

**CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS DENTRO DE LA
RED AUTONÓMICA DE BIOMONITORIZACIÓN
DE LA CALIDAD DEL AIRE DE LA RIOJA,**

2016-2017

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 2017

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

Dra. Laura Monforte López

Dr. Gonzalo Soriano Sancha

D^a M^a Ángeles del Castillo Alonso

Grupo de Ecotoxicología (Universidad de Santiago de Compostela)

Dr. Alejo Carballeira Ocaña

Dr. Jesús Aboal Viñas

Dr. José Ángel Fernández Escribano

Dr. Carlos Carballeira Braña

Índice

1. Introducción.....	5
1.1. Adecuación de la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) a la legislación.....	6
Introducción.....	6
La Directiva Marco 2008/50/CE, el Real Decreto 102/2011, y la RABCALR como herramienta para su cumplimiento.....	7
Adecuación de la RABCALR a la Directiva Marco 2008/50/CE.....	11
Adecuación de la RABCALR al Real Decreto 102/2011, de 28 enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.....	14
Reglamento (CE) Nº 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.....	24
Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de Calidad del aire y protección de la atmósfera.....	26
Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) vs. Estrategia de Desarrollo Sostenible.....	29
1.2. Relación entre la concentración metálica en la atmósfera (aire y depósitos) y la acumulada por los musgos.....	31
Antecedentes.....	31
Importancia y validez de la estimación de la deposición atmosférica de metales pesados mediante musgos.....	37
Modelo para la predicción de la concentración metálica en aire a partir de la concentración en el musgo.....	40
Verificación del modelo.....	41
Ejemplos de aplicación del modelo	42
Aplicación del modelo a La Rioja y obtención de los Niveles de Fondo.....	46
1.3. Criterios para la evaluación de la calidad del aire.....	49
1.4. Reseña ecotoxicológica de los microcontaminantes incluidos en la normativa sobre la calidad del aire (UE).....	56
2. Objetivos.....	66
3. Muestreo.....	74
3.1. Estructura de la red de muestreo.....	75
3.2. Especie utilizada.....	80
3.3. Recolección y transporte de las muestras de musgo.....	81
4. Procesado de las muestras.....	83
4.1. Introducción.....	84
4.2. Procesado de las muestras de musgos.....	86
4.3. Análisis químico y precauciones analíticas.....	96
4.4. Análisis estadístico.....	100

5. Resultados de Metales Pesados.....	102
5.1. Resultados de la Campaña 2016-2017.....	103
5.2. Comentarios globales a los resultados de la Campaña 2016-2017.....	117
5.3. Resultados comparativos con otros territorios.....	120
5.4. Resultados comparativos de las campañas realizadas y ordenación por ACP....	136
6. Resultados de Nitrógeno.....	148
7. Resultados de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP-PAH).....	156
8. Incorporación de los datos de La Rioja a ICP-Vegetation.....	166
9. Conclusiones.....	174
10. Referencias bibliográficas.....	185
11. Índice de Tablas, Figuras y Mapas.....	193
Anexo: Detalle de los puntos de muestreo.....	200

1. INTRODUCCIÓN

1.1. ADECUACIÓN DE LA RED AUTONÓMICA DE BIOMONITORIZACIÓN DE LA CALIDAD DEL AIRE (RABCALR) 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.

La Directiva Marco 2008/50/CE, el Real Decreto 102/2011, y la RABCALR como herramienta para su cumplimiento

El marco regulador para la elaboración de los planes y programas nacionales, autonómicos y locales para la mejora de la calidad del aire queda establecido en la Directiva Marco 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 (transpuesta a la legislación española a través del Real Decreto 102/2011, de 28 enero, relativo a la mejora de la calidad del aire), junto con 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. Más recientemente, la Directiva 2015/1480 de la Comisión de 28 de agosto de 2015 modifica varios anexos de las Directivas 2004/107/CE y 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, que afectan a las normas relativas a los métodos de referencia, la validación de datos y la ubicación de los puntos de muestreo para la evaluación de la calidad del aire ambiente.

La legislación citada establece que todos los Estados miembros deben evaluar y gestionar la calidad del aire ambiente, teniendo en cuenta entre otros contaminantes: **plomo (Pb), cadmio (Cd), arsénico (As), níquel (Ni), mercurio (Hg), hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), y amoniaco**. La evaluación de dicha calidad debe tener en cuenta el tamaño de las poblaciones y los ecosistemas expuestos a la contaminación atmosférica. Procede por lo tanto clasificar el territorio de los Estados miembros por zonas o aglomeraciones que reflejen la densidad de población. Esta idea de zonificación ya aparecía en la Ley 34/2007 de calidad del aire y protección de la atmósfera, que indicaba que las Comunidades Autónomas, con la participación de las entidades locales, debían zonificar su territorio según los niveles de los contaminantes para los que se hubieran establecido objetivos de calidad del aire.

La evaluación y gestión de la calidad del aire en relación con los contaminantes mencionados implica, según el Real Decreto 102/2011, que se debe: 1) definir y establecer objetivos de calidad del aire; 2) regular la evaluación, el mantenimiento y la mejora de esta calidad; 3) establecer métodos y criterios comunes de evaluación de las concentraciones de los contaminantes; y 4) determinar la información a la población y a la Comisión Europea sobre las concentraciones y los depósitos de éstos, así como sobre el cumplimiento de los objetivos marcados de calidad del aire y los planes de mejora. Todo ello tiene la finalidad de evitar,

prevenir y reducir los efectos nocivos de los contaminantes mencionados sobre la salud humana, el medio ambiente en su conjunto y demás bienes de cualquier naturaleza.

Además, el Reglamento (CE) N° 850/2004 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 29 de abril de 2004, sobre contaminantes orgánicos persistentes (COP) y por el que se modifica la Directiva 79/117/CE, abunda en la regulación de este tipo de contaminantes, entre los que menciona específicamente los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP). El objetivo que pretende este instrumento jurídico es reducir al mínimo posible los COP mediante diversas medidas, así como establecer programas y mecanismos que permitan ofrecer de forma periódica datos de vigilancia sobre su presencia en el medio ambiente.

Por otra parte, 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.

En resumen, la legislación vigente 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 información actualizada sobre la calidad del aire de su territorio y a procurar que el público tenga conocimiento de ella. Sin embargo, la determinación en el aire de los contaminantes indicados presenta grandes dificultades técnicas y un elevado coste si se aplican las técnicas analíticas clásicas. En efecto, para el cumplimiento de la legislación vigente 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 rurales y de baja contaminación.

Estas limitaciones de las redes convencionales convierten a la **Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR)** en la alternativa más prometedora a la hora de cumplir las exigencias establecidas en la Directiva. La RABCALR 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 RABCALR 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 sobre microcontaminantes (metales, metaloides, HAP-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 40 países, como una medida de entrada de estos contaminantes en los ecosistemas y su impacto sobre el ambiente y la salud humana (ver el último informe publicado: Harmens *et al.*, 2016).

Por otra parte, existe abundante documentación científica que demuestra la validez de los musgos terrestres como biomonitores de la calidad del aire en relación con diversos contaminantes, entre ellos los mencionados en los párrafos anteriores: plomo (Pb), cadmio (Cd), arsénico (As), níquel (Ni), mercurio (Hg), hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), y nitrógeno (ver una selección no exhaustiva en la sección de Referencias Bibliográficas).

Por todo lo anterior, la **Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) se revela como una alternativa rápida, sencilla y eficaz para dar cumplimiento a los requerimientos contenidos en la legislación vigente sobre calidad del aire**. La mencionada Red se ha desarrollado desde 2006 por parte de los grupos de investigación de Ecofisiología Vegetal, Cambio Climático y Medio Ambiente (Universidad de La Rioja) y de Ecotoxicología (Universidad de Santiago de Compostela), gracias a la continuada financiación de la Dirección General de Calidad Ambiental y Agua del Gobierno de La Rioja. 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, resulta notablemente adecuada para cumplir la legislación citada anteriormente, debido a los siguientes motivos:

- Se muestra especialmente útil para realizar mediciones representativas de la presencia de microcontaminantes en el aire, y acometer en consecuencia **evaluaciones tanto preliminares como posteriores**. Todo ello está basado en abundante documentación científica que demuestra la validez de los musgos terrestres como biomonitores para evaluar los depósitos atmosféricos de contaminantes (Harmens *et al.*, 2007, 2008a, 2008b, 2010, 2015b).
- Facilita una adecuada **zonificación** del territorio, ya que sus estaciones se encuentran repartidas de forma regular y en alta densidad (malla de 25 km de lado) frente a las exigencias reglamentarias, confiriendo una elevada representatividad espacio-temporal a todo el territorio muestreado.
- Presta atención a **zonas rurales**, y también a la vegetación y los ecosistemas naturales.
- Los datos de la calidad del aire ambiente suministrados son modelizables y cartografiados, lo que permite elaborar una **información integrada, rigurosa, clara, comprensible y accesible para el público**.

Por otra parte, los datos suministrados por la RABCALR 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 RABCALR permite cumplir con todos estos requerimientos informativos ya que:

1. Permite localizar zonas o situaciones de rebasamiento de niveles peligrosos.
2. Permite estimar la superficie contaminada.
3. Permite, mediante campañas periódicas, realizar un seguimiento de los contaminantes a lo largo del tiempo, a escala regional y de forma económica.
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 RABCALR 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, 2015b). La Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR), tal y como ha sido diseñada, permite:

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

Articulo 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, radionucleidos, HAP-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 (depositación total o en PM₁₀) es posible, mediante intercalibración o modelización, establecer correspondencias entre los Valores Límite y sus Umbrales, que están recogidos en las Directivas, y los niveles de microcontaminantes en los musgos.

Adecuación de la RABCALR 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 amoniaco (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 biomonitoros de la calidad del aire para controlar la contaminación de la atmósfera y sus depósitos por arsénico, cadmio, mercurio, níquel, e hidrocarburos aromáticos

policíclicos o HAP (ver por ejemplo Harmens *et al.*, 2007, 2008a, 2008b, 2010, 2015b). 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. En relación con los HAP, sobre los que hay menos estudios de biomonitorización que para metales pesados (Gusev *et al.*, 2014; Ilyin *et al.*, 2014), es un hecho destacable que en la red EMEP se ha realizado un análisis preliminar de la distribución espacial de HAP mediante el uso de musgos como biomonitores, en cooperación con el programa *ICP-Vegetation (International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops: <http://icpvegetation.ceh.ac.uk/>)*. Las medidas de HAP en musgo se compararon con los resultados modelizados, y se encontró una correlación significativa entre los contenidos de HAP en musgo y las predicciones de los modelos para varios países, entre otros España, y por lo tanto se recomendó continuar y ampliar los estudios para analizar la variabilidad espacial de la contaminación por HAP utilizando simultáneamente los modelos y el musgo, entre otros motivos para paliar la escasez de estaciones medidoras de HAP en la red EMEP (Gusev *et al.*, 2014).

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 por vía húmeda, siendo la información sobre microcontaminantes en PM₁₀ muy escasa y restringida a unos pocos escenarios. Por este motivo, la RABCALR 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 Objtivo”: 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 biomonitoringos 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 RABCALR 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 RABCALR cada contaminante se trata de manera individualizada, y la información suministrada es fácilmente modelizable. Por otra parte, la RABCALR 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 RABCALR es el método más adecuado, 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, a que 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 RABCALR 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), HAP-PAH, PCB, dioxinas y furanos (ver una selección no exhaustiva de referencias al respecto en la sección de Referencias Bibliográficas).

Una RABCALR con una densidad de muestreo adecuada al territorio estudiado 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 RABCALR periódica, la realización de *muestreos orientados* en determinadas localizaciones (p.e. entorno de posibles focos de contaminación, o de instalaciones recientes o renovadas).

La RABCALR 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 del aire a buena calidad. De igual forma, la RABCALR 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.*

Un muestreo periódico en la RABCALR permite informar sobre la calidad del aire ambiente de la Comunidad de manera resumida y cartografiable, e independiente para cada contaminante. 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 aquellas 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* que permita a la vez exponer los resultados de manera clara y comprensible para la opinión pública. De ahí que la red EMEP haya recomendado continuar con la biomonitorización de metales pesados y HAP mediante musgos en paralelo a las mediciones de la citada red para, entre otros objetivos, paliar la escasez de estaciones medidoras EMEP y validar los modelos en zonas rurales (Gusev *et al.*, 2014; Ilyin *et al.*, 2014). De esta forma, la biomonitorización de metales pesados y HAP con musgos proporciona una información muy valiosa sobre la distribución espacial de los contaminantes y sus tendencias temporales, especialmente en áreas escasamente cubiertas por la red EMEP. Los resultados en este sentido son prometedores, ya que se han encontrado correlaciones espaciales y temporales significativas entre las concentraciones de contaminantes obtenidas en musgo y las modelizaciones EMEP realizadas (Gusev *et al.*, 2014; Ilyin *et al.*, 2014).

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 µg/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 (PM₁₀ y 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 µg/m ³)
	Umbral inferior de evaluación	50% del valor límite (0,25 µg/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 RABCALR se adecúa fundamentalmente a la vigilancia de microcontaminantes debido a la elevada capacidad de bioconcentración de los musgos. Estos contaminantes son de difícil y costosa evaluación con los métodos de análisis convencionales, y no existen para ellos técnicas asequibles de monitorización continua, de las cuales sí se dispone en el caso de los macro-contaminantes (SO₂, NO₂, etc.). Se ha comprobado que los musgos reflejan e integran las concentraciones medias en el aire y los depósitos de plomo, cadmio, arsénico, níquel, mercurio, HAP-PAH, PCB, dioxinas, furanos, plaguicidas, etc. (ver una selección no exhaustiva en la sección de Referencias Bibliográficas).

Reglamento (CE) Nº 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

La Directiva 79/117/CE del Consejo, de 21 de diciembre de 1978, se refiere a la prohibición de salida al mercado y de utilización de productos fitosanitarios que contengan determinadas sustancias activas. En relación con ella, el Reglamento 850/2004 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 o HAP).
- 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 la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) se presenta como una alternativa adecuada para dar cumplimiento al Reglamento 850/2004, puesto que ya ha sido demostrada la eficacia de los musgos terrestres para controlar la contaminación de la atmósfera por PCDD/PCDF, PCB y PAH-HAP (Guidotti *et al.*, 2000; Liu *et al.*, 2005; Zechmeister *et al.*, 2006; Galuszka, 2007; Ares *et al.*, 2009; Harmens *et al.*, 2013c; Gusev *et al.*, 2014; Vukovic *et al.*, 2014; Wu *et al.*, 2014; Foan *et al.*, 2014, 2015; Capozzi *et al.*, 2016, 2017). Específicamente, la presente campaña 2016-2017 ha incidido directamente en el estudio de un tipo de estos contaminantes, como se detalla detenidamente en las secciones de Resultados y Conclusiones.

Ley 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 comentados anteriormente. Respecto a la RABCALR, 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 establece 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....zonificarán 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 facilitarla 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 RABCALR.

En el *CAPÍTULO V* sobre instrumentos de fomento de protección de la atmósfera destacamos, respecto al desarrollo de la RABCALR, 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 ajustadas 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 RABCALR 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 Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR)

vs. Estrategia de Desarrollo Sostenible

Tal y como se ha visto, la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) es una herramienta adaptada al marco normativo en materia de evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente. De igual forma, la RABCALR 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 pueden 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 estimación 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 la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) 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-HAP, etc.).

1.2. 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, 2016). A continuación destacaremos algunos trabajos importantes, especialmente en el campo metodológico.

Gjengedal y Steinnes (1990) estudiaron los niveles de acumulación en *Hylocomium splendens* y *Sphagnum fuscum*, mediante lluvia artificial con soluciones de Zn, Cu, Cd y Pb. El principal objetivo era comprobar en qué medida la bioacumulación está condicionada por la competencia o por reacciones de complejación entre los principales cationes y aniones presentes en la precipitación. Además, estudiaron el efecto del pH y la temperatura sobre la acumulación metálica. Comprobaron que si se incrementa la concentración de los metales en la precipitación, también se incrementa la concentración en el musgo. Sin embargo, la bioconcentración de Zn y parcialmente la de Cu es menor cuanto mayor es el contenido de sales en precipitación. Esto sugiere que los cationes presentes en la precipitación, como Na^+ y Mg^{2+} , pueden afectar la acumulación por competencia. Posiblemente también el Cl^- puede interferir mediante reacciones de complejación. La bioacumulación de Zn y Cd es dependiente del pH. El almacén corporal de los cuatro metales se incrementa con la temperatura. Los resultados de estos experimentos son muy interesantes a la hora de interpretar los datos de la deposición atmosférica mediante 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), Fernández y Carballeira (2002) y 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 retención para ambos musgos era similar a la obtenida 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 los musgos, aunque no permiten calcular fácilmente la deposición metálica absoluta, sí

permiten establecer comparaciones espacio-temporales y 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 de metales 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 transplantados. 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 transplantado era del 66% y de ésta el 49% se realiza por 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 estimación 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 transplantados (*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 diversos 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 a todas luces insuficiente, ya que en 2012 había tan sólo entre 71 estaciones que suministraban anualmente datos de metales pesados a EMEP (Ilyin *et al.*, 2014), e incluso el número es menor (34) en el caso de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP-PAH: Gusev *et al.*, 2014). Además, la distribución espacial de estas estaciones 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 la Red de 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: Röhling y Tyler, 1971). El muestreo de musgos a nivel europeo se ha repetido periódicamente desde 1990, y actualmente participan 40 países en los que se recolectan muestras de musgo nativo (crecido libremente en la naturaleza) en casi 6000 localidades (Harmens *et al.*, 2013a, 2015a, 2016). 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. Además, el reciente traspaso de la coordinación de este proceso a la Dra. Marina Frontasyeva (*Joint Institute for Nuclear Research, JINR, Dubna, Rusia*) está favoreciendo su ampliación a otros países europeos y asiáticos dentro del muestreo realizado en 2015-2017.

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 *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, 2015b, 2016).

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, 2015b) y los contaminantes orgánicos persistentes (POPs): hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs-HAPs), bifenilos policlorados (PCBs), dioxinas, furanos, etc. (Harmens *et al.*, 2013c).

Finalmente, resulta destacable que, gracias a los proyectos de la RABCALR 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 de 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, 2015a, 2015b, 2016), 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, 2015b, 2016) y, en la presente campaña, se han incluido también los datos de HAPs.

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:

$$M_M = a + b M_P \rightarrow M_P = [M_M - a] / b$$

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

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

$$R = [M_P] (\mu\text{g l}^{-1}) / [M_A] (\text{ng m}^{-3}) \rightarrow [M_A] (\text{ng m}^{-3}) = [M_P] (\mu\text{g l}^{-1}) / R \rightarrow [M_A] (\text{ng/1,23 kg}) = [M_P] (10^3 \text{ ng l}^{-1}) / R \rightarrow [M_A] (\text{ng kg}^{-1}) = [M_P] d_a \times 10^3 / R (\text{ng l}^{-1})$$

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

Los siguientes ejemplos se desarrollaron para su aplicación 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 (depositión 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 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	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)	Umbbral Inferior (2 NF)	Umbbral Superior	Valor Límite (VL)	VL/NF
As (ng g⁻¹)	551	1102	1653	2755
Cd (ng g⁻¹)	178	356	534	890
Hg (ng g⁻¹)	252	504	*	*
Ni (μg g⁻¹)	9,4	18,8	26,3	37,6
Pb (μg g⁻¹)	13,8	27,6	48,3	69,0

* 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).

1.3. CRITERIOS PARA LA EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DEL AIRE

Consultadas diferentes fuentes, los niveles encontrados para la evaluación de la calidad del aire 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 **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)

** 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 $\text{ng m}^{-3} \text{ año}^{-1}$				
Umbra Superior de Evaluación (%)	60%	60%	70%	70%	60%
Valor Objetivo	(3,6 ng m^{-3})	(3 ng m^{-3})	(14 ng m^{-3})	(350 ng m^{-3})	(0,6 ng m^{-3})
Umbra Inferior de Evaluación (%)	40%	40%	50%	50%	40%
Valor Objetivo	(2,4 ng m^{-3})	(2 ng m^{-3})	(10 ng m^{-3})	(250 ng m^{-3})	(0,4 ng m^{-3})

¹ También Valor Objetivo, referente al contenido total en la fracción PM₁₀ (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 (PM_{10}) 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 $1 \mu\text{g m}^{-3}$ 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 $0,66 \text{ ng m}^{-3}$. 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 *pseudoumbra*l 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 $100 \mu\text{g m}^{-3}$ 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 $0,24 \text{ ng m}^{-3}$. 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 $50 \text{ ng Hg}^{(0)} \text{ m}^{-3}$. 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 CSTE 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 CSTE 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 CSTE 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 ng m^{-3} . El CSTE 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 CSTE, 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 HAP-PAH (*hidrocarburos aromáticos policíclicos*), por lo que no ha sido posible clasificar por separado los compuestos de HAP-PAH como carcinógenos humanos demostrados. Los HAP-PAH del aire ambiente incluyen sustancias clasificadas por la CIIC como probables o posibles carcinógenos. Varios HAP-PAH son también genotóxicos. La vía de exposición es la inhalación hasta los pulmones de compuestos de HAP-PAH asociados con partículas en suspensión. Como las pruebas actuales sólo permiten utilizar el BaP como un marcador semicuantitativo para la presencia de HAP-PAH cancerígenos, se adoptó este compuesto como indicador para evaluar el riesgo asociado con las mezclas de HAP-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 sigmoidal, 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 $8,7 \times 10^{-5}$ (ng m^{-3}) $^{-1}$ para el BaP. Si se traduce el riesgo unitario a una concentración media anual, se obtiene una concentración de 0,01 ng m^{-3} . Debido a la forma sigmoidal 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 HAP-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 $\mu\text{g m}^{-2}$ día^{-1} como media anual. Esta franja se basa en una dosis diaria tolerable de 0,75 a 0,95 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 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 HAP-PAH varían considerablemente, las propiedades semivolátiles de algunos HAP-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 HAP-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 HAP-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.

1.4. 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 AsH₃ (compuesto gaseoso) y la lewisita (1-dicloroarsénico 2-cloroetileno, gas de combate) los más tóxicos.

La absorción media europea es de unos 11 µg 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 (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 ng m⁻³, con unos valores mínimos de 0,1 ng m⁻³. Los niveles de los emplazamientos en contexto urbano presentan una oscilación entre 0,2 y 2,5 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 $50 \mu\text{g d}^{-1}$; 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 $250 \text{ }\mu\text{g d}^{-1}$, principalmente por la dieta (un cigarrillo contiene 2 ng). Según el compuesto, hasta el 35% de las partículas inhaladas pueden absorberse 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 si 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 hematoplacentaria. 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 hematoplacentaria, 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 sulfidrilo 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 µg 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 maternales 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: $100\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$). 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: $0,3\text{ }\mu\text{g l}^{-1}$ en sangre; $0,03\text{ }\mu\text{g l}^{-1}$ 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 (dolores abdominales asociados a otros síntomas del aparato digestivo), 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. Se han definido diversos cocientes entre distintos HAP que permiten distinguir su origen, ya que pueden derivar directamente del petróleo (HAP petrogénicos) o se pueden producir por combustión de diésel, gasolina, petróleo, o un grupo de materiales compuesto por rastrojos, madera y carbón (Tobiszewski y Namiesnik, 2012).

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 HAP-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, el humo de tabaco, los productos ahumados, etc. Como las proporciones básicas de los distintos HAP-PAH son muy similares (perfil de HAP-PAH), solamente se miden 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 ($0,1\text{--}40\text{ ng m}^{-3}$). En el humo de un solo cigarrillo se han medido de 10-100 ng de BaP. Según la legislación vigente, el valor objetivo de BaP es 1 ng m^{-3} , con 0,6 y 0,4 como umbrales superior e inferior de evaluación (Tabla 6). Recientemente, se ha propuesto como tema de debate la actualización de la lista de la EPA (Andersson y Achten, 2015), pero de momento no existe un consenso científico sobre la cuestión, por lo que la lista de la EPA sigue utilizándose mayoritariamente.

La absorción de HAP-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 HAP-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 HAP-PAH. Los metabolitos eliminados por la bilis pueden entrar en el ciclo enterohepático antes de ser eliminados por los riñones.

Los HAP-PAH afectan al desarrollo de todos los órganos. Los efectos crónicos cancerígenos de los HAP-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.

Como consecuencia de su baja solubilidad en agua y elevada solubilidad en sustancias de naturaleza lipídica, los HAPs se acumulan en los organismos y en la materia orgánica de partículas y sedimentos, pudiendo permanecer así biodisponibles durante largos períodos de tiempo. La lentitud con que son degradados provoca su acumulación en plantas, peces e invertebrados acuáticos y terrestres, incorporándose así a la cadena alimenticia. La diferencia de persistencia de los distintos compuestos es la que va a determinar su capacidad de bioacumulación. Como regla general, la persistencia del compuesto aumenta con el tamaño de la molécula. Por ejemplo, los compuestos de bajo peso molecular, como el naftaleno, tienen una persistencia relativamente baja y una escasa capacidad de bioacumulación. Por el contrario, los compuestos de mayor peso molecular, como el benzo(a)pireno, son altamente persistentes y por tanto bioacumulables. La principal vía de degradación de los HAPs incluye procesos químicos, fotolíticos o metabólicos asociados a microorganismos.

2. OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

Para comprender en su totalidad los objetivos de la presente Campaña (2016-2017), que representa la sexta Campaña de la **Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR)**, es necesario conocer el origen de la Red y los resultados alcanzados en las anteriores campañas. La Red ha sido desarrollada por los grupos de investigación de Ecofisiología Vegetal, Cambio Climático y Medio Ambiente (Universidad de La Rioja) y de Ecotoxicología (Universidad de Santiago de Compostela), gracias a la financiación de la Dirección General de Calidad Ambiental y Agua del Gobierno de La Rioja. 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. Hasta la presente Campaña, la Red se ha ocupado casi exclusivamente de cinco contaminantes de tipo metal pesado (As, Cd, Hg, Ni y Pb), ya que únicamente en una campaña (2010-2011) se midió además Nitrógeno (N). Sin embargo, en la presente campaña se han medido no sólo los cinco metales pesados citados, sino también Nitrógeno e Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP-PAH). Los resultados obtenidos en las campañas anteriores han sido los siguientes:

- 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 se planteaba una 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 ni para los ecosistemas.

- 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 se apreciaba que las concentraciones de As habían ido aumentando en la RABCALR en las sucesivas campañas realizadas hasta el momento. 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 indicaba que las fuentes principales de N eran de tipo agrario, más que de actividad industrial (salvo, por ejemplo, en Alfaro).
- Por otra parte, la tercera Campaña sirvió para **integrar a la RABCALR 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 RABCALR al entonces 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 RABCALR (Dirección General de Calidad Ambiental y Agua del Gobierno de La Rioja y Universidad de La Rioja) en los Informes anuales del ICP y la Red Europea (ver por ejemplo algunos de los últimos informes publicados: Harmens *et al.*, 2013b, 2015a, 2016). Así mismo, la incorporación de la RABCALR a la Red Europea ha permitido que los datos de nuestra Red 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 contaminantes (Harmens *et al.*, 2013a, 2013b, 2015b). Todo ello ha aportado visibilidad a los datos de la RABCALR a nivel europeo y mundial.

- En la **cuarta Campaña (2012-2013)** solamente se analizaron los elementos clásicos en la Red (As, Cd, Hg, Ni y Pb) y no se obtuvieron por tanto datos de N. La novedad fue que, para comprobar si la extensión del foco de As en la zona de Alfaro era local o más global, se añadieron cuatro estaciones complementarias a la Red básica de 25 estaciones, por lo que se muestrearon un total de 29 localidades. Tres de las estaciones complementarias 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, mientras que la cuarta estación, que ya se había muestreado en la campaña anterior, era Tudela. De acuerdo con los resultados obtenidos, no existía en todo el territorio estudiado contaminación apreciable de Cd, Hg y Pb, 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 poseía una calidad *MUY BUENA* del aire ambiente en relación con estos elementos. 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%. Por lo tanto, 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 era persistente, porque había superado el Nivel de Fondo en todas las campañas realizadas. El resto de estaciones que habían superado el Nivel de Fondo en esta campaña estaban 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 demostró que el foco de As en la zona de Alfaro-Tudela era puntual, ya que afectaba únicamente a estas dos estaciones y no a las circundantes (ni las pertenecientes a la Red básica ni a las tres estaciones complementarias situadas hacia el este). La fuente del contaminante seguía siendo desconocida, aunque probablemente podría tener 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 poseía una calidad *MUY BUENA* del aire ambiente en relación con el As, y las concentraciones relativamente elevadas de As que se encontraron no parecían preocupantes para la salud humana ni la de los ecosistemas. 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 significaba que solamente una estación (Puras de Villafranca, Burgos) superó el Umbral Inferior, aunque se habían encontrado también concentraciones relativamente altas en la parte noroccidental de la zona de muestreo. En todo caso, el 96% del territorio muestreado mostró una calidad *MUY BUENA* del aire ambiente en relación con el Ni, y las concentraciones medidas no revestían peligro para la salud humana o de los ecosistemas.

- La cuarta Campaña permitió así mismo **profundizar en la relación entre la RABCALR y el programa ICP-Vegetation**, y en la integración de la primera dentro de la segunda, con las mismas características señaladas anteriormente para la tercera Campaña. Un hecho reseñable fue el cambio de coordinador general de la Red Europea de Metales Pesados en Musgos, puesto asumido desde entonces por Marina Frontasyeva (*Joint Institute for Nuclear Research*, Dubna, Rusia), con quien ya se contactó para continuar la colaboración.
- Una vez comprobado que el foco de As era puntual, el muestreo de la **quinta Campaña (2014-2015)** se restringió a la Red básica de 25 estaciones, con los objetivos de: 1) continuar la serie espaciotemporal de evaluación de calidad del aire; 2) comprobar que ésta se seguía manteniendo en niveles óptimos para todas las estaciones de muestreo con respecto a Cd, Hg y Pb; 3) profundizar en la variación del As y el Ni; 4) continuar estudiando las correlaciones entre elementos para comprobar si algunos de ellos variaban de la misma manera; y 5) seguir colaborando con los programas europeos *ICP-Vegetation* y *Heavy Metals in Mosses Survey* mediante el envío de los datos de la RABCALR a la coordinadora general de la Red Europea. De acuerdo con los resultados obtenidos, la calidad del aire ambiente era *MUY BUENA* respecto a todos los elementos estudiados (As, Cd, Hg, Ni y Pb) en el 100% del territorio muestreado,

puesto que sus concentraciones en el musgo se encontraban en todos los casos por debajo de los Umbrales Inferiores de Calidad, hecho que no había ocurrido en ninguna de las campañas anteriores. Además, las concentraciones de Cd, Hg y Pb se encontraban por debajo de los Niveles de Fondo en el 100% del territorio (como había ocurrido en toda la serie histórica), las de As en el 92% y las de Ni en el 80%. Por lo tanto, no existía en todo el territorio estudiado contaminación apreciable de ninguno de los elementos analizados, y resultaba destacable que los resultados de dicha campaña eran los mejores obtenidos históricamente. Además, y dado que se contaba con un periodo de resultados notablemente largo (10 años), se comprobó que en el periodo 2006-2015 las concentraciones de Cd, Hg y Pb habían descendido. Por el contrario, As y Ni no habían mostrado esta tendencia descendente, probablemente a causa de fenómenos locales, lo que se apartaba de la tendencia general en Europa. No obstante, las concentraciones de As, después de aumentar en las cuatro primeras campañas (aunque sin alcanzar nunca el Umbral Superior ni el Valor Límite de calidad del aire), habían disminuido notablemente en la última, tanto a nivel global como en 23 de las 25 estaciones de muestreo, y las concentraciones de Ni, dentro de sus peculiares fluctuaciones temporales, habían descendido también en la última campaña, tanto globalmente como en la mayoría de las estaciones.

De acuerdo con los resultados descritos, y en el mismo sentido de la campaña anterior, **el primer objetivo de la presente sexta Campaña (2016-2017) era continuar con la fundamental labor de seguimiento de la RABCALR**, para prolongar la serie espacio-temporal de variación de los contaminantes analizados habitualmente (As, Cd, Hg, Ni y Pb) en las 25 estaciones básicas de la Red, y comprobar la evolución de la calidad del aire en el periodo mencionado. Este objetivo de seguimiento tiene una importancia fundamental, ya que permite analizar lo siguiente:

- Comprobar que la calidad del aire se sigue manteniendo en niveles óptimos para todas las estaciones de muestreo con respecto a Cd, Hg y Pb, cuyas concentraciones nunca han superado los Umbrales Inferiores de calidad (y sólo muy raramente los Niveles de Fondo).

- Profundizar en la casuística del As y el Ni, que han mostrado niveles óptimos de calidad para la gran mayoría de estaciones a lo largo del tiempo, pero que han planteado problemas o incertidumbres en algunas de ellas, con superaciones de los Niveles de Fondo o los Umbrales Inferiores de calidad en campañas anteriores.
- Comparar los valores obtenidos en la RABCALR con los de otros países y territorios.
- Continuar estudiando las correlaciones entre elementos para comprobar si algunos de ellos varían de la misma manera.
- Seguir colaborando con los programas europeos *ICP-Vegetation* y *Heavy Metals in Mosses Survey* mediante el envío de los datos de la RABCALR a la coordinadora general de la Red Europea (Marina Frontasyeva, *Joint Institute for Nuclear Research*, Dubna, Rusia), lo que permitirá que los datos riojanos sigan siendo notablemente visibles a nivel europeo y mundial, y continúen figurando en las publicaciones sintéticas que cubren toda Europa.

Para definir el **segundo objetivo de la Campaña 2016-2017**, es preciso recordar que, en el Informe Final de la Campaña 2014-2015, se planteó la posibilidad de ampliar la Red Autonómica para introducir el control de otros contaminantes peligrosos contemplados en la legislación vigente, como por ejemplo los **hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP-PAH)**, ampliamente difundidos y que presentan un reconocido riesgo para la salud humana por su carácter carcinogénico. Así mismo, se sugirió retomar el estudio de la **depositión atmosférica de Nitrógeno**, dada su importancia actual en el contexto europeo. Estas sugerencias se consideraron adecuadas por parte de la Dirección General de Calidad Ambiental y Agua del Gobierno de La Rioja, por lo que se han incorporado como objetivos de la presente Campaña 2016-2017. Esto permitirá además abrir una nueva línea de colaboración con los programas europeos *Heavy Metals in Mosses Survey* e *ICP-Vegetation*, mediante la inclusión de los datos de N y HAP de la Red Autonómica en los Informes Anuales de estos programas, así como en las posibles publicaciones científicas derivadas. Todo ello potenciará aún más la visibilidad de la Red Autonómica a nivel internacional.

