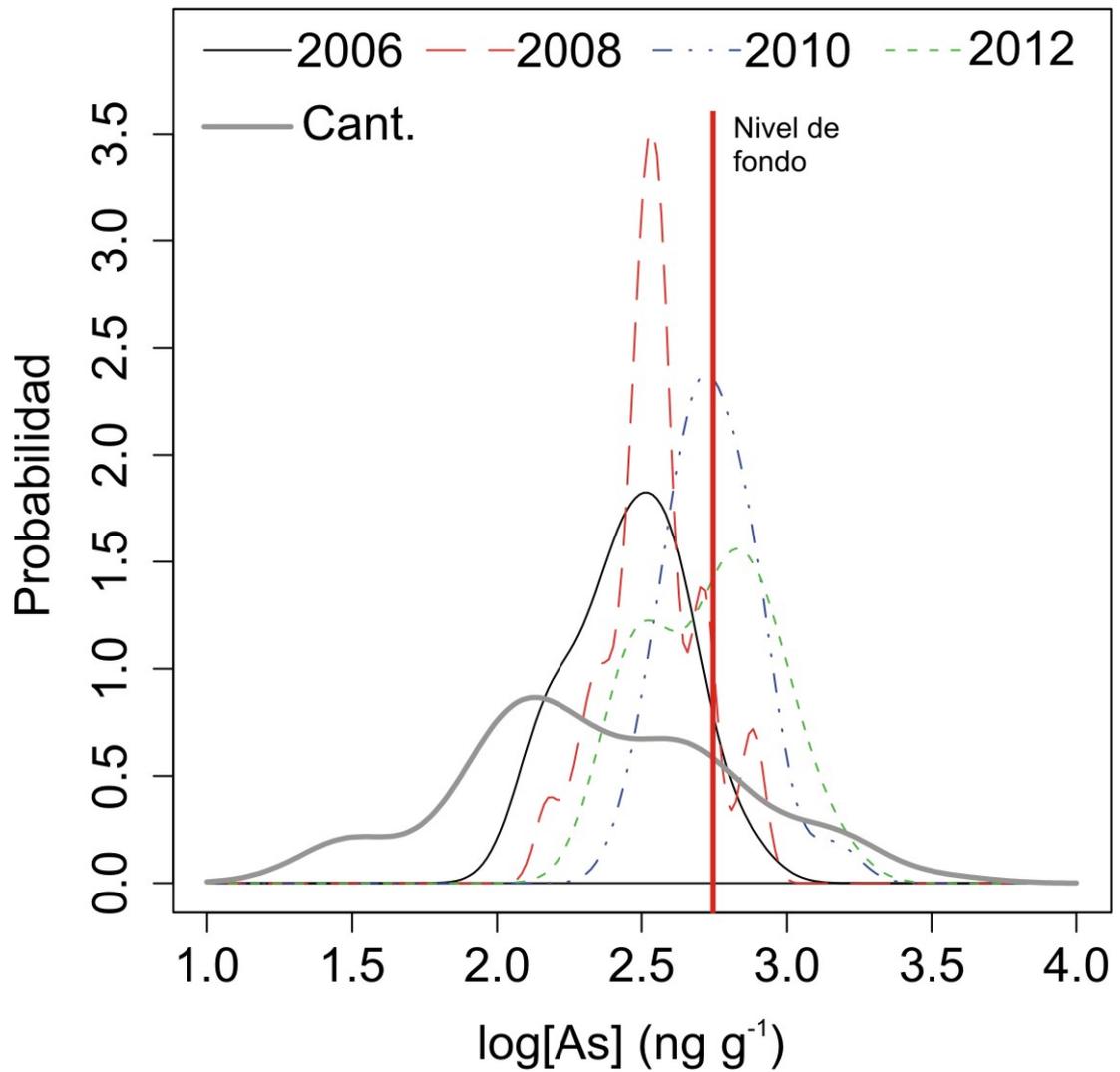


Figura 2. Distribución de las concentraciones de As del musgo *Hypnum cupressiforme* en la Red Autónoma de Biomonitorización de Metales Pesados de La Rioja (RABMPLR) en los muestreos de 2006, 2008, 2010 y 2012, y en el área cantábrica de España (Cant.). Se señala también el Nivel de Fondo.

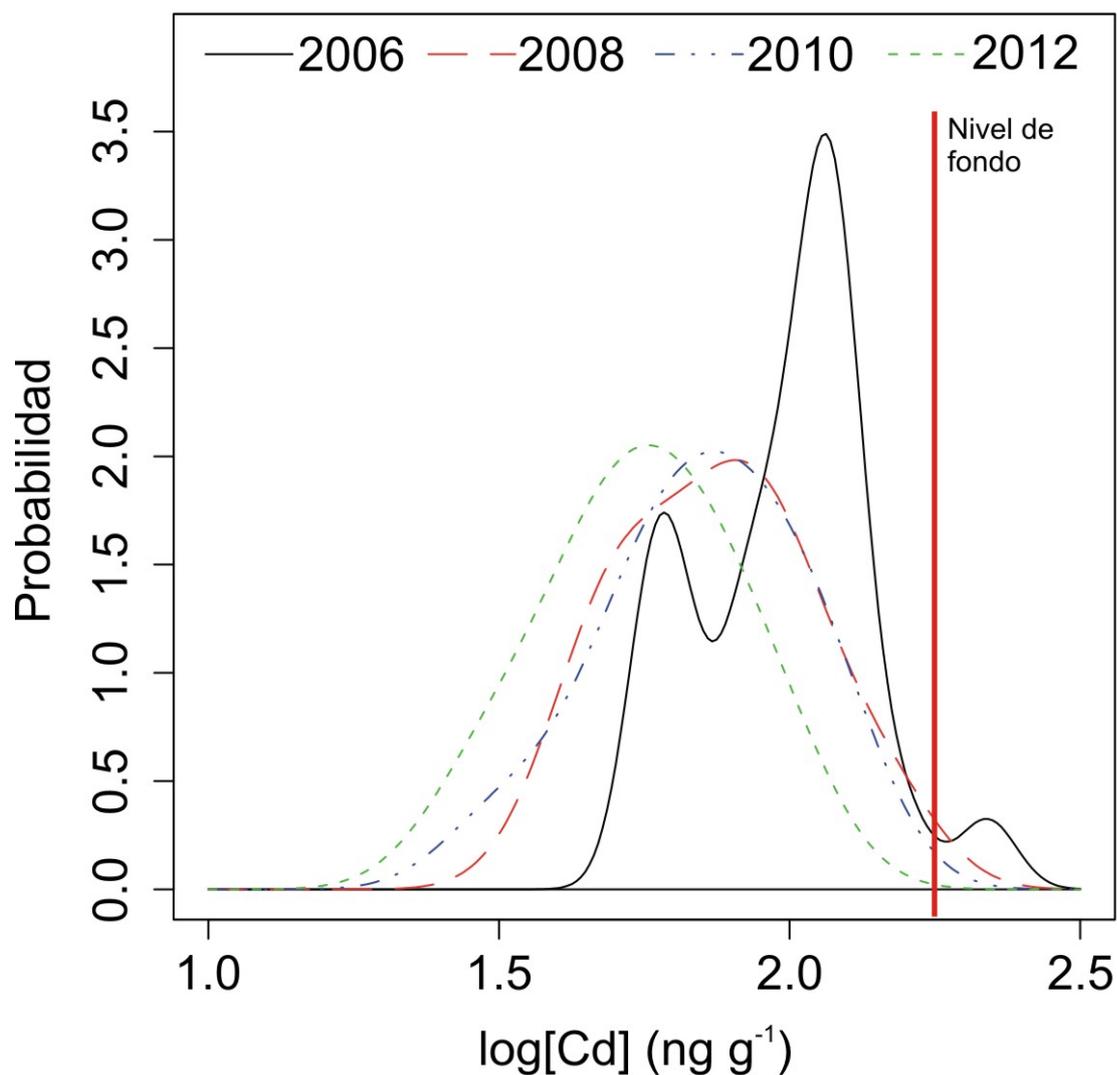


Figura 3. Distribución de las concentraciones de **Cd** del musgo *Hypnum cupressiforme* en la Red Autónoma de Biomonitorización de Metales Pesados de La Rioja (RABMPLR) en los muestreos de 2006, 2008, 2010 y 2012. Se incluye el nivel de fondo estimado a partir de datos del musgo *Pseudoscleropodium purum* en Galicia, transformados mediante una recta de intercalibrado (ver detalles en el texto).