Resulta trascendental señalar que en el periodo 2015-2017 se desarrollará una **nueva campaña de muestreo de los mencionados programas europeos *Heavy Metals in Mosses Survey* e *ICP-Vegetation***. Esta simultaneidad con la correspondiente campaña de la Red Autonómica, además de contribuir a profundizar en la colaboración e integración de ésta en la Red Europea, permitirá establecer una comparación espaciotemporal cada vez más sólida y robusta entre las concentraciones de contaminantes en la Red Autonómica y las encontradas en otros países y territorios participantes en la Red Europea. Por tanto, la sincronía de las campañas de ambas redes se antoja decisiva para la progresiva contextualización comparativa de la situación riojana dentro de Europa. Esto puede resultar sumamente interesante, en particular en el caso de los elementos con una casuística más peculiar (As y Ni). Además, al igual que ocurre en la Red Autonómica, esta nueva campaña europea tendrá en cuenta otros contaminantes adicionales a los metales pesados, como Nitrógeno e Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP), lo que permitirá abrir nuevos cauces de colaboración con la Red Europea.

3. MUESTREO

3.1. ESTRUCTURA DE LA RED DE MUESTREO

Las estaciones de la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) muestreadas en la presente Campaña 2016-17 se incluyen en la Tabla 7 y se cartografián en la Figura 1 y el Mapa 1. En la Figura 1 también se han señalado las estaciones que se han muestreado en campañas anteriores, para aportar una visión histórica de los muestreos. En la campaña 2012-2013 demostramos que las concentraciones relativamente altas de As en Alfaro (estación 20) se debían a la existencia de un foco de contaminación a pequeña escala en la zona Alfaro-Corella-Tudela, ya que las estaciones situadas al este de dicha zona mostraban niveles más bajos. Por lo tanto, desde la campaña 2014-2015 se eliminaron del muestreo todas las estaciones adicionales utilizadas en campañas anteriores.

Para conseguir los objetivos de la presente Campaña, que se han descrito anteriormente, el muestreo se ha programado y realizado únicamente en las 25 estaciones básicas de la Red, que están distribuidas en una malla regular de 25 km de lado (Tabla 7, Mapa 1). Estas 25 estaciones 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 en dicha malla regular de 25 km de lado (Tabla 7). De acuerdo con la óptima adecuación geográfica de esta Red, que ha permitido su mantenimiento en las cinco Campañas anteriores (2006-2007, 2008-2009, 2010-2011, 2012-2013 y 2014-2015), la hemos conservado también en la presente Campaña, con la finalidad de dar continuidad a los trabajos anteriores, sin introducir cambios geográficos que pudieran perturbar la regularidad de la Red y afectar en consecuencia a la comparación de los resultados obtenidos. Esta regularidad resulta especialmente destacable, 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 las zonas correspondientes estaban ocupadas 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 posteriores Campañas se localizaron y muestrearon varias estaciones adicionales (Figura 1), hasta que en la Campaña 2012-2013 demostramos que las concentraciones relativamente altas de As en Alfaro (estación 20) se debían a la existencia de un foco de contaminación a pequeña escala en la zona Alfaro-Corella-Tudela, ya que las estaciones situadas al este de dicha zona mostraban niveles más bajos. Por lo tanto, desde la campaña 2014-2015 se han eliminado del muestreo todas las estaciones adicionales utilizadas en campañas previas a la mencionada.

Para realizar efectivamente el muestreo de la presente Campaña, se utilizaron los trayectos definitivos a las estaciones que se habían definido en Campañas anteriores y que se habían almacenado en GPS. Previamente a los muestreos definitivos en primavera y otoño de 2016, se comprobaron todos los itinerarios a seguir en las 25 estaciones de muestreo, acreditando también que la especie buscada seguía presente en ellas y las posibles alteraciones de las condiciones ecológicas de las estaciones. Estas comprobaciones evitan posibles cambios sobrevenidos en la realización efectiva del muestreo con respecto a las campañas anteriores. Las características ecológicas de las 25 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, salvo en el caso de la estación 8 (Artajona) en el muestreo de otoño. En esta estación se registró un gran incendio a finales de agosto de 2016, el mayor ocurrido en Navarra en los últimos 30 años, ya que arrasó entre 2.700 y 3.000 hectáreas (<http://www.noticiasdenavarra.com/2016/08/26/sociedad/navarra/tension-y-expectacion-entre-anorbe-y-artajona>). La parcela donde se realizaba tradicionalmente el muestreo resultó afectada casi en su totalidad, por lo que, tras una exhaustiva exploración, se recolectó el musgo en los terrenos inmediatos a la parcela, que no habían resultado dañados. Por otra parte, resulta reseñable que la estación 14 (Peralta), que fue afectada por un incendio durante el verano de 2010, se ha recuperado completamente. Como se mencionó en Informes anteriores, una buena parte de la superficie de esta estación no se vio influida por el incendio y sigue albergando extensas masas de musgo en perfecto estado de muestreo, por lo que se ha continuado recolectando normalmente. También resulta reseñable que en todo el territorio muestreado, así como en general en toda España, se registró una importante sequía durante el periodo de

muestreo (abril-octubre de 2016). Este factor se ha tenido en cuenta para analizar los resultados obtenidos, especialmente a la hora de establecer comparaciones temporales interanuales.

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.

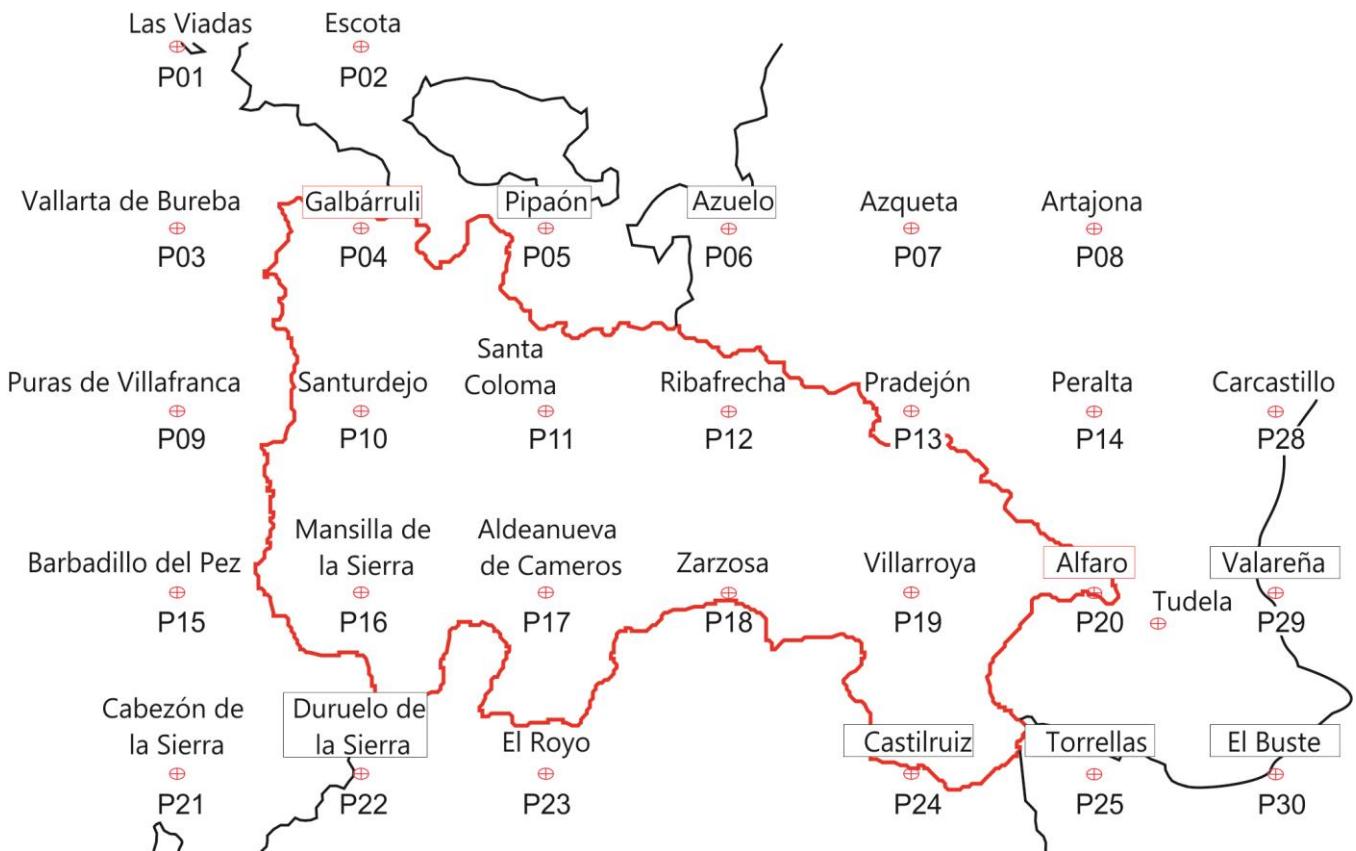


Figura 1. Localización de las estaciones de muestreo de la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) donde se ha recolectado el musgo *Hypnum cupressiforme* en alguna de las Campañas realizadas. Las estaciones 1-25 forman parte de la Red básica (malla regular de 25 km de lado) y se han muestreado en todas las Campañas realizadas (2006-2007, 2008-2009, 2010-2011, 2012-2013, 2014-2015 y 2016-2017). La estación 26 (Corella), situada entre Alfaro y Tudela, no aparece en la Figura por razones de claridad, y se muestreó únicamente en la Campaña 2010-11. La estación 27 (Tudela) se muestreó en las Campañas 2010-2011 y 2012-2013. Las estaciones 28-30 se muestrearon únicamente en la Campaña 2012-2013 y representan la ampliación de la malla regular de 25 km de lado hacia el Este. Para mayor detalle de las estaciones de la Red básica, ver Tabla 7.

Tabla 7. Localización de las estaciones de muestreo de la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) donde se ha recolectado el musgo *Hypnum cupressiforme* en la Campaña 2016-2017 (muestreo realizado en 2016). Estas 25 estaciones forman parte de la Red básica (malla regular de 25 km de lado) y se han muestreado en todas las Campañas realizadas (2006-2007, 2008-2009, 2010-2011, 2012-2013, 2014-2015 y 2016-2017).

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	Torrelas. Zaragoza

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

3.2. 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.

3.3. RECOLECCIÓN Y TRANSPORTE DE LAS MUESTRAS DE MUSGO

El muestreo efectuado en la Campaña 2016-17 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 2016, y la segunda en octubre de 2016. 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. Para asegurar la replicabilidad de los muestreos, en ambos periodos la recolección se efectuó exactamente en el mismo lugar de cada estación (salvo en el caso de la estación 8, Artajona, en el muestreo de octubre, por la alteración de la parcela de muestreo debido a un incendio ocurrido en agosto de 2016). En ningún caso, salvo el referido de Artajona, se registraron incidencias reseñables o alteraciones en el protocolo de muestreo, aunque resulta reseñable que en todo el territorio muestreado, así como en general en toda España, se registró una importante sequía durante el periodo de muestreo (abril-octubre de 2016).

Debe destacarse que en 2014 AENOR traspuso la norma europea para musgos en España: “Bioseguimiento con musgos. Acumulación de contaminantes atmosféricos en musgos recolectados in situ: desde la recolección hasta la preparación de muestras” UNE-EN 16414. Así mismo, en 2015 UNECE (*United Nations Economic Commission for Europe*) actualizó la normativa que se aplica a los muestreos de contaminantes en la Red Europea (*Heavy metals, nitrogen and POPs in European mosses: 2015 survey. Monitoring manual*), dentro del Programa *ICP-Vegetation*. En todos los procedimientos descritos en el presente Informe se han tenido en cuenta los documentos anteriores adaptados 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, 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 recogieron un mínimo de 30 submuestras de pesos similares y 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.

4. PROCESADO DE

LAS MUESTRAS

4.1. INTRODUCCIÓN

Tras el muestreo y subsiguiente secado en la Universidad de La Rioja (fotos inferiores), el procesamiento ulterior de las muestras de *Hypnum crupressiforme* se llevó a cabo en las instalaciones del Grupo de Ecotoxicología de la Universidad de Santiago de Compostela.



Las muestras llegaron al laboratorio del Grupo de Ecotoxicología en los meses de mayo y noviembre de 2016. El número de muestras recibidas fue de 25 para cada una de las épocas de muestreo (primavera y otoño de 2016), todas de la especie *Hypnum cupressiforme*.

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 de los contaminantes descritos en el Pliego de Prescripciones Técnicas: metales y metaloides (As, Cd, Ni, Pb y Hg), así como N total y 19 HAPs.

4.2. PROCESADO DE LAS MUESTRAS DE MUSGOS

Las muestras de las dos campañas realizadas (primavera y otoño de 2014) llegaron al laboratorio del Grupo de Ecotoxicología de la Universidad de Santiago de Compostela en los meses de mayo y noviembre de 2014. El número de muestras recibidas fue de 25 para cada una de las épocas de muestreo (primavera y otoño de 2014), 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 ($70\pm3\%$) 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 desechara. 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 desechará 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 el 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 ($70\pm3\%$) 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

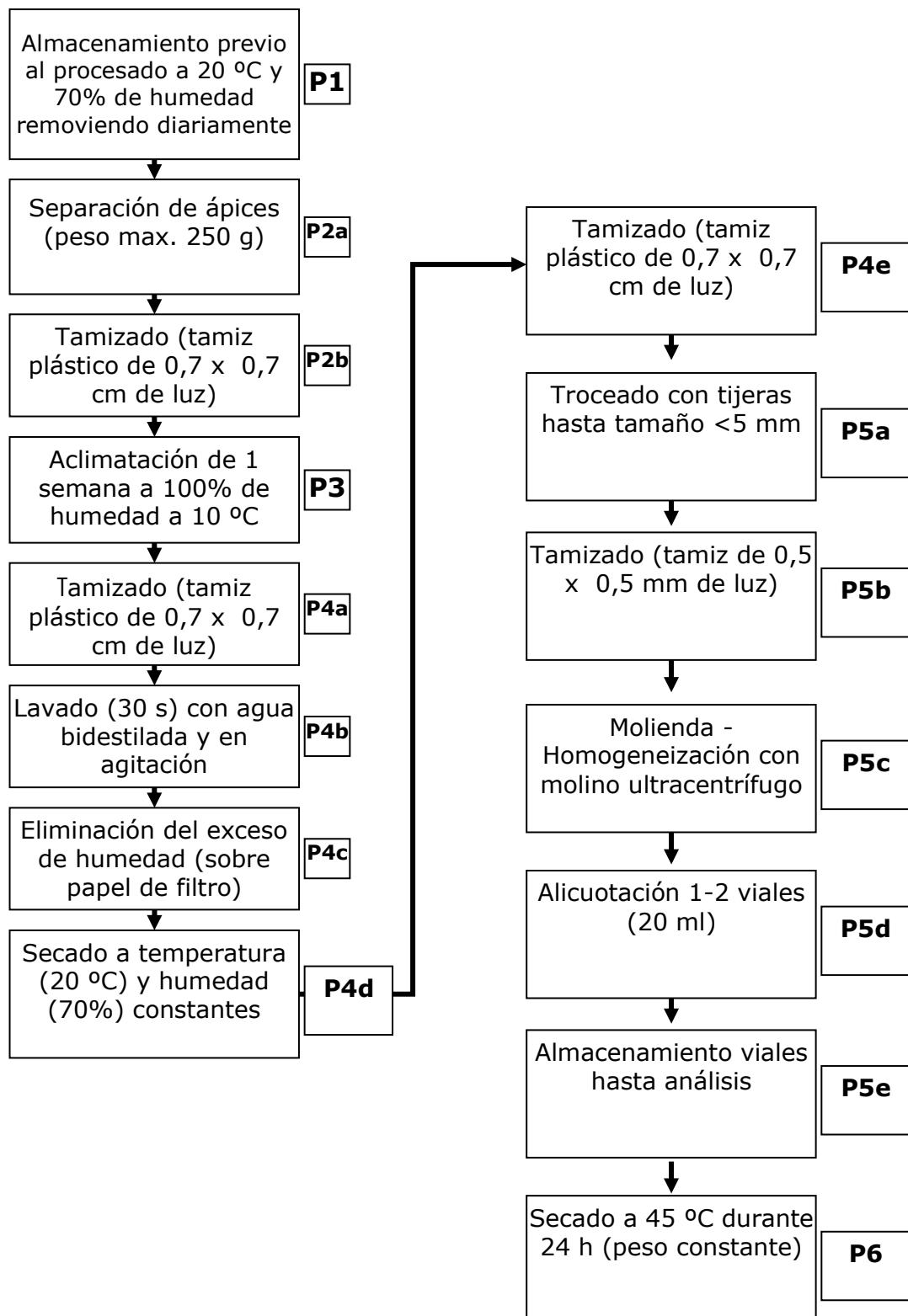
Para la molienda de los ápices es necesario trocearlos previamente (a tamaño <5 mm aproximadamente). Esto se realizó con tijeras de acero inoxidable en perfecto estado que se reemplazaron periódicamente. La muestra fue de nuevo tamizada por última vez a través de un tamiz de 0,5 x 0,5 mm de luz de malla 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 ZM200, con anillo tamiz y recipiente de aleación de titanio-niobio) 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 usualmente entre 14 y 30 g.

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

Abril 2016			Octubre 2016		
ID muestra	Nº de viales	Peso total	ID muestra	Nº de viales	Peso total
001-Hc	2	16,56	001-Hc	2	15,11
002-Hc	2	16,91	002-Hc	2	17,09
003-Hc	2	19,96	003-Hc	2	20,28
004-Hc	2	16,03	004-Hc	2	16,21
005-Hc	2	16,07	005-Hc	2	15,23
006-Hc	2	12,89	006-Hc	2	13,70
007-Hc	2	17,11	007-Hc	2	16,18
008-Hc	2	18,46	008-Hc	2	17,90
009-Hc	1	11,88	009-Hc	1	10,59
010-Hc	3	23,55	010-Hc	3	22,42
011-Hc	3	30,01	011-Hc	3	30,23
012-Hc	2	17,53	012-Hc	2	17,34
013-Hc	2	24,33	013-Hc	2	24,55
014-Hc	1	6,83	014-Hc	1	7,30
015-Hc	3	29,77	015-Hc	3	28,72
016-Hc	2	18,71	016-Hc	2	18,89
017-Hc	3	32,90	017-Hc	3	32,42
018-Hc	3	22,68	018-Hc	3	22,90
019-Hc	2	21,63	019-Hc	2	21,84
020-Hc	2	16,94	020-Hc	2	16,32
021-Hc	2	24,01	021-Hc	2	23,20
022-Hc	3	24,41	022-Hc	3	24,59
023-Hc	3	23,94	023-Hc	3	23,72
024-Hc	3	22,07	024-Hc	3	22,25
025-Hc	2	19,63	025-Hc	2	19,41

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 ($70\pm3\%$) 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. El material no retenido por el tamiz se desecha tras este tamizado y los posteriores.</p>

	<p>P3. Aclimatación</p> <p>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.</p>
	<p>P4a. 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>P4b. Lavado</p> <p>Los ápices se lavan durante 30 segundos en un baño de agitación con agua bidestilada.</p> <p>Después se extrae el musgo con pinzas de plástico, desecharando el material que permanezca en el agua.</p>



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>

		<p>P5d. Alicuotación</p> <p>El material molido se reparte en alícuotas de 20 mL, llenando de 1 a 2 viales.</p>
		<p>P5e. Almacenamiento de viales</p> <p>Los viales se almacenan hasta el momento del análisis.</p>
		<p>P6. Secado forzado</p> <p>Previamente al análisis, el material se seca en estufa de tiro forzado a 45 °C durante 24 h, hasta peso constante.</p>

4.3. ANÁLISIS QUÍMICO Y PRECAUCIONES ANALÍTICAS

Para determinar las concentraciones de As, Cd, 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 generador de ultrasonidos y un automuestreador para sólidos. Las concentraciones de Hg se determinaron con un analizador elemental de mercurio DMA 80 Milestone.

Para la determinación del Nitrógeno (N) y de la relación isotópica ($\delta^{15}\text{N}$), se pesaron alícuotas de las muestras (aprox. 3 mg) y se introdujeron en cápsulas de estaño (EuroVector). Las cápsulas se almacenaron en un desecador hasta la determinación de N y de la relación $\delta^{15}\text{N}$. Estos análisis fueron realizados por la Unidad de Técnicas Instrumentales de Análisis (UTIA, Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de A Coruña). Las muestras sufrieron una combustión en un analizador elemental (FlashEA1112, ThermoFinnigan) acoplado a un espectrómetro de masas de relación isotópica (Deltaplus, ThermoFinnigan). Como estándar de referencia para la cuantificación del contenido de N se empleó acetanilida. La calibración del gas de referencia (N₂) para el ¹⁵N atmosférico se realizó con IAEA-N-1 ((NH₄)₂SO₄), IAEA-N-2 ((NH₄)₂SO₄) e IAEA-NO-3 (KNO₃) como estándares. Las relaciones isotópicas ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) de las muestras fueron comparadas con el estándar (N₂ atmosférico), de tal forma que las proporciones obtenidas fueran comparables. La abundancia relativa del ¹⁵N en la muestra ($\delta^{15}\text{N}$) fue calculada mediante la expresión:

$$\delta^{15}\text{N} (\%) = [(R_{\text{muestra}}/R_{\text{estándar}}) - 1] \times 10^3, \text{ donde } R \text{ es la relación } ^{15}\text{N}/^{14}\text{N}.$$

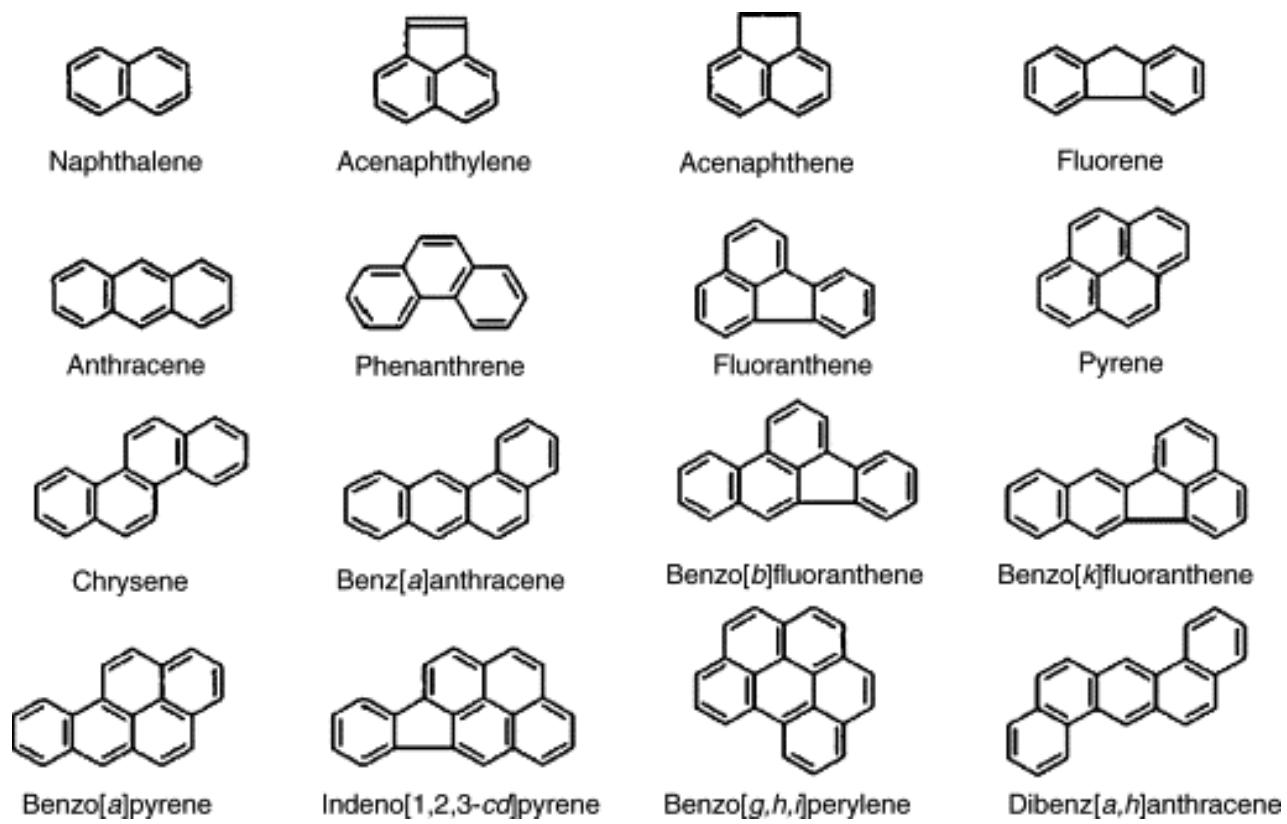
El contenido de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs-PAHs) en las 25 muestras de la Red se midió empleando una técnica de dispersión de matriz en fase sólida (MSPD: Concha-Graña *et al.*, 2015). Brevemente, aproximadamente 250 mg de musgo molido se mezclaron con C18 en un mortero de ágata. La dispersión homogeneizada se depositó en un tubo Envi-Florisil SPE (Supelco) con sulfato de sodio anhidro. Los HAPs se lavaron con 10 mL de hexano y 10 mL de una mezcla diclorometano:hexano (2:8), y los extractos se

concentraron hasta un volumen de aproximadamente 0,3 mL en un evaporador Syncore® Analyst (Büchi Labortechnik AG, Suiza), antes de la adición de patrones internos deuterados.

Se detectaron los 16 HAPs contemplados por la *Environmental Protection Agency (EPA)* de los Estados Unidos (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b+j)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, indeno(1,2,3-cd)pireno y benzo(ghi)perileno), así como reteno y benzo(e)pireno, por cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS), en un Trace GC (Thermo-Finnigan, USA), con una columna DB-XLB (60 cm x 0,25 mm, 0,25 µm de espesor; J&W Scientific, USA) acoplado a una trampa de iones MS (Polaris Q). Por lo tanto, se analizaron en total 18 HAPs.

En el Pliego de Prescripciones Técnicas se incluía también el perileno, que no figura en la lista de los 16 HAPs de la EPA, pero el análisis de este compuesto está limitado por la metodología de análisis utilizada en la actualidad (MSPD: Concha-Graña *et al.*, 2015). A pesar de las muchas ventajas de esta técnica (alta sensibilidad, necesidad de poca muestra, “*green-method*”, rapidez, replicabilidad, etc.), no permite la determinación precisa de este compuesto en musgo, ya que la propia matriz de éste interfiere en su determinación, e incluso sobrecargando la muestra con el compuesto, tampoco se puede cuantificar. En línea con esta cuestión, y de acuerdo con las razones siguientes, se recomienda eliminar el perileno de la lista de compuestos a analizar: 1) los problemas analíticos; 2) su ausencia de la lista de la EPA, ampliamente utilizada en todo el mundo; 3) el escaso interés que le ha prestado la comunidad científica, salvo en el caso de los invertebrados (Andersson y Achten, 2015); y 4) la presencia de un compuesto derivado del perileno en la lista de la EPA, al que sí se le ha prestado un notable interés. De todas formas, la lista de la EPA está sometida actualmente a un importante debate científico (Andersson y Achten, 2015), aunque sigue utilizándose mayoritariamente.

La estructura de los HAPs incluidos en dicha lista se muestra a continuación:



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).

El material de referencia utilizado fue M3 (Steinnes *et al.*, 1997), que corresponde al musgo terrestre *Pleurozium schreberi*. El análisis de este material permite controlar el proceso de extracción mediante el cálculo de las recuperaciones obtenidas frente a los valores certificados. Hay que señalar que este material sólo certifica las concentraciones de metales pesados, por lo que para N, $\delta^{15}\text{N}$ y los HAPs deben emplearse patrones internos para controlar la calidad del proceso analítico.

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. M3: material de referencia certificado de *Pleurozium schreberi*; L.C.: límite de cuantificación.

	As	Cd	Hg	Ni	Pb
M3 (%)	91	112	108	81	88
L.C. (mg g⁻¹)	0,20	0,02	0,03	0,1	0,1
Error (%)	6	5	3	6	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%, confieren un adecuado nivel de calidad analítica, y son los esperables para este tipo de matriz. Las recuperaciones obtenidas fueron en general satisfactorias.

En el caso del N, el error global, determinado mediante el uso de réplicas analíticas, fue del 4% (n=3) y para el δ¹⁵N del 2% (n=3).

4.4. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Las técnicas de cálculo de Niveles de Fondo basadas en funciones de densidad de los elementos requieren un número mínimo de muestras ($n \geq 50$) por trabajar con distribuciones. Puesto que la Red de La Rioja está compuesta por sólo 25 estaciones de muestreo básicas, 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).

Por otra parte, a los resultados obtenidos se les han aplicado métodos estadísticos descriptivos básicos (cálculo de medias, medianas y percentiles), análisis de *box-plots*, análisis de correlaciones y análisis multivariantes (Análisis de Componentes Principales).

5. RESULTADOS

DE METALES PESADOS

5. RESULTADOS DE METALES PESADOS

5.1. RESULTADOS DE LA CAMPAÑA 2016-2017

La Tabla 11 muestra las concentraciones medias anuales de los cinco elementos determinados en *Hypnum cupressiforme* para cada una de las estaciones de muestreo de la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR). También se muestra la comparación de los valores obtenidos en la campaña 2016-2017 con respecto a las cinco anteriores (2006-2007, 2008-2009, 2010-2011, 2012-2013 y 2014-2015), incluyendo los valores mínimo y máximo, la mediana y la media (Tabla 11, continuación). El Mapa 1 muestra la localización de las 25 estaciones de muestreo de la Red básica (malla regular de 25 km de lado) donde se ha recolectado musgo en las seis Campañas realizadas, incluyendo la presente (2006-2007, 2008-2009, 2010-2011, 2012-2013, 2014-2015 y 2016-2017). Por su parte, los Mapas 2-6 representan gráficamente las concentraciones encontradas en las diferentes estaciones en las seis campañas realizadas (muestreos de 2006, 2008, 2010, 2012, 2014 y 2016), 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 *kernel* de los elementos determinados (transformados logarítmicamente) se muestran en la Tabla 12. A continuación se comentarán los resultados obtenidos para cada elemento.

Arsénico

En la campaña 2016-2017 las concentraciones de As variaron entre 83 y 419 ng g⁻¹ en las 25 estaciones de la Red básica (Tabla 11, Mapa 2), por lo que la totalidad de las estaciones mostraban valores por debajo del Nivel de Fondo correspondiente (551 ng g⁻¹). Es la primera vez que ocurre este hecho en relación con el As, por lo que en la presente campaña se registra el mejor resultado histórico para As desde el inicio de la Red en 2006-2007. Además, sólo en seis estaciones las concentraciones de As han aumentado con respecto a la campaña anterior, aunque siempre lejos del Nivel de Fondo. Curiosamente, estas seis estaciones se distribuyen en tres pares de estaciones adyacentes (7 Ázqueta y 8 Artajona, 10 Santurdejo y 16 Mansilla, y 24

Castilruiz y 25 Torrellas). En el resto de estaciones el As ha disminuido, como también han disminuido los valores mínimo y máximo, la mediana y la media (Tabla 11, continuación), así como la moda (Tabla 12).

Estos hechos dibujan un panorama completamente diferente al de campañas anteriores, especialmente las de 2010-2011 y 2012-2013, en las que entre 12 y 14 estaciones superaban el Nivel de Fondo y algunas (concretamente dos, la 21 Cabezón de la Sierra y, especialmente, la 20 Alfaro) el Umbral Inferior de Calidad. Incluso, las concentraciones llegaron a ser crecientes en el tiempo (Tabla 11, Mapa 2). Sin embargo, la presente campaña es la primera en que el As en Alfaro no alcanza el Nivel de Fondo, aunque sigue siendo la estación que muestra la concentración más elevada de todas.

Además de la mejora generalizada registrada en la presente campaña, el progresivo descenso de As en las dos últimas campañas no sólo en Alfaro, sino en las estaciones de su entorno, hacen sospechar que el foco de As que se localizó en campañas anteriores en la zona de Alfaro-Tudela probablemente ha dejado de emitir este elemento. Conviene recordar que, tras la confirmación en la campaña 2010-2011 de la existencia concentraciones elevadas de As en Alfaro y su entorno, en 2012-2013 se prolongó la red de muestreo hacia el este, añadiéndose nuevas estaciones. Esto permitió conocer que los valores anormales de As se debían a un foco de contaminación a pequeña escala que sólo afectaba, en La Rioja, a dicha localidad, pero también se sufría en la zona de Navarra vecina de Alfaro. Todos estos datos avalan la robustez del proceso de biomonitorización de As con *Hypnum cupressiforme*, tanto en la escala espacial como en la temporal, ya que este método ha sido capaz de detectar geográficamente, con notable precisión, el foco de As y su zona de influencia, así como confirmar su actividad durante varios años y, finalmente, su cese.

No obstante, no debe descartarse que en el proceso anterior haya influido también el llamado “efecto de dilución”, por el que disminuiría la concentración de un cierto elemento en el musgo por la dilución debida el crecimiento de sus vástagos. En efecto, si en un momento determinado hubiese cesado la actividad del foco de As en el entorno de Alfaro, como parece ser el caso de acuerdo con los cambios temporales encontrados, la concentración en musgo descendería no sólo por esa causa (la falta de As en la atmósfera redundaría en el cese de carga de este elemento en el musgo), sino también por el “efecto de dilución”: el As interno, ya cargado cuando existía As en la atmósfera, se repartiría entre los viejos tejidos del musgo y los nuevos tejidos en crecimiento. Consecuentemente, disminuiría la concentración de As en el musgo.

La mejora generalizada de las concentraciones de As en todo el territorio muestreado se está consolidando en el tiempo, puesto que en la mayor parte de las estaciones, incluidas las que dieron problemas en el pasado, se llevan registrando 2-3 campañas con valores en descenso. No obstante, se recomienda continuar con la vigilancia de este elemento, que tradicionalmente es el que más problemas ha planteado en la Red y cuyas concentraciones relativamente altas en nuestro territorio fueron muestra de preocupación en un reciente artículo sintético referido a toda Europa (Harmens *et al.*, 2015b).

En conclusión, la calidad del aire ambiente es *MUY BUENA* respecto a As en el 100% del territorio muestreado, ya que las concentraciones de As encontradas en el musgo estaban no sólo por debajo del Umbral Inferior de Calidad, sino también del Nivel de Fondo, en todas las estaciones de muestreo. Es la primera vez que ocurre este hecho en la historia de la Red. Por lo tanto, las concentraciones de As no resultan preocupantes en ningún caso para la salud humana o la de los ecosistemas. No obstante, se recomienda continuar 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 en alguna campaña. Dado que el foco de As que existió en el pasado en la zona de Alfaro-Tudela parece haber cesado su actividad, si las concentraciones vuelven a ascender en el futuro, se recomienda intentar identificar la fuente de As en dicha zona definiendo una micro-malla más densa de estaciones de muestreo y analizando una especie más frecuente y abundante en esa área que *Hypnum cupressiforme*.

Cadmio

Las concentraciones de Cd variaron entre 45 y 773 ng g⁻¹ en las 25 estaciones de la Red básica (Tabla 11, Mapa 3). Estas altas concentraciones son totalmente sorprendentes en un elemento como el Cd, que en todo el registro histórico sólo había superado una vez el Nivel de Fondo, correspondiente a 178 ng g⁻¹ (estación 6 Azuelo en la campaña 2006-2007). En la presente campaña, 8 estaciones (32% del total) han superado dicho Nivel: 1 Las Viadas, 11 Santa Coloma, 16 Mansilla, 12 Ribafrecha, 6 Azuelo, 18 Zarzosa, 4 Galbárruli y 2 Escota (Tabla 11, Mapa 3). Entre ellas, Las Viadas, Santa Coloma, Mansilla, Ribafrecha y Azuelo se encuentran entre el Nivel de Fondo y el Umbral Inferior de Calidad, Zarzosa entre el Umbral Inferior y el Umbral Superior, y Galbárruli y Escota entre el Umbral Superior de Calidad y el Valor Límite. Geográficamente, estas concentraciones de Cd relativamente altas afectan a la zona noroccidental del territorio muestreado, así como a la mayor parte de la zona central y

meridional de La Rioja. Esta distribución geográfica sería compatible con una entrada de Cd desde el noroeste y una distribución posterior por amplias zonas del oeste, centro y sur de La Rioja, pero sin apenas rebasar las sierras suroccidentales y meridionales de la provincia, por lo que el proceso afectaría en mucha menor medida a las zonas limítrofes de Burgos y Soria. Tampoco parece afectar intensamente al tercio oriental del territorio muestreado, aunque sí se han registrado aumentos generalizados de Cd en esa zona, pero sin llegar a los Niveles de Fondo. Es decir, la entrada de Cd desde el noroeste se iría progresivamente diluyendo hacia el oeste, sur y sureste del territorio.

Con respecto a la evolución temporal de la concentración de Cd (Tabla 11; Mapa 3), sólo en 3 estaciones (9 Puras, 17 Aldeanueva de Cameros y 21 Cabezón de la Sierra) ha disminuido en la presente campaña con respecto a la anterior, mientras que en el resto ha aumentado, en algunos casos hasta más de 10 veces. Globalmente, han aumentado también el valor mínimo, el valor máximo, la mediana y la media (Tabla 11), así como la moda (Tabla 12). Por lo tanto, la gran estabilidad temporal que habían mostrado las concentraciones de Cd a lo largo del tiempo se ha roto completamente en la presente campaña.

Por todo lo anterior, el 88% del territorio muestra una calidad del aire *MUY BUENA* respecto a Cd, ya que las concentraciones encontradas en el musgo estaban por debajo del Umbral Inferior de Calidad en 22 de las 25 estaciones de muestreo. Dado que en ningún caso se supera el Valor Límite, las concentraciones no suponen riesgo para la salud de las personas ni la de los ecosistemas. Se recomienda continuar el seguimiento de las concentraciones de Cd en todo el territorio, para comprobar si el posible foco que parece haber barrido la zona estudiada desde el noroeste es suficientemente intenso y persistente en el tiempo para que se pueda alcanzar el Valor Límite en algunas estaciones.

Mercurio

Las concentraciones de Hg variaron entre 18 y 38 ng g⁻¹ en las 25 estaciones de la Red básica, y todas ellas se mantuvieron muy por debajo del Nivel de Fondo (252 ng g⁻¹: Tabla 11, Mapa 4). La mayor concentración detectada suponía tan sólo un 15% de dicho Nivel. Por lo tanto, como en el caso del As, el 100% del territorio muestra una calidad del aire muy buena en

relación con los niveles de Hg, y sus concentraciones no revisten peligro para la salud humana ni la de los ecosistemas.

La concentración de Hg ha disminuido en 23 de las 25 estaciones en la presente campaña con respecto a la campaña anterior y ha aumentado sólo en 2 (Tabla 11, Mapa 4). También han disminuido el valor mínimo, el valor máximo, la mediana y la media (Tabla 11), así como la moda (Tabla 12). No obstante, todos los cambios encontrados han sido muy ligeros y con concentraciones muy por debajo del Nivel de Fondo, por lo que apenas merece la pena atender a los cambios temporales. Por lo tanto, el Hg sigue conservando una notable estabilidad temporal en sus concentraciones.

Tabla 11. Concentraciones (medias anuales) de los metales analizados en muestras del musgo terrestre *Hypnum cupressiforme* recolectadas en la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) en la campaña 2016-2017 en las 25 estaciones de muestreo (EM) de la Red básica, distribuidas dentro de una malla regular de 25 km de lado. 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 la tendencia temporal de cada elemento en cada EM para todas las campañas realizadas (2006-2007, 2008-2009, 2010-2011, 2012-2013, 2014-2015 y 2016-2017). Las flechas indican correlativamente, de izquierda a derecha, la comparación de cada campaña con respecto a la anterior, comenzando por la comparación de las campañas 2006-2007 y 2008-2009. La flecha roja hacia arriba significa que la concentración ha aumentado en una campaña con respecto a la anterior, y la flecha verde hacia abajo significa que ha disminuido. Finalmente, se aportan los valores mínimo y máximo, la mediana y la media de los valores de la RABCALR en la presente campaña 2016-2017 (ver continuación de Tabla 11).

EM	As (ng g^{-1})	Cd (ng g^{-1})	Hg (ng g^{-1})	Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)
1 (Las Viadas)	109 ↑↑↑↓↓	<u>236</u> ↓↓↑↑↑	31 ↓↑↑↑↓	0,5 ↓↑↑↓↓	0,72 ↓↑↑↓↓
2 (Escota)	143 ↑↑↓↓↓	<u>773</u> ↓↓↓↑↑	25 ↓↓↑↑↓	0,6 ↓↑↑↓↓	0,70 ↓↑↓↓↓
3 (Vallarta)	349 ↑↑↑↓↓	72 ↓↑↓↑↑	20 ↓↓↓↓↓	0,6 ↓↑↑↓↓	0,62 ↓↑↓↓↓
4 (Galbárruli)	171 ↑↑↑↓↓	<u>719</u> ↓↓↓↓↑	23 ↓↑↓↑↓	0,6 ↓↑↑↓↓	0,86 ↑↓↑↓↓
5 (Pipaón)	152 ↓↑↑↓↓	156 ↓↑↓↓↑	24 ↓↓↓↓↑	0,5 ↓↑↑↓↓	0,98 ↑↓↑↓↓
6 (Azuelo)	130 ↑↑↑↓↓	<u>315</u> ↓↓↑↑↑	23 ↓↓↑↑↓	0,5 ↓↑↑↓↓	0,74 ↓↑↑↓↓
7 (Ázqueta)	163 ↓↑↓↓↑	67 ↓↑↓↑↑	21 ↓↓↑↑↓	0,5 ↓↑↑↓↓	0,57 ↓↓↓↓↓
8 (Artajona)	138 ↑↑↓↓↑	120 ↓↓↑↑↑	25 ↓↓↑↑↓	0,5 ↓↑↑↓↓	0,66 ↓↑↓↓↓
9 (Puras)	333 ↓↑↑↓↓	45 ↓↑↓↑↓	23 ↓↑↓↑↓	0,7 ↓↑↑↓↓	0,97 ↓↑↑↓↓
10 (Santurdejo)	137 ↑↑↓↓↑	176 ↓↑↓↑↑	32 ↓↑↓↑↓	0,8 ↓↑↑↓↓	1,04 ↓↑↓↓↓
11 (Santa Coloma)	155 ↑↑↓↓↓	<u>247</u> ↑↓↓↓↑	30 ↓↓↑↑↓	1,0 ↓↓↑↓↓	1,28 ↓↓↑↓↓
12 (Ribafrecha)	83 ↓↑↑↓↓	<u>307</u> ↓↓↑↑↑	18 ↓↑↓↑↓	0,3 ↓↑↑↓↓	0,72 ↑↑↓↓↓
13 (Pradejón)	161 ↑↑↓↓↓	69 ↓↑↓↑↑	24 ↓↓↑↑↓	0,5 ↓↑↑↓↓	0,94 ↓↑↓↓↓
14 (Peralta)	222 ↑↑↓↓↓	145 ↓↓↓↓↑	30 ↓↑↓↑↓	0,6 ↓↑↑↑↓	0,85 ↓↑↓↓↓
15 (Barbadillo Pez)	104 ↑↑↓↓↓	97 ↓↓↑↑↑	35 ↓↓↑↑↓	0,8 ↓↓↑↑↓	1,58 ↑↓↑↓↓
16 (Mansilla)	183 ↓↑↓↓↑	<u>301</u> ↓↓↓↓↑	24 ↓↓↑↑↓	0,6 ↓↑↑↑↓	1,16 ↓↓↑↓↓
17 (Aldeanueva Cros.)	153 ↓↑↓↓↓	70 ↓↑↓↑↓	36 ↑↑↑↑↓	0,7 ↓↑↑↑↓	1,30 ↑↑↑↓↓
18 (Zarzosa)	132 ↑↓↓↑↑	<u>488</u> ↓↓↓↓↑	29 ↓↓↑↑↓	1,2 ↓↑↑↑↓	1,23 ↓↓↓↓↓
19 (Villarroya)	220 ↑↑↓↓↑	66 ↓↓↓↓↑	33 ↓↓↑↑↓	0,6 ↓↑↑↑↓	1,19 ↓↓↑↓↓
20 (Alfaro)	419 ↑↑↑↓↓	104 ↓↓↓↓↑	26 ↓↓↑↑↓	0,7 ↓↑↑↑↓	1,05 ↓↓↑↓↓
21 (Cabezón Sierra)	149 ↑↑↑↓↓	82 ↓↑↓↑↓	23 ↓↓↑↑↓	0,8 ↓↑↑↑↓	1,06 ↑↑↓↓↓
22 (Duruelo)	238 ↑↑↑↓↓	120 ↓↓↑↑↑	31 ↓↓↑↑↓	0,8 ↓↑↑↑↓	1,35 ↓↑↓↓↓
23 (El Royo)	156 ↑↑↑↓↓	141 ↓↓↓↓↑	38 ↓↑↓↑↓	1,8 ↓↑↑↑↓	1,06 ↓↑↑↓↓
24 (Castilruiz)	314 ↑↑↓↓↑	63 ↓↑↓↑↓	34 ↓↓↑↑↓	0,7 ↓↑↑↑↓	0,97 ↓↓↓↓↓
25 (Torrelas)	164 ↑↑↓↓↑	61 ↓↓↑↑↑	26 ↓↓↑↑↓	0,4 ↓↑↑↑↓	0,82 ↓↓↑↓↓
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 RABCALR (25 estaciones básicas) en la campaña 2016-2017, y comparación con las campañas anteriores (2006-2007, 2008-2009, 2010-2011, 2012-2013, 2014-2015). 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.

Valores	As (ng g^{-1})	Cd (ng g^{-1})	Hg (ng g^{-1})	Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Mínimo	83↑↑↓↓	45↓↓↑↑	18↓↑↓↓	0,3↓↑↑↓	0,6↑↑↓↓
Máximo	419↑↑↑↓	773↓↓↓↑	38↓↓↑↓	1,8↓↑↑↓	1,6↓↑↓↓
Mediana	156↑↑↓↓	120↓↓↑↑	26↓↓↑↑	0,6↓↑↑↓	1,0↓↑↑↓
Media	187↑↑↑↓	202↓↓↑↑	27↓↓↑↓	0,7↓↑↑↓	1,0↓↑↓↓

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 la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) en las seis campañas realizadas, así como en la zona cantábrica de España (Cant.: Fernández *et al.*, 2002). Los valores de esta Tabla se relacionan con las Figuras 2-6 y están transformados logarítmicamente (\log_{10}).

	2006	2008	2010	2012	2014	2016	Cant.
As (ng g^{-1})	2,51	2,54	2,72	2,82	2,53	2,18	2,14
Cd (ng g^{-1})	2,06	1,90	1,87	1,75	1,69	1,93	-
Hg(ng g^{-1})	1,64	1,49	1,48	1,43	1,52	1,38	1,59
Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1,01	0,01	0,20	0,69	0,44	-0,25	0,33
Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,50	0,39	0,33	0,42	0,23	0,01	0,77

Níquel

Las concentraciones de Ni variaron entre 0,3 y 1,8 $\mu\text{g g}^{-1}$ en las 25 estaciones de la Red básica y, como en el caso de As y Hg, todas ellas se mantuvieron muy por debajo del Nivel de Fondo, que es 9,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Tabla 11, Mapa 5). No parece haber un patrón geográfico consistente en la distribución de las concentraciones de Ni aunque, como ocurría en la campaña anterior, los mayores valores parecían encontrarse en la mitad sur del territorio, especialmente en el cuadrante suroccidental, dentro de una notable homogeneidad.

Con respecto a la campaña anterior, la concentración de Ni ha disminuido en todas las estaciones, y los valores globales (mínimo, máximo, media, mediana y moda) también son todos inferiores con respecto a la campaña anterior (Tablas 11 y 12).

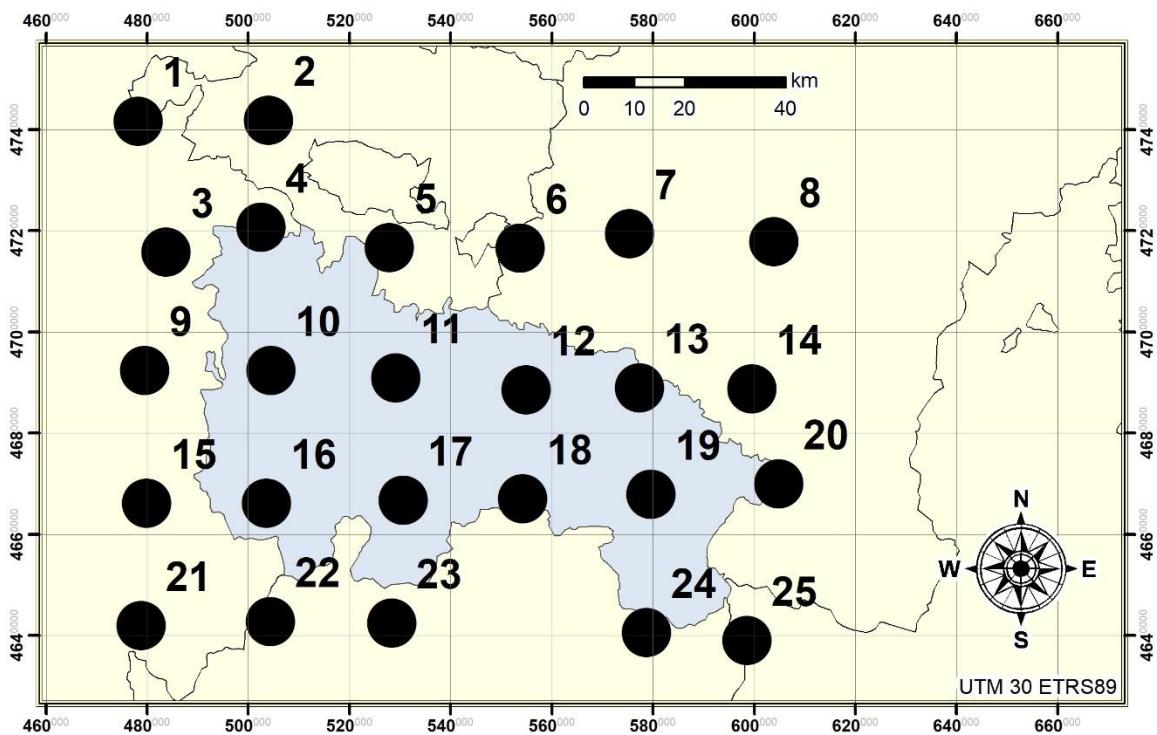
En consecuencia, el 100% del territorio muestra una calidad del aire muy buena en relación con el Ni y los valores de este elemento no presentan problemas para la salud de las personas ni de los ecosistemas. Dada la variabilidad espaciotemporal de las concentraciones de Ni, y que en el pasado se han registrado valores muy altos en algunas ocasiones, se recomienda continuar con su vigilancia para profundizar en el conocimiento de las causas de su variación, tanto en el espacio como en el tiempo.

Plomo

Las concentraciones de Pb variaron entre 0,6 y 1,6 $\mu\text{g g}^{-1}$ en las 25 estaciones de la Red básica, y todas ellas se mantuvieron claramente por debajo del Nivel de Fondo (13,8 $\mu\text{g g}^{-1}$: Tabla 11, Mapa 6). La mayor concentración detectada en la Red suponía un 12% de dicho Nivel. En consecuencia, y como se ha señalado para As, Ni y Hg, el 100% del territorio muestra una calidad del aire muy buena en relación con el Pb.

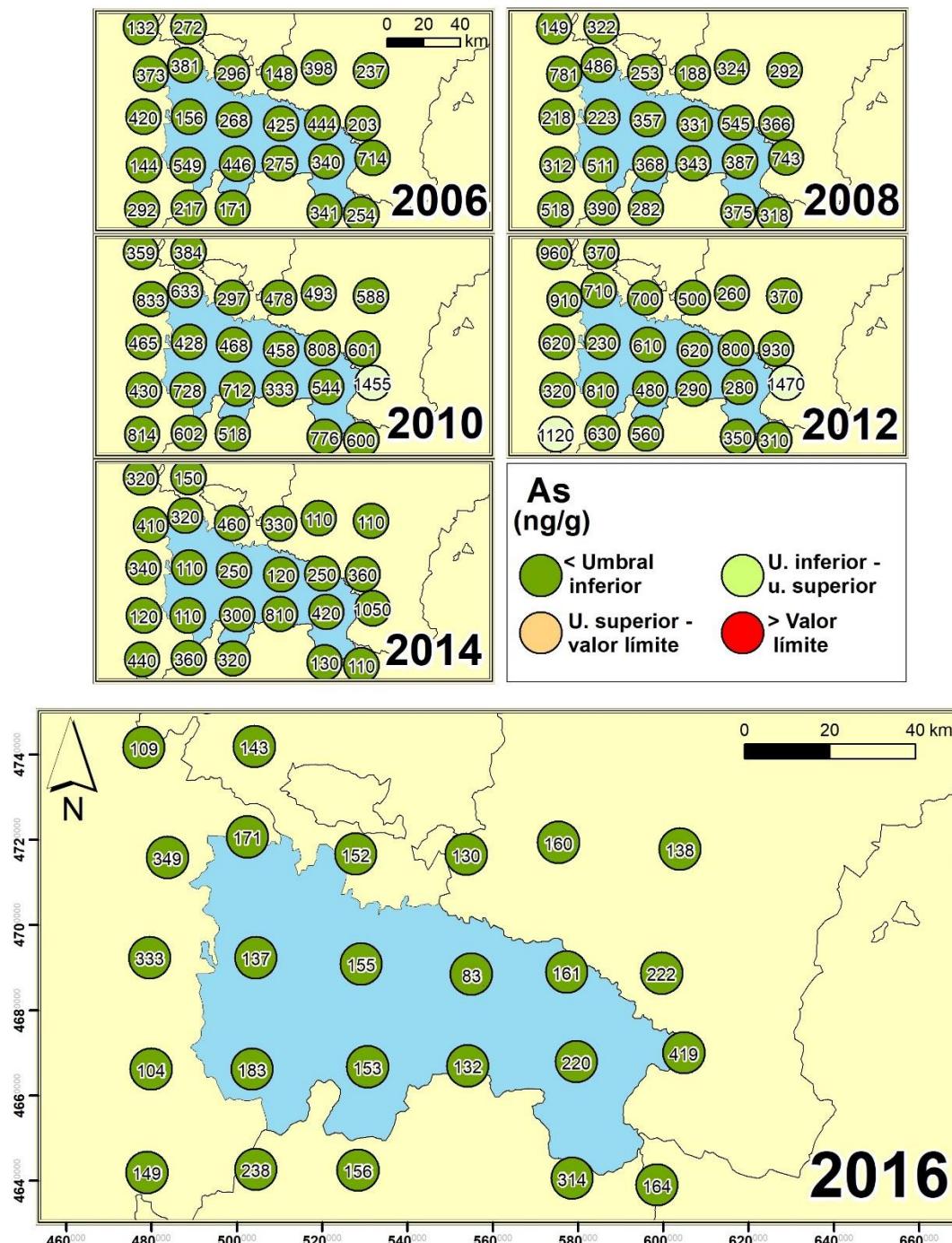
Incluso contando con las bajas concentraciones de Pb encontradas en la Red a lo largo del tiempo, en la presente campaña dichas concentraciones han disminuido en todas las estaciones de muestreo salvo en una (23 El Royo: Tabla 11, Mapa 6), y también han disminuido los valores mínimo y máximo, la mediana, la media y la moda (Tablas 11 y 12). Tanto los valores de las estaciones (en su inmensa mayoría) como los valores globales llevan disminuyendo al menos 2 o 3 campañas seguidas. Como ocurría con el Hg, los cambios espaciotemporales han sido relativamente pequeños. Por lo tanto, y como se ha comentado para dicho elemento, el Pb también muestra una notable estabilidad temporal. No obstante, se recomienda continuar con su vigilancia para comprobar, en su caso, que se siguen manteniendo estos valores tan satisfactorios.

Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja



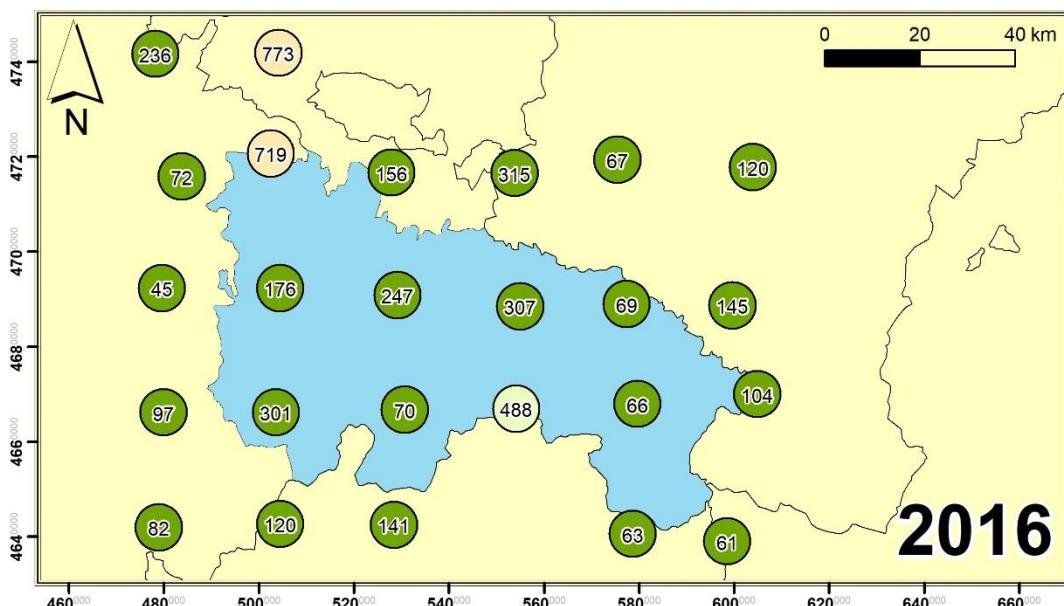
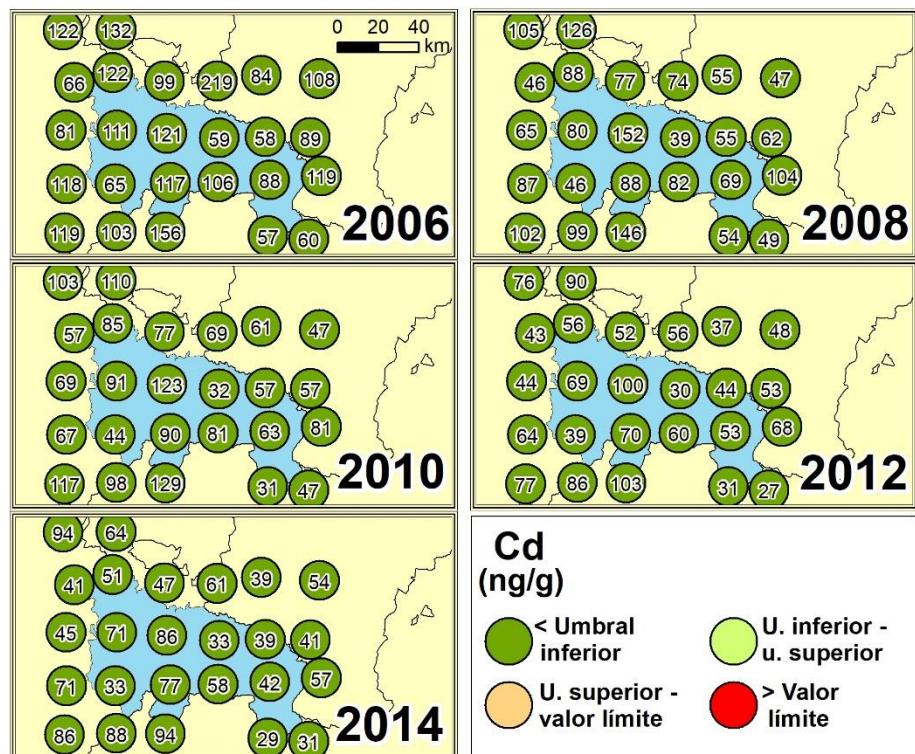
Mapa 1. Localización de las estaciones de muestreo de la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) donde se ha recolectado el musgo *Hypnum cupressiforme* en la Campaña 2016-2017 (muestreo realizado en 2016). Estas 25 estaciones forman parte de la Red básica (malla regular de 25 km de lado) y se han muestreado en todas las Campañas realizadas, incluyendo la presente (2006-2007, 2008-2009, 2010-2011, 2012-2013, 2014-2015 y 2016-2017). Para mayor detalle de las estaciones, ver Tabla 7.

Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja



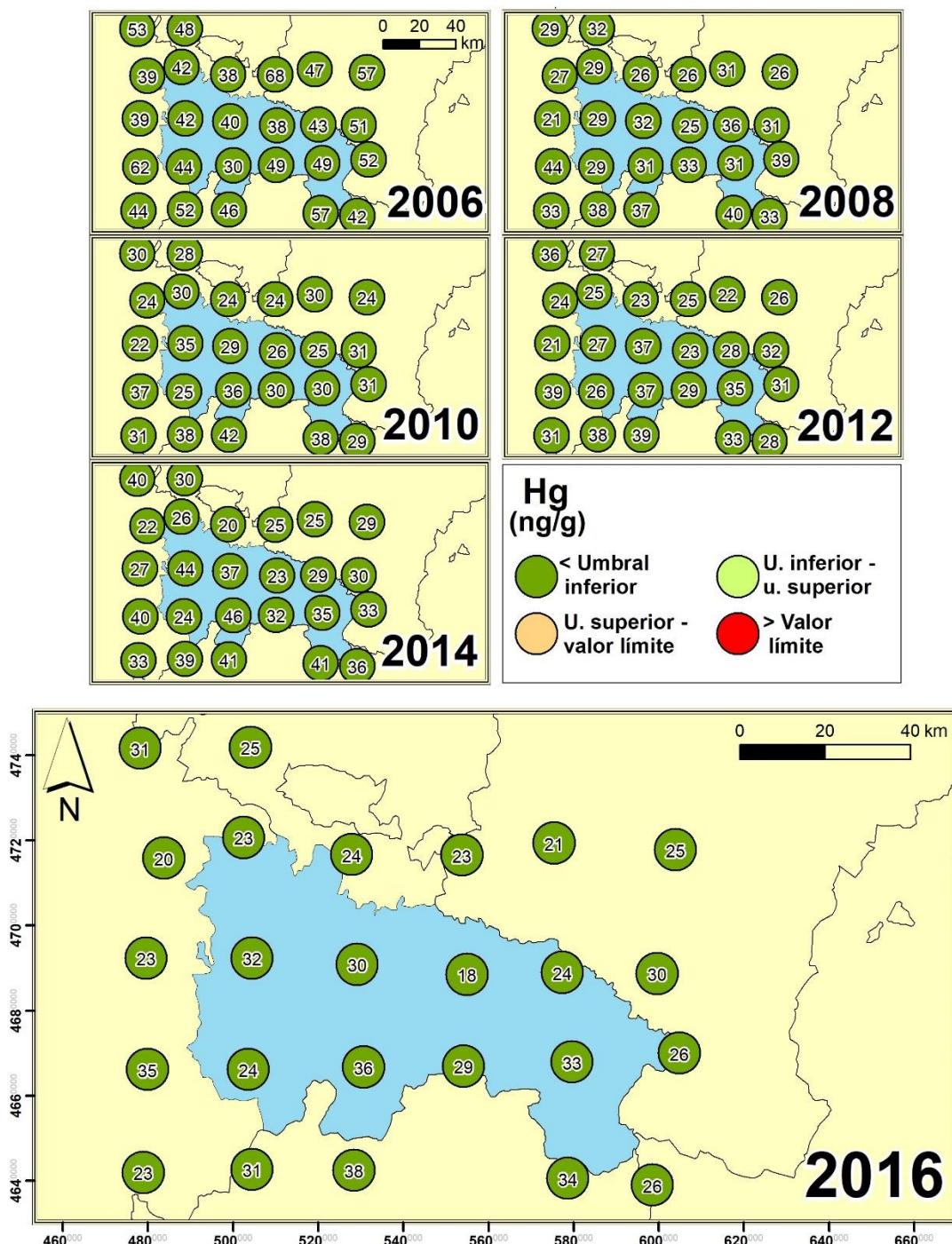
Mapa 2. Concentraciones de As (ng g^{-1}) en *Hypnum cupressiforme* en las estaciones de muestreo de la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) para el muestreo de 2016 (campaña 2016-2017) y los cinco anteriores (2006, 2008, 2010, 2012 y 2014). Se valora la calidad 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.

Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja



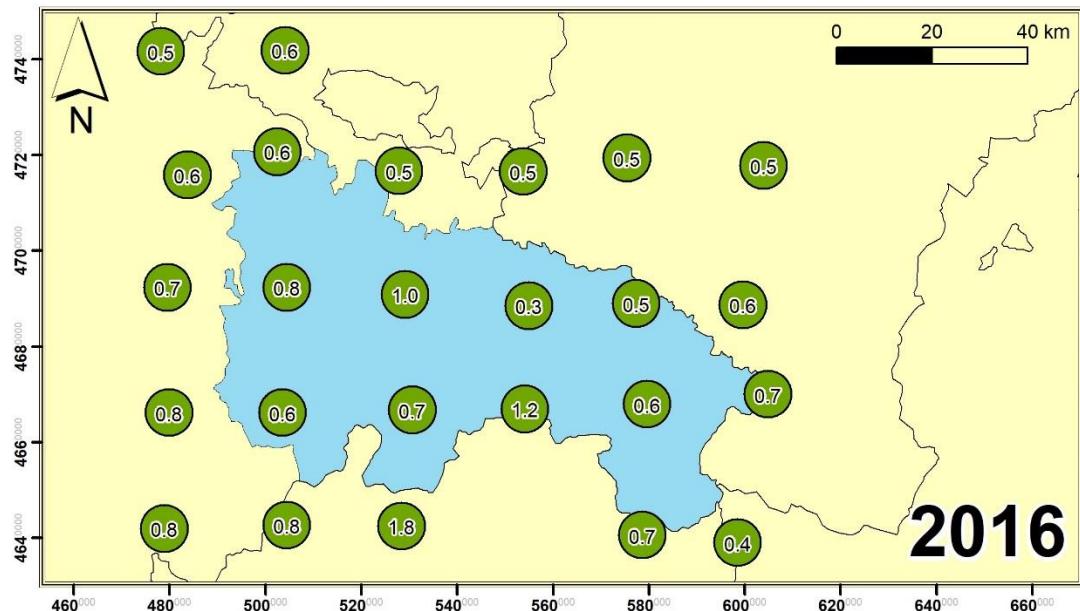
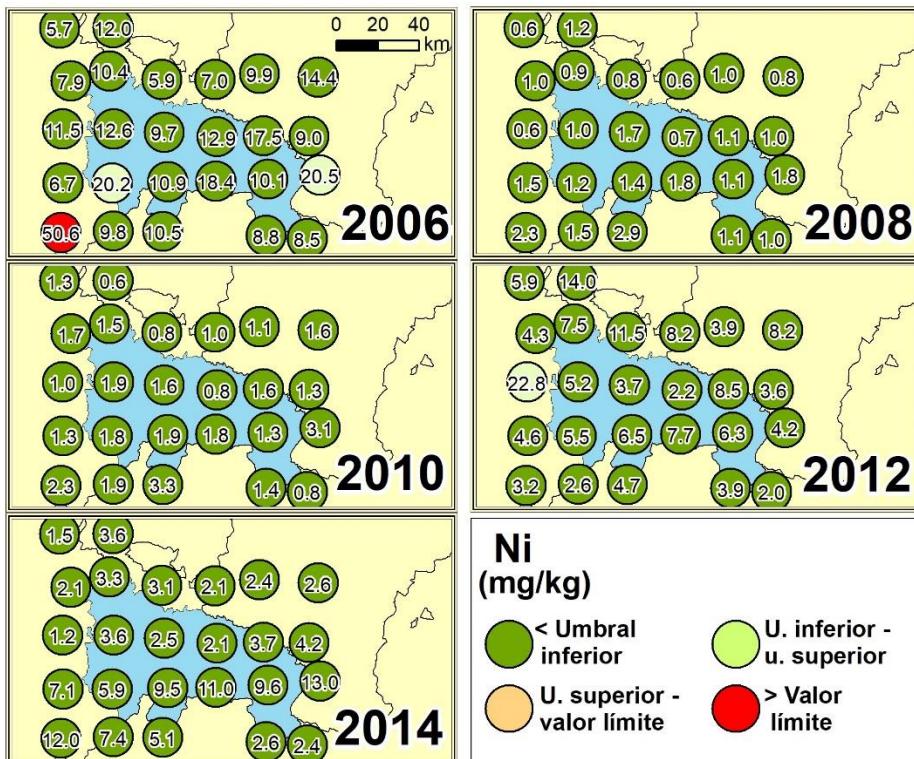
Mapa 3. Concentraciones de Cd (ng g^{-1}) en *Hypnum cupressiforme* en las estaciones de muestreo de la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) para el muestreo de 2016 (campaña 2016-2017) y los cinco anteriores (2006, 2008, 2010, 2012 y 2014). Se valora la calidad 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.

Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja

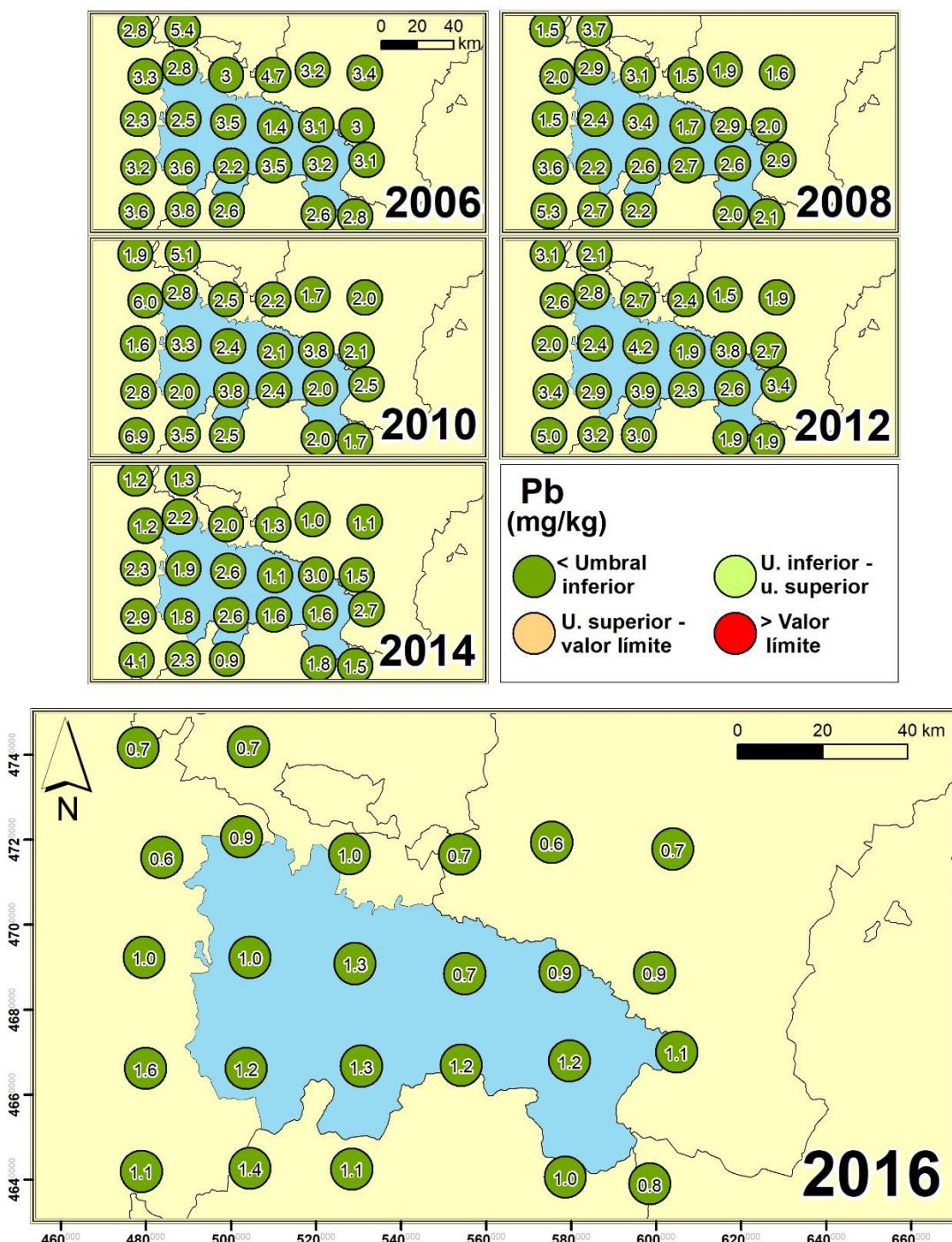


Mapa 4. Concentraciones de Hg (ng g^{-1}) en *Hypnum cupressiforme* en las estaciones de muestreo de la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) para el muestreo de 2016 (campaña 2016-2017) y los cinco anteriores (2006, 2008, 2010, 2012 y 2014). Se valora la calidad 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.

Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja



Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja



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 la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) para el muestreo de 2016 (campaña 2016-2017) y los cinco anteriores (2006, 2008, 2010, 2012 y 2014). 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.

5.2. COMENTARIOS GLOBALES A LOS RESULTADOS DE LA CAMPAÑA 2016-2017

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 estuviese 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 $FC = 2 \times NF$ al *Umbral Inferior* de calidad del aire ambiente. A partir de ahí, se calculan el *Umbral Superior* y el *Valor Límite* correspondientes 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 aproximación hacia la resolución del problema de clasificación de la situación ambiental, mientras no se disponga de modelos realistas y ajustados a cada territorio específico y, en concreto, a cada Comunidad Autónoma. 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 As, Hg, Ni y Pb en el 100% del territorio muestreado, puesto que sus concentraciones en el musgo se encuentran en todas las estaciones muy por debajo no sólo de los Umbrales Inferiores de Calidad, sino también muy por debajo (en su inmensa mayoría) de los Niveles de Fondo. Por su parte, en el caso del Cd, y por primera vez en la historia de la Red, se han encontrado valores relativamente altos. En concreto, el 88% del territorio (22 de las 25 estaciones) muestra una calidad del aire *MUY BUENA* respecto a Cd, con concentraciones por debajo del Umbral Inferior de Calidad, mientras que una estación se

encuentra entre el Umbral Inferior y el Umbral Superior, y dos entre el Umbral Superior de Calidad y el Valor Límite. Dado que en ningún caso se supera el Valor Límite, las concentraciones no suponen riesgo para la salud de las personas ni la de los ecosistemas. La situación del Cd en la campaña 2016-2017 es compatible con una entrada de este elemento desde el noroeste, que ha afectado a amplias zonas del oeste, centro y sur de La Rioja, atenuándose su efecto tanto hacia el este como hacia las provincias vecinas de Burgos y Soria. Conocer las variaciones futuras de Cd en el territorio estudiado supone un reto sumamente interesante para seguir corroborando y contrastando la validez de la biomonitorización de metales pesados con musgo nativo.

Para el As, por primera vez en la serie histórica, no ha habido ninguna estación que superase el Nivel de Fondo, ni siquiera Alfaro, que ha resultado problemática en todas las campañas anteriores (Mapa 2). Las variaciones espaciotemporales de los datos de As indican que la técnica de biomonitorización con musgo ha sido capaz de localizar geográficamente el foco de este elemento en el entorno de Alfaro-Tudela, así como de detectar su actividad en el tiempo, sugiriendo así mismo el cese progresivo de su actividad en los últimos años (y más concretamente, en las dos últimas campañas). Esto muestra la robustez de las técnicas de biomonitorización de metales pesados utilizando musgo nativo. La vigilancia futura de As sería crucial para comprobar si el foco permanece inactivo o, por el contrario, recupera su actividad.

El Ni ha mostrado niveles muy bajos en la presente campaña, lo que sigue confirmando una tendencia descendente en las dos últimas campañas. No obstante, analizando la serie histórica se observan algunas irregularidades tanto en el tiempo como en el espacio, por lo que este elemento sufre variaciones poco previsibles para las que no se ha encontrado todavía una justificación sólida, aunque en todo caso estas variaciones no revisten riesgo para la salud humana y la de los ecosistemas.

Contrariamente al Ni, el Hg y el Pb muestran una gran estabilidad temporal, así como cambios espaciales poco acusados. Son, por lo tanto, elementos altamente previsibles y que nunca han mostrado concentraciones superiores a sus Niveles de Fondo. No obstante, como ha ocurrido en esta campaña con el Cd, nunca es descartable un aumento de sus concentraciones como consecuencia de la nueva actividad de un foco anteriormente inactivo o inexistente. Por lo tanto, también resulta interesante conocer la evolución futura de Hg y Pb.

De acuerdo con todo lo anterior, **los resultados de la presente campaña son los mejores obtenidos históricamente para As, Hg, Ni y Pb**, y ninguna de las concentraciones detectadas suponen riesgo para la salud humana ni la de los ecosistemas, dado que todas ellas se encuentran por debajo, o muy por debajo, de los Niveles de Fondo. Por lo tanto, se puede concluir que **la calidad del aire ambiente es muy buena respecto a As, Hg, Ni y Pb en el 100% del territorio muestreado, y respecto a Cd en el 88%**. En todo caso, las concentraciones de Cd no revisten riesgo para la salud humana ni la de los ecosistemas, puesto que nunca han rebasado el Valor Límite. Se recomienda el seguimiento futuro de todos los metales, para comprobar que estos estándares de calidad se mantienen o mejoran en el futuro, así como para profundizar en el conocimiento de las causas que provocan las variaciones espaciotemporales detectadas, en particular las de As, Cd y Ni.

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 (Tabla 14), factor que puede influir en ocasiones sobre la capacidad de absorción, la intensidad de deposición, el crecimiento del musgo, etc. (Schroder *et al.*, 2008). No obstante, en la presente campaña se han registrado, por primera vez, dos correlaciones significativas, de carácter positivo, entre los metales (concretamente, Ni y Pb) y la altitud (al menos $P<0,01$). En el resto de campañas, la altitud estaba correlacionada (siempre positivamente) sólo con un metal (Ni en 2008-2009, Hg en 2010-2011 y Cd en 2014-2015) o con ninguno (campañas 2006-2007 y 2012-2013). Dada la debilidad y escasez de estas correlaciones, no se puede avanzar una hipótesis sólida que las justifique, pero habrá que confirmar si en próximas campañas aumentan las correlaciones entre los metales y la altitud, como ha ocurrido en la presente campaña.

5.3. 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 la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR; ver Tabla 11) y los de otros territorios: redes nacionales de Europa referidos a la Campaña 2010-11 (Harmens *et al.*, 2013a, 2015b), 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. Resulta interesante señalar que en el periodo 2015-2017 se ha desarrollado una **nueva campaña de la Red Europea de Biomonitorización de la Deposición Atmosférica de Metales Pesados en Musgos (Heavy Metals in Mosses Survey, European Moss Survey)**, en la que ha participado la RABCALR. Esta participación es fundamental para establecer una comparación sólida, robusta y actual entre las concentraciones de metales pesados en La Rioja y los países participantes, de cara a conocer la situación riojana en el contexto europeo.

En el caso del As, y al contrario de lo que ocurría en anteriores campañas (dados el descenso generalizado del As en nuestra Red), **la mediana de la RABCALR en la campaña 2016-2017 era inferior a la de la mayoría de países europeos**, el conjunto de Europa, el norte de España e incluso algunas zonas aparentemente prístinas de Navarra como el Señorío de Bértiz. Sólo se encontraban concentraciones más bajas en los países escandinavos, Rusia, Bielorrusia, Estonia y Suiza. Este hecho es sumamente importante, puesto que los altos valores registrados en nuestra Red en el pasado fueron muestra de preocupación en la Red europea (Harmens *et al.*, 2015b). La tendencia del As en Europa (Harmens *et al.*, 2013a, 2015b) 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 21%, un porcentaje parecido, aunque menor, al 30% de descenso que han experimentado las emisiones de As en la UE, probablemente por la contribución adicional del polvo arrastrado por el viento a la deposición de éste y otros elementos (Harmens *et al.*, 2015b). 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, y también en el periodo 1995-2010, aunque en este caso el descenso no es estadísticamente significativo (Harmens *et al.*, 2015b). Por lo tanto, los resultados de nuestra Red en las dos últimas campañas, y especialmente en la presente, vienen por fin a confirmar el descenso de As en La Rioja, en línea con lo que ocurre en gran parte de Europa. Esto aconseja **continuar las actividades de la Red de La Rioja** en el futuro, para comprobar la tendencia marcada por las dos últimas campañas. Por otra parte, dado que hemos participado en la campaña europea de 2015-2017, en el futuro se podrán conseguir comparaciones incluso más fiables en un contexto geográfico más amplio. Todo ello representa un gran reto de cara al futuro inmediato.

Para el **Cd**, y a pesar del aumento registrado en amplias zonas de nuestra Red en la presente campaña, se sigue confirmando que **la mediana de la RABCALR era menor** que la encontrada en la gran mayoría de los restantes territorios considerados. Esto obliga a relativizar el aumento encontrado en nuestra Red en la presente campaña, y por lo tanto sugiere considerar que la situación del Cd en la RABCALR no resulta especialmente preocupante. No obstante, esta situación sí aconseja continuar los muestreos en el futuro para conocer la evolución espaciotemporal del Cd y comprobar que el aumento registrado en esta campaña se ha debido a una irrupción puntual proveniente del noroeste. En los últimos estudios globales realizados en Europa (muestreo 2010-2011: Harmens *et al.*, 2013a, 2015b), 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 el sur de Polonia, Rumanía, Eslovaquia, Croacia, Ucrania, Eslovenia 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. La tendencia media en Europa desde 1990 a 2010, tanto en la concentración en musgo como en la deposición modelizada, es un descenso en torno al 50% (Harmens *et al.*, 2015b), aunque ralentizado desde 2000. Así

mismo, la emisión antropogénica de Cd en la región EMEP ha descendido en un 65% desde 1990 (Harmens *et al.*, 2015b). Todos estos descensos son lógicos si se tiene en cuenta que el Cd, junto con Hg y Pb, era uno de los elementos diana de las medidas controladoras de la contaminación propuestas a finales de los años 90 por el Convenio sobre Contaminación Atmosférica Transfronteriza de Largo Alcance (*Long-Range Transboundary Air Pollution*, LRTAP). Todo ello contrasta con el aumento registrado en nuestra Red en la presente campaña, lo que aconseja, como se ha dicho anteriormente, la continuación de los muestreos.

Para el **Hg**, la mediana de la RABCALR sigue siendo **menor que la hallada en todos los territorios considerados, tanto europeos como españoles**, lo cual confirma los datos de campañas anteriores. Al contrario que otros metales, el Hg es un contaminante global que puede ser transportado en la atmósfera a cualquier parte del planeta, por lo que suele mostrar variaciones específicas que además están determinadas por factores distintos a los que afectan a otros metales. 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, 2015 b). Los mayores niveles en musgo se encontraron en Albania y Macedonia, seguidas por Italia, Polonia y Francia, e incluso había valores relativamente altos en Noruega y las Islas Feroe. 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 (por ejemplo en Macedonia y regiones de Italia), 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, pero el descenso entre 1995 y 2010 no resultó significativo (Harmens *et al.*, 2015 b). Además, el descenso del 14% en Hg entre 1995 y 2010 fue menor que el registrado en la deposición modelizada de EMEP en Europa (27%) (Harmens *et al.*, 2015 b). Esta discrepancia es la responsable de que, para el Hg, la deposición modelizada de EMEP no sea la principal variable predictora de las concentraciones en musgo, al contrario de lo que ocurre con Pb o Cd.

En este sentido, las emisiones antropogénicas de Hg se han reducido un 60% en la región EMEP desde 1990, de acuerdo con la importancia que se le dio a la reducción de las emisiones de Hg en el Convenio LRTAP anteriormente citado, pero las peculiaridades químicas del Hg y la facilidad de su transporte a larga distancia (incluso intercontinental) pueden haber modulado a la baja el impacto real de dicha reducción con respecto a las registradas, por ejemplo, en Cd y Pb (Harmens *et al.*, 2015 b). Se estima que el transporte intercontinental contribuye actualmente a la deposición del 65% del total de Hg en la región EMEP, por lo que en 2013 se adoptó el Convenio de Minamata por parte del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (United Nations Environment Programme, UNEP), con el objetivo de reducir la contaminación por este elemento.

De acuerdo con el drástico y generalizado descenso del Ni en nuestro territorio en la presente campaña, la situación comparativa con el resto de países y territorios considerados ha cambiado de manera espectacular. Concretamente, la mediana de las concentraciones de **Ni** en la RABCALR ha pasado de estar por encima de la gran mayoría de territorios considerados a estar **por debajo de todos ellos salvo Bielorrusia**. Los datos de la última campaña europea en musgo (2010-2011: Harmens *et al.*, 2013a, 2015 b) 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 europea es similar a la encontrada en 2005, y este elemento se relaciona tanto con la deposición de partículas minerales de polvo transportadas por el viento como con fuentes locales de contaminación (Harmens *et al.*, 2015 b). Las concentraciones de Ni han aumentado en Islandia y Croacia, pero 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, probablemente (como se ha comentado anteriormente para otros elementos) porque una cierta parte de la deposición de metales proviene de polvo transportado por el viento. Además, ya se ha comentado que la tendencia al alza o a la baja tiene una notable componente local porque varía entre los distintos países. En muestras de musgo de la Red de La Rioja, la evolución temporal del Ni en ha tenido altibajos a lo largo de las campañas realizadas, por lo que no guarda relación con su evolución en Europa. Las grandes fluctuaciones que sufre este metal en el territorio estudiado aconsejan **continuar con su seguimiento**.

Para el **Pb**, la mediana de la RABCALR en la presente campaña es notablemente menor que en todos los territorios considerados salvo Islandia. En Europa, los países del norte son los que muestran las concentraciones más bajas de Pb (Harmens *et al.*, 2015b). 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 de uso 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, 2015b). Este hecho está de acuerdo con la tendencia a la baja registrada en nuestra Red. Sin embargo, las concentraciones en Rumanía se han mantenido altas porque la prohibición completa del uso del Pb tuvo efecto sólo 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 hasta 2010, la mediana media de las concentraciones de Pb en musgo ha descendido un 77%, en línea con la disminución de un 74% en la deposición modelizada y de un contundente 90% en la emisión antropogénica en la región EMEP (Harmens *et al.*, 2015b). Este drástico descenso está en consonancia con el hecho de que la reducción de Pb era uno de los objetivos principales del Convenio LRTAP aludido anteriormente. En la RABCALR, se han registrado ascensos y descensos a lo largo de las campañas realizadas, lo cual no refleja completamente la tendencia europea. Sin embargo, para interpretar correctamente estos altibajos encontrados en la RABCALR debe tenerse en cuenta que las concentraciones detectadas son muy bajas, y siempre se han mantenido por debajo del Nivel de Fondo en todas las campañas desarrolladas, por lo que los ascensos y descensos registrados no son preocupantes. No obstante, 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 generalizadas de **As, Hg, Ni y Pb** presentes en el musgo en la presente campaña de la RABCALR están de acuerdo con la ausencia o escasa presencia de fuentes significativas de dichos metales en nuestro territorio (Harmens *et al.*, 2007, 2008a, 2008b, 2010, 2012, 2013a, 2015b). 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). La mejora sustancial registrada en las dos últimas campañas de nuestra Red (con el 100% de las estaciones por debajo del Nivel de Fondo en 2016-2017) permite ser optimista de cara al futuro, y en todo caso las concentraciones detectadas nunca han sido preocupantes para la salud humana o la de los ecosistemas. No obstante, se recomienda su **seguimiento para comprobar su evolución espaciotemporal** y la potencial aparición de focos. 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. Con respecto al **Ni**, las fuentes antrópicas principales en los últimos años en Europa han sido las refinerías de petróleo y las centrales productoras de electricidad y calor. Las concentraciones medidas en la RABCALR en la última campaña han sido muy bajas y por lo tanto no revisten peligro para la salud humana o de los ecosistemas, dado que no se ha superado en ninguna estación el Nivel de Fondo y, en consecuencia, el 100% del territorio muestra una calidad del aire muy buena en relación con el Ni. No obstante, como en el caso del As, se recomienda **continuar con la serie del Ni para estudiar las causas de sus fluctuaciones espaciotemporales**. 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. En todo caso, en los análisis globales realizados en Europa tomando como base las concentraciones de metales en musgo halladas en la última campaña (2010), se ha identificado que el Pb es un metal asociado al transporte de contaminantes a larga distancia, y es responsable (junto a otros metales igualmente transportables a larga distancia) de una buena parte de la varianza que explica la distribución espacial de las concentraciones de metales pesados en musgo en Europa, aunque también se dan especificidades relacionadas con países concretos (Harmens *et al.*, 2015b). Además, la deposición modelizada de EMEP es la principal variable predictora de las concentraciones de Pb en musgo, lo que refleja la **robustez de la biomonitorización** de este metal mediante el análisis de musgo.

Por su parte, la concentración de **Cd** ha cambiado radicalmente de tendencia en la presente campaña de la RABCALR, ya que ha sufrido un aumento generalizado. El Cd suele estar relacionado 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. Aunque algunas de estas fuentes pueden afectar a nuestro territorio,

la distribución geográfica de las concentraciones parece indicar más la entrada de un flujo de Cd externo al territorio. De hecho, el Cd, como el Pb, se asocia al transporte de contaminantes a larga distancia. Dado que la concentración de Cd en musgo se puede predecir fiablemente a partir de la deposición modelizada de EMEP, esto garantiza que **la biomonitorización con musgo es una técnica robusta en relación con el Cd**, lo que aconseja continuar los estudios de biomonitorización en el futuro para comprobar su evolución en nuestro territorio.

En resumen, en el conjunto de **Europa**, la mediana de las concentraciones de metales en musgo ha disminuido desde 1990 en un 21% para As (en este caso desde 1995), 51% para Cd, 14% para Hg (desde 1995), 33% para Ni y 77% para Pb (Harmens *et al.*, 2015b). Dado que la Red de La Rioja comenzó en 2006, no se pueden hacer comparaciones para dicho periodo. Entre 2005 y 2010, el descenso registrado en Europa fue de un 25% para As, 7% para Cd, 20% para Hg, 12% para Ni y 36% para Pb, aunque esta tendencia general no resulta aplicable para todo el territorio, puesto que en algunos países o regiones se han hallado ascensos o no se han encontrado cambios apreciables (Harmens *et al.*, 2015b). En la **Red de La Rioja**, en el periodo 2006-2015, la tendencia de **Hg y Pb** (y también, aunque menos claramente, para **As y Ni**) concuerda con la tendencia europea, ya que se han encontrado descensos en estos metales desde la primera hasta la última campaña. No obstante, los valores tan bajos que se han hallado históricamente en Hg y Pb pueden originar que en una determinada campaña o en estaciones concretas las concentraciones aumenten transitoriamente. Como se ha dicho, **As y Ni** no han mostrado una tendencia descendente tan clara del resto de metales, ya que han tenido altibajos, lo que puede deberse a fenómenos locales, como ocurre en otros países y regiones de Europa que se apartan de dicha tendencia global descendente. El caso del **Cd** ha cambiado notablemente en la última campaña, ya que se ha apartado de su tendencia histórica descendente que concordaba con las tendencias de Hg y Pb. Se requerirán nuevos muestreos en el futuro para comprobar si el aumento en la presente campaña ha sido coyuntural o indica un proceso más persistente.

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 la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) en la Campaña 2016-2017, y en diversos países europeos, el conjunto de Europa y algunas regiones españolas cercanas a La Rioja (ver detalles en el texto). Se señalan en rojo las concentraciones mayores que las detectadas en las muestras de la RABCALR, y en verde las menores.

	As	Cd	Hg	Ni	Pb
RABCALR (2016-2017)	0,156	0,120	0,026	0,6	0,97
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 la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) en las seis campañas realizadas (muestreos de 2006, 2008, 2010, 2012, 2014 y 2016), 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). En general, las muestras del Norte de España se distribuyen de manera más dispersa que las correspondientes a la RABCALR, de acuerdo con el mayor número de estaciones muestreadas en el Norte de España y la mayor variedad climática. Esta dispersión es más claramente visible en As, Hg y Pb que en Ni. Por otra parte, la variabilidad temporal de la RABCALR a lo largo de todas las campañas está contribuyendo a enjugar la variabilidad espacial del Norte de España, y en algunos casos (por ejemplo, Ni: Figura 5) la primera es mayor que la segunda. En el caso del As (Figura 2), algunos valores registrados en el norte de España siguen siendo menores que los de la RABCALR, a pesar del descenso generalizado en la presente campaña. Otro tanto ocurre con el Hg, aunque en este caso también se encuentran algunos valores más altos en el Norte de España que en la RABCALR (Figura 4). Para el Ni, como se ha comentado antes, la variabilidad de los datos de la RABCALR, especialmente en el plano temporal, ha acabado por contrarrestar la mayor variabilidad espacial del Norte de España (Figura 5). Finalmente, el norte de España muestra concentraciones de Pb sustancialmente mayores que la RABCALR (Figura 6).

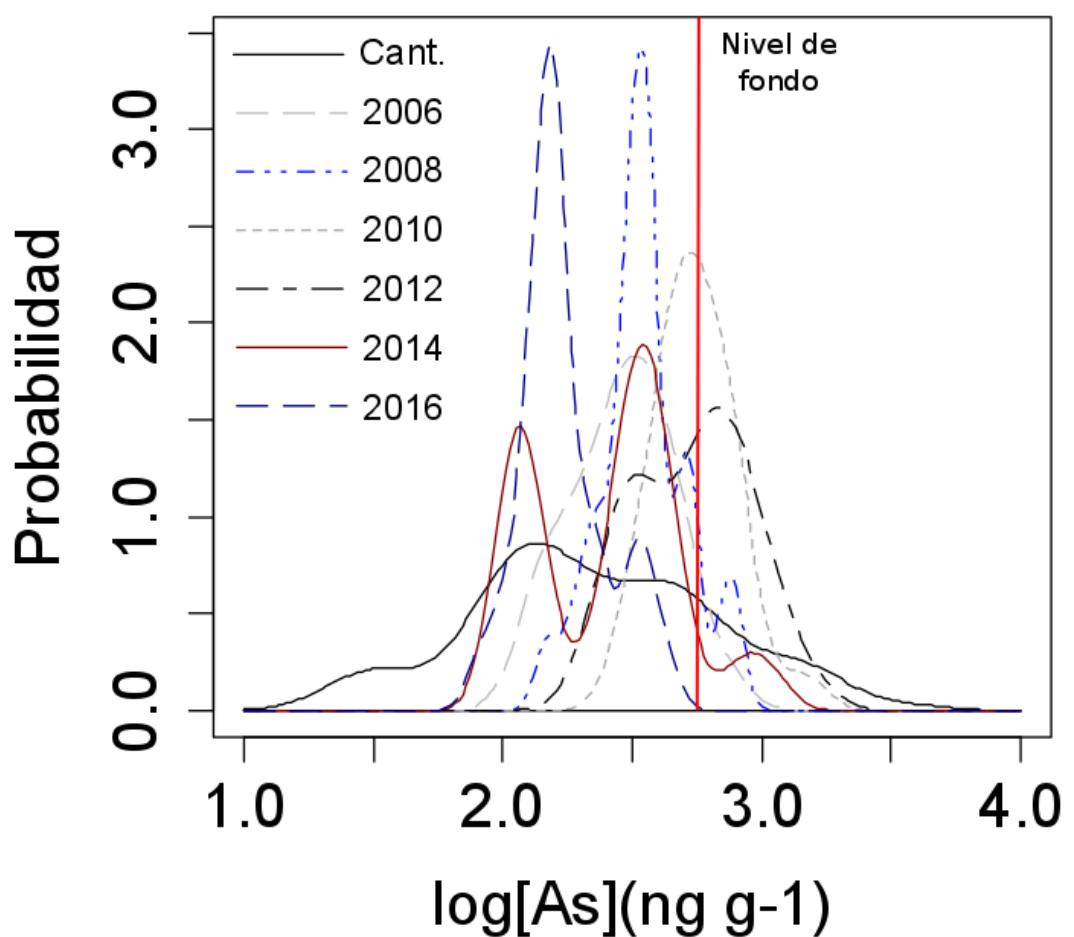


Figura 2. Distribución de las concentraciones de As del musgo *Hypnum cupressiforme* en la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) en los muestreos de 2006, 2008, 2010, 2012, 2014 y 2016, y en el área cantábrica de España (Cant.). Se señala también el Nivel de Fondo.

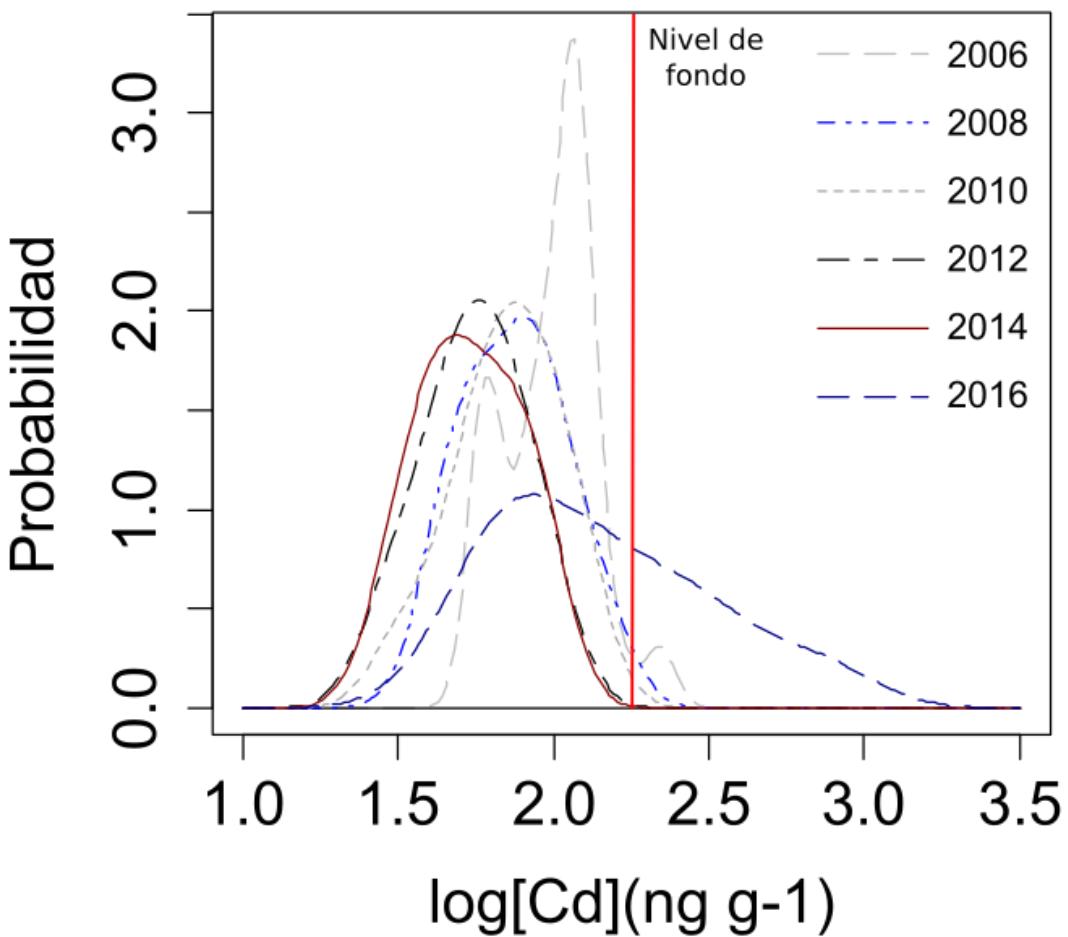


Figura 3. Distribución de las concentraciones de Cd del musgo *Hypnum cupressiforme* en la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) en los muestreos de 2006, 2008, 2010, 2012, 2014 y 2016. Se incluye el nivel de fondo estimado a partir de datos del musgo *Pseudoscleropodium purum* en Galicia, transformados mediante una recta de intercalibrado (ver detalles en el texto).