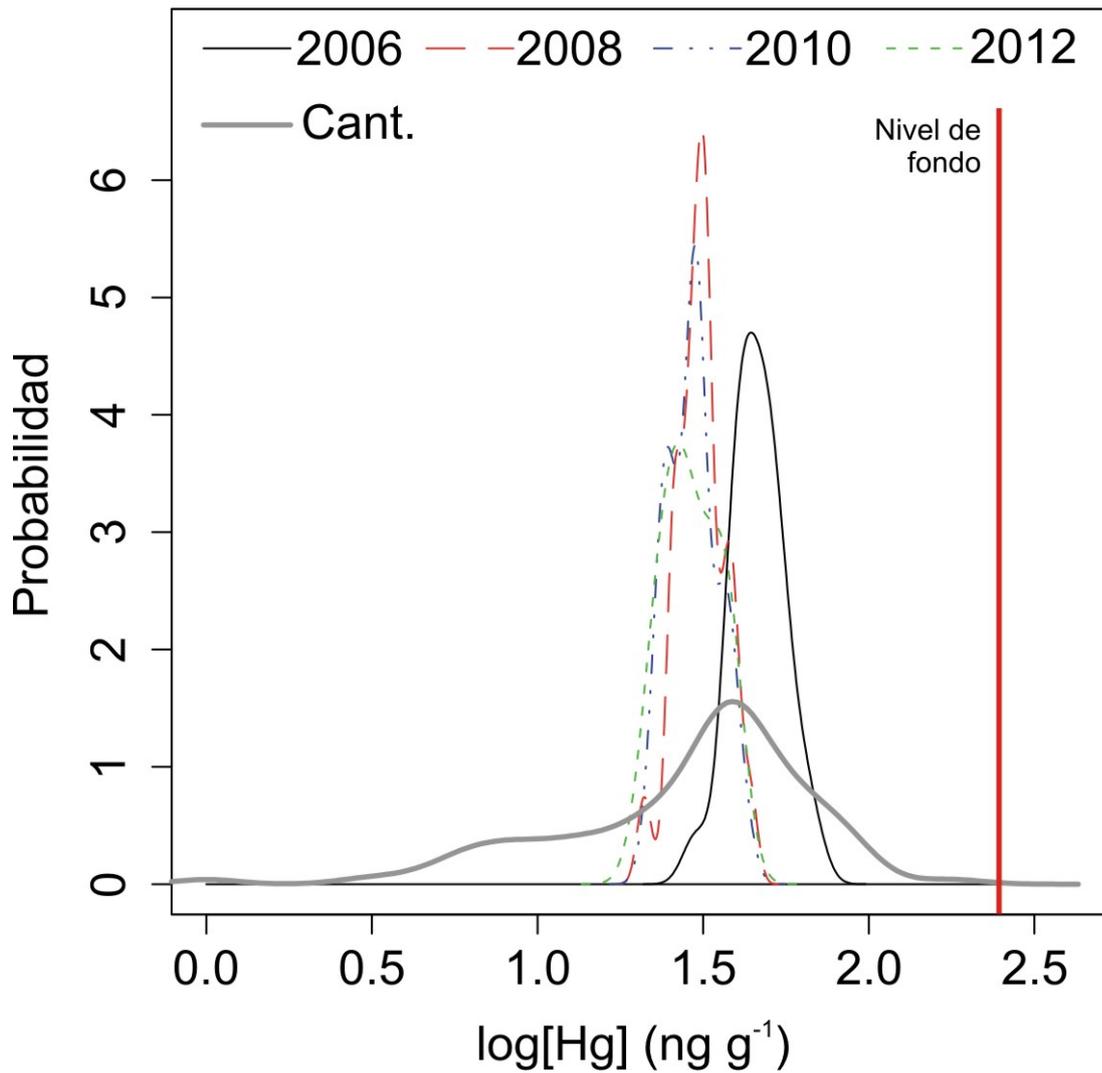


Figura 4. Distribución de las concentraciones de **Hg** del musgo *Hypnum cupressiforme* en la Red Autónoma de Biomonitorización de Metales Pesados de La Rioja (RABMPLR) en los muestreos de 2006, 2008, 2010 y 2012, y en el área cantábrica de España (Cant.). Se señala también el Nivel de Fondo.

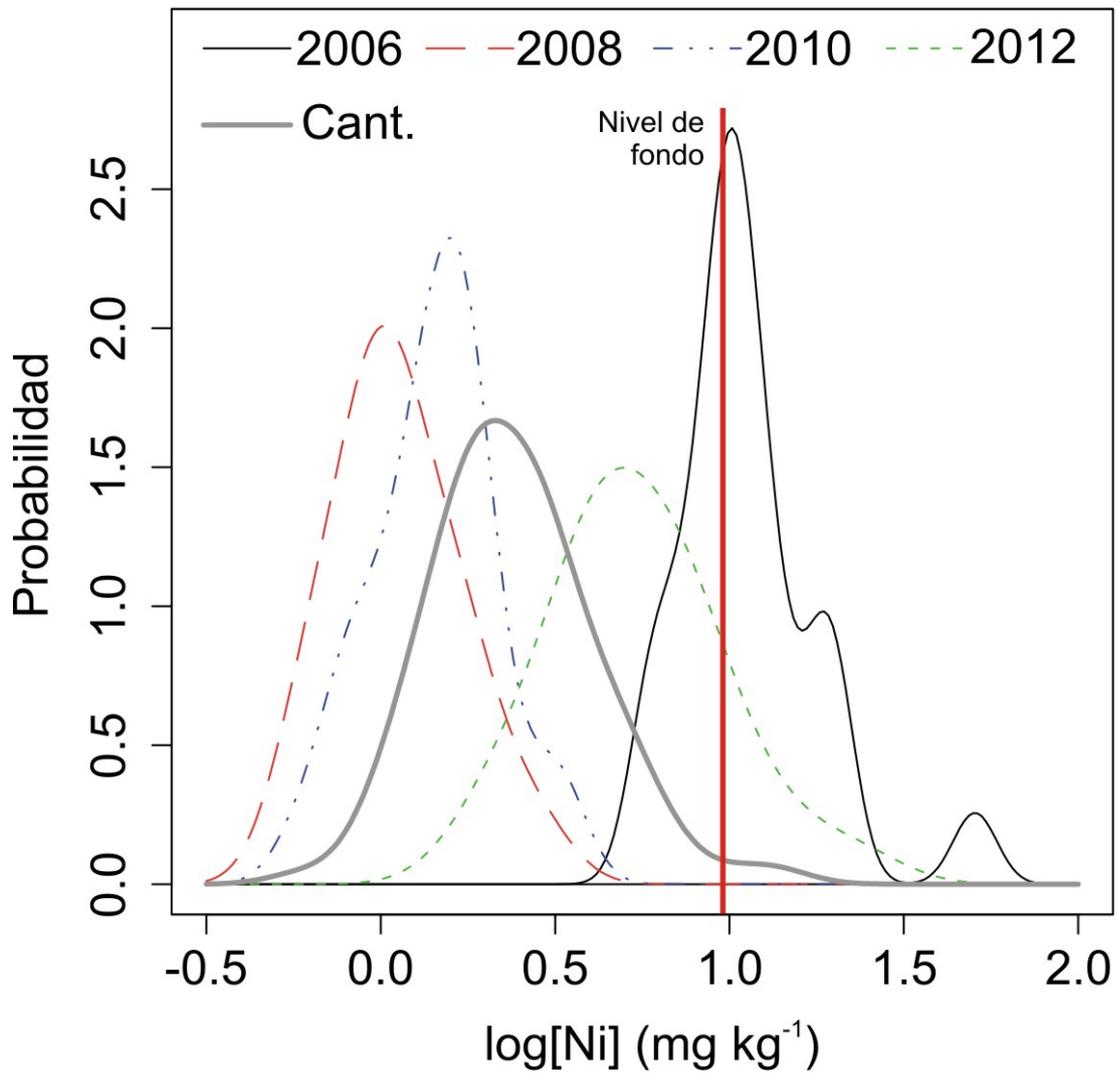


Figura 5. Distribución de las concentraciones de Ni del musgo *Hypnum cupressiforme* en la Red Autónoma de Biomonitorización de Metales Pesados de La Rioja (RABMPLR) en los muestreos de 2006, 2008, 2010 y 2012, y en el área cantábrica de España (Cant.). Se señala también el Nivel de Fondo.