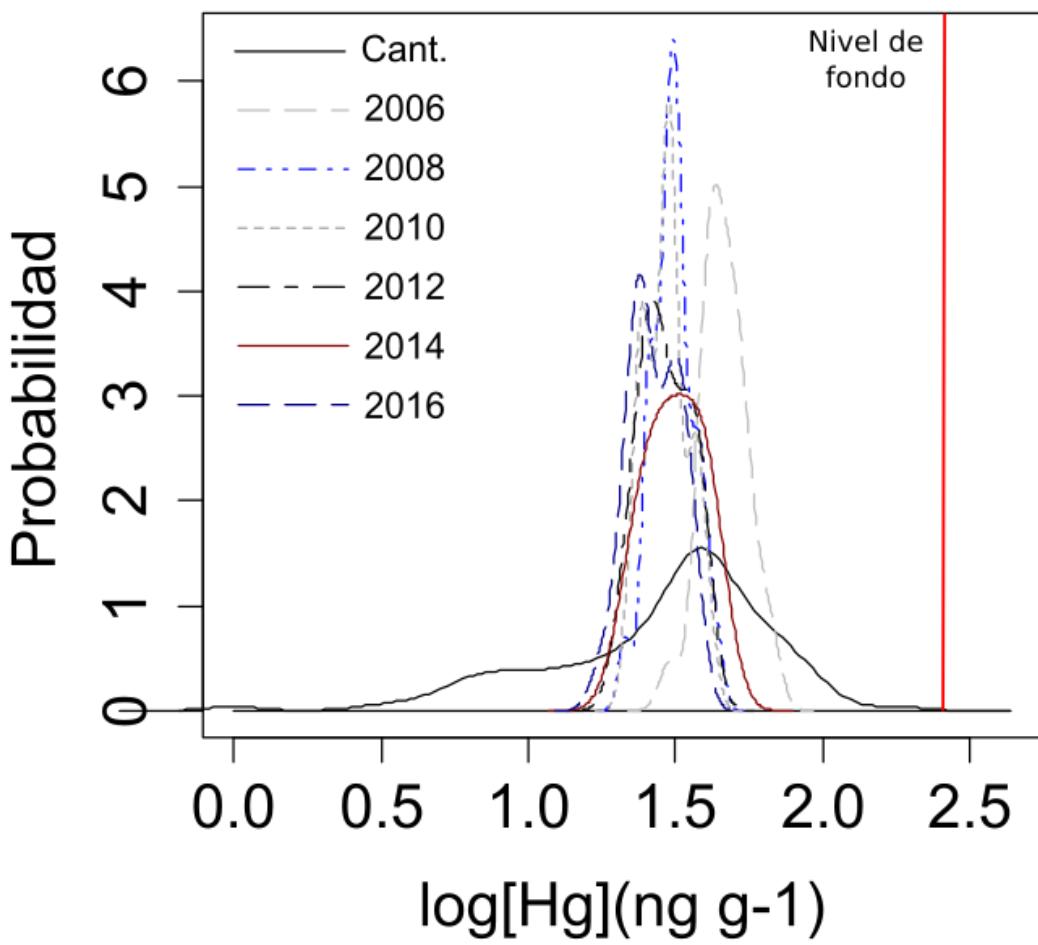


Figura 4. Distribución de las concentraciones de Hg del musgo *Hypnum cupressiforme* en la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) en los muestreos de 2006, 2008, 2010, 2012, 2014 y 2016, y en el área cantábrica de España (Cant.). Se señala también el Nivel de Fondo.

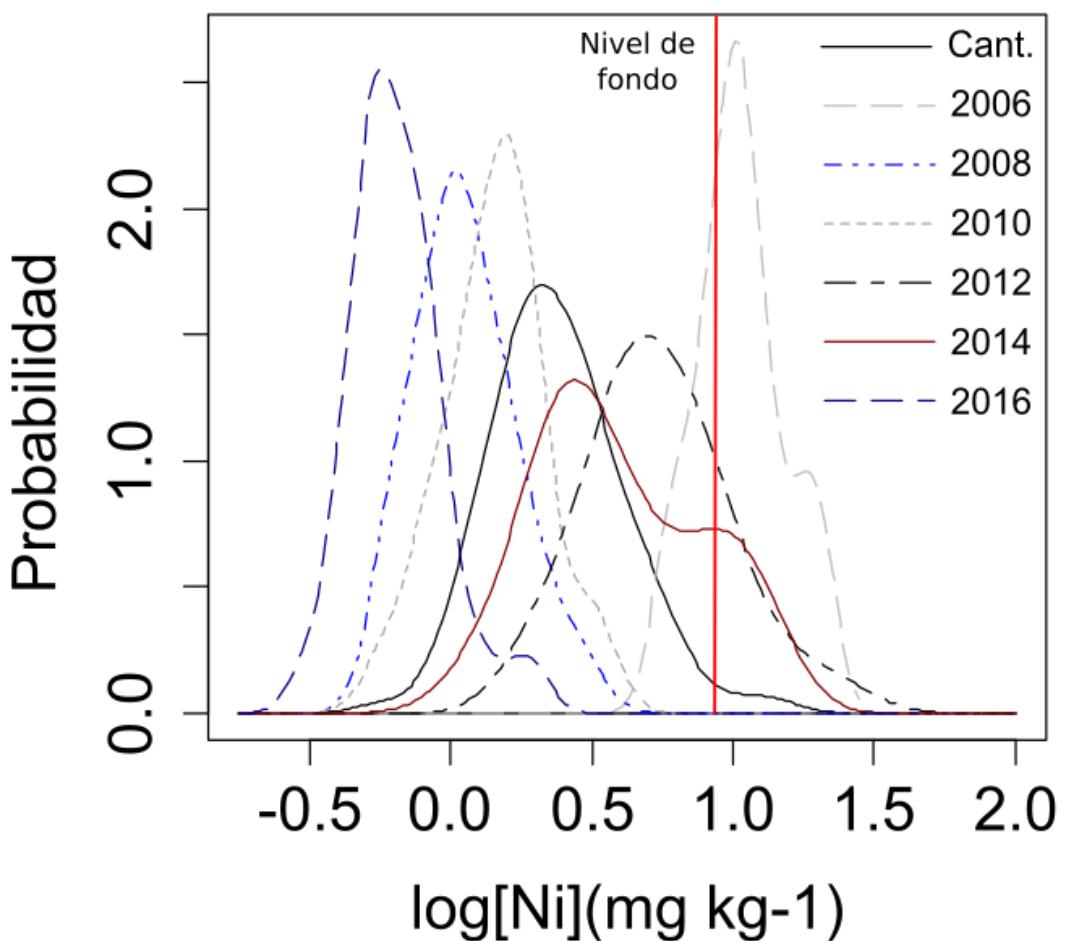


Figura 5. Distribución de las concentraciones de Ni del musgo *Hypnum cupressiforme* en la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) en los muestreos de 2006, 2008, 2010, 2012, 2014 y 2016, y en el área cantábrica de España (Cant.). Se señala también el Nivel de Fondo.

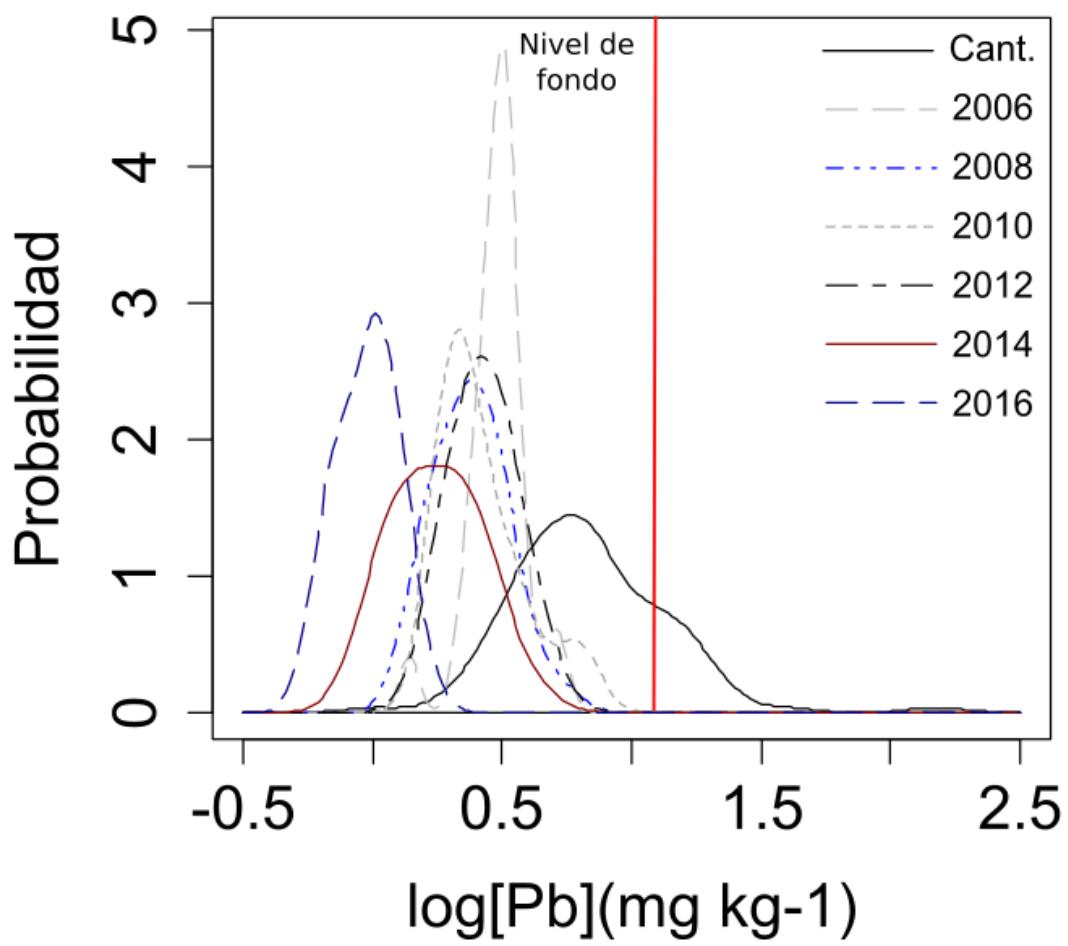


Figura 6. Distribución de las concentraciones de **Pb** del musgo *Hypnum cupressiforme* en la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) en los muestreos de 2006, 2008, 2010, 2012, 2014 y 2016, y en el área cantábrica de España (Cant.). Se señala también el Nivel de Fondo.

A modo de resumen, la Figura 7 presenta los *box-plots* de todos los elementos estudiados correspondientes a todas las campañas realizadas en la RABCALR, junto con los datos de la zona Norte (cantábrica) de España (Fernández *et al.*, 2002). Este resumen viene a confirmar, de una manera sintética y comparativa, los comentarios sobre valores y tendencias que se han señalado anteriormente para los elementos estudiados utilizando otros métodos estadísticos. Comparando los datos del Norte de España (Fernández *et al.*, 2002) con los de la RABCALR se pueden hacer los siguientes comentarios:

- Los valores de Pb son claramente más bajos en la RABCALR (y también se encuentran por debajo del Nivel de Fondo en todas las campañas), con una tendencia temporal clara y continuadamente decreciente.
- Los valores de Hg en la RABCALR son comparables (pero siempre por debajo del Nivel de Fondo), con una tendencia temporal decreciente tras la primera campaña y posteriormente estable.
- Los valores de As en la RABCALR son relativamente altos en los muestreos de 2010 y 2012, y comparables en el resto de campañas, con una tendencia temporal mixta, creciente en las primeras campañas pero decididamente decreciente en las dos últimas.
- Los valores y tendencias temporales del Ni en la RABCALR son notablemente peculiares, con concentraciones más altas que las del Norte de España, y con una gran variabilidad, en las campañas de 2006, 2012 y 2014. Sin embargo, son más bajas en 2008, 2010 y, especialmente, 2016, lo que arroja en conjunto una tendencia temporal mixta y poco definida.
- No hay datos comparativos del Norte de España para Cd, pero los valores de la RABCALR, que tradicionalmente han estado siempre por debajo del Nivel de Fondo (salvo en una estación en la campaña 2006-2007), han registrado un drástico aumento (con aumento también de la variabilidad) en la última campaña, lo que ha invertido completamente la tendencia temporal descendente de este metal.

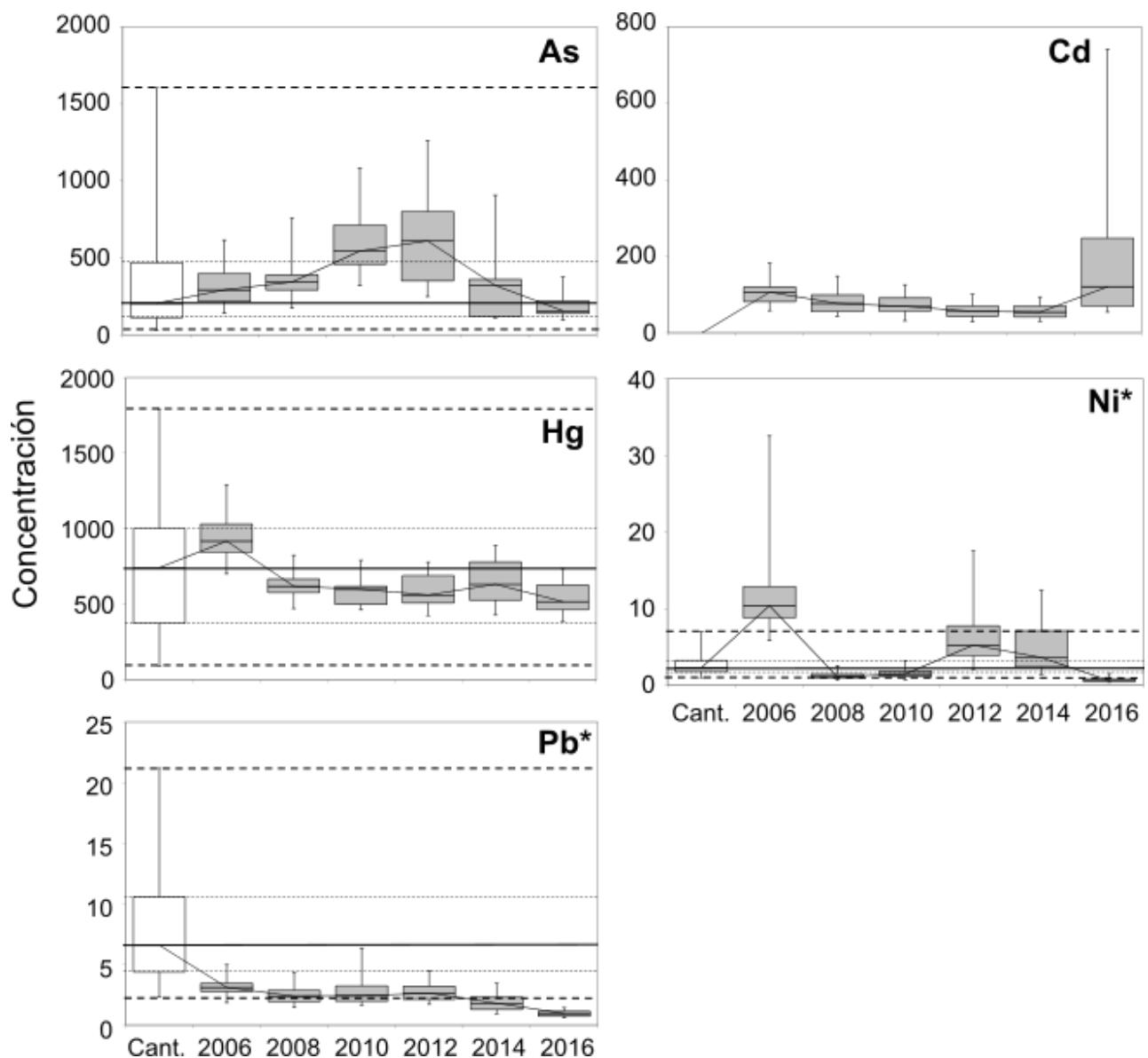


Figura 7. Box-plots de las concentraciones (ng g⁻¹, *: µg g⁻¹) de los elementos estudiados en muestras de *Hypnum cupressiforme* correspondientes a las campañas de muestreo de la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) realizadas en 2006, 2008, 2010, 2012, 2014 y 2016. Además se muestran (en blanco) los datos correspondientes a la zona Norte (cantábrica, Cant.) de España (Fernández *et al.*, 2002), señalándose los percentiles del 2,5 y 97,5% (líneas gruesas discontinuas), la mediana (línea gruesa continua) y los percentiles del 25 y 75% (líneas finas discontinuas) para esta zona (no hay datos de Cd en el mencionado trabajo).

5.4. RESULTADOS COMPARATIVOS DE LAS CAMPAÑAS REALIZADAS Y ORDENACIÓN POR ACP

Los resultados de las seis campañas realizadas hasta la actualidad en la RABCALR (2006-2007, 2008-2009, 2010-2011, 2012-2013, 2014-2015 y 2016-2017) se han comparado ya en la Tabla 11, y esta comparación se ha representado sintéticamente en los Mapas 2-6, las Figuras 2-6 y la Figura 7. Se observa que las concentraciones globales de As, que habían ido aumentando en las cuatro primeras campañas, han disminuido notablemente en las dos últimas, especialmente en la última, donde todas las estaciones han mostrado concentraciones de As por debajo del Nivel de Fondo. En el caso del Cd, las concentraciones fueron disminuyendo progresivamente desde la primera campaña hasta la penúltima, cuando parecía que se estaba alcanzando un nivel base y todas las estaciones estaban por debajo del Nivel de Fondo, pero sorprendentemente han aumentado notablemente en la última, en lo que parece corresponder a una entrada de Cd al territorio desde el noroeste. Las concentraciones globales de Hg descendieron notablemente tras la primera campaña y se han mantenido más o menos estables en las siguientes, siempre con valores inferiores al Nivel de Fondo. Los valores de Ni han mostrado una evolución con importantes fluctuaciones; fueron muy altos en la primera campaña y descendieron drásticamente en las dos siguientes, para sufrir posteriormente un repunte en la cuarta campaña y un descenso en la quinta y sexta, con lo que se han situado finalmente por debajo del Nivel de Fondo en todas las estaciones. Finalmente, los valores globales de Pb bajaron en la segunda campaña, se mantuvieron estables en la tercera y la cuarta, y han vuelto a descender en las dos últimas, manteniéndose siempre por debajo del Nivel de Fondo.

No hemos encontrado pruebas claras de que la sequía que se registró en todo el territorio muestreado, así como en general en toda España, durante el periodo de muestreo (abril-octubre de 2016), haya tenido influencia sobre las concentraciones de metales en el musgo. De hecho, ha habido metales cuya concentración ha aumentado con respecto a la campaña anterior (Cd), otros en los que ha disminuido (As, Ni, Pb) y otros en los que apenas ha variado (Hg).

La Tabla 14 muestra las **correlaciones observadas (ρ de Spearman)** entre los metales analizados en las 25 estaciones básicas de la RABCALR en las seis campañas realizadas. Estas correlaciones podrían ayudar a encontrar patrones comunes de variabilidad entre los

distintos elementos y las diferentes campañas. Se describen a continuación las correlaciones significativas más destacables.

El As de las diferentes campañas se encontraba correlacionado positiva y significativamente (con al menos $P<0,05$) en 9 de los 15 casos posibles. Las campañas desde 2006 a 2012 estaban notablemente correlacionadas entre sí (salvo en un caso). A pesar de que no se han podido utilizar técnicas geoestadísticas para el estudio de la estructura espacial de las concentraciones de los elementos (técnicas que hubieran permitido definir una estructura determinística), estos resultados indicarían un patrón común de variación espacial en las mencionadas cuatro primeras campañas. Además, desde 2006 a 2014, una determinada campaña siempre se correlacionaba con la anterior y la posterior (cuando existían), y las correlaciones eran especialmente altas en algunas campañas contiguas (la primera con la segunda y ésta con la tercera). Sin embargo, en la campaña 2014 se perdieron muchas correlaciones con campañas anteriores, lo que mostraría un cambio de patrón espacial, y en la campaña de 2016 se perdía la correlación con la campaña anterior, cosa que siempre había ocurrido con el As. No obstante, la campaña de 2016 recuperó correlaciones con las tres primeras campañas, que se habían perdido en 2014, a pesar de que las concentraciones de As descendieron de manera generalizada en 2016 (y también en 2014), mientras que en las tres primeras había ocurrido lo contrario y las concentraciones eran casi siempre ascendentes. En resumen, la campaña de 2014 mostró una clara ruptura con las tendencias registradas en las cuatro anteriores (2006-2012), lo que permitía sospechar un cambio en el patrón espacial del As, quizás relacionado con el descenso generalizado de sus concentraciones. La campaña de 2016 se aparta de las dos últimas (2012 y 2014) y parece recuperar las tendencias mostradas en las tres primeras (2006, 2008 y 2010), un fenómeno curioso porque en estas campañas las concentraciones de As eran crecientes mientras que en 2016 eran decrecientes, una tendencia que continúa desde 2014. Por lo tanto, las correlaciones entre las campañas de As son un poco confusas desde que se está registrando una tendencia descendente en sus concentraciones (campañas de 2014 y 2016).

El Cd de las diferentes campañas se encontraba correlacionado positiva y significativamente (con al menos $P<0,05$) en 11 de los 15 casos posibles. Las cinco campañas anteriores (desde 2006 a 2014) se encontraban correlacionadas de manera positiva y muy estrecha (siempre con $P<0,001$), por lo que el modelo de variación geográfica parecía ser extremadamente coincidente y mantenido en el tiempo. Sin embargo, el ascenso generalizado

del Cd en la presente campaña 2016 ha provocado que se pierdan las correlaciones con todas las campañas salvo la primera, lo que implicaría un cambio de patrón espacial de distribución de las concentraciones, con valores más altos en el noroeste del territorio y una progresiva disminución hacia el oeste, sur y sureste del territorio.

El Hg de las diferentes campañas se encontraba correlacionado positiva y significativamente en 10 de los 15 casos posibles. En la presente campaña, este elemento ha seguido la misma tendencia de campañas anteriores. Esto confirma que, salvo en el caso de la primera campaña (2006), que no se correlacionaba con ninguna de las demás y por tanto mostraría un patrón espacial diferente, el resto de campañas están correlacionadas positivamente y muy estrechamente (generalmente, $P<0,001$), por lo que mostrarían un patrón espacial similar.

El Ni de las diferentes campañas se encontraba correlacionado positiva y significativamente (con al menos $P<0,05$) en 9 de los 15 casos posibles, pero de manera notablemente dispersa. Por una parte, se correlacionaban las campañas primera (2006), tercera (2010) y quinta (2014), y por otro lado se correlacionaban las campañas segunda (2008), tercera (2010), quinta (2014) y sexta (2016). La cuarta campaña (2012) no se correlacionaba con ninguna otra. Este marco de correlaciones entre campañas parecía obedecer a que se correlacionaban entre ellas las campañas con menores concentraciones de Ni (segunda, tercera, quinta y sexta: Figura 7), pero también se correlacionaban entre ellas las campañas primera, tercera y quinta, a pesar de las notables diferencias de concentraciones. Por lo tanto, apenas existían correlaciones entre campañas contiguas en el tiempo, salvo la segunda con la tercera, y se puede sugerir que la distribución geográfica de este metal es más variable que el resto y puede cambiar incluso entre una campaña y la siguiente. Esto encaja con las importantes fluctuaciones temporales del Ni.

El Pb de las diferentes campañas se encontraba correlacionado positiva y significativamente (con al menos $P<0,05$) en 9 de los 15 casos posibles. Como ocurría en el caso del Hg, las cinco últimas campañas se encontraban muy correlacionadas entre sí (salvo 2010 con 2016), mientras que la primera no mostraba correlación con ninguna de las demás. Por lo tanto, la primera campaña mostraría un patrón espacial diferente al resto de campañas, que manifestarían un patrón espacial similar entre ellas.

En resumen, las correlaciones más sólidas entre las diferentes campañas aparecen en el **Hg** y, ligeramente en menor medida, en el **Pb**. En ambos casos, estaban correlacionadas las cinco últimas campañas (2008-2016), es decir, todas las realizadas salvo la primera (2006). Por lo tanto, y con esa excepción de 2006, se puede sugerir que en ambos elementos existen patrones espaciales claros que se han mantenido en el tiempo desde 2008. Esto significa que, aunque no se pueda definir una estructura espacial en la Red por la malla empleada, con casi total seguridad subyace una superficie de determinación geográfica que se repite desde 2008 para los elementos citados. Esta superficie podrá subir o bajar de nivel, pero la distribución espacial se mantiene. El resto de los casos son más complejos, de acuerdo con la evolución temporal de los elementos involucrados, que es más variable. Para el **Cd**, las correlaciones entre las cinco primeras campañas (2006 a 2014) eran muy estrechas, lo que sugería (como en los casos de Hg y Pb) un patrón espacial común y permanente. Sin embargo, el aumento generalizado de Cd en 2016 ha trastocado completamente dicho patrón. En el caso del **As**, las correlaciones entre campañas se han ido atenuando con el tiempo, probablemente por el cambio de tendencia de sus concentraciones. En efecto, mientras la tendencia de As ha sido creciente (de 2006 a 2012), las campañas estaban notablemente correlacionadas, pero esa correlación ha disminuido al comenzar el descenso generalizado de As en la Red. La campaña de 2014 marcó un cambio en el patrón espacial con respecto a los primeros muestreos, aunque se mantenían las correlaciones de cada campaña con la anterior, pero la presente campaña se correlaciona más con las primeras (2006 a 2010) que con las últimas (2012 y 2014). Por lo tanto, las correlaciones entre las campañas de As son más confusas desde el cambio de tendencia de sus concentraciones. En el caso del **Ni**, la situación es todavía más compleja por los importantes cambios temporales que registran sus concentraciones. Hasta cierto punto, las campañas se correlacionaban entre sí dependiendo de las concentraciones del elemento (especialmente las campañas con concentraciones bajas), pero en todo caso el patrón espacial del Ni es diferente al resto de elementos y más variable en el tiempo, con cambios incluso entre campañas consecutivas.

Por lo que se refiere a las correlaciones existentes entre diferentes elementos (Tabla 14), de las 36 posibles para cada par de elementos, los pares que reflejan mayor número de correlaciones significativas son: Ni-Hg (18), Ni-Pb (17), Cd-Hg (14), Cd-Pb (14). Además, en todos estos pares se observa un patrón común, que consiste en que los datos de un determinado elemento en la campaña de 2006 nunca están correlacionados con los datos del resto de elementos y campañas (salvo Cd 2006 y Pb 2012). El resto de pares de elementos mostraban

tan sólo entre 9 y 2 correlaciones. El elemento As fue el que mostró un menor número de correlaciones significativas con el resto de los elementos estudiados.

Resulta destacable que ninguna pareja de elementos aparece correlacionada positiva y significativamente en las seis campañas realizadas, pero sí aparecen parejas correlacionadas en cuatro o menos campañas. Los pares Ni-Pb y Hg-Pb se encontraban correlacionados en cuatro, varios pares de elementos más en tres campañas (As-Ni, Cd-Hg, Cd-Pb y Hg-Ni), otros en dos campañas (As-Cd y As-Pb), y finalmente otros en una sola campaña (As-Hg y Cd-Ni). En dos casos estas correlaciones son negativas (As y Cd en 2006, y As y Hg en 2006), mientras que el resto son positivas: As y Ni en 2006, 2008 y 2010; As y Pb en 2008 y 2012; Cd y Hg en 2008, 2012 y 2014; Cd y Ni en 2008; Cd y Pb en 2008, 2010 y 2012; Hg y Ni en 2008, 2010 y 2016; Hg y Pb en 2006, 2008, 2012 y 2016; y Ni y Pb en 2008, 2010, 2014 y 2016. En estos casos, la distribución espacial de los mencionados elementos varió de la misma forma.

Si se analizan con detalle las correlaciones entre los diferentes pares de elementos, se obtiene lo siguiente:

- As y Cd presentaban sólo cinco correlaciones negativas (As 2006 con Cd 2006, 2012 y 2014; As 2010 con Cd 2016, y As 2016 con Cd 2016).
- As y Hg, dos correlaciones negativas (As 2006 con Hg 2006 y Hg 2016).
- As y Ni, cinco correlaciones positivas, tres de ellas entre las mismas campañas (2006, 2008 y 2010). Tres de las cinco correlaciones correspondían a la campaña As 2008 con Ni 2008, 2010 y 2014.
- As y Pb, cuatro correlaciones positivas, dos de ellas entre las mismas campañas (2008 y 2012). Tres de las cuatro correlaciones correspondían a la campaña As 2008 con las mismas que Ni: Pb 2008, 2010 y 2014.
- Cd y Hg, 14 correlaciones positivas, especialmente a partir de Cd 2008 y Hg 2012 (ninguna correlación de Cd 2006, Cd 2008 con las cinco últimas de Hg, Cd 2010 con Hg 2012 y 2014, Cd 2012 con las cuatro últimas de Hg, Cd 2014 con las tres últimas de Hg, y Cd 2016 con ninguna).
- Cd y Ni, nueve correlaciones positivas, aisladas entre distintas campañas excepto Cd 2012, que se correlaciona con Ni 2008, 2010, 2014 y 2016. Curiosamente, Ni 2016 se correlacionaba con las cuatro campañas intermedias de Cd (de 2008 a 2014).
- Cd y Pb, 14 correlaciones positivas, especialmente en las campañas centrales: casi todas las campañas se correlacionan entre 2008 y 2012, pero esta correlación se pierde

en la penúltima campaña, ya que Pb 2014 no se correlaciona con ninguna campaña de Cd. Sin embargo, Pb 2016 vuelve a recuperar alguna correlación (con Cd 2008, 2012 y 2014).

- Hg y Ni, 17 correlaciones positivas y una negativa, especialmente las campañas de Ni 2008 (con las cinco últimas de Hg), Ni 2010 (con Hg 2010, 2012 y 2014), Ni 2014 (con Hg 2008, 2010, 2012 y 2016) y Ni 2016 (con las cinco últimas de Hg). La negativa corresponde a la campaña Hg 2010 con Ni 2012.
- Hg y Pb, ocho correlaciones positivas, de las cuales cuatro corresponden a correlaciones entre las mismas campañas (2006, 2008, 2012 y 2016, por lo que en esas campañas variaron de la misma forma). Es destacable que cinco correlaciones corresponden a las que muestran la campaña Pb 2016 con las cinco últimas de Hg.
- Ni y Pb, 17 correlaciones positivas, especialmente Ni 2008 y 2014, que se correlacionan con las cinco últimas de Pb, más Ni 2010 con Pb 2010, 2012 y 2016, y Ni 2016 con Pb 2008, 2012, 2014 y 2016. Las campañas Ni 2006 y 2012 no mostraban ninguna correlación.

El sistema de correlaciones descrito debería seguir rastreándose en sucesivas campañas para corroborar si las correlaciones entre diferentes elementos se mantienen en el tiempo. En particular, las correlaciones observadas entre distintos elementos en diferentes campañas son complicadas de justificar, y en muchos casos podrían ser espurias. Sin embargo, las correlaciones entre pares concretos de elementos que aparecen varias veces en el tiempo sugieren una variación espacial similar de dichos pares, al menos en las campañas correlacionadas, y resulta interesante comprobar si se siguen manteniendo en el futuro. Esto resulta especialmente aplicable a los pares Ni-Pb y Hg-Pb, en los cuales se registraron correlaciones positivas y significativas en cuatro de las seis campañas realizadas, y a los pares As-Ni, Cd-Hg, Cd-Pb y Hg-Ni, que mostraban correlaciones en tres campañas. Como puede observarse, Pb fue el elemento que presentaba más correlaciones de este tipo con el resto de elementos (cuatro con Hg y Ni, tres con Cd, y sólo dos con As), seguido de Hg (cuatro con Pb, tres con Cd y Ni, y sólo una con As) y Ni (cuatro con Pb, tres con Hg y As, y sólo una con Cd).

Tabla 14. Correlaciones (ρ de Spearman) entre los metales analizados en la RABCALR en las seis campañas realizadas (muestreos de 2006, 2008, 2010, 2012, 2014 y 2016). Se indican, en tres tonos de verde, las correlaciones significativas para los niveles de P correspondientes a 0,05 (claro), 0,01 (medio) y 0,001 (oscuro).

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 las distintas campañas de los diferentes elementos (factores de carga) para ordenar las estaciones de muestreo en un sistema de ejes multidimensional, del que se destacan los ejes que recogen la mayor cantidad de varianza.

La Figura 8 muestra la **ordenación de las distintas campañas de los diferentes elementos**. Se observa que, en general, la ordenación tiene más en cuenta a los elementos que a las campañas. Esto ocurre porque, para cada elemento (salvo Ni), las campañas aparecen más o menos agrupadas (salvo campañas concretas: 2006 y, en menor medida, 2016), por lo que están estrechamente relacionadas. Sin embargo, las campañas de un mismo año para los distintos elementos aparecen más dispersas e intermezcladas. Si atendemos a la **ordenación de los elementos**, el **As** muestra el mayor agrupamiento, con todas las campañas desplazadas claramente hacia la parte positiva del eje II, lo que diferencia a este elemento de los demás. Los casos de Cd, Hg y Pb son parecidos, con todas las campañas agrupadas salvo las dos más dispares. En el **Cd**, las campañas dispares eran 2006 y, especialmente, 2016, que corresponden a las campañas con valores más altos, ya que las cuatro restantes (2008, 2010, 2012 y 2014) forman un grupo muy definido y cercano entre sí. En el **Hg**, las campañas dispares eran las de 2006 (cuando se registraron los valores más altos) y 2008, mientras que las cuatro restantes (2010, 2012, 2014 y 2016) también forman un núcleo homogéneo. En el **Pb**, las campañas dispares eran las mismas que en el Cd (2006, que mostró los valores más altos, y 2016, los más bajos), y el resto de campañas están notablemente agrupadas pero menos que en el Cd o el Hg. El caso del **Ni** es distinto al resto, ya que presenta una mayor dispersión entre campañas. Las más dispares son las de 2006 y, especialmente, 2012 (en ambas se encontraron valores altos de Ni), pero también 2016 (la campaña con los valores más bajos) se encuentra considerablemente desplazada. Por el contrario, el resto de campañas (2008, 2010 y 2014) están relativamente cercanas entre sí formando una línea más o menos recta, pero sin mostrar un agrupamiento tan definido como en el caso de los núcleos que se forman en Cd, Pb y Hg. Ya se ha comentado en otras ocasiones que el Ni se comporta de manera diferente al resto de elementos. En general, la ordenación descrita para los distintos elementos encaja bien con las distribuciones obtenidas mediante suavizado *kernel*, en las que se identifica la dispersión o el agrupamiento de las distintas campañas (Figuras 2-6). Resulta destacable señalar que la inmensa mayoría de las

campañas se encuentra distribuida hacia la parte positiva del eje I, mientras que sólo las campañas de As 2006 y 2016, la de Ni 2012 y la de Cd 2016 aparecen hacia la parte negativa.

Si en la Figura 8 atendemos a la **ordenación de las campañas**, se observa que no hay una diferenciación clara sino que, por el contrario, hay un gran solapamiento. Las campañas 2006 y 2016 están más o menos solapadas, como ocurre por otro lado con las campañas 2008, 2010 y 2014. Por su parte, la campaña 2012 es la más dispersa y se solapa con todas.

En resumen, la **ordenación ofrecida por el ACP está más influida por los elementos que por las campañas, y por lo tanto cada elemento guarda cierta unidad**. Esto ocurre especialmente para el As, cuyas campañas apenas se mezclan con el resto de elementos. Aparte del As, se aprecia un cierto solapamiento entre Ni y Pb por una parte, y entre Cd y Hg por otra. Estos pares de elementos (Ni-Pb y Cd-Hg) son algunos de los que mostraban un mayor número de correlaciones entre sus distintas campañas (Tabla 14). La dispersión de Cd, Hg y Pb está causada principalmente por las dos campañas dispares, que suelen ser aquellas que presentan los valores más extremos (más altos y más bajos), y que se corresponden con 2006 y 2016 para Cd y Pb, y 2006 y 2008 para Hg. Por su parte, Ni presenta la ordenación más peculiar y dispersa de todos los elementos, con tres campañas dispares (2012, 2016 y 2006). Esta ordenación de elementos y campañas está determinada por la acción de las distintas estaciones de muestreo como factores de carga de las partes positivas y negativas de los ejes I y II. La distribución de los elementos y campañas hacia la parte positiva del eje II está relacionada principalmente con las estaciones 20 (Alfaro), que repetidamente ha mostrado valores altos de As, y 21 (Cabezón de la Sierra), que también ha tenido episodios de alto As. El resto de factores de carga son notablemente difusos en cuanto a sus concentraciones metálicas.

En la Figura 9 se muestra el ACP que **ordena las estaciones de la RABCALR en función de las concentraciones de los cinco elementos analizados** (As, Cd, Hg, Ni y Pb) en el musgo *Hypnum cupressiforme* en las seis campañas realizadas (muestreos de 2006, 2008, 2010, 2012, 2014 y 2016). Los tres primeros ejes recogen el 63% de la varianza, de los cuales el eje I supone el 32% y el eje II el 19%. Los factores de carga principales del eje I son, hacia la parte positiva, las concentraciones de Ni en 2008, las de Cd en 2008, 2010, 2012 y 2014, y las de Pb y Hg en 2012; y hacia la parte negativa del eje I, las concentraciones de Ni en 2012, las de As en 2006 y 2016, y las de Cd en 2016. En el eje II, los factores de carga principales son, hacia la parte positiva, las concentraciones de As en todas las campañas, las de Ni en 2006

y las de Pb en 2014. Los factores de carga hacia la parte negativa del eje II son las concentraciones de Cd en 2006, 2012 y 2014, y las de Hg en 2014 y 2016. 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**, lo que confirma que no existe una estructura espacial en la Red de La Rioja. Como ocurría en campañas anteriores, 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, incluso por encima del Umbral Inferior de Calidad. Por ejemplo, Alfaro siempre ha mostrado concentraciones relativamente elevadas de As (por encima del Nivel de Fondo en todas las campañas, y por encima del Umbral Inferior de Calidad en 2010 y 2012), y Cabezón de la Sierra de Ni en 2006 y 2014 y de As en 2010 y 2012 (por encima del Nivel de Fondo en todos los casos, por encima del Umbral Inferior de Calidad en As en 2012, y por encima del Valor Límite en Ni en 2006) (Mapas 2 y 5). La situación de Alfaro y Cabezón en el diagrama resulta lógica de acuerdo con los factores de carga de la parte positiva del eje II (principalmente, las concentraciones de As en todas las campañas y las de Ni en 2006). Otras estaciones que se separan hacia la parte positiva del eje II son Vallarta (número 3), Pradejón (13) y Mansilla (16), que comparten haber superado el Nivel de Fondo de As y/o Ni en tres campañas. La mayoría de las estaciones aparecen considerablemente agrupadas, lo que parece reflejar una homogeneidad considerable en cuanto a las concentraciones de los elementos analizados en las campañas realizadas. No obstante, de una manera muy vaga, se puede observar una **cierta influencia geográfica** en la ordenación de las estaciones de muestreo en el ACP. Hacia la parte positiva del eje I aparecen sobre todo estaciones situadas al suroeste del territorio (15, 17, 21-23), pero también se mezcla una estación del centro (11) y otra del sureste (20), mientras que hacia la parte negativa del mismo eje se localizan sobre todo estaciones de la parte norte (3, 5, 6-9), aunque también otras del centro (12), suroeste (16) y sureste (25). En relación con el eje II, hacia la parte positiva se localizan estaciones muy alejadas geográficamente entre sí, tanto de la parte este (13, 20) como oeste (3, 16, 21), mientras que hacia la parte negativa se sitúan sobre todo estaciones de la mitad oeste del territorio (1, 2, 10, 15, 23), pero también se incrusta en ese grupo otra estación del centro-norte (6). Por lo tanto, las consideraciones anteriores sugieren que **la ordenación general de las estaciones refleja, más que una determinación geográfica, la influencia de una combinación compleja de factores**, que la continuación de las campañas en el futuro podría contribuir a desentrañar.

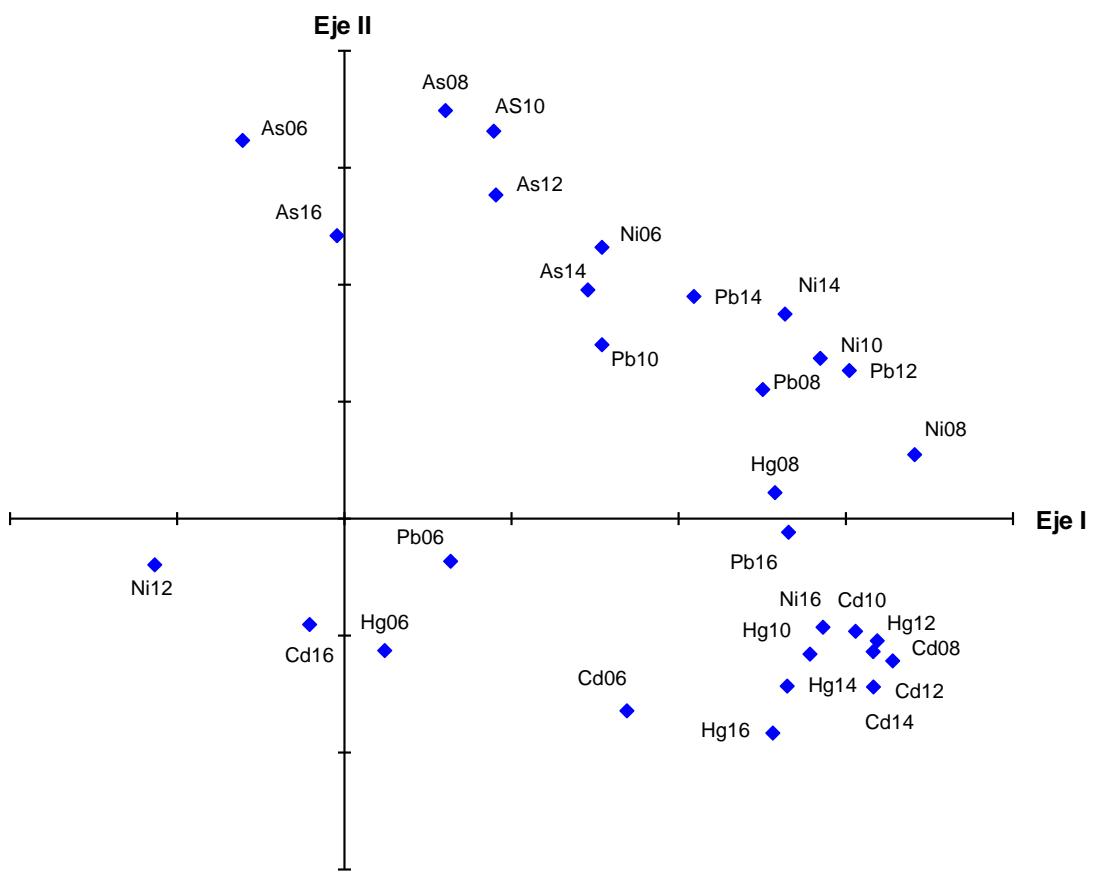


Figura 8. Análisis de Componentes Principales (ACP) que ordena las distintas campañas (muestreos de 2006, 2008, 2010, 2012, 2014 y 2016) de los diferentes elementos (As, Cd, Hg, Ni y Pb) del musgo *Hypnum cupressiforme* en la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR).

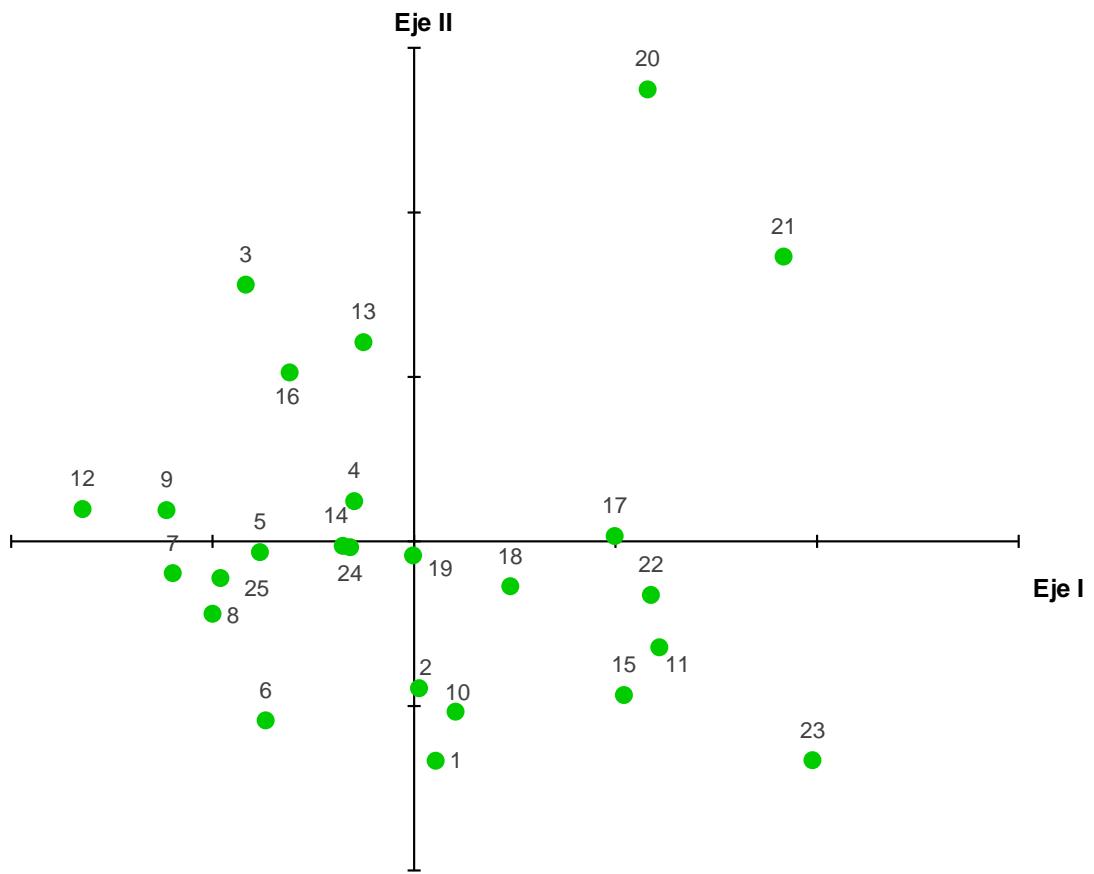


Figura 9. Análisis de Componentes Principales (ACP) que muestra la ordenación de las 25 estaciones de la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) en función de las concentraciones de los cinco elementos analizados (As, Cd, Hg, Ni y Pb) en el musgo *Hypnum cupressiforme* en las seis campañas realizadas (muestreos de 2006, 2008, 2010, 2012, 2014 y 2016). Las estaciones se identifican en la Tabla 7.

6. RESULTADOS

DE NITRÓGENO

6. RESULTADOS DE NITRÓGENO

La Tabla 15 muestra las concentraciones de N y la relación $\delta^{15}\text{N}$ para cada una de las muestras de *Hypnum cupressiforme* analizadas en las estaciones de muestreo de la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) en la última campaña de muestreo (2016-2017), así como los datos de la única campaña previa en la que se habían determinado las concentraciones de N y la relación $\delta^{15}\text{N}$ (campaña 2010-2011). El Mapa 7 muestra la distribución geográfica de las variables mencionadas en esta campaña y en la de 2010-2011, y en las Figuras 10 y 11 se incluyen las distribuciones de las mismas variables obtenidas mediante suavizado *kernel* a partir de los datos de las 25 estaciones muestreadas en la Red en 2016 y en 2010. Hay que señalar que, a diferencia de los que ocurre para los metales estudiados, para N y $\delta^{15}\text{N}$ no existen valores de referencia correspondientes al área cantábrica.

El porcentaje de N en los tejidos del musgo en 2016-2017 varió entre 0,6 y 1,2% en las 25 estaciones de la Red básica (mediana: 0,8%), valores que coinciden exactamente con los encontrados en la campaña 2010-2011. Como ocurría también en 2010-2011, no se observaba un patrón espacial claro en 2016-2017, pero la concentración de N era más alta en la zona oriental del territorio muestreado, así como en el área suroccidental (Mapa 7). Al contrario que en 2010-2011, sí existía una correlación significativa negativa entre el porcentaje de N y la altitud de las estaciones ($r = -0,42$ $p < 0,05$), por lo que el N aumentaba en las estaciones de valle, de mayor vocación agrícola, y disminuía en las de sierra.

Por su parte, la relación $\delta^{15}\text{N}$ varió entre -9,3 y -4,9, siendo la mediana -7,0. A pesar de no ser exactos a los encontrados en la campaña 2010-2011 (como ocurre en el caso del %N), son muy similares, pues en esta última variaron entre -8,7 y -5,3 (mediana -7,4). Por lo tanto, hay una menor variabilidad en la campaña 2016-2017 que en la 2010-2011. Tampoco se observaba un patrón espacial claro en esta variable, pero la relación era menos negativa en las partes nororiental y suroccidental del territorio estudiado. La relación $\delta^{15}\text{N}$ no se correlacionaba significativamente con la altitud, pero sí, de manera positiva, con el porcentaje de N ($r = 0,51$ $p < 0,05$), por lo que las estaciones con más N tenían una relación $\delta^{15}\text{N}$ menos negativa.

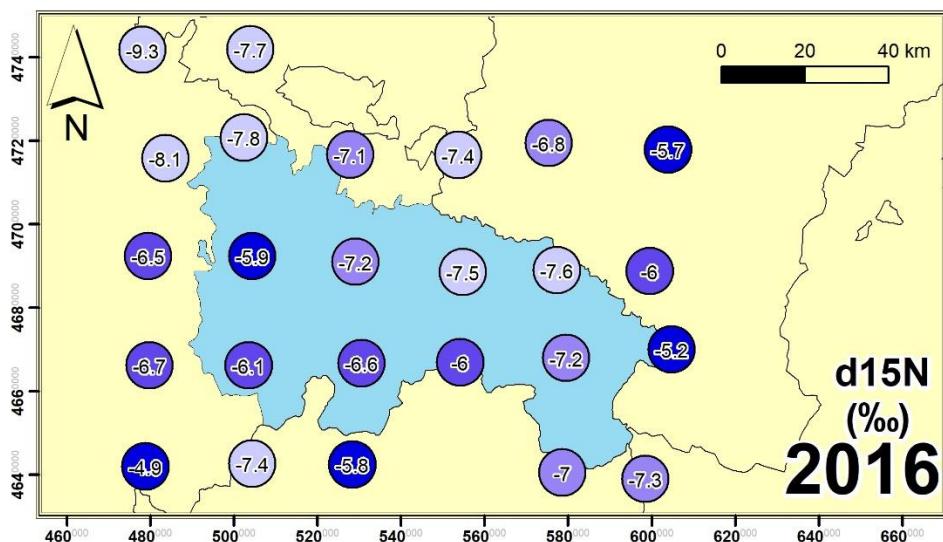
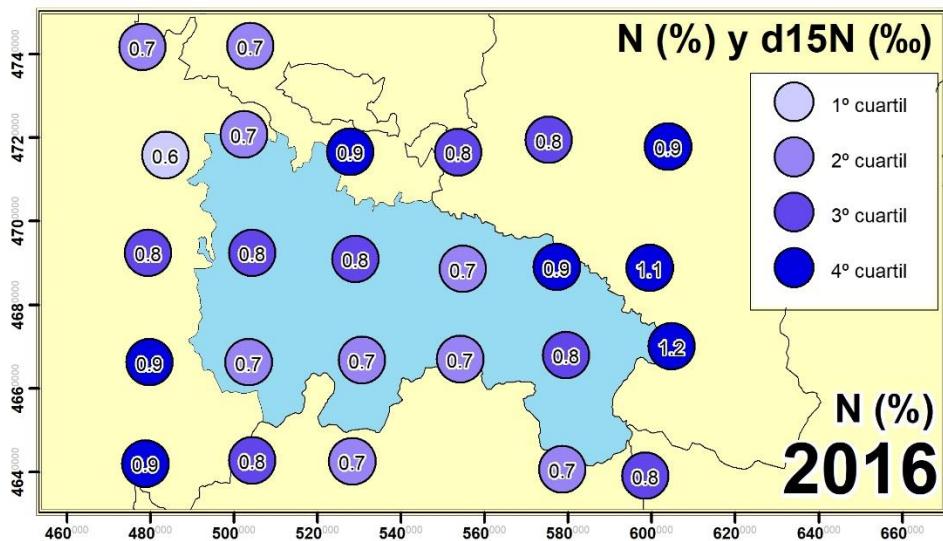
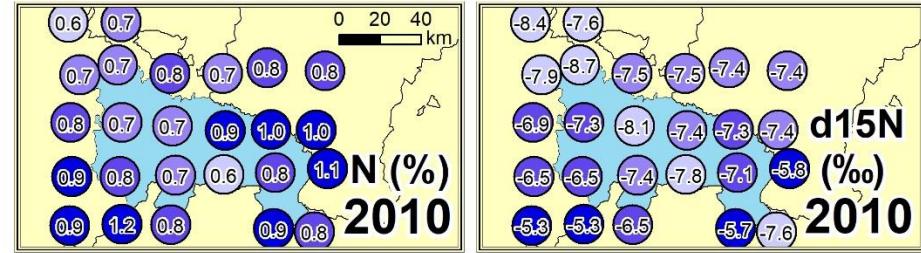
Los compuestos de N están presentes en la atmósfera en formas oxidadas o reducidas (Harmens *et al.*, 2011). Los valores menos negativos de $\delta^{15}\text{N}$ indican la presencia en el musgo de N proveniente de una deposición atmosférica rica en formas oxidadas de N (NO_x), mientras que los más negativos indican la deposición de formas reducidas (NH_y) (Solga *et al.*, 2005). Las fuentes naturales de óxidos de N (en torno a un 30% del total) incluyen procesos biológicos del suelo y de ecosistemas acuáticos, volcanes, incendios forestales y rayos, mientras que las fuentes artificiales (el restante 70%) son las combustiones asociadas al transporte, la industria y la producción de energía. Por su parte, las fuentes de N reducido están relacionadas primordialmente con la ganadería (producción de estiércol) y la producción y aplicación de fertilizantes en agricultura. El hecho de que en nuestro estudio solamente se hayan encontrado valores negativos de $\delta^{15}\text{N}$ puede deberse, como señalan Solga *et al.* (2005), a que las estaciones de muestreo se localizan principalmente en áreas rurales y en ninguna de ellas se da una deposición desproporcionada de N oxidado.

La Tabla 16 compara los resultados obtenidos en la Red y en el único estudio internacional existente que emplea la misma especie de musgo. Los valores de la Red, tanto de porcentaje de N como de relación $\delta^{15}\text{N}$, se encuentran casi completamente dentro del rango recogido en la bibliografía (Zechmeister *et al.*, 2008; Harmens *et al.*, 2011). Por ejemplo, el rango de porcentaje de N en musgo en 16 países europeos es 0,34-3,82%, por lo que las concentraciones encontradas en la Red estarían en la parte baja de este rango (Harmens *et al.*, 2011). Además, la mediana de la Red (0,8%) está por debajo de la señalada para la mayor parte de los 16 países europeos aludidos anteriormente (intervalo de las medianas: 0,79-1,84%), y en línea con las medianas de Reino Unido (0,79%) y Finlandia (0,81%). No obstante, las comparaciones no pueden ser directas porque, por ejemplo, en el estudio europeo se utilizaron varias especies de musgo y el muestreo se realizó en 2005-2006. Se considera que el Nivel de Fondo medio de N en musgo es 0,5-0,6%. La concentración de N total en musgo se puede utilizar para identificar áreas en riesgo de contaminación por N con una gran resolución espacial. Por su parte, la relación $\delta^{15}\text{N}$ mostraba valores ligeramente más negativos que los encontrados en Austria, lo que apunta a una mayor presencia de N procedente de actividades agropecuarias.

Tabla 15. Concentraciones (medias anuales) de N y relaciones $\delta^{15}\text{N}$ en muestras del musgo terrestre *Hypnum cupressiforme* recolectadas en la Red Autonómica de Biomonitorización de Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) en la campaña 2016-2017 y en la campaña previa realizada en 2010-2011. EM: estaciones de muestreo.

EM	2010-2011		2016-2017	
	N (%)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	N (%)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)
1	0,6	-8,4	0,7	-9,3
2	0,7	-7,6	0,7	-7,7
3	0,7	-7,9	0,6	-8,1
4	0,7	-8,7	0,7	-7,8
5	0,8	-7,5	0,9	-7,1
6	0,7	-7,5	0,8	-7,4
7	0,8	-7,4	0,8	-6,8
8	0,8	-7,4	0,9	-5,7
9	0,8	-6,9	0,8	-6,5
10	0,7	-7,3	0,8	-5,9
11	0,7	-8,1	0,8	-7,2
12	0,9	-7,4	0,7	-7,5
13	1,0	-7,3	0,9	-7,6
14	1,0	-7,4	1,1	-6,0
15	0,9	-6,5	0,9	-6,7
16	0,8	-6,5	0,7	-6,1
17	0,7	-7,4	0,7	-6,6
18	0,6	-7,8	0,7	-6,0
19	0,8	-7,1	0,8	-7,2
20	1,1	-5,8	1,2	-5,2
21	0,9	-5,3	0,9	-4,9
22	1,2	-5,3	0,8	-7,4
23	0,8	-6,5	0,7	-5,8
24	0,9	-5,7	0,7	-7,0
25	0,8	-7,6	0,8	-7,3
Mínimo	0,6	-8,7	0,6	-9,3
Máximo	1,2	-5,3	1,2	-4,9
Mediana	0,8	-7,4	0,8	-7,0
Media	0,82	-7,1	0,80	-6,8

Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja



Mapa 7. Concentraciones de N (%) y relación $\delta^{15}\text{N}$ (‰) en *Hypnum cupressiforme* en las estaciones de muestreo de la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) para los muestreos de 2010 (campaña 2010-2011) y 2016 (campaña 2016-2017).

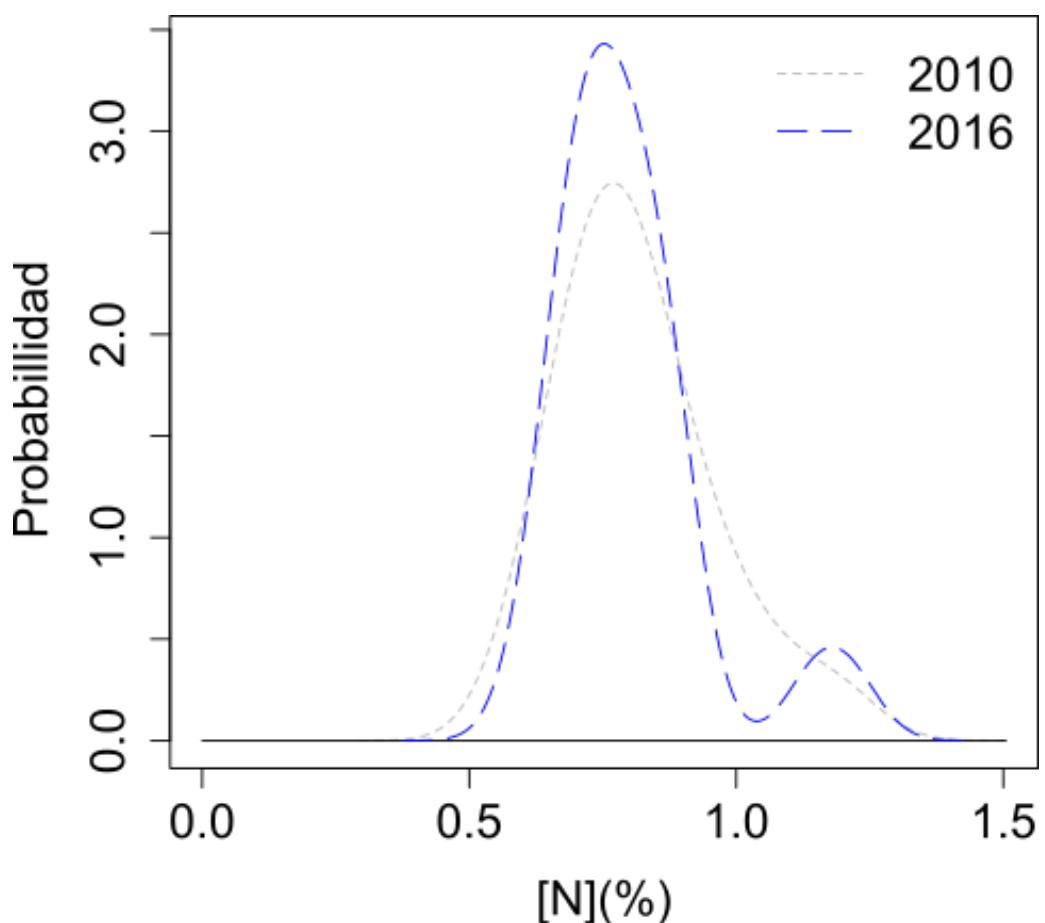


Figura 10. Distribución de las concentraciones de N del musgo *Hypnum cupressiforme* en la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) en los muestreos de 2010 (campaña 2010-2011) y 2016 (campaña 2016-2017).

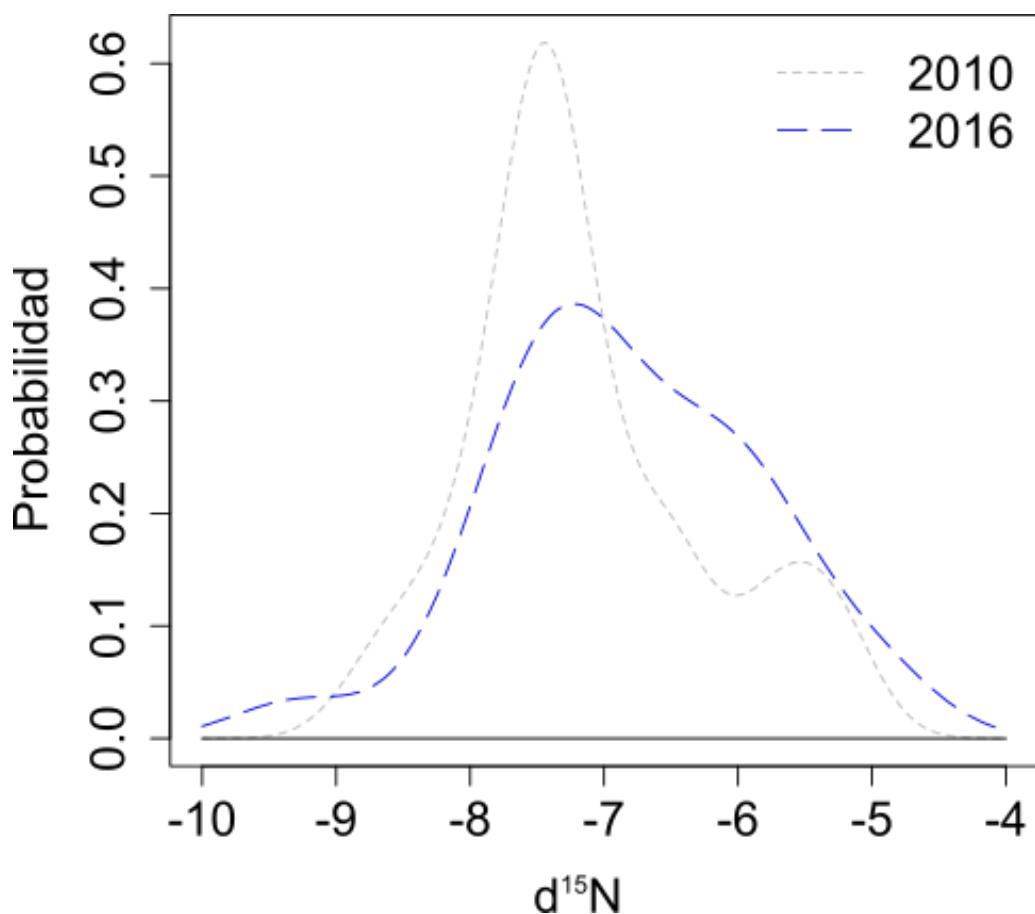


Figura 11. Distribución de la relación $\delta^{15}\text{N}$ del musgo *Hypnum cupressiforme* en la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) en los muestreos de 2010 (campaña 2010-2011) y 2016 (campaña 2016-2017).

Tabla 16. Valores máximos y mínimos de N (%) y $\delta^{15}\text{N}$ (‰) obtenidos en *Hypnum cupressiforme* en la presente campaña (2016-2017) y en la campaña de 2010-11, y para Austria (Zechmeister *et al.*, 2008).

	Species empleadas	n	Máx.	Mín.	
Campaña 2016-2017	<i>Hypnum cuppresiforme</i> (100%)	N $\delta^{15}\text{N}$	25 25	1,2 -4,9	0,60 -9,3
Campaña 2010-2011	<i>Hypnum cuppresiforme</i> (100%)	N $\delta^{15}\text{N}$	25 25	1,2 -5,3	0,6 -8,7
	<i>Hylocomium splendens</i> (50%)				
	<i>Pleurozium schreberi</i> (30%)				
Zechmeister <i>et al.</i> (2008)	<i>Abietinella abietina</i> (10%)	N $\delta^{15}\text{N}$	490 490	1,99 -2,45	0,76 -10,04
	<i>Hypnum cupressiforme</i> (6%)				
	<i>Pseudoscleropodium purum</i> (4%)				

7. RESULTADOS

DE HIDROCARBUROS

AROMÁTICOS

POLICÍCLICOS

(HAP-PAH)

7. RESULTADOS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAP-PAH)

La Tabla 17 muestra las concentraciones de los 18 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP-PAH) determinados en *Hypnum cupressiforme* en las estaciones de muestreo de la RABCALR en la campaña 2016-2017. Los Mapas 8 y 9 presentan la distribución geográfica de los ocho HAP en los que, al menos, el 75% de las muestras mostraron una concentración superior al límite de cuantificación analítico (Mapa 8), junto con la suma de los 16 HAP legislados por la Agencia de Protección Ambiental (*Environmental Protection Agency*, EPA) de EE.UU. y dos relaciones diagnósticas (“*diagnostic ratios*”) entre pares de determinados HAP: la relación Fluoreno / (Fluoreno+Pireno) y la relación Fluoranteno / (Fluoranteno+Pireno) (Mapa 9). Estas relaciones, propuestas recientemente por Tobiszewski y Namiensnik (2012), permiten conocer el tipo de fuente que ha producido los HAP. Por una parte, la relación Fluoreno / (Fluoreno+Pireno) permite distinguir si los HAP se han originado a partir de la combustión de diésel (valor > 0,5) o de gasolina (< 0,5), mientras que la relación Fluoranteno / (Fluoranteno+Pireno) identifica si los HAP proceden de la combustión de rastrojos, madera y carbón (valor > 0,5), de la combustión de petróleo (0,5 – 0,4), o son petrogénicos (derivan directamente del petróleo: < 0,4). Finalmente, la Tabla 18 compara los resultados obtenidos en la Red con los publicados en otros estudios donde se emplearon musgos del género *Hypnum* para la biomonitorización de HAP, y la Tabla 19 ofrece resultados adicionales sobre biomonitorización de HAP mediante el uso de musgos en otros territorios.

El primer resultado destacable es que, de los 18 HAP analizados, sólo dos (naftaleno y fenantreno) se pudieron cuantificar en las muestras de musgo de todas las estaciones, y sólo seis más (fluoreno, fluoranteno, pireno, reteno, benzo(b+j)fluoranteno y benzo(ghi)perileno), se pudieron cuantificar en al menos el 75% de las estaciones. El resto de compuestos, incluido el benzo(a)pireno, que figura habitualmente en la legislación como HAP más típico, se hallaban por debajo del límite de cuantificación analítica en la mayoría o la totalidad de las estaciones (Tabla 17). El HAP mayoritario fue claramente el naftaleno (valor mínimo 3,23 ng g⁻¹, valor máximo 44,64 y mediana 19,29), seguido del fenantreno (respectivamente, 2,34, 12,69 y 5,48). Otros compuestos bien representados eran fluoreno, fluoranteno, reteno y benzo(b+j)fluoranteno, con valores máximos en torno a 5 ng g⁻¹.

Dado que había pocos HAP que se hubiesen encontrado en todas las estaciones, centraremos el análisis de datos en la suma de los 16 HAP legislados por la Agencia de Protección Ambiental (*Environmental Protection Agency*, EPA) de EE.UU. Este parámetro alcanzaba un valor mínimo de 18,02 ng g⁻¹ (en la estación 2 Escota), un máximo de 70,95 (en la estación 8 Artajona), un valor medio de 42,02 y una mediana de 39,42 (Tablas 17 y 18). Resulta muy destacable que el valor máximo se alcanzó en la estación donde se registró un gran incendio a finales de agosto de 2016, el mayor ocurrido en Navarra en los últimos 30 años, ya que arrasó entre 2.700 y 3.000 hectáreas (<http://www.noticiasdenavarra.com/2016/08/26/sociedad/navarra/tension-y-expectacion-entre-anorbe-y-artajona>). La parcela donde se realizaba tradicionalmente el muestreo resultó afectada casi en su totalidad, por lo que, tras una exhaustiva exploración, se recolectó el musgo en los terrenos inmediatos a la parcela, que no habían resultado dañados. No obstante, el material reflejaba claramente la incidencia del incendio, a pesar de que sólo influyó en el muestreo de otoño, realizado en octubre de 2016, y no en el de primavera (abril de 2016). Además, el valor de reteno en esta localidad era también relativamente alto (Tablas 17 y 18), lo que resulta notablemente congruente con dos hechos significativos: 1) este compuesto es de síntesis biogénica por parte de Pináceas y otras coníferas, vegetación presente en la localidad de Artajona (concretamente, ejemplares de *Pinus halepensis*: ver Anexo); y 2) un valor alto de reteno en el aire es indicativo de incendios de este tipo de vegetación (Simoneit *et al.*, 2000; Genuardi *et al.*, 2009). Estos hechos avalan el **uso de musgos como biomonitores de HAP**, al menos cuando ocurren este tipo de procesos, mediante la cuantificación tanto de la suma de los 16 HAP legislados por la EPA como, específicamente, del reteno.