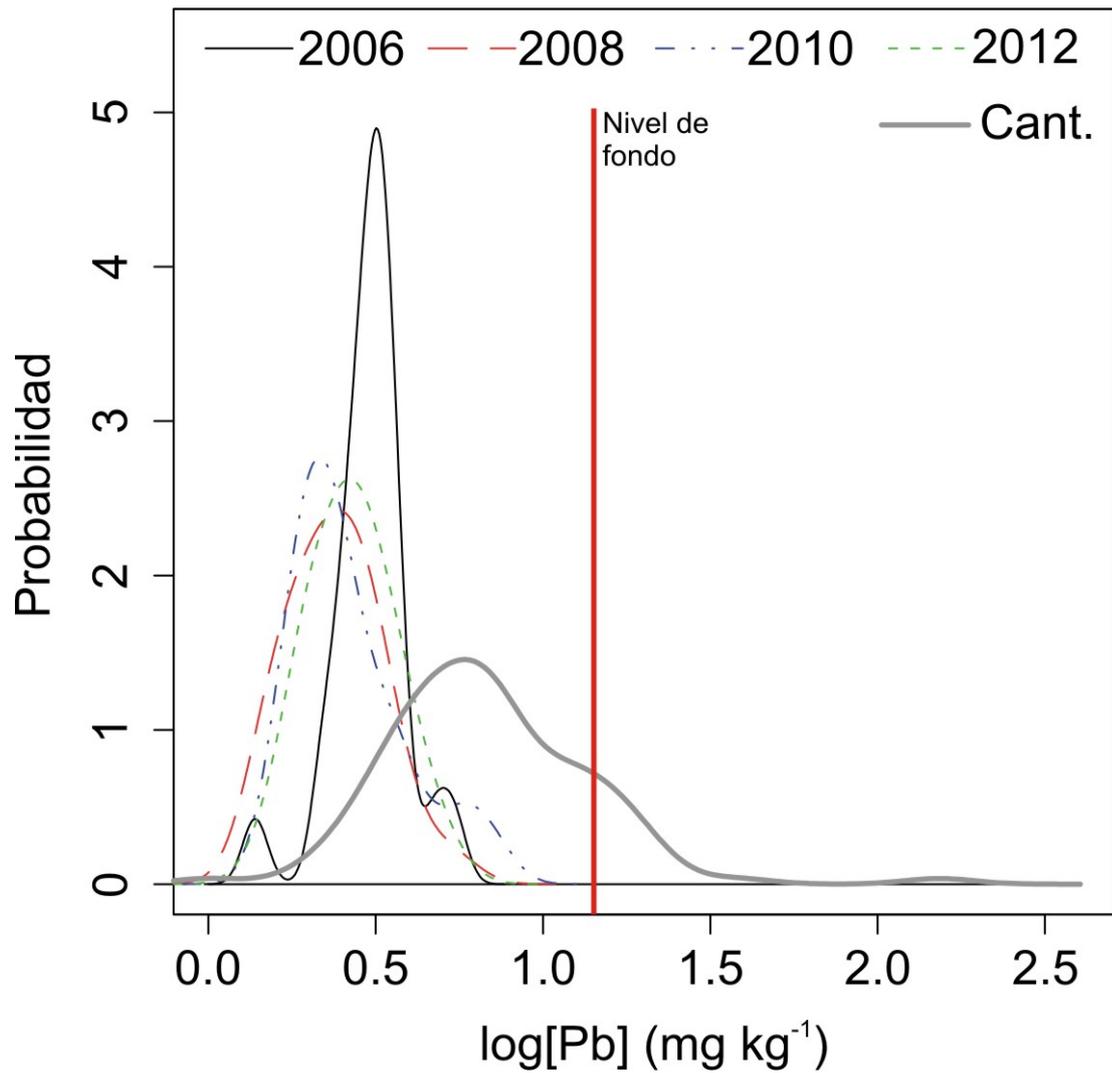


Figura 6. Distribución de las concentraciones de **Pb** del musgo *Hypnum cupressiforme* en la Red Autónoma de Biomonitorización de Metales Pesados de La Rioja (RABMPLR) en los muestreos de 2006, 2008, 2010 y 2012, y en el área cantábrica de España (Cant.). Se señala también el Nivel de Fondo.

Resultados comparativos de las campañas realizadas

Los resultados de las cuatro campañas realizadas hasta la actualidad en la RABMPLR (2006-07, 2008-09, 2010-11 y 2012-13) se han comparado ya en la Tabla 11, y esta comparación se ha representado en los Mapas 2-6. Las Figuras 2-6 ofrecen también una posibilidad de comparación notablemente sintética. Se observa que las concentraciones de As han ido aumentando paulatinamente en las sucesivas campañas. En el caso del Cd, se encontraron las concentraciones más altas en la primera campaña, y el resto de campañas han mostrado valores notablemente repetitivos, con los valores más bajos en la última campaña. El Hg es muy parecido al Cd, ya que las concentraciones más elevadas se registraron en la primera campaña, y el resto han sido todavía más repetitivas y coincidentes que en el Cd. Otro tanto se puede decir del Pb, cuyas concentraciones han disminuido en las tres últimas campañas, muy coincidentes entre sí, con respecto a la primera. Finalmente, el Ni ha tenido un comportamiento muy peculiar: las concentraciones más altas se encontraron en la primera campaña, las más bajas en la segunda, y después han aumentado notoriamente en las dos siguientes campañas, aunque sin llegar a los niveles de la primera.

Finalmente, la Tabla 14 muestra las correlaciones observadas entre los metales analizados en las 25 estaciones básicas de la RABMPLR en las cuatro campañas realizadas (ρ de Spearman). Estas correlaciones podrían ayudar a encontrar patrones comunes de variabilidad entre los distintos elementos y las diferentes campañas. Las correlaciones significativas más destacables son las siguientes:

- El As se encontraba correlacionado positiva y significativamente (con al menos $P < 0,05$) en las cuatro campañas, salvo en el caso de la primera con la última, y las correlaciones eran especialmente altas en algunas campañas contiguas: la primera con la segunda y ésta con la tercera. Por lo tanto, y a pesar de que para el estudio de la estructura espacial de las concentraciones no se hayan podido utilizar técnicas geoestadísticas que hubieran permitido definir una estructura determinística, estos resultados indicarían la existencia de dicha estructura. Por lo tanto, el patrón de variabilidad geográfica de este elemento existe y es destacadamente común en las cuatro campañas. Esto añade consistencia a los resultados obtenidos para As.

- El caso del Cd es muy destacable, porque las cuatro campañas se encontraban correlacionadas de manera positiva y muy estrecha (siempre con $P < 0,001$), por lo que el modelo de variación geográfica es extremadamente coincidente y se mantiene en el tiempo, como ocurre para el As.

- Para el Hg, las tres últimas campañas estaban positivamente y muy estrechamente correlacionadas ($P < 0,001$), por lo que mostrarían una variabilidad geográfica, un patrón espacial, común. Sin embargo, la primera campaña no se correlaciona con ninguna de las otras tres, por lo que su variabilidad geográfica es completamente diferente al resto.

- El Ni solamente mostró correlaciones entre las campañas primera y tercera (correlación positiva con $P < 0,05$) y entre la segunda y la tercera ($P < 0,001$). Por lo tanto, la distribución geográfica de este metal es más variable que el resto.

- El Pb mostró las mismas correlaciones que el Hg: las tres últimas campañas estaban correlacionadas de manera positiva y estrecha ($P < 0,01$ o $P < 0,001$), mientras que la primera no mostraba correlación con ninguna de las demás. Esto se interpreta de la misma manera que en el caso del Hg.