Por detrás de los 70,95 ng g⁻¹ de Artajona, varias estaciones registraban valores de la suma de los 16 HAP de la EPA entre 50 y 58 (Tabla 17): 6 (Azuelo), 9-12 (Puras, Santurdejo, Santa Coloma y Ribafrecha), 14 (Peralta), 15 (Barbadillo del Pez) y 24 (Castilruiz). No parecía haber un patrón geográfico claro en la distribución de estas estaciones, ni tampoco cuando se consideraba la distribución de las estaciones con valores altos (tercer y cuarto cuartil) de la misma variable, ya que había algunas estaciones situadas en la parte noreste del territorio estudiado, otras en el centro-norte, otras en el centro-oeste y, finalmente, otras en el centro-sur (Mapa 9). Tampoco había patrón geográfico claro en la distribución de las estaciones con valores altos de los 8 HAP más importantes, y casi cada compuesto mostraba los valores más altos (cuarto cuartil) en estaciones diferentes (Mapa 8). No obstante, Artajona era la única estación que mostraba valores del cuarto cuartil en 5 de los 8 compuestos, 2 estaciones (1 Las

Viadas y 11 Santa Coloma) en 3 de los 8 compuestos, 7 estaciones (4 Galbárruli, 12 Ribafrecha, 16 Mansilla, 17 Aldeanueva de Cameros, 22 Duruelo, 23 El Royo y 24 Castilruiz) en 2 de los 8 compuestos, 8 estaciones en 1 de los 8 compuestos, y 7 estaciones en ninguno. Es decir, los valores más altos de los distintos compuestos están notablemente distribuidos entre las distintas estaciones, y sólo Artajona, a causa del incendio, y posiblemente Las Viadas y Santa Coloma, muestran algún signo de acumulación de más de un compuesto.

Con respecto a las relaciones diagnósticas (Mapa 9), y dado que la mayor parte de los HAP estaban por debajo de sus límites de detección en la mayoría de estaciones, sólo se han podido calcular dos de ellas: Fluoreno / (Fluoreno+Pireno) y Fluoranteno / (Fluoranteno+Pireno). El cociente Fluoreno / (Fluoreno+Pireno) indicaba que los PAH procedían de la combustión de diésel (valor > 0,5) en las estaciones de la parte suroccidental del territorio y en otras desperdigadas por el resto del mismo, mientras que procedían de la combustión de gasolina (< 0,5) en el extremo noroccidental y la mayor parte de la mitad este del territorio. Por su parte, el cociente Fluoranteno / (Fluoranteno+Pireno), que indicaba si los HAP procedían de la combustión de rastrojos, madera y carbón (valor > 0,5) o petróleo (0,5 – 0,4), o eran petrogénicos (< 0,4), no mostraba ningún patrón geográfico aparente. En el caso de la estación afectada por el incendio (Artajona), este cociente indicaba, de una manera lógica, que los PAH procedían de la combustión de rastrojos, madera y carbón.

Como ocurría con los metales pesados y el Nitrógeno, resulta arriesgado hacer una comparación directa de nuestros datos de HAP 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 las Tablas 18 y 19 se muestran las concentraciones de HAP en musgo que se han obtenido en estudios realizados en otros territorios. La conclusión general es que las concentraciones de HAP obtenidas en la RABCALR están por debajo de las encontradas en otros países y territorios, tanto cuando se comparan HAP individuales (Tabla 18) como la suma de los HAP legislados por la EPA (Tabla 19). Esto ocurre incluso cuando se confrontan los valores de HAP en la RABCALR con los hallados en territorios rurales de España (como el Señorío de Bértiz en Navarra: Foan *et al.*, 2015) u otros países, salvo un par de casos en Turquía (Çabuk *et al.*, 2014) y en montañas de Italia (Capozzi *et al.*, 2016).

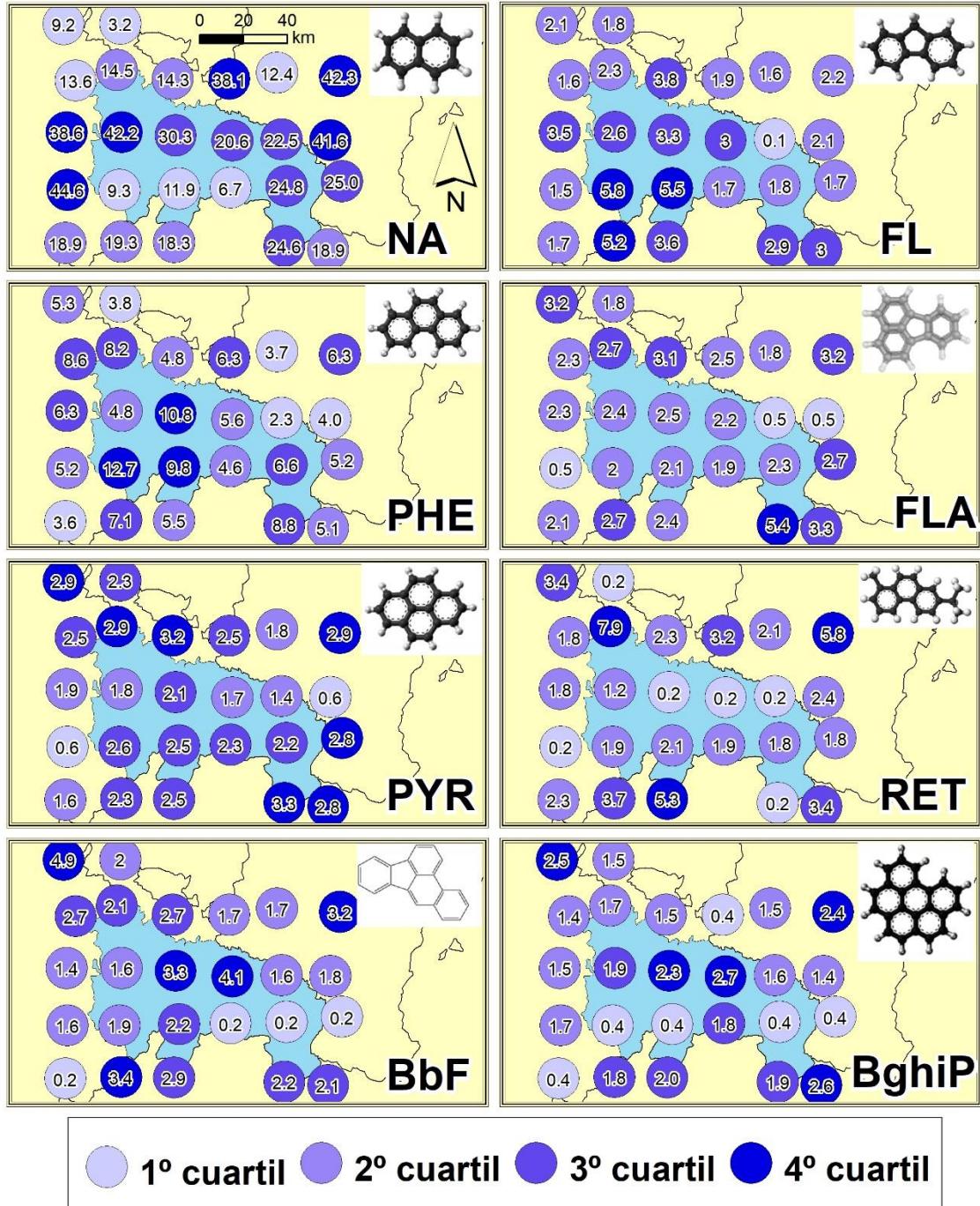
En conclusión, dado que: 1) de los 18 HAP analizados, sólo dos (naftaleno y fenantreno) se pudieron cuantificar en las muestras de musgo de todas las estaciones; 2) sólo seis más

(fluoreno, fluoranteno, pireno, reteno, benzo(b+j)fluoranteno y benzo(ghi)perileno), se pudieron cuantificar en al menos el 75% de las muestras; 3) el resto se hallaba por debajo del límite de cuantificación analítica; y 4) los compuestos encontrados mostraban concentraciones bajas en comparación con otros territorios, se puede concluir que **la toxicidad debida a HAP en la RABCALR es muy baja o inexistente**. Por otra parte, nuestros datos avalan el **uso de musgos como biomonitor de HAP**, al menos cuando ocurren incendios forestales, mediante la cuantificación tanto de la suma de los 16 HAP legislados por la EPA como, específicamente, del reteno.

Tabla 17. Concentraciones (ng g^{-1}) de 18 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP-PAH) en el musgo *Hypnum cupressiforme* en las estaciones de muestreo (EM) de la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) en la campaña 2016-2017, junto con los valores mínimos, máximos y la mediana. Los HAP marcados con un asterisco (*) corresponden a los 16 legislados por la Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU. (EPA), y cuyo sumatorio se muestra en la columna “EPA”. Los guiones (-) indican que la concentración del compuesto estaba por debajo del límite de cuantificación analítico.

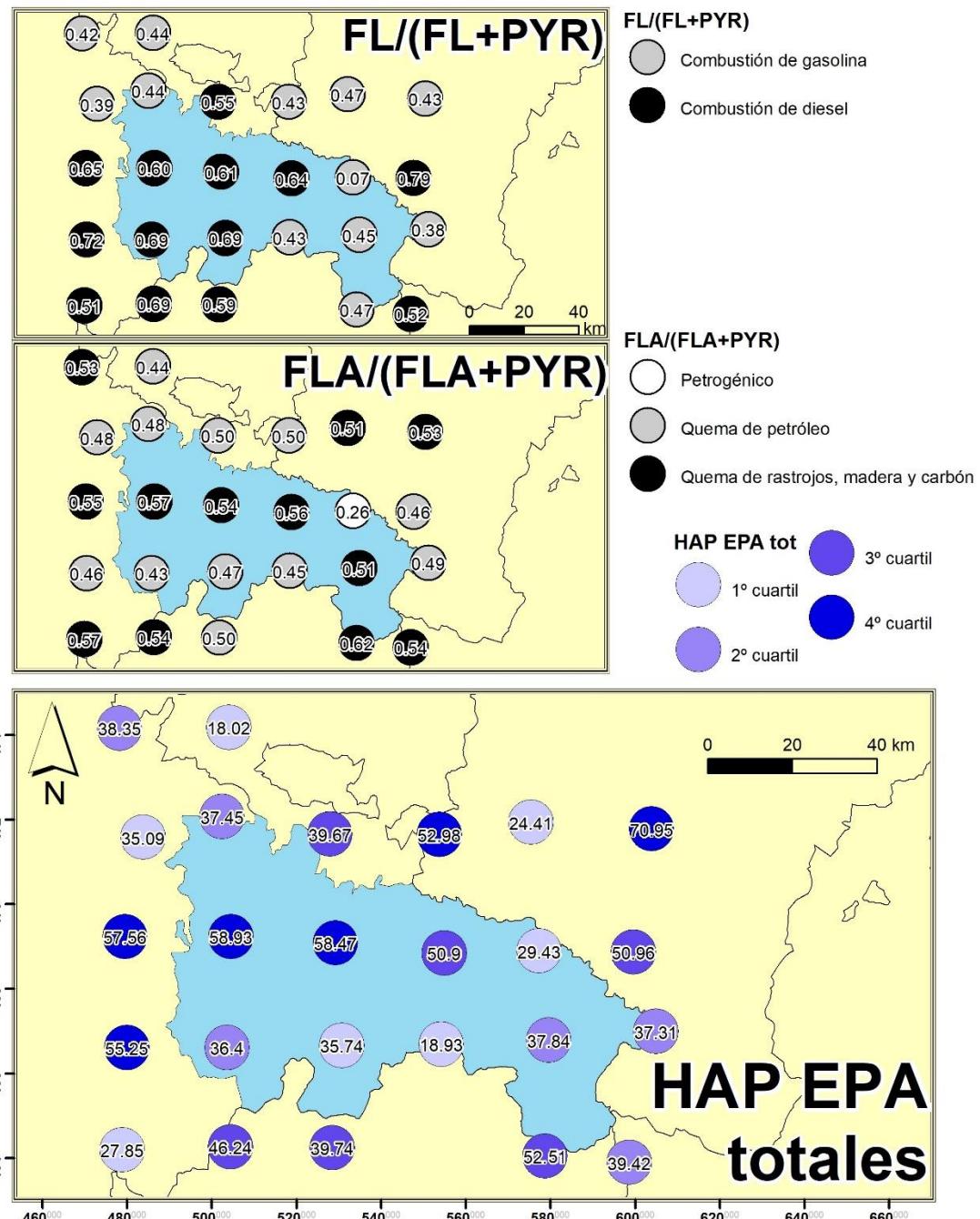
EM	Naftaleno*	Acenftileno*	Acenafteno*	Fluoreno*	Fenantreno*	Antraceno*	Fluoranteno*	Pireno*	Reteno	Benzo(a)antraceno*	Criseno*	Benzo(b+j)fluoranteno*	Benzo(k)fluoranteno*	Benzo(e)pireno	Benzo(a)pireno*	Dibenzo(a,h)antraceno*	Indeno(1,2,3-cd)pireno*	Benzo(ghi)perileno*	EPA
1	9,18	-	1,50	2,10	5,27	-	3,21	2,86	3,41	-	2,28	4,89	-	1,31	1,85	-	2,74	2,47	38,35
2	3,23	-	1,70	1,80	3,81	-	1,78	2,30	-	-	-	1,95	-	-	-	-	-	1,46	18,02
3	13,63	-	-	1,57	8,59	-	2,29	2,47	1,79	-	1,26	2,65	-	-	1,28	-	-	1,35	35,09
4	14,46	-	1,84	2,28	8,18	-	2,68	2,92	7,89	-	1,28	2,14	-	-	-	-	-	1,67	37,45
5	14,30	-	4,25	3,79	4,82	0,97	3,12	3,15	2,28	-	1,41	2,66	-	-	-	-	-	1,50	39,67
6	38,12	-	-	1,88	6,27	-	2,52	2,53	3,20	-	-	1,66	-	-	-	-	-	-	52,98
7	12,41	-	-	1,55	3,74	-	1,82	1,77	2,11	-	-	1,66	-	-	-	-	-	1,46	24,41
8	42,25	-	-	2,22	6,32	1,64	3,24	2,90	5,84	-	2,19	3,18	-	-	2,50	-	2,14	2,38	70,95
9	38,57	-	1,98	3,52	6,34	-	2,33	1,89	1,78	-	-	1,43	-	-	-	-	-	1,50	57,56
10	42,21	-	1,12	2,64	4,77	-	2,38	1,76	1,15	-	-	1,58	-	-	-	-	-	1,94	58,93
11	30,28	-	-	3,26	10,83	-	2,52	2,11	-	-	1,44	3,33	-	-	-	-	2,38	2,31	58,47
12	20,55	-	-	2,97	5,55	-	2,20	1,70	-	-	1,56	4,07	1,99	-	1,94	2,73	2,94	2,68	50,90
13	22,50	-	-	-	2,34	-	-	1,43	-	-	-	1,60	-	-	-	-	-	1,56	29,43
14	41,56	-	-	2,14	4,03	-	-	-	2,41	-	-	1,79	-	-	-	-	-	1,44	50,96
15	44,64	-	-	1,46	5,21	-	-	-	-	-	-	1,62	-	-	-	-	0,74	1,65	55,25
16	9,31	-	2,10	5,78	12,69	-	1,99	2,60	1,93	-	-	1,92	-	-	-	-	-	-	36,40
17	11,94	-	1,75	5,49	9,81	-	2,13	2,45	2,11	-	-	2,17	-	-	-	-	-	-	35,74
18	6,73	-	-	1,73	4,58	-	1,87	2,26	1,88	-	-	-	-	-	-	-	-	1,76	18,93
19	24,82	-	-	1,81	6,64	-	2,33	2,23	1,82	-	-	-	-	-	-	-	-	-	37,84
20	25,00	-	-	1,72	5,17	-	2,67	2,76	1,84	-	-	-	-	-	-	-	-	-	37,31
21	18,86	-	-	1,66	3,61	-	2,13	1,59	2,27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	27,85
22	19,29	-	3,05	5,18	7,11	-	2,71	2,31	3,72	-	1,46	3,35	-	-	-	-	-	1,78	46,24
23	18,29	-	2,55	3,61	5,48	-	2,44	2,48	5,31	-	-	2,89	-	-	-	-	-	2,00	39,74
24	24,61	-	1,79	2,93	8,75	-	5,38	3,26	-	-	-	2,23	-	-	-	-	1,63	1,93	52,51
25	18,89	-	1,66	3,00	5,07	-	3,33	2,79	3,39	-	-	2,10	-	-	-	-	2,57	39,42	
Mín	3,23	-	-	-	2,34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18,02
Máx	44,64	-	4,25	5,78	12,69	1,64	5,38	3,26	7,89	-	2,28	4,89	1,99	1,31	2,50	2,73	2,94	2,68	70,95
Mediana	19,29	-	-	2,22	5,48	-	2,33	2,31	1,93	-	-	1,95	-	-	-	-	-	1,56	39,42

Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja



Mapa 8. Concentraciones (ng g^{-1}) de diversos Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP-PAH) en *Hypnum cupressiforme* en las estaciones de muestreo de la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) para la campaña 2016-2017. NA: naftaleno; FL: fluoreno; PHE: fenantreno, FLA: fluoranteno; PYR: pireno; RET: reteno; BbF: benzo(b+j)fluoranteno; BghiP: benzo(ghi)perileno. Se señala en distintos tonos de color la distribución de los valores en cuartiles.

Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja



Mapa 9. Relaciones diagnósticas de diversos Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP-PAH) y suma de las concentraciones (ng g⁻¹) de los HAP legislados por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los EE.UU., obtenidas en *Hypnum cupressiforme* en la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) en la campaña 2016-2017. FL: fluoreno; FLA: fluoranteno; PYR: pireno. Se señala en blanco, gris y negro la caracterización que ofrecen las dos relaciones diagnósticas, y en distintos tonos de color la distribución de las concentraciones totales de HAP en cuartiles.

Tabla 18. Concentraciones (ng g^{-1}) mínimas (Min.), máximas (Máx.) y medias de 18 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP-PAH) en *Hypnum cupressiforme* en la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) en la campaña 2016-2017, concentraciones medias en *Hypnum cupressiforme* en una zona urbana-industrial de Turquía ($n=37$; Çabuk *et al.*, 2014), y concentraciones mínimas, máximas y medias en *Hypnum plumaeforme* en las montañas Nanling de China ($n=22$; Liu *et al.*, 2005). EPA, suma de los 16 HAP legislados por la Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU. (EPA).

	RABCALR			China			Turquía
	Mín.	Máx.	Media	Mín.	Máx.	Media	Media
Naftaleno	3,23	44,64	22,63	50	180	105	-
Acenaftileno	-	-	-	-	24	5,6	-
Acenafteno	1,12	4,25	2,11	-	6,1	1,6	-
Fluoreno	1,46	5,78	2,75	-	31	10	-
Fenantreno	2,34	12,69	6,20	22	340	120	48,9
Antraceno	0,97	1,64	1,31	-	30	9,5	8,54
Fluoranteno	1,78	5,38	2,59	13	130	66	64,5
Pireno	0,58	3,26	2,30	20	104	54	47,8
Reteno	0,19	7,89	2,69	-	-	-	-
Benzo(a)antraceno	-	-	-	4	33	13	27,1
Criseno	1,26	2,28	1,61	18	120	55	55,2
Benzo(b+j)fluoranteno	1,43	4,89	2,42	25	260	80	104
Benzo(k)fluoranteno	1,99	1,99	1,99	5,8	68	20	-
Benzo(e)pireno	1,31	1,31	1,31	-	-	-	-
Benzo(a)pireno	1,28	2,50	1,89	0,8	47	19	31,8
Dibenzo(a,h)antraceno	2,73	2,73	2,73	-	23	5,1	4,11
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,74	2,94	2,09	14	170	45	39,2
Benzo(ghi)perileno	1,35	2,68	1,86	-	-	-	40,7
EPA	18,02	70,95	42,02	310	1340	640	15-1693

Tabla 19. Concentraciones (ng g^{-1}) de la suma de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) legislados por la Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU. (EPA) en diversos países y territorios.

	EPA
Austria (Zechmeister <i>et al.</i> , 2006)	120
España (Señorío de Bértiz) (Foan <i>et al.</i> , 2015)	133
España (Navarra) (Foan <i>et al.</i> , 2014)	182
Francia (Foan <i>et al.</i> , 2014)	264
Italia (Capozzi <i>et al.</i> , 2016)	59
Polonia (Galuszka, 2007)	512
República Checa (Harmens <i>et al.</i> , 2013c)	609
Suiza (Foan <i>et al.</i> , 2014)	241

8. INCORPORACIÓN DE

LOS DATOS DE LA RIOJA

A ICP-VEGETATION

8. INCORPORACIÓN DE LOS DATOS DE LA RIOJA

A ICP-VEGETATION

ICP-Vegetation (International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops: <http://icpvegetation.ceh.ac.uk/>) es un programa internacional de investigación que se estableció en 1987 bajo los auspicios de la Convención de la Comisión Económica de las Naciones Unidas para Europa (*United Nation Economic Commission for Europe*, UNECE) sobre la Contaminación Atmosférica Transfronteriza de Largo Alcance (*Long-Range Transboundary Air Pollution*, LRTAP). Su objetivo es investigar los efectos de los contaminantes atmosféricos, principalmente ozono, metales pesados y nitrógeno, sobre las plantas cultivadas y la vegetación natural. Una de las actividades del *ICP-Vegetation* es el desarrollo de la Red de Muestreo de Metales Pesados en Musgos (*Heavy Metals in Mosses Survey*), también llamada Red Europea de Biomonitorización de la Deposición Atmosférica de Metales Pesados (*European Moss Survey*). Antes de su incorporación a *ICP-Vegetation*, esta Red llevaba funcionando varias décadas de manera más informal.

Como se ha mencionado en la Introducción del presente Informe, la Red Europea de Biomonitorización de la Deposición Atmosférica de Metales Pesados en Musgos (*European Moss Survey*) se centralizaba desde el año 2000 en el *Centre for Ecology and Hydrology* (Bangor, Reino Unido), que actuaba como Centro de Coordinación del *ICP-Vegetation (International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops)*. El coordinador general de la Red Europea en esta etapa fue el Dr. Harry Harmens. En el XXVII congreso de *ICP-Vegetation*, celebrado en París en febrero de 2014, se decidió que las actividades del *European Moss Survey* se trasfieren a la Federación Rusa, bajo la coordinación de la Dra. Marina Frontasyeva (*Joint Institute for Nuclear Research*, JINR: <http://jinr.ru>), radicada en Dubna. Una de las razones principales de este traspaso fue que el Convenio LRTAP (*Long-range Transboundary Air Pollution*) estaba interesado en potenciar la participación de países del este de Europa, con el objetivo de facilitar la ratificación del Convenio (http://www.unece.org/env/lrtap/status/lrtap_s.html) en estos países. Además, la coordinación por parte de la Federación Rusa incluiría el muestreo en sus territorios asiáticos y otros países de este continente. Todo ello aumentaría la zona de influencia del *European Moss Survey* y le daría una escala más global y una mayor visibilidad a nivel mundial. En este sentido, el *European Moss Survey* sigue siendo una de las actividades principales del *ICP-Vegetation*,

y se seguirá informando de sus resultados al Convenio LRTAP a través de *ICP-Vegetation*. Todo ello favorecerá los intereses de difusión de la Red Autonómica en una escala geográfica más amplia que la actual, lo cual es positivo tanto desde el punto de vista científico como social.

Con el objetivo de incorporar los datos de la Red de La Rioja (RABCALR) a la Red Europea, a finales de 2009 contactamos con el entonces coordinador general de la Red Europea (Dr. Harry Harmens, *Centre for Ecology and Hydrology*) para informarle de la Campaña 2010-2011 que se iba a realizar en La Rioja. De acuerdo con este interés, los responsables de la Red de La Rioja aparecimos ya en el Informe Anual de *ICP-Vegetation* de 2009-2010. Un ejemplar de este Informe se remitió a la Dirección General, y se puede encontrar así mismo en versión descargable en la página web correspondiente (<http://icpvegetation.ceh.ac.uk/publications/documents/ICPVegetationannualreport2009-10.pdf>). En concreto, estábamos incluidos tanto los miembros senior del equipo de la Universidad de La Rioja (Javier Martínez Abaigar, Encarnación Núñez Olivera y Rafael Tomás Las Heras) como la Dirección General de Calidad Ambiental y Agua del Gobierno de La Rioja (José María Infante Olarte). Además de los nombres de los participantes, también se mencionaban las direcciones postales y electrónicas. Además, estos datos aparecen desde entonces en la página principal de *ICP-Vegetation* (<http://icpvegetation.ceh.ac.uk/>), pulsando sucesivamente en “About us”, “Participants” y “Here”. La incorporación de la Red de La Rioja a la Red Europea ha representado un hecho estratégico para favorecer la visibilidad de nuestros datos a nivel mundial, gracias a las publicaciones conjuntas derivadas de los muestreos europeos.

Posteriormente al primer contacto con el Dr. Harry Harmens, al término de la Campaña 2010-2011 se le enviaron los datos analíticos de la RABCALR, que ya aparecen desde entonces en los informes anuales del *ICP* y otras publicaciones sintéticas, tanto de la citada red europea como del *ICP* (ver por ejemplo Harmens *et al.*, 2013a, 2013b, 2015a, 2015b, 2016), lo que permite referir los valores riojanos a un contexto europeo. Algunas de estas publicaciones se remitieron en su día a la Dirección General, y también se pueden encontrar en versión descargable en las páginas web correspondientes, como por ejemplo:

- *Heavy metals and nitrogen in mosses: spatial patterns in 2010/2011 and long-term temporal trends in Europe* (Harmens *et al.*, 2013a):
<http://icpvegetation.ceh.ac.uk/publications/documents/Finalmossreport2010-11forweb.pdf>

- *ICP Vegetation Annual Report 2010-2011:*
<http://icpvegetation.ceh.ac.uk/publications/documents/ICPVegetationannualreport2010-11.pdf>
- *ICP Vegetation Annual Report 2011-2012:*
http://icpvegetation.ceh.ac.uk/publications/documents/ICPVegetationannualreport2011-12_Final_000.pdf
- *ICP Vegetation Annual Report 2012-2013* (Harmens *et al.*, 2013b):
http://icpvegetation.ceh.ac.uk/publications/documents/ICPVegetationannualreport2012-13Final_000.pdf
- *ICP Vegetation Annual Report 2013-2014:*
<http://icpvegetation.ceh.ac.uk/publications/documents/ICPVegetationannualreport2013-14.pdf>
- *ICP Vegetation Annual Report 2014-2015* (Harmens *et al.*, 2015a):
<http://icpvegetation.ceh.ac.uk/publications/documents/FinalICPVegetationannualreport2014-15.pdf>
- *ICP Vegetation Annual Report 2015-2016* (Harmens *et al.*, 2016):
https://icpvegetation.ceh.ac.uk/publications/documents/ICPVegetationannualreport2015-16_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>.

En este contexto, la incorporación de la Red de La Rioja a la Red Europea ha permitido que los datos de nuestra Red aparezcan en artículos científicos sintéticos que cubren toda Europa (ver por ejemplo Harmens *et al.*, 2015b), que se realizan periódicamente para evaluar la calidad del aire a nivel europeo, analizando los cambios espaciales y temporales de los distintos metales y el nitrógeno. Esto ha aportado una gran visibilidad de nuestros datos a nivel mundial.

Tras la transferencia de la coordinación de la Red Europea (*European Moss Survey*) desde el Reino Unido a la Federación Rusa en 2014, contactamos con la nueva coordinadora (Dra. Marina Frontasyeva, *Joint Institute for Nuclear Research*, JINR: <http://jinr.ru>) para manifestarle nuestro interés en seguir participando en dicho programa. Para continuar nuestra integración en *ICP-Vegetation* y el *European Moss Survey*, al término de cada campaña se envían los datos analíticos al Centro de Coordinación de la manera acordada en la Red Europea. Esto, que ya se hizo en la campaña 2014-2015, se ha repetido en la presente campaña 2016-2017, incluyendo metales pesados, Nitrógeno y HAPs. Los datos se envían 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 20.
- Especie utilizada.
- Nombres y concentraciones de los distintos contaminantes, incluyendo las unidades en las que se expresa la concentración, así como los límites de cuantificación.
- Los valores de los materiales de referencia para cada contaminante.

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 contaminante.

Alternativa o complementariamente, y en particular para la información de metales pesados, los datos de la Red riojana se cargan en la plataforma europea correspondiente (moss.jinr.ru), desarrollada por el JINR junto con un sistema de manejo de datos.

Como se ha señalado en los Objetivos, en el periodo 2015-2017 se desarrollará una nueva campaña de muestreo del *European Moss Survey*, en la cual participaremos con los datos generados en nuestra campaña 2016-2017. Esta simultaneidad, además de contribuir a profundizar en la integración de la Red Autonómica en la Red Europea, permitirá establecer una comparación espaciotemporal cada vez más sólida y robusta entre las concentraciones de contaminantes en la Red Autonómica y las encontradas en otros países y territorios participantes. La sincronía de las campañas de ambas redes se antoja decisiva para una contextualización comparativa progresivamente de mayor calidad de la situación riojana dentro de Europa. Esto resultará sumamente interesante, en particular en el caso de los elementos con una casuística más peculiar (As y Ni). Los datos de la Red riojana (As, Cd, Hg, Ni, Pb y Nitrógeno) ya se han cargado en la plataforma europea correspondiente (moss.jinr.ru), desarrollada por el JINR junto con un sistema de manejo de datos. Esta información servirá para preparar la publicación sintética de dicha campaña europea, publicación análoga a la realizada en el muestreo de 2010-11 (Harmens *et al.*, 2013a), así como el resto de publicaciones europeas futuras sobre metales pesados y Nitrógeno.

Además, al igual que ocurre en la Red Autonómica, la campaña europea 2015-2017 incluye otros contaminantes adicionales a los metales pesados y el Nitrógeno, como son los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP). Los datos de HAP de la Red riojana también se han enviado al centro de coordinación, por lo que se han abierto nuevos cauces de colaboración con la Red Europea. Como ocurre con los datos de metales pesados y Nitrógeno, es previsible que La Rioja aparezca también en las futuras publicaciones europeas sobre HAP.

Tabla 20. 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

En resumen, la incorporación de la Red de La Rioja (RABCALR) a *ICP-Vegetation* y a la Red Europea de Muestreo de Metales Pesados en Musgos (*European Moss Survey*) ha 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, y ha conseguido aportar una mayor visibilidad de nuestros datos a nivel europeo y mundial. Un hito de especial relevancia en este aspecto ha sido la reciente publicación de un artículo científico sintético que cubre toda Europa y donde están incluidos los datos de La Rioja referidos a la Campaña 2010-2011 (Harmens *et al.*, 2015b). En este artículo se constataba que, en el periodo 1990-2010 y en el conjunto de Europa, la calidad del aire había mejorado sustancialmente por las medidas implementadas con este objetivo. En concreto, las concentraciones (medianas) de metales en musgos habían descendido en el caso del Pb (77%), Cd (51%), Ni (33%), As (21%, desde 1995) y Hg (14%, desde 1995). El N también había descendido un 5% entre 2005 y 2010. Sin embargo, amplias zonas de Europa oriental seguían estando expuestas a altos niveles de metales pesados, lo mismo que ocurría en Europa central con el N. Además de estas tendencias temporales generales a nivel continental, también se observaban tendencias regionales más restringidas que recomendaban vigilancia. Entre ellas destacaban los valores relativamente altos de As en La Rioja, ciertas zonas de Francia y Europa central. En lo referido a La Rioja, hay que destacar que la tendencia creciente de As que se encontró en las primeras campañas de la RABCALR ha experimentado un cambio drástico en las dos últimas campañas, en las cuales han descendido sus concentraciones. Esto también ha tenido reflejo en la comparación de nuestro territorio con otros países (Tabla 13). Esta comparación confirma el descenso de As en La Rioja, en línea con lo que ocurre en gran parte de Europa. Esta tendencia deberá ratificarse en el futuro a partir del análisis comparativo de los datos de la campaña europea 2015-2017, en la cual hemos participado.

9. CONCLUSIONES

9. CONCLUSIONES

1. Se ha realizado la **sexta campaña de muestreo, correspondiente al bienio 2016-2017**, en la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR), basada en el muestreo y análisis de los tejidos del musgo terrestre *Hypnum cupressiforme*. La primera campaña se llevó a cabo en el bienio 2006-2007. Esta aproximación metodológica de la RABCALR, que permite elaborar una información objetiva, integrada y rigurosa sobre la calidad del aire, es la única de este tipo que se está llevando a cabo actualmente en España, y también es la que mayor densidad temporal tiene de las que se han realizado históricamente en nuestro país. La RABCALR 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 RABCALR consta de **25 estaciones de muestreo básicas**, distribuidas en una malla regular de 25 km de lado. El muestreo se llevó a cabo en **abril y octubre de 2016** para evaluar tanto la deposición húmeda como la seca.
3. Como en todas las campañas anteriores, 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). Así mismo, se analizaron, por segunda vez desde el comienzo de la RABCALR, el **Nitrógeno** y la relación isotópica $\delta^{15}\text{N}$, y por primera vez los 16 **Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos** (HAP-PAH) contemplados por la *Environmental Protection Agency (EPA)* de los Estados Unidos (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b+j)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, indeno(1,2,3-cd)pireno y benzo(ghi)perileno), así como reteno y benzo(e)pireno.