Por lo tanto, en la mayor parte de los elementos analizados (todos salvo el Ni, que es más variable), existen patrones claros de variabilidad geográfica que se mantienen con el tiempo. En As y Cd, las cuatro campañas estaban correlacionadas entre sí (salvo en el caso de la primera con la última en el As), mientras que en Hg y Pb estaban correlacionadas las tres últimas campañas. Esto significa que quizás no se pueda definir una estructura espacial en la Red por la malla empleada (por ejemplo, en la última campaña la mayor concentración de As se sitúa al lado de la menor), pero con casi total seguridad subyace una superficie de determinación geográfica que se repite año tras año. Esta superficie podrá subir o bajar de nivel, pero la distribución espacial se mantiene. En el caso del Ni, la situación es más compleja. El análisis *kernel* (Figura 5) y el Mapa 5 muestran que la distribución geográfica de las concentraciones únicamente se asemejan y comparten su estructura espacial la segunda y tercera campañas, cuando los contenidos de Ni fueron menores, y la primera y la tercera, aunque las concentraciones fueran muy diferentes. Por lo tanto, la distribución geográfica del Ni es diferente al resto de elementos, lo que habría que comprobar en futuras campañas.

Por lo que se refiere a las correlaciones existentes entre elementos, de las 16 posibles para cada pareja de elementos, ninguna pareja aparece correlacionada positiva y significativamente en las cuatro campañas. Como mucho, se alcanza un máximo de nueve correlaciones significativas en la pareja Cd-Pb. Otras correlaciones destacables, sin ningún patrón aparente, son seis en las parejas Cd-Hg y Hg-Ni, cinco en la pareja Ni-Pb, y cuatro en As-Ni. Estas correlaciones deberían seguir rastreándose en sucesivas campañas para corroborar si estas parejas de elementos varían de la misma manera, o si estas correlaciones son espurias. Las correlaciones observadas entre distintos elementos en distintas campañas son complicadas de justificar, y seguramente todas son espurias.

	As	As	As	As	As	Cd	Cd	Cd	Hg	Hg	Hg	Hg	Ni	Ni	Ni	Pb	Pb	Pb	
	2006	2008	2010	2012	2012	2006	2008	2010	2012	2006	2008	2010	2012	2006	2008	2010	2012	2012	
As 2006	1.000	.609	.491			-.484							.508						
As 2008		1.000	.805	.407									.500	.461		.407	.413		
As 2010			1.000	.440									.515						
As 2012				1.000														.552	.397
Cd 2006					1.000	.818	.799	.830											
Cd 2008						1.000	.939	.934	.402	.465	.570		.471		.528			.586	
Cd 2010							1.000	.929			.410				.446	.453	.533		
Cd 2012								1.000		.461	.613		.499	.448	.480	.514	.627		
Hg 2006									1.000									.423	
Hg 2008										1.000	.719	.729	.779		.560				
Hg 2010											1.000	.757	.578	.490	-.480				
Hg 2012												1.000	.637	.461				.594	
Ni 2006													1.000						
Ni 2008														1.000	.652	.675	.493	.525	
Ni 2010															1.000	.409	.556		
Ni 2012																1.000			
Pb 2006																	1.000		
Pb 2008																1.000	.643	.569	
Pb 2010																	1.000	.552	
Pb 2012																		1.000	

Tabla 14. Correlaciones (ρ de Spearman) entre los metales analizados en la Red Autonómica de Biomonitorización de Metales Pesados de La Rioja (RABMPLR) en las cuatro campañas realizadas (2006-07, 2008-09, 2010-11 y 2012-13). Se indican únicamente las correlaciones significativas para los niveles de P correspondientes a 0,05 (fondo blanco), 0,01 (fondo ocre) y 0,001 (fondo sepia).

Una manera muy sintética de comparar la evolución conjunta de todos los elementos en las distintas campañas, y sus interrelaciones, es desarrollar un Análisis de Componentes Principales (ACP). Este tipo de análisis permite también conocer el poder de influencia que tienen los distintos elementos y campañas (factores de carga) para ordenar las estaciones de muestreo.

La Figura 7 muestra el ACP que ordena las distintas campañas de los diferentes elementos. Se observa claramente que, si exceptuamos la campaña de 2006 y el Ni, el resto de campañas aparecen más o menos agrupadas para cada elemento, y por lo tanto están estrechamente relacionadas. El caso extremo es el del Cd, en el cual las campañas 2008, 2010 y 2012, forman un grupo muy definido. Para el As, Hg y Pb, estas tres campañas también aparecen cercanas pero no tanto como para el Cd. En estos cuatro elementos, la campaña de 2006 aparece alejada del resto de campañas. En el caso del Cd, Hg y Pb, este agrupamiento encaja bien con las distribuciones obtenidas mediante suavizado *kernel*, en las que las campañas de 2006 son diferentes al resto (Figuras 3, 4 y 6). El caso del Ni es distinto al resto, ya que las cuatro campañas aparecen más dispersas en el ACP, especialmente la de 2012. Ya se ha comentado en otras ocasiones que el Ni se comporta muy diferente al resto de elementos. En resumen, la ordenación de elementos y campañas muestra que para As, Cd, Hg y Pb, todas las campañas aparecen agrupadas menos la de 2006, mientras que las campañas del Ni aparecen mucho más dispersas, especialmente la de 2012. Por tanto, la campaña del Ni de 2012 y la campaña de 2006 del resto de elementos resultan claramente diferentes al resto.

En la Figura 8 se muestra el ACP que ordena las estaciones de la RABMPLR en función de las concentraciones de los cinco elementos analizados (As, Cd, Hg, Ni y Pb) en el musgo *Hypnum cupressiforme* en las cuatro campañas realizadas (2006, 2008, 2010 y 2012). El eje I supone el 32% de la varianza, mientras que el eje II recoge el 21%. Los factores de carga principales del eje I son, hacia la parte positiva, las concentraciones de Cd en 2008, 2010 y 2012, las de Ni en 2008 y 2010, y las de Pb en 2012, mientras que hacia la parte negativa es la concentración de Ni en 2012. En el eje II, los factores de carga principales son, hacia la parte positiva, las concentraciones de As en todas las campañas y el Ni de 2006, y hacia la parte negativa la concentración de Cd de todas las campañas. El hecho principal derivado de este ACP es que los factores de carga no provocan que las estaciones se ordenen por su situación geográfica, sino por las concentraciones de unos determinados elementos en unas determinadas campañas. Las estaciones más separadas del resto son la 20 (Alfaro) y la

21 (Cabezón de la Sierra), muy alejadas geográficamente pero que comparten haber tenido concentraciones relativamente altas de algún elemento en alguna campaña. Por ejemplo, Alfaro siempre ha mostrado concentraciones relativamente elevadas de As, y Cabezón de la Sierra de Ni en y As en 2012. El resto de estaciones aparecen considerablemente agrupadas, lo que parece reflejar una homogeneidad considerable en cuanto a las concentraciones de los elementos analizados en las campañas realizadas.

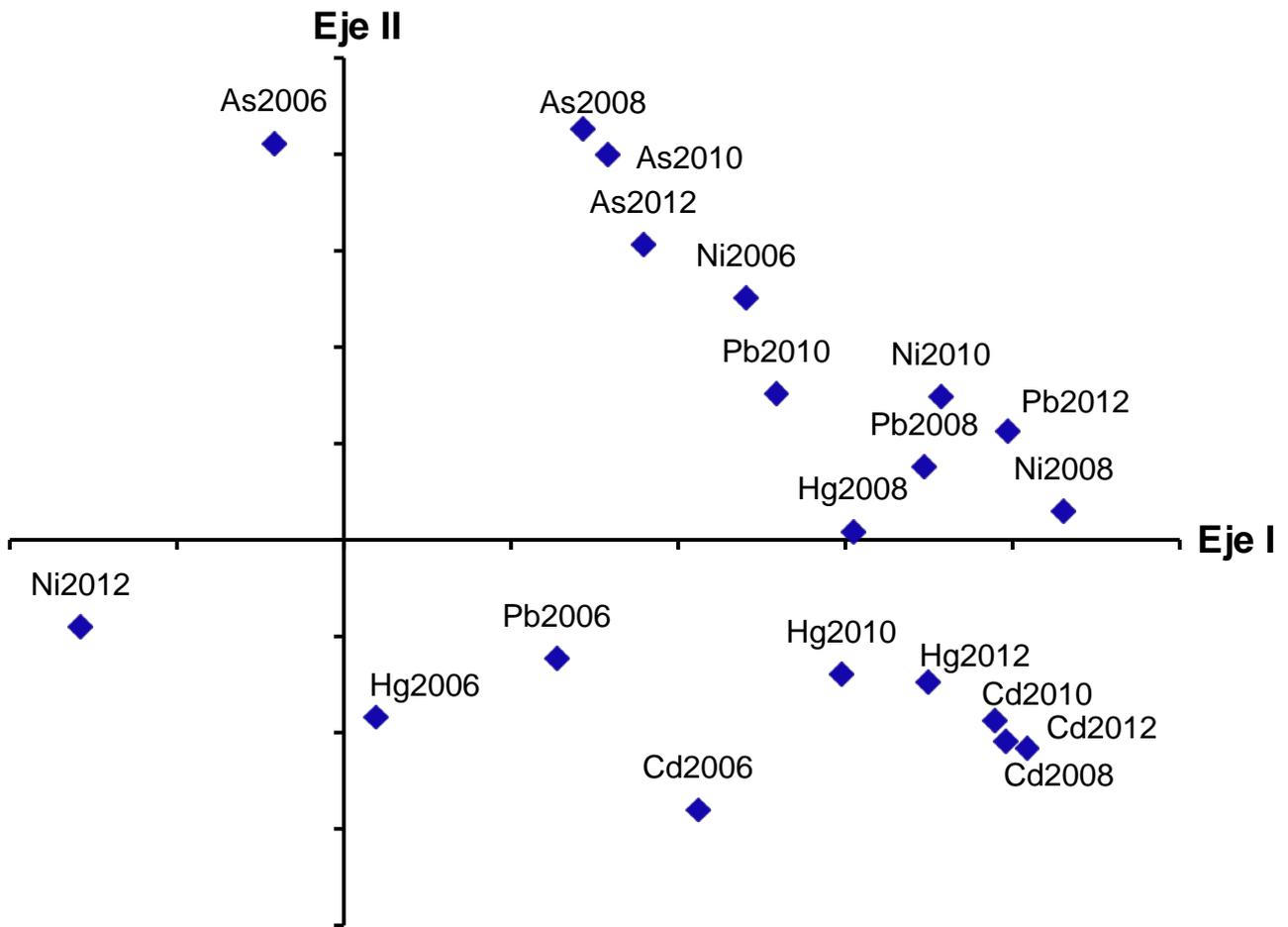


Figura 7. Análisis de Componentes Principales (ACP) que ordena las distintas campañas (2006, 2008, 2010 y 2012) de los diferentes elementos (As, Cd, Hg, Ni y Pb) del musgo *Hypnum cupressiforme* en la Red Autónoma de Biomonitorización de Metales Pesados de La Rioja (RABMPLR).

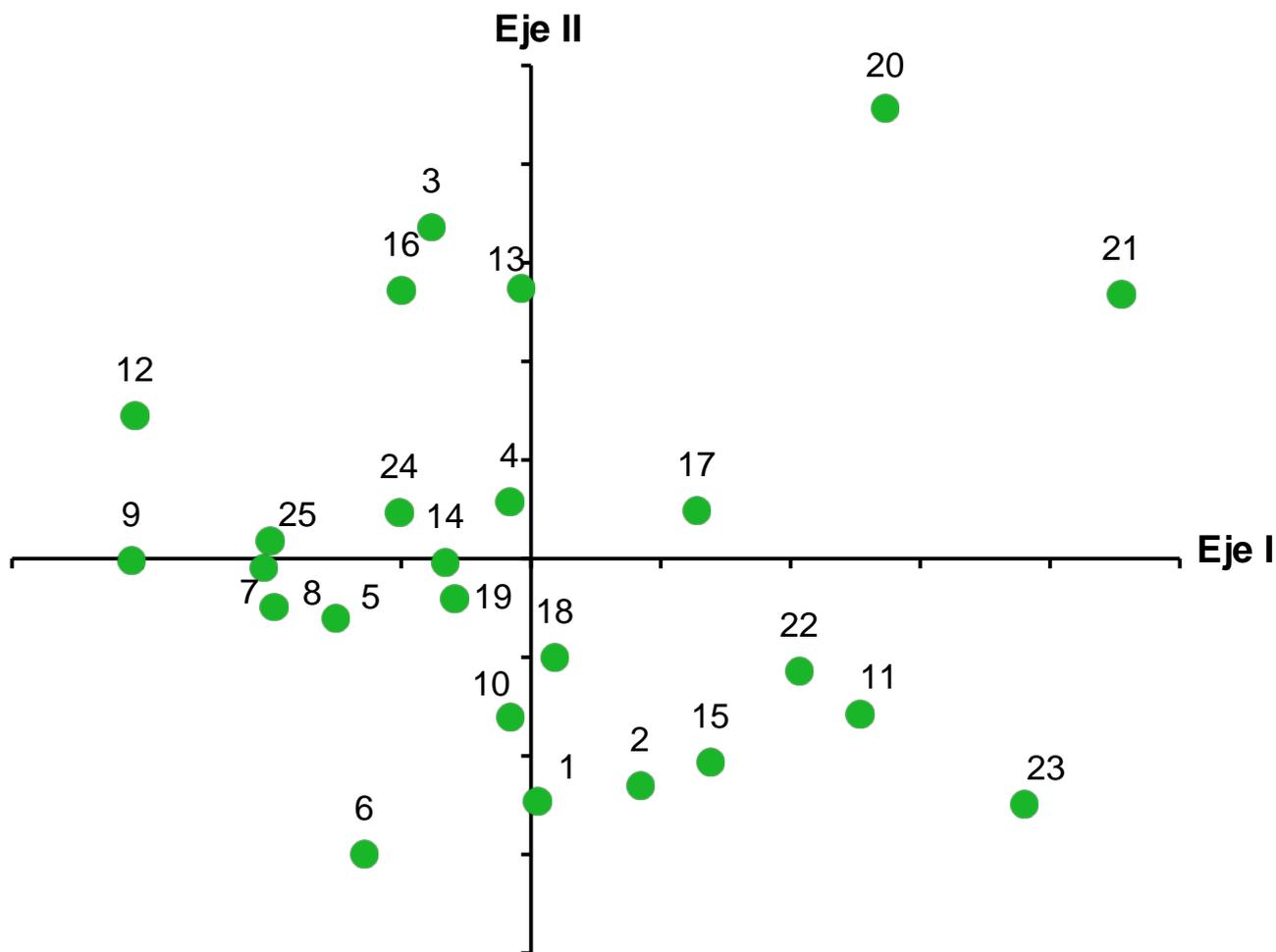


Figura 8. Análisis de Componentes Principales (ACP) que muestra la ordenación de las distintas estaciones de la Red Autónoma de Biomonitorización de Metales Pesados de La Rioja (RABMPLR) en función de las concentraciones de los cinco elementos analizados (As, Cd, Hg, Ni y Pb) en el musgo *Hypnum cupressiforme* en las cuatro campañas realizadas (2006, 2008, 2010 y 2012). Ver la identificación de las estaciones en la Tabla 7.