4. Para los cinco elementos analizados, se calcularon los **Niveles de Fondo** 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 RABCALR. 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, **la calidad del aire ambiente es MUY BUENA respecto a As, Hg, Ni y Pb en el 100% del territorio muestreado**, puesto que sus concentraciones en el musgo se encuentran en todos los casos por debajo no sólo de los Umbrales Inferiores de Calidad, sino de los Niveles de Fondo, hecho que no había ocurrido en ninguna de las cinco campañas anteriores. En el caso del **Cd**, el 88% del territorio (22 de las 25 estaciones) muestra una calidad del aire *MUY BUENA*, con concentraciones por debajo del Umbral Inferior de Calidad, mientras que una estación (Zarzosa) se encuentra entre el Umbral Inferior y el Umbral Superior, y dos (Galbárruli y Escota) entre el Umbral Superior de Calidad y el Valor Límite. Dado que en ningún caso se supera el Valor Límite, las concentraciones no suponen riesgo para la salud de las personas ni la de los ecosistemas.
6. La situación del **Cd** en la presente campaña 2016-2017 es compatible con una **entrada de este elemento desde el noroeste**, que ha afectado a amplias zonas del oeste, centro y sur de La Rioja, atenuándose su efecto tanto hacia el este como hacia las provincias vecinas de Burgos y Soria.
7. El caso del **As**, por la importancia histórica que ha tenido este elemento en la RABCALR, merece una mención especial, para destacar que la biomonitorización con *Hypnum cupressiforme* fue capaz de detectar en el pasado, con notable precisión, la situación geográfica del foco de As y su zona de influencia, así como confirmar su actividad durante varios años. Esta técnica también ha sido capaz, en la presente campaña, de detectar su cese de actividad, al menos temporal. Todo ello avala la técnica de biomonitorización con musgo en la evaluación de la calidad del aire.

8. No se aprecia **estructura espacial clara** 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. Tampoco se han encontrado correlaciones robustas entre las concentraciones de los distintos metales y la altitud de las estaciones de muestreo.
9. Aunque hay que tomarlas con gran cautela, las **comparaciones efectuadas entre las concentraciones metálicas del musgo en la RABCALR y en otros territorios**, tanto a escala regional como nacional y europea, indican que las concentraciones de todos los elementos analizados en la RABCALR están por debajo de las encontradas en la mayor parte o la totalidad de los territorios comparados, lo que acentúa el buen nivel de la calidad del aire de la RABCALR.
10. Los **resultados temporales comparativos de las seis campañas** realizadas hasta la actualidad en la RABCALR indican que, en el periodo 2006-2017, las concentraciones de Pb y Hg han descendido, en línea con la tendencia europea, aunque los valores tan bajos que se han hallado (por debajo del Nivel de Fondo) pueden originar que en una determinada campaña o en estaciones concretas las concentraciones aumenten transitoriamente. Por el contrario, los valores de As muestran una tendencia temporal mixta, creciente en las primeras campañas pero decididamente decreciente en las dos últimas. Los valores del Ni son notablemente peculiares y muestran una tendencia temporal mixta y poco definida, con concentraciones altas en las campañas de 2006, 2012 y 2014, y concentraciones bajas en 2008, 2010 y, especialmente, 2016. El Cd ha registrado un drástico aumento en la última campaña, lo que ha invertido completamente su tendencia temporal descendente.
11. Se ha efectuado un **análisis de correlaciones** entre los cinco metales estudiados en las 25 estaciones básicas de la RABCALR en las seis campañas realizadas. Este análisis se puede enfocar bajo tres puntos de vista diferentes:
 - a) Correlaciones entre campañas para cada elemento (15 casos posibles para cada elemento): las distintas campañas están correlacionadas entre 9 y 11 veces, en

función de cada elemento. Las correlaciones más sólidas aparecen en el caso de Hg, Pb y Cd, elementos en los cuales están correlacionadas todas las campañas (o casi) salvo una que se separa claramente del resto (2006 en Hg y Pb, 2016 en Cd). Esto sugiere la existencia de patrones espaciales claros y mantenidos en el tiempo, aunque no se pueda definir una estructura espacial en la RABCALR por el tamaño de malla empleado o el número relativamente reducido de estaciones. Los casos de As y Ni son más complejos por los importantes cambios temporales de tendencia que han registrado estos elementos, que determinan la aparición o desaparición de correlaciones entre las distintas campañas para cada elemento. Por lo tanto, los patrones espaciales de As y Ni son más variables a lo largo del tiempo.

- b) Correlaciones entre pares de elementos en diferentes campañas (36 casos posibles para cada par de elementos): en muchos casos son complicadas de justificar y podrían ser espurias, pero las correlaciones que se repiten en el tiempo sugieren una variación espacial similar de los pares involucrados, como ocurre especialmente en Hg-Ni, Ni-Pb, Cd-Hg y Cd-Pb.
- c) Correlaciones entre pares de elementos para una misma campaña (6 casos posibles para cada par de elementos): ningún par de elementos está correlacionado en las seis campañas realizadas, pero sí aparecen pares correlacionados en cuatro (Ni-Pb y Hg-Pb), tres (Cd-Hg, Cd-Pb, Hg-Ni, y As-Ni), dos (As-Cd y As-Pb) o una sola campaña (As-Hg y Cd-Ni). Este hecho, unido a las correlaciones establecidas en el apartado anterior, sugiere que los pares de elementos más relacionados entre sí son Hg-Ni, Ni-Pb, Cd-Hg, Cd-Pb y Hg-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 ordenar las estaciones de muestreo en función de ello. En el ACP que ordena elementos y campañas se aprecia mayor influencia de los primeros que de las segundas, y por lo tanto cada elemento guarda cierta unidad. Esto ocurre especialmente para el As, que apenas se mezcla con el resto de elementos, y aparte de ello se aprecia un cierto

solapamiento entre Ni y Pb por una parte, y entre Cd y Hg por otra, pares de elementos que mostraban un buen número de correlaciones entre sus distintas campañas. La dispersión de Cd, Hg y Pb está causada principalmente por dos campañas dispares, que suelen ser aquellas que presentan los valores más extremos (altos o bajos), y que se corresponden con 2006 y 2016 para Cd y Pb, y 2006 y 2008 para Hg. Por su parte, Ni presenta la ordenación más peculiar y dispersa de todos los elementos, con tres campañas dispares (2012, 2016 y 2006). En el ACP que ordena estaciones de muestreo, apenas se observa influencia de su situación geográfica, sino que la ordenación parece estar más basada en las concentraciones de determinados elementos en determinadas campañas. Esto parece confirmar que no existe una estructura espacial en la RABCALR. Como ocurría en campañas anteriores, las estaciones más 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 (As y/o Ni) en alguna campaña. La mayoría de las estaciones aparecen considerablemente agrupadas, lo que parece reflejar una homogeneidad considerable entre estaciones, cuya distribución en el ACP dependería de una combinación compleja de factores.

13. El **Nitrógeno** ha mostrado una gran estabilidad temporal, con concentraciones similares a las medidas en la campaña de 2010-2011, sin un patrón espacial claro pero con una correlación significativa negativa con la altitud de las estaciones, por lo que aumentaba en las estaciones de valle y disminuía en las de sierra. Las concentraciones encontradas estarían en la parte baja del rango hallado en musgo en 16 países europeos.
14. Como el Nitrógeno, la **relación isotópica $\delta^{15}\text{N}$** varió de manera muy similar que en la campaña 2010-2011, sin mostrar un patrón espacial claro. El hecho de que solamente se hayan encontrado valores negativos puede deberse al carácter rural de las estaciones de muestreo, en las que apenas existe deposición de formas oxidadas de nitrógeno.
15. De los 18 **HAP** analizados, sólo dos (naftaleno y fenantreno) se pudieron cuantificar en las muestras de musgo de todas las estaciones, y sólo seis más (fluoreno, fluoranteno, pireno, reteno, benzo(b+j)fluoranteno y benzo(ghi)perileno), se pudieron cuantificar en al menos el 75% de las muestras, mientras que el resto se hallaba por debajo del límite de cuantificación analítica. Además, los HAP encontrados mostraban concentraciones

bajas en comparación con otros territorios. Por lo tanto, la toxicidad debida a HAP en la RABCALR es muy baja o inexistente. No obstante, el valor máximo de la suma de los 16 HAP legislados por la EPA se alcanzó en la estación de Artajona, donde se registró un gran incendio forestal a finales de agosto de 2016. Además, se encontraron valores relativamente altos de reteno, un indicador de incendios forestales, en la misma localidad. Estos hechos avalan el uso de musgos como biomonitores de HAP, al menos cuando ocurren incendios forestales, mediante la cuantificación tanto de la suma de los 16 HAP legislados por la EPA como, específicamente, del reteno.

16. Con respecto a la incorporación de la RABCALR 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 (2010-2011) sirvió para una primera integración y envío de los datos de la RABCALR a la Red Europea. Desde entonces, los responsables de la RABCALR, tanto de la Dirección General de Calidad Ambiental y Agua del Gobierno de La Rioja como de la Universidad de La Rioja, aparecen en los Informes Anuales de *ICP-Vegetation*, y los datos de la RABCALR se utilizan en las publicaciones sintéticas europeas que se realizan periódicamente para evaluar los cambios espaciales y temporales de la calidad del aire en relación con distintos contaminantes. Esto también ha permitido referir los valores de la RABCALR a un contexto europeo y ha aportado una gran visibilidad de sus datos a nivel europeo y mundial. Los datos de **metales pesados, Nitrógeno e Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)** de la presente campaña se han enviado al centro de coordinación del *Heavy Metals in Mosses Survey* (Dra. Marina Frontasyeva, *Joint Institute for Nuclear Research, JINR, Rusia*). Dado que se ha desarrollado una nueva campaña de muestreo de este programa en 2015-2016, resulta previsible que a corto plazo dispongamos de un mejor marco de referencia comparativo a nivel europeo, y que los datos de la RABCALR sigan apareciendo en las publicaciones sintéticas que se realicen en el futuro.
17. 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 RABCALR, para poder evaluar con la máxima garantía la calidad del aire ambiente en todo el territorio.

18. 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.
19. De acuerdo con los positivos resultados obtenidos por la RABCALR durante sus años de funcionamiento, y siguiendo también las recomendaciones del Programa Europeo de Monitorización y Evaluación (EMEP), que sugiere continuar con los estudios de biomonitorización de metales pesados y HAP en musgo porque se han encontrado correlaciones espaciales y temporales significativas entre las concentraciones de contaminantes obtenidas en musgo y las modelizaciones realizadas, se propone **mantener la RABCALR con una periodicidad bienal**, de cara a seguir obteniendo la serie espacio-temporal de variación de los cinco contaminantes analizados en las 25 estaciones básicas de la Red. Los **objetivos** que se pretenderán desarrollar en el futuro son los siguientes:
 - a) Comprobar que **la calidad del aire se mantiene en los niveles actuales (o se mejora)** en todas las estaciones de muestreo para todos los contaminantes analizados. Este objetivo, por tanto, es una labor de seguimiento de la RABCALR y tiene una importancia fundamental.
 - b) En el **caso del As**, profundizar en el conocimiento de las causas de las variaciones espaciotemporales detectadas hasta el momento, y comprobar específicamente si se

confirma la tendencia a la baja registrada en las dos últimas campañas, que parece indicar el cese de actividad del foco localizado en el entorno de Alfaro.

- c) En el caso del **Cd**, comprobar la persistencia del posible foco que ha aparecido en la presente campaña y ha provocado el aumento de sus concentraciones de una forma generalizada, en contraste con la tendencia estable mostrada en el pasado.
- d) En el **caso del Ni**, seguir profundizando en las causas de sus peculiares fluctuaciones temporales, y comprobar si continúa la tendencia descendente encontrada en las dos últimas campañas.
- e) En el caso del **Hg** y el **Pb**, así como el **Nitrógeno y la relación isotópica $\delta^{15}\text{N}$** , comprobar que persisten tanto sus bajas concentraciones como su estabilidad espaciotemporal.
- f) En el caso de los **Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)**, ampliar la base de datos espaciotemporal para conocer mejor sus variaciones y comprobar que las concentraciones halladas en la RABCALR siguen siendo comparativamente bajas en el contexto europeo. Además, comprobar que el musgo sigue siendo un buen biomonitor de estos compuestos, y en particular comprobar la evolución de los HAP en la estación de Artajona, que mostró los valores máximos de la Red como consecuencia de un incendio.
- g) Continuar estudiando la trama de **correlaciones** entre elementos para comprobar si las que se han encontrado entre pares concretos de elementos y repetidamente en el tiempo, se mantienen en el futuro y, por lo tanto, algunos elementos varían de la misma manera.
- h) Seguir aplicando análisis multivariantes sintéticos, como **Análisis de Componentes Principales**, a la matriz de datos generada a lo largo de las campañas realizadas, para estudiar los factores responsables de las peculiaridades de cada estación de muestreo y las interrelaciones entre ellas.
- i) Seguir colaborando con los **programas europeos Heavy Metals in Mosses Survey e ICP-Vegetation** mediante el envío de los datos de metales pesados, Nitrógeno e

Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) de la RABCALR al Centro de Coordinación. Con ello se espera que nuestros datos continúen figurando en los Informes Anuales de dichos programas, así como en las publicaciones científicas sintéticas que cubren toda Europa, lo que seguirá aportando a la RABCALR una gran visibilidad a nivel nacional, europeo y mundial.

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 atmósfera, 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, plomo e hidrocarburos aromáticos policíclicos**.

Las concentraciones de **As**, que habían ido aumentando en las cuatro primeras campañas de la Red, han disminuido notablemente en las dos últimas, especialmente en la última, donde todas las estaciones han mostrado valores por debajo del Nivel de Fondo. En el caso del **Cd**, las concentraciones fueron disminuyendo progresivamente desde la primera campaña hasta la penúltima, cuando parecía que se estaba alcanzando un nivel base y todas las estaciones estaban por debajo del Nivel de Fondo, pero sorprendentemente han aumentado notablemente en la última, en lo que parece corresponder a una entrada de Cd al territorio desde el noroeste. Las concentraciones globales de **Hg** descendieron notablemente tras la primera campaña y se han mantenido más o menos estables en las siguientes, siempre con valores inferiores al Nivel de Fondo. Los valores de **Ni** han mostrado una evolución con importantes fluctuaciones; fueron muy altos en la primera campaña y descendieron drásticamente en las dos siguientes, para sufrir posteriormente un repunte en la cuarta campaña y un descenso en la quinta y sexta, con lo que se han situado finalmente por debajo del Nivel de Fondo en todas las estaciones. Finalmente, los valores de **Pb** bajaron en la segunda campaña, se mantuvieron estables en la tercera y la cuarta, y han vuelto a descender en las dos últimas, manteniéndose siempre por debajo del Nivel de Fondo.

El **Nitrógeno** ha mostrado en la campaña 2016-2017 una gran estabilidad temporal, con concentraciones similares a las medidas en 2010-2011, que resultan bajas

en comparación con las encontradas en otros países europeos, y no muestran un patrón espacial claro. La **relación isotópica $\delta^{15}\text{N}$** en 2016-2017 también varió de manera muy similar a 2010-2011 y tampoco mostró un patrón espacial claro. Los valores negativos que se han encontrado en todas las estaciones pueden deberse al marcado carácter rural del territorio, sin apenas deposición de formas oxidadas de nitrógeno.

La mayor parte de los 18 **HAP** analizados se hallaban por debajo del límite de cuantificación analítica, y los que se han podido cuantificar mostraban concentraciones bajas en comparación con otros territorios, aunque resulta destacable que el valor máximo se encontró en la estación de Artajona, que había sido afectada por un gran incendio.

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**. No obstante, se debe vigilar el **cadmio** porque su concentración ha subido de forma generalizada y podemos estar asistiendo a la puesta en actividad de un foco de cadmio que entra en la RABCALR por el noroeste.

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 dinámica de las concentraciones de los contaminantes. 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, para poner dicha calidad en conocimiento del público, y para colaborar con los programas europeos en la materia.

10. REFERENCIAS

BIBLIOGRÁFICAS

10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Amblard-Gross J., J. Ferard, F. Carrot, M. Bonnin-Mosbach, S. Maul, J.M. Ducruet, P. Coddeville, P. Beguinel, 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.
- Andersson J.T., C. Achten (2015). Time to Say Goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an Up-to-Date Use of PACs for Environmental Purposes. *Polycyclic Aromatic Compounds* 35: 330–354.
- Ares A., J.R. Aboal, J.A. Fernández, C. Real, A. Carballeira (2009). Use of the terrestrial moss *Pseudoscleropodium purum* to detect sources of small scale contamination by PAHs. *Atmospheric Environment* 43: 5501-5509.
- 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.
- Çabuk H., M. Samet Kılıç, M. Ören (2014). Biomonitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and industrial environments of the Western Black Sea Region, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment* 186: 1515-1524.
- Capozzi F., S. Giordano, A. Di Palma, V. Spagnuolo, F. De Nicola, P. Adamo (2016). Biomonitoring of atmospheric pollution by moss bags: Discriminating urban-rural structure in a fragmented landscape. *Chemosphere* 149: 211-218.
- Capozzi F., A. Di Palma, P. Adamo, V. Spagnuolo, S. Giordano (2017). Monitoring chronic and acute PAH atmospheric pollution using transplants of the moss *Hypnum cupressiforme* and *Robinia pseudacacia* leaves. *Atmospheric Environment* 150: 45-54.
- 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 biomonitorors 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. Kvietkus (2000). Estimation of metal uptake efficiencies from precipitation in mosses in Lithuania. *Chemosphere* 38: 445-455.

- Concha-Graña E., S. Muniategui-Lorenzo, F. De Nicola, J.R. Aboal, A.I. Rey-Asensio, S. Giordano, R. Reski, P. López-Mahía, D. Prada-Rodríguez (2015). Matrix solid phase dispersion method for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in moss. *Journal of Chromatography A* 1406: 19-26.
- 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.
- Foan L., S. Leblond, L. Thoni, C. Raynaud, J.M. Santamaría, M. Sebilo, V. Simon (2014). Spatial distribution of PAH concentrations and stable isotope signatures (δ C-13, δ N-15) in mosses from three European areas - Characterization by multivariate analysis. *Environmental Pollution* 184: 113-122.
- Foan L., M. Domercq, R. Bermejo, J.M. Santamaría, V. Simon (2015). Mosses as an integrating tool for monitoring PAH atmospheric deposition: Comparison with total deposition and evaluation of bioconcentration factors. A year-long case-study. *Chemosphere* 119: 452-458.
- 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.
- Galuszka A. (2007). Distribution patterns of PAHs and trace elements in mosses *Hylocomium splendens* (Hedw.) BSG and *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. from different forest

- communities: A case study, south-central Poland. *Chemosphere* 67: 1415-1422.
- Genualdi S.A., R.K. Killin, J. Woods, G. Wilson, D. Schmedding, S.L.M. Simonich (2009). Trans-Pacific and Regional Atmospheric Transport of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Pesticides in Biomass Burning Emissions to Western North America. *Environmental Science and Technology* 43: 1061–1066.
- 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.
- Guidotti M., E. Lucarelli, B. Onorati, G. Ravaioli, C. De Simone, M. Owczarek (2000). Traffic pollution monitoring using mosses as bioaccumulators of metals and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Annali di Chimica* 90: 145-151.
- Gusev A., O. Rozovskaya, V. Shatalov, W. Aas, P. Nizzetto (2014). Persistent Organic Pollutants in the Environment. EMEP Status Report 3/2014. MSC-E & NILU.
- 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. Aleksyienak, 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 biomonitorsof 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 biomonitorsof atmospheric POPs pollution: A review. Environmental Pollution 173: 245-254.

Harmens H., G. Mills, F. Hayes, K. Sharps, M. Frontasyeva & the participants of the ICP Vegetation (2015a). Air pollution and vegetation. ICP Vegetation Annual Report 2014/2015. ICP Programme Coordination Centre, Centre for Ecology and Hydrology, Bangor, UK.

Harmens H., D.A. Norris, K. Sharps, G. Mills, R. Alber, Y. Aleksianak, O. Blum, S.M. Cucu-Man, M. Dam, L. De Temmerman, A. Ene, J.A. Fernandez, J. Martínez-Abaigar, M.

Frontasyeva, B. Godzik, Z. Jeran, P. Lazo, S. Leblond, S. Liiv, S.H. Magnusson, B. Mankovska, G.P. Karlsson, J. Piispanen, J. Poikolainen, J.M. Santamaria, M. Skudnik, Z. Spiric, T. Stafilov, E. Steinnes, C. Stihl, I. Suchara, L. Thoni, R. Todoran, L. Yurukova, H.G. Zechmeister (2015b). Heavy metal and nitrogen concentrations in mosses are declining across Europe whilst some "hotspots" remain in 2010. Environmental Pollution 200: 93-104.

Harmens H., G. Mills, F. Hayes, K. Sharps, M. Frontasyeva & the participants of the ICP Vegetation (2016). Air pollution and vegetation. ICP Vegetation Annual Report 2015/2016. ICP Programme Coordination Centre, Centre for Ecology and Hydrology, Bangor, UK.

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.

Ilyin I., O. Rozovskaya, O. Travnikov, M. Varygina, W. Aas (2014). Heavy Metal Transboundary Pollution of the Environment. EMEP Status Report 2/2014. MSC-E & NILU.

Liu X., G. Zhang, K.C. Jones, X.D. Li, X.Z. Peng, S.H. Qi (2005). Compositional fractionation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mosses (*Hypnum plumaeformae* WILS.) from the northern slope of Nanling Mountains, South China. Atmospheric Environment 39: 5490-5499.

Mouvet C. (1986). Metaux lourds et mousses aquatiques. Synthese metodologique. 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.
- Simoneit B.R.T., W.F. Rogge, Q. Lang, R. Jaffé (2000). Molecular characterization of smoke from campfire burning of pine wood (*Pinus elliottii*). *Chemosphere: Global Change Science* 2: 107-122.
- Solga A., J. Burkhardt, H.G. Zechmeister, J.P. Frahm (2005). Nitrogen content, ¹⁵N natural abundance and biomass of the two pleurocarpous mosses *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt., and *Scleropodium purum* (Hedw.) Limpr. in relation to atmospheric nitrogen deposition. *Environmental Pollution* 134: 465-473.
- Steinnes E., A. Rühling, H. Lippo, A. Mäkinen (1997). Reference material for large-scale metal deposition surveys. *Accreditation and Quality Assurance* 2: 243-249.
- Tobiszewski M., J. Namiesnik (2012). PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution* 162: 110-119.
- Vukovic G., M.A. Urosevic, I. Razumenic, M. Kuzmanoski, M. Pergal, S. Skrivanj, A. Popovic (2014). Air quality in urban parking garages (PM10, major and trace elements, PAHs): Instrumental measurements vs. active moss biomonitoring. *Atmospheric Environment* 85: 31-40.
- 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 *Rhytidadelphus 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.

Wu Q.M., X. Wang, Q.X. Zhou (2014). Biomonitoring persistent organic pollutants in the atmosphere with mosses: Performance and application. Environment International 66: 28-37.

Zechmeister H.G., S. Dullinger, D. Hohenwallner, A. Riss, A. Hanus-Illnar, S. Scharf (2006). Pilot study on road traffic emissions (PAHs, heavy metals) measured by using mosses in a tunnel experiment in Vienna, Austria. Environmental Science and Pollution Research 13: 398-405.

Zechmeister H.G., A. Richter, S. Smidt, D. Hohenwallner, I. Roder, S. Maringer, W. Wanek (2008). Total nitrogen content and $\delta^{15}\text{N}$ signatures in moss tissue: indicative value for nitrogen deposition patterns and source allocation on a nationwide scale. Environmental Science and Technology 42: 8661-8667.

11. ÍNDICE DE

TABLAS, FIGURAS Y

MAPAS

11. ÍNDICE DE TABLAS, FIGURAS Y MAPAS

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

Tabla 2. Niveles de Fondo ($P < 0,05$) en musgos ($\mu\text{g g}^{-1}$) para Galicia y Norte de España.

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

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

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

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).

Tabla 7. Localización de las estaciones de muestreo de la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) donde se ha recolectado el musgo *Hypnum cupressiforme* en la Campaña 2016-2017 (muestreo realizado en 2016). Estas 25 estaciones forman parte de la Red básica (malla regular de 25 km de lado) y se han muestreado en todas las Campañas realizadas (2006-2007, 2008-2009, 2010-2011, 2012-2013, 2014-2015 y 2016-2017).

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*.

Tabla 9. Resultados del control de calidad analítica para As, Cd, Hg, Ni y Pb. M3: material de referencia certificado de *Pleurozium schreberi*; L.C.: límite de cuantificación.

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.

Tabla 11. Concentraciones (medias anuales) de los metales analizados en muestras del musgo terrestre *Hypnum cupressiforme* recolectadas en la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) en la campaña 2016-2017 en las 25 estaciones de muestreo (EM) de la Red básica, distribuidas dentro de una malla regular de 25 km de lado. 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 la tendencia temporal de cada elemento en cada EM para todas las campañas realizadas (2006-2007, 2008-2009, 2010-2011, 2012-2013, 2014-2015 y 2016-2017). Las flechas indican correlativamente, de izquierda a derecha, la comparación de cada campaña con respecto a la anterior, comenzando por la comparación de las campañas 2006-2007 y 2008-2009. La flecha roja hacia arriba significa que la concentración ha aumentado en una campaña con respecto a la anterior, y la flecha verde hacia abajo significa que ha disminuido. Finalmente, se aportan los valores mínimo y máximo, la mediana y la media de los valores de la RABCALR en la presente campaña 2016-2017 (ver continuación de Tabla 11).

Tabla 11 (continuación). Valores mínimo y máximo, mediana y media de los valores de la RABCALR (25 estaciones básicas) en la campaña 2016-2017, y comparación con las campañas anteriores (2006-2007, 2008-2009, 2010-2011, 2012-2013, 2014-2015). 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.

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 la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) en las seis campañas realizadas, así como en la zona cantábrica de España (Cant.: Fernández *et al.*, 2002). Los valores de esta Tabla se relacionan con las Figuras 2-6 y están transformados logarítmicamente (\log_{10}).

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 la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) en la Campaña 2016-2017, y en diversos países europeos, el conjunto de Europa y algunas regiones españolas cercanas a La Rioja (ver detalles en el texto). Se señalan en rojo las concentraciones mayores que las detectadas en las muestras de la RABCALR, y en verde las menores.

Tabla 14. Correlaciones (ρ de Spearman) entre los metales analizados en la RABCALR en las seis campañas realizadas (muestreos de 2006, 2008, 2010, 2012, 2014 y 2016). Se indican, en tres tonos de verde, las correlaciones significativas para los niveles de P correspondientes a 0,05 (claro), 0,01 (medio) y 0,001 (oscuro).

Tabla 15. Concentraciones (medias anuales) de N y relaciones $\delta^{15}\text{N}$ en muestras del musgo terrestre *Hypnum cupressiforme* recolectadas en la Red Autonómica de Biomonitorización de Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) en la campaña 2016-2017 y en la campaña previa realizada en 2010-2011. EM: estaciones de muestreo.

Tabla 16. Valores máximos y mínimos de N (%) y $\delta^{15}\text{N}$ (‰) obtenidos en *Hypnum cupressiforme* en la presente campaña (2016-2017) y en la campaña de 2010-11, y para Austria (Zechmeister *et al.*, 2008).

Tabla 17. Concentraciones (ng g^{-1}) de 18 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP-PAH) en el musgo *Hypnum cupressiforme* en las estaciones de muestreo (EM) de la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) en la campaña 2016-2017, junto con los valores mínimos, máximos y la mediana. Los HAP marcados con un asterisco (*) corresponden a los 16 legislados por la Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU. (EPA), y cuyo sumatorio se muestra en la columna “EPA”. Los guiones (-) indican que la concentración del compuesto estaba por debajo del límite de cuantificación analítico.

Tabla 18. Concentraciones (ng g^{-1}) mínimas (Min.), máximas (Máx.) y medias de 18 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP-PAH) en *Hypnum cupressiforme* en la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) en la campaña 2016-2017, concentraciones medias en *Hypnum cupressiforme* en una zona urbana-industrial de Turquía ($n=37$; Çabuk *et al.*, 2014), y concentraciones mínimas, máximas y medias en *Hypnum plumaeforme* en las montañas Nanling de China ($n=22$; Liu *et al.*, 2005). EPA, suma de los 16 HAP legislados por la Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU. (EPA).

Tabla 19. Concentraciones (ng g^{-1}) de la suma de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) legislados por la Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU. (EPA) en diversos países y territorios.

Tabla 20. Códigos CORINE de cobertura y uso del territorio (ocupación del suelo, *land cover*).

Figura 1. Localización de las estaciones de muestreo de la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) donde se ha recolectado el musgo *Hypnum cupressiforme* en alguna de las Campañas realizadas. 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 (2006-2007, 2008-2009, 2010-2011, 2012-2013, 2014-2015 y 2016-2017). La estación 26 (Corella), situada entre Alfaro y Tudela, no aparece en la Figura por razones de claridad, y se muestreó únicamente en la Campaña 2010-11. La estación 27 (Tudela) se muestreó en las Campañas 2010-2011 y 2012-2013. Las estaciones 28-30 se muestrearon únicamente en la Campaña 2012-2013 y representan la ampliación de la malla regular de 25 km de lado hacia el Este. Para mayor detalle de las estaciones de la Red básica, ver Tabla 7.

Figura 2. Distribución de las concentraciones de As del musgo *Hypnum cupressiforme* en la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) en los muestreos de 2006, 2008, 2010, 2012, 2014 y 2016, 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 Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) en los muestreos de 2006, 2008, 2010, 2012, 2014 y 2016. 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 Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) en los muestreos de 2006, 2008, 2010, 2012, 2014 y 2016, 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 Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) en los muestreos de 2006, 2008, 2010, 2012, 2014 y 2016, 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 Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) en los muestreos de 2006, 2008, 2010, 2012, 2014 y 2016, y en el área cantábrica de España (Cant.). Se señala también el Nivel de Fondo.

Figura 7. *Box-plots* de las concentraciones (ng g^{-1} , *: $\mu\text{g g}^{-1}$) de los elementos estudiados en muestras de *Hypnum cupressiforme* correspondientes a las campañas de muestreo de la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) realizadas en 2006, 2008, 2010, 2012, 2014 y 2016. Además se muestran (en blanco) los datos correspondientes a la zona Norte (cantábrica, Cant.) de España (Fernández *et al.*, 2002), señalándose los percentiles del 2,5 y 97,5% (líneas gruesas discontinuas), la mediana (línea gruesa continua) y los percentiles del 25 y 75% (líneas finas discontinuas) para esta zona (no hay datos de Cd en el mencionado trabajo).

Figura 8. Análisis de Componentes Principales (ACP) que ordena las distintas campañas (muestreos de 2006, 2008, 2010, 2012, 2014 y 2016) de los diferentes elementos (As, Cd, Hg, Ni y Pb) del musgo *Hypnum cupressiforme* en la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR).

Figura 9. Análisis de Componentes Principales (ACP) que muestra la ordenación de las 25 estaciones de la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) en función de las concentraciones de los cinco elementos analizados (As, Cd, Hg, Ni y Pb) en el musgo *Hypnum cupressiforme* en las seis campañas realizadas (muestreos de 2006, 2008, 2010, 2012, 2014 y 2016). Las estaciones se identifican en la Tabla 7.

Figura 10. Distribución de las concentraciones de **N** del musgo *Hypnum cupressiforme* en la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) en los muestreos de 2010 (campaña 2010-2011) y 2016 (campaña 2016-2017).

Figura 11. Distribución de la relación $\delta^{15}\text{N}$ del musgo *Hypnum cupressiforme* en la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) en los muestreos de 2010 (campaña 2010-2011) y 2016 (campaña 2016-2017).

Mapa 1. Localización de las estaciones de muestreo de la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) donde se ha recolectado el musgo *Hypnum cupressiforme* en la Campaña 2016-2017 (muestreo realizado en 2016). Estas 25 estaciones forman parte de la Red básica (malla regular de 25 km de lado) y se han muestreado en todas las Campañas realizadas, incluyendo la presente (2006-2007, 2008-2009, 2010-2011, 2012-2013, 2014-2015 y 2016-2017). Para mayor detalle de las estaciones, ver Tabla 7.

Mapa 2. Concentraciones de As (ng g^{-1}) en *Hypnum cupressiforme* en las estaciones de muestreo de la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) para el muestreo de 2016 (campaña 2016-2017) y los cinco anteriores (2006, 2008, 2010, 2012 y 2014). 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 *Hypnum cupressiforme* en las estaciones de muestreo de la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) para el muestreo de 2016 (campaña 2016-2017) y los cinco anteriores (2006, 2008, 2010, 2012 y 2014). 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 Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) para el muestreo de 2016 (campaña 2016-2017) y los cinco anteriores (2006, 2008, 2010, 2012 y 2014). 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 la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) para el muestreo de 2016 (campaña 2016-2017) y los cinco anteriores (2006, 2008, 2010, 2012 y 2014). 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 la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) para el muestreo de 2016 (campaña 2016-2017) y los cinco anteriores (2006, 2008, 2010, 2012 y 2014). 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.

Mapa 7. Concentraciones de N (%) y relación $\delta^{15}\text{N}$ (‰) en *Hypnum cupressiforme* en las estaciones de muestreo de la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) para los muestreos de 2010 (campaña 2010-2011) y 2016 (campaña 2016-2017).

Mapa 8. Concentraciones (ng g^{-1}) de diversos Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP-PAH) en *Hypnum cupressiforme* en las estaciones de muestreo de la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) para la campaña 2016-2017. NA: naftaleno; FL: fluoreno; PHE: fenantreno, FLA: fluoranteno; PYR: pireno; RET: reteno; BbF: benzo(b+j)fluoranteno; BghiP: benzo(ghi)perileno. Se señala en distintos tonos de color la distribución de los valores en cuartiles.

Mapa 9. Relaciones diagnósticas de diversos Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP-PAH) y suma de las concentraciones (ng g^{-1}) de los HAP legislados por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los EE.UU., obtenidas en *Hypnum cupressiforme* en la Red Autonómica de Biomonitorización de la Calidad del Aire de La Rioja (RABCALR) en la campaña 2016-2017. FL: fluoreno; FLA: fluoranteno; PYR: pireno. Se señala en blanco, gris y negro la caracterización que ofrecen las dos relaciones diagnósticas, y en distintos tonos de color la distribución de las concentraciones totales de HAP en cuartiles.