INCORPORACIÓN DE
LOS DATOS DE LA RIOJA
A ICP-VEGETATION

INCORPORACIÓN DE LOS DATOS DE LA RIOJA

A ICP-VEGETATION

La red europea de Muestreo de Metales Pesados en Musgos (*Heavy Metals in Mosses Survey*), integrada dentro del programa *ICP-Vegetation (International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops: <http://icpvegetation.ceh.ac.uk/>)*, se encuentra centralizada actualmente en el *Centre for Ecology and Hydrology* (Bangor, Reino Unido). Dicha red lleva funcionando varias décadas, y resulta por tanto pertinente la incorporación de los datos de la Red Autonómica de Biomonitorización de Metales Pesados de La Rioja (RABMPLR) a dicha red europea. Con este objetivo, se contactó con el coordinador general de la Red Europea (Dr. Harry Harmens) para informarle de la Campaña 2010-2011 que se realizó en La Rioja, por lo que los responsables de la Red de La Rioja aparecieron ya en el Informe Anual de *ICP-Vegetation* (2009-2010). Un ejemplar de este Informe se remitió a la Consejería de Turismo, Medio Ambiente y Política Territorial del Gobierno de La Rioja, y se puede encontrar así mismo en versión descargable en la página web correspondiente (<http://icpvegetation.ceh.ac.uk/publications/documents/ICPVegetationannualreport2009-10.pdf>). Además, en la página principal de *ICP-Vegetation* (<http://icpvegetation.ceh.ac.uk/>), pulsando sucesivamente en “About us”, “Participants” y “Here”, se obtiene el listado de participantes en el Programa. En ambos casos (Informe Anual y listado de participantes), los datos contenidos corresponden tanto a los miembros sénior del equipo de la Universidad de La Rioja (Javier Martínez Abaigar, Encarnación Núñez Olivera y Rafael Tomás Las Heras) como a la Dirección General de Calidad Ambiental del Gobierno de La Rioja (José María Infante Olarte). Además de los nombres de los participantes, también se incluyen sus direcciones postales y electrónicas.

Posteriormente al primer contacto con el Dr. Harry Harmens, al término de la Campaña 2010-2011 se le enviaron los datos analíticos de la RABMPLR, que ya aparecen en las últimas publicaciones sintéticas de la citada red europea y del *ICP* (Harmens *et al.*, 2013a, 2013b), lo que permite referir los valores riojanos a un contexto europeo. Estas publicaciones

se han remitido a la Consejería de Turismo, Medio Ambiente y Política Territorial del Gobierno de La Rioja, y se puede encontrar así mismo en versión descargable en las páginas web correspondientes:

- <http://icpvegetation.ceh.ac.uk/publications/documents/Finalmossreport2010-11forweb.pdf>
- http://icpvegetation.ceh.ac.uk/publications/documents/ICPVegetationannualreport2012-13Final_000.pdf

Otro tanto ocurre con los datos de deposición atmosférica de nitrógeno de la Campaña 2010-2011 (Harmens *et al.*, 2013a):

- <http://icpvegetation.ceh.ac.uk/publications/documents/Finalmossreport2010-11forweb.pdf>.

Los datos de la presente Campaña 2012-13 se enviarán también al mencionado coordinador (Centro de Coordinación del *ICP-Vegetation*) en una tabla generada con Excel que contiene la siguiente información para cada una de las estaciones de muestreo (cada estación en una fila):

- Número y nombre de la estación.
- Latitud: grados (número entero), minutos (número entero), segundos (con un decimal de precisión).
- Longitud: grados (número entero), minutos (número entero), segundos (con un decimal de precisión).
- Altitud (con 1 m de precisión).
- Breve descripción de la vegetación, tomando como base las siguientes categorías: *Clearing in beech forest, Grassland with scattered pines, Grassland with scattered shrubs, Open heathland, Open heathland with pines, Open Mediterranean shrubland, Open pine forest, Open shrubland, Open shrubland with pines, Open submediterranean shrubland.*
- Datos de cobertura y uso del territorio (ocupación del suelo) según los códigos del proyecto *CORINE Land Cover (CLC)*: ver Tabla 15.
- Especie utilizada.

- Concentraciones de los distintos metales, incluyendo el nombre de los elementos y las unidades en las que se expresa la concentración, así como los límites de cuantificación.
- Los valores, para cada elemento, de los materiales de referencia.

También se incluyen el país al que pertenecen los datos, la identificación de los participantes (nombre, direcciones postal y electrónica, teléfono y fax), y el procedimiento analítico utilizado para cada metal.

La incorporación de la RABMPLR a la red europea Muestreo de Metales Pesados en Musgos, además de haber permitido que los datos riojanos aparezcan en las publicaciones sintéticas que cubren toda Europa y que se realizan periódicamente para evaluar la calidad del aire y analizar los cambios espaciales y temporales de los distintos metales (Harmens *et al.*, 2013a, 2013b), ha conseguido aportar una mayor visibilidad de los datos de la RABMPLR a nivel europeo y mundial.

Tabla 15. Códigos CORINE de cobertura y uso del territorio (ocupación del suelo, *land cover*).

Code Level	Label Level 1	Label Level 2	Label Level 3
111	Artificial surfaces	Urban fabric	Continuous urban fabric
112	Artificial surfaces	Urban fabric	Discontinuous urban fabric
121	Artificial surfaces	Industrial, commercial and transport units	Industrial or commercial units
122	Artificial surfaces	Industrial, commercial and transport units	Road and rail networks and associated land
123	Artificial surfaces	Industrial, commercial and transport units	Port areas
124	Artificial surfaces	Industrial, commercial and transport units	Airports
131	Artificial surfaces	Mine, dump and construction sites	Mineral extraction sites
132	Artificial surfaces	Mine, dump and construction sites	Dump sites
133	Artificial surfaces	Mine, dump and construction sites	Construction sites
141	Artificial surfaces	Artificial, non-agricultural vegetated areas	Green urban areas
142	Artificial surfaces	Artificial, non-agricultural vegetated areas	Sport and leisure facilities
211	Agricultural areas	Arable land	Non-irrigated arable land
212	Agricultural areas	Arable land	Permanently irrigated land
213	Agricultural areas	Arable land	Rice fields
221	Agricultural areas	Permanent crops	Vineyards
222	Agricultural areas	Permanent crops	Fruit trees and berry plantations
223	Agricultural areas	Permanent crops	Olive groves
231	Agricultural areas	Pastures	Pastures
241	Agricultural areas	Heterogeneous agricultural areas	Annual crops associated with permanent crops
242	Agricultural areas	Heterogeneous agricultural areas	Complex cultivation patterns
243	Agricultural areas	Heterogeneous agricultural areas	Land principally occupied by agriculture, with significant areas of natural vegetation
244	Agricultural areas	Heterogeneous agricultural areas	Agro-forestry areas
311	Forest and semi natural areas	Forests	Broad-leaved forest
312	Forest and semi natural areas	Forests	Coniferous forest
313	Forest and semi natural areas	Forests	Mixed forest
321	Forest and semi natural areas	Scrub and/or herbaceous vegetation associations	Natural grasslands
322	Forest and semi natural areas	Scrub and/or herbaceous vegetation associations	Moors and heathland
323	Forest and semi natural areas	Scrub and/or herbaceous vegetation associations	Sclerophyllous vegetation
324	Forest and semi natural areas	Scrub and/or herbaceous vegetation associations	Transitional woodland-shrub
331	Forest and semi natural areas	Open spaces with little or no vegetation	Beaches, dunes, sands
332	Forest and semi natural areas	Open spaces with little or no vegetation	Bare rocks
333	Forest and semi natural areas	Open spaces with little or no vegetation	Sparsely vegetated areas
334	Forest and semi natural areas	Open spaces with little or no vegetation	Burnt areas
335	Forest and semi natural areas	Open spaces with little or no vegetation	Glaciers and perpetual snow
411	Wetlands	Inland wetlands	Inland marshes
412	Wetlands	Inland wetlands	Peat bogs
421	Wetlands	Maritime wetlands	Salt marshes
422	Wetlands	Maritime wetlands	Salines
423	Wetlands	Maritime wetlands	Intertidal flats
511	Water bodies	Inland waters	Water courses
512	Water bodies	Inland waters	Water bodies
521	Water bodies	Marine waters	Coastal lagoons
522	Water bodies	Marine waters	Estuaries
523	Water bodies	Marine waters	Sea and ocean

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. Se ha realizado la cuarta campaña de muestreo, correspondiente al bienio 2012-13, en la Red Autonómica de Biomonitorización de Metales Pesados de La Rioja (RABMPLR), 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, 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 RABMPLR consta de 25 estaciones básicas de muestreo distribuidas en una malla regular de 25 km de lado. A esta RABMPLR básica se le añadieron en la campaña 2012-13 cuatro estaciones complementarias para estudiar con mayor profundidad el problema de As detectado en campañas anteriores en la zona de Alfaro (La Rioja). Tres de las estaciones complementarias (Carcastillo, Valareña y El Buste) estaban situadas hacia el este de la zona de muestreo y formaban parte de la malla regular de 25 km de lado propia de la Red. La cuarta estación complementaria, que ya se había muestreado en la campaña anterior, era Tudela. El objetivo de estas estaciones era comprobar si la extensión del foco de As era local o más global. El muestreo se llevó a cabo en abril y octubre de 2012 para evaluar tanto la deposición húmeda como la seca, y en ambas épocas se recolectaron muestras en un total de 29 estaciones.
3. Se analizaron en el musgo cinco elementos (Arsénico, Cadmio, Mercurio, Níquel y Plomo), de acuerdo con los requerimientos de la Directiva Marco 2008/50/CE y con la legislación que la adapta a España (Real Decreto 102/2011).
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 RABMPLR. 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 y Plomo, dado que todas las concentraciones se encontraban por debajo del Umbral Inferior de Calidad del Aire, e incluso también por debajo del Nivel de Fondo. Por lo tanto, el 100% de la zona muestreada posee una calidad *MUY BUENA* del aire ambiente en relación con estos elementos.
6. Con respecto al As, las concentraciones encontradas en el musgo estaban por debajo del Nivel de Fondo en el 52% del territorio muestreado, por debajo del Umbral Inferior de calidad en el 92% de dicho territorio, y por debajo del Umbral Superior y del Valor Límite de calidad en el 100%. Esto significa que solamente dos estaciones de la Red básica, Alfaro (La Rioja) y Cabezón de la Sierra (Burgos), muy alejadas entre sí, superaron el Umbral Inferior. El caso de Alfaro es persistente, porque ha superado el Nivel de Fondo en todas las campañas realizadas. El resto de estaciones que han superado el Nivel de Fondo en la presente campaña están situadas principalmente en la mitad occidental de la zona de muestreo, así como en la franja centro-norte de La Rioja.

Por otra parte, se ha demostrado que el foco de As en la zona de Alfaro-Tudela es puntual, ya que afecta únicamente a estas dos estaciones y no al resto de la Red básica ni a las tres estaciones complementarias situadas hacia el este. La fuente del contaminante sigue siendo desconocida, aunque probablemente tenga relación con las actividades agrícolas o industriales desarrolladas en la zona, o con el sustrato litológico.

En todo caso, el 92% de la zona muestreada posee una calidad *MUY BUENA* del aire ambiente en relación con el As, y las concentraciones relativamente elevadas de As que se han encontrado no parecen preocupantes para la salud humana ni la de los ecosistemas.

7. Con respecto al Ni, el 88% de las estaciones mostraron concentraciones en el musgo por debajo del Nivel de Fondo, el 96% por debajo del Umbral Inferior de calidad, y el 100% por debajo del Umbral Superior y del Valor Límite. Esto significa que solamente una estación (Puras de Villafranca, Burgos) superó el Umbral Inferior, aunque se han encontrado también concentraciones relativamente altas en la parte noroccidental de la zona de muestreo. En todo caso, el 96% del territorio muestreado muestra una calidad *MUY BUENA* del aire ambiente en relación con el Ni, y las concentraciones medidas no revisten peligro para la salud humana o de los ecosistemas

8. Aunque hay que tomarlas con gran cautela, las comparaciones efectuadas entre las concentraciones metálicas del musgo en la RABMPLR y en otros territorios, tanto a escala regional como nacional y europea, indican que las concentraciones de Cadmio, Mercurio y Plomo están claramente por debajo de las encontradas en la mayor parte o la totalidad de los territorios comparados. Con respecto al As y al Ni, las concentraciones de la RABMPLR eran superiores a la de la mayoría de países europeos, pero inferiores a las encontradas en otros territorios próximos como zonas industriales del País Vasco.

9. 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 tamaño de malla o 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.

10. Los resultados comparativos entre las cuatro campañas realizadas hasta el momento (2006-07, 2008-09, 2010-11 y 2012-13) indican que: a) las concentraciones de Cd, Hg y Pb han disminuido en las tres últimas campañas con respecto a la primera, y han sido muy coincidentes entre sí y por lo tanto muy estables en el tiempo; b) las concentraciones de As han ido aumentando paulatinamente en la RABMPLR en las sucesivas campañas, pero sin alcanzar nunca el Umbral Superior ni el Valor Límite de calidad del aire; este aumento generalizado encontrado en la RABMPLR no concuerda con la tendencia global descendente hallada en Europa; y c) el Ni ha mostrado, en un

caso único entre los elementos analizados, grandes fluctuaciones entre campañas, con las concentraciones más altas en la primera, las más bajas en la segunda, y ascensos notorios en la tercera y la cuarta, aunque sin llegar a los niveles de la primera y sin alcanzar el Umbral Superior ni el Valor Límite en las dos últimas campañas.

11. Se ha efectuado un análisis de correlaciones entre los cinco metales analizados en las 25 estaciones básicas de la RABMPLR en las cuatro campañas realizadas. En todos los elementos analizados salvo el Ni, las correlaciones encontradas entre los distintos elementos y las diferentes campañas muestran que existen patrones claros y comunes de variabilidad geográfica que se mantienen con el tiempo, aunque no se pueda definir una estructura espacial en la RABMPLR por el tamaño de malla empleado o el número relativamente reducido de estaciones. El caso del Ni es más complejo ya que se han encontrado correlaciones únicamente en las campañas intermedias, cuando las concentraciones fueron menores. Por lo tanto, la distribución espacio-temporal del Ni es diferente al resto de elementos. Con respecto a las correlaciones entre elementos, no parecen ser muy sólidas y como mucho se alcanzan 9 de las 16 posibles para cada pareja de elementos (esto ocurre entre Cd y Pb).

12. Se ha realizado un Análisis de Componentes Principales (ACP) para comparar sintéticamente la evolución conjunta de todos los elementos en las distintas campañas, y sus interrelaciones. La ordenación de elementos y campañas muestra que para As, Cd, Hg y Pb, todas las campañas aparecen agrupadas menos la de 2006, mientras que las campañas del Ni aparecen mucho más dispersas, especialmente la de 2012. Por tanto, nuevamente el Ni se comporta de manera diferente al resto de elementos. Al ordenar las estaciones de la RABMPLR en función de las concentraciones de los cinco elementos analizados en las cuatro campañas realizadas, las estaciones no se ordenan por su situación geográfica, sino que la mayor parte de ellas aparecen considerablemente agrupadas, lo que parece reflejar una gran homogeneidad. Las estaciones más peculiares, que aparecen por tanto separadas del resto, son Alfaro (La Rioja) y Cabezón de la Sierra (Burgos), muy alejadas geográficamente pero que comparten haber tenido concentraciones relativamente altas de algún elemento en alguna campaña (As en Alfaro y Ni y As en Cabezón de la Sierra).

13. Con respecto a la incorporación de la RABMPLR a la red europea “Muestreo de Metales Pesados en Musgos” (*Heavy Metals in Mosses Survey*), integrada dentro del programa *ICP-Vegetation (International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops)*, la tercera campaña realizada (2010-11) sirvió para una primera integración, con envío de datos y mención de responsables (Dirección General de Calidad Ambiental del Gobierno de La Rioja y Universidad de La Rioja) en los Informes anuales de estas entidades. Dicha integración ha permitido en la presente campaña que los datos de la RABMPLR aparezcan ya en las publicaciones sintéticas que cubren toda Europa, y que se realizan periódicamente para evaluar los cambios espaciales y temporales de la calidad del aire en relación con distintos metales (Harmens *et al.*, 2013a, 2013b). Esto también ha permitido referir los valores de la RABMPLR a un contexto europeo y ha aportado visibilidad a los datos de la RABMPLR a nivel europeo y mundial.

14. 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.

15. La normativa vigente plantea algunos problemas técnicos para su completa aplicación, dado que en ocasiones no se dispone todavía de instrumentos técnicos claros o éstos 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 (por ejemplo, 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 la gran exigencia que se ha aplicado en este estudio a los niveles de clasificación de calidad del aire mediante la técnica de biomonitorización, es una notable garantía de esta calidad a nivel regional con respecto a los contaminantes analizados.

16. Se recomienda mantener la RABMPLR, al menos con una periodicidad bienal y de acuerdo con la metodología utilizada en el presente estudio, de cara a seguir obteniendo la serie espacio-temporal de variación de los cinco contaminantes analizados. Una vez que hemos demostrado que el foco de As en la zona de Alfaro es local, se propone eliminar de la RABMPLR todas las estaciones complementarias en futuros muestreos, y dejar únicamente las 25 estaciones básicas en una malla de 25 km de lado. Los objetivos que se pretenderían desarrollar en el futuro son los siguientes:

- a) Comprobar que la calidad del aire se mantiene en los óptimos niveles actuales para todas las estaciones de muestreo con respecto a Cadmio, Mercurio y Plomo, y para la gran mayoría de ellas con respecto a Arsénico y Níquel. Este objetivo, por tanto, es una labor de seguimiento de la RABMPLR y tiene una importancia fundamental.
- b) En el caso del As, comprobar las tendencias futuras especialmente en aquellas estaciones que han superado el Nivel de Fondo o el Umbral Inferior de calidad en alguna campaña anterior, y evaluar la tendencia temporal, que en el caso del As va en aumento; esto permitiría seguir comparando los valores de la RABMPLR con otros países y territorios, que para algunos elementos como el As es desfavorable para la RABMPLR en la actualidad.
- c) En el caso del Ni, estudiar la evolución de las estaciones que han superado el Nivel de Fondo o el Umbral Inferior de calidad en alguna campaña anterior, profundizar en las causas del ascenso generalizado que se ha registrado en la última campaña, e intentar conocer las razones de sus importantes fluctuaciones temporales (¿un foco intermitente situado fuera de la zona de muestreo?), así como proseguir la comparación con otros territorios, que en el caso del Ni también es desfavorable para la RABMPLR en la actualidad.
- d) Continuar estudiando las correlaciones entre elementos para comprobar si algunos de ellos varían de la misma manera.
- e) Seguir colaborando con los programas europeos *Heavy Metals in Mosses Survey* e *ICP-Vegetation*, lo que permitirá que los datos de la RABMPLR continúen figurando en las publicaciones sintéticas que cubren toda Europa y sean notablemente visibles a nivel europeo y mundial.
- f) Empezar un nuevo estudio, complementario a la RABMPLR, para intentar detectar el foco de As en la zona de Alfaro, utilizando una micro-malla más densa

y una especie de musgo más frecuente y abundante en la zona que *Hypnum cupressiforme*.

- g) Por último, también convendría introducir en próximas campañas 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. Así mismo, convendría retomar el estudio de la deposición atmosférica de N, dada su importancia actual en el contexto europeo.

En resumen:

El estudio presentado da cumplimiento, en el ámbito de la Comunidad Autónoma de La Rioja, a la Directiva Marco 2008/50/CE y al Real Decreto 102/2011 relativo a la mejora de la calidad del aire y protección de la atmosfera, que sirven de marco regulador para la elaboración de los planes y programas nacionales, autonómicos y locales para la mejora de la calidad del aire, respecto a los contaminantes: *arsénico, cadmio, mercurio, níquel y plomo*.

La conclusión final es que la Comunidad Autónoma de La Rioja presenta una calidad del aire *MUY BUENA* para todos los contaminantes analizados, semejante en todo el territorio y mantenida en el tiempo, 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 calidad del aire con el objetivo de mantener los buenos niveles encontrados, a la vez que permitirá conocer la evolución de las concentraciones de arsénico relativamente elevadas que se han detectado en la zona de Alfaro. Por otra parte, las campañas futuras y los trabajos adicionales propuestos servirán para disponer de *información actualizada y periódica* sobre la calidad del aire de la Comunidad Autónoma de La Rioja, y para poner dicha calidad en conocimiento del público.

REFERENCIAS
BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Amblard-Gross J., J. Ferard, F. Carrot, M. Bonnin-Mosbach, S. Maul, J.M. Ducruet, P. Coddeville, P. Beguinell, 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.
- 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., E. Steinnes (2000): Conifer needles as biomonitors of atmospheric heavy metal deposition: Comparison with mosses and precipitation, role of the canopy. *Atmospheric Environment* 34: 4265-4271.
- 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. Kviatkus (2000): 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.
- González-Miqueo L., D. Elustondo, E. Lasheras, R. Bermejo, J.M. Santamaría (2010). Heavy metal and nitrogen monitoring using moss and topsoil samples in a Pyrenean Forest Catchment. *Water, Air and Soil Pollution* 210: 335-346.
- 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 (2008a): Temporal trends (1990-2000) in the concentration of cadmium, lead and mercury in mosses across Europe. *Environmental Pollution* 151: 368-376.
- Harmens H., D.A. Norris & the participants of the moss survey (2008b). Spatial and temporal trends in heavy metal accumulation in mosses in Europe (1990-2005). Programme Coordination Centre for the ICP Vegetation, Centre for Ecology and Hydrology, Bangor, UK.
- Harmens H., D.A. Norris, E. Steinnes, E. Kubin, J. Piispanen, R. Alber, Y. Aleksiyaynak, O. Blum, M. Coskun, M. Dam, L. De Temmerman, J.A. Fernandez, M. Frolova, M. Frontasyeva, L. Gonzalez-Miqueo, K. Grodzinska, Z. Jeran, S. Korzekwa, M. Krmar, K. Kvietkusr, S. Leblond, S. Liiv, S.H. Magnusson, B. Mankovska, R. Pesch, A. Ruhling, J.M. Santamaria, W. Schroder, Z. Spiric, I. Suchara, L. Thoni, V. Urumov, L. Yurukova, H.G. Zechmeister (2010). Mosses as biomonitors of atmospheric heavy

- metal deposition: Spatial patterns and temporal trends in Europe. *Environmental Pollution* 158: 3144-3156.
- Harmens H., D.A. Norris, D.M. Cooper, G. Mills, E. Steinnes, E. Kubin, L. Thoni, J.R. Aboal, R. Alber, A. Carballeira, M. Coskun, L. De Temmerman, M. Frolova, L. Gonzalez-Miqueo, Z. Jeran, S. Leblond, S. Liiv, B. Mankovska, R. Pesch, J. Poikolainen, A. Ruhling, J.M. Santamaria, P. Simoneie, W. Schroder, I. Suchara, L. Yurukova, H.G. Zechmeister (2011). Nitrogen concentrations in mosses indicate the spatial distribution of atmospheric nitrogen deposition in Europe. *Environmental Pollution* 159: 2852-2860.
- Harmens H., I. Ilyin, G. Mills, J.R. Aboal, R. Alber, O. Blum, M. Coskun, L. De Temmerman, J.Á. Fernández, R. Figueira, M. Frontasyeva, B. Godzik, N. Goltsova, Z. Jeran, S. Korzekwa, E. Kubin, K. Kvietkus, S. Leblond, S. Liiv, S.H. Magnusson, B. Mankovská, O. Nikodemus, R. Pesch, J. Poikolainen, D. Radnovic, A. Rühling, J.M. Santamaria, W. Schröder, Z. Spiric, T. Stafilov, E. Steinnes, I. Suchara, G. Tabors, L. Thöni, G. Turcsányi, L. Yurukova, H.G. Zechmeister (2012). Country-specific correlations across Europe between modelled atmospheric cadmium and lead deposition and concentrations in mosses. *Environmental Pollution* 166: 1-9.
- Harmens H., D. Norris, G. Mills & the participants of the moss survey (2013a). Heavy metals and nitrogen in mosses spatial patterns in 2010/2011 and long-term temporal trends in Europe. ICP Vegetation Programme Coordination Centre, Centre for Ecology and Hydrology, Bangor, UK.
- Harmens H., G. Mills, F. Hayes, D. Norris & the participants of the ICP Vegetation (2013b). Air pollution and vegetation. ICP Vegetation Annual Report 2012/2013. ICP Programme Coordination Centre, Centre for Ecology and Hydrology, Bangor, UK.
- Harmens H., L. Foan, V. Simon, G. Mills (2013c). Terrestrial mosses as biomonitors of atmospheric POPs pollution: A review. *Environmental Pollution* 173: 245-254.
- 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>.
- 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>.
- Rühling A, G. Tyler (1971). Regional differences in the deposition of heavy metals over Scandinavia. *Journal of Applied Ecology* 8: 497-507.
- 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., T.G. 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.