ZUBÍA	17	45-56	Logroño	1999

BIOCONTROL DE LA DEPOSICIÓN ATMOSFÉRICA DE METALES PESADOS EN LA RIOJA, BURGOS Y SORIA (ESPAÑA) MEDIANTE MUSGOS TERRESTRES*

J. A. Fernández**
E. Núñez Olivera***
J. Martínez Abaigar***
A. Carballeira**

RESUMEN

Se presenta un avance de los resultados obtenidos en la bioindicación de la deposición atmosférica de varios metales pesados (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn) mediante el uso de musgos terrestres, fundamentalmente Hypnum cupressiforme *Hedw., en 16 localidades de las provincias de La Rioja, Burgos y Soria. En términos de concentración absoluta, los elementos litófilos Al y Fe son los más abundantes en los tejidos briofíticos (714-1013 μg g^{-1} PS en valores medios); Zn y Mn se encuentran en un rango más bajo (22 – 158 μg g^{-1} PS), seguidos de Ni, Cr, Cu y Pb (2-10 μg g^{-1} PS) y, por último, As, Cd, Co y Hg (< 1 μg g^{-1} PS). Estos resultados absolutos se discuten en relación con el tipo de sustrato sobre el que se recolectaron los musgos y se comparan con los encontrados en otras zonas geográficas europeas y españolas. Por otra parte, se calculan los Factores de Contaminación (CF) tomando como base los Niveles de Fondo (NF) obtenidos a partir de datos de diversas regiones españolas, lo que permite clasificar las localidades según su contaminación relativa. No se registra ninguna situación de "Contaminación cierta", aunque sí cinco casos de "Situación sospechosa", tres de ellos en localidades cercanas al límite provincial*

* Registrado el 13 de marzo de 1998. Aprobado el 15 de octubre de 1999.

** Área de Ecología, Dpto. de Biología Fundamental. Facultad de Biología. Universidad de Santiago de Compostela.

*** Investigadores Agregados del Instituto de Estudios Riojanos. Área de Biología Vegetal. Universidad de La Rioja. Logroño.

Soria – La Rioja y dos en la provincia de Burgos. Se recomienda continuar los estudios de bioindicación para confirmar o rectificar estos datos iniciales.

Palabras clave: Biocontrol, Bioindicación, Metales pesados, Briófitos, Musgos, Hypnum cupressiforme, *La Rioja, Burgos, Soria.*

An advance of the results obtained in the bioindication of atmospheric deposition of heavy metals (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn) using terrestrial mosses, mainly Hypnum cupressiforme *Hedw., in 16 localities of the provinces of La Rioja, Burgos and Soria (northern Spain) is presented. The highest absolute concentrations are found in the cases of Al and Fe (averaged values 714-1013 μg g^{-1} DW), followed by Zn and Mn (22 – 158 μg g^{-1} DW), Ni, Cr, Cu and Pb (2-10 μg g^{-1} DW), and finally As, Cd, Co and Hg (< 1 μg g^{-1} DW). The influence of the geological substratum is discussed and results are compared to other values obtained in both European and Spanish zones. A classification of localities based on their relative contamination is made, using Contamination Factors (CF) that were calculated starting from Background Levels (BL) of diverse Spanish regions. There is no "Truly Contaminated" locality, but five of them (three neighbouring to the border between La Rioja and Soria, and two in Burgos) are "Under Suspicion". The continuation of bioindication studies using mosses is highly recommended in order to confirm or rectify these previous results.*

Key words: Biocontrol, Bioindication, Heavy metals, Bryophytes, Mosses, Hypnum cupressiforme, *La Rioja, Burgos, Soria.*

0. INTRODUCCIÓN

El empleo de los musgos para controlar la deposición de metales pesados por vía atmosférica, fue desarrollado a finales de los años 60 en el norte de Europa (Rühling & Tyler, 1968), y está siendo cada vez mas utilizado, por su eficacia y facilidad, en otros países (Grodzinska & Godzik, 1991; Sérgio et al., 1993; Markert et al., 1994; Rühling, 1994; Bargagli et al., 1995; Berg et al., 1995; Türkan et al., 1995; Wolterbeek et al., 1995; Oldal & Papp, 1996; Bargagli et al., 1997; Carballeira & Fernández, 1997). Esta técnica se basa en que los musgos, especialmente los que se desarrollan formando céspedes, obtienen la mayoría de las substancias que necesitan para subsistir a través de las precipitaciones (en disolución) o bien por sedimentación de material particulado.

Los musgos carecen de cutícula o la presentan poco desarrollada; por ello, los cationes retenidos en su superficie tienen acceso directo a los lugares de intercambio de la pared celular. Además, la simplicidad de su estructura, ya que las hojas suelen presentar únicamente una capa de células, también implica un contacto muy directo con la atmósfera que les rodea. Por otra parte poseen una elevada superficie específica, lo que les dota de una alta capacidad de retención de materiales. De este modo, tanto los nutrientes como los metales pesados son captados por el musgo. La carencia o el escaso desarrollo de los tejidos conductores reduce claramente la posible absorción de los metales pesados presentes en el sustrato sobre el que viven.

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

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

Además de la deposición atmosférica –seca, húmeda, latente– de contaminantes, bien procedentes de focos locales o lejanos, otras posibles fuentes que contribuyen al contenido metálico de los musgos son las siguientes: elementos de origen biogénico y sales de origen marino, elementos transferidos al musgo por lavado de plantas vasculares (tanto material vivo como muerto) de los estratos superiores del dosel, y por último las partículas minerales transportadas por el viento (erosión) y la materia orgánica muerta (Berg et al., 1995).

En este trabajo se pretende, por primera vez, evaluar la calidad del aire de las provincias de La Rioja, Burgos y Soria mediante la bioacumulación de metales pesados en musgos nativos procedentes de una serie de estaciones ecológicas representativas. Este tipo de prospección puede permitir la identificación de aquellas zonas con importantes niveles de metales pesados, que pudiesen estar relacionados con posibles focos contaminantes. Por otra parte, el conocimiento de los niveles actuales de metales permitirá seguir en años sucesivos la evolución de su deposición, para identificar las tendencias temporales.

1. MATERIAL Y MÉTODOS

Las muestras de musgos fueron recogidas entre los meses de abril y julio de 1996, en 16 localidades de las provincias de La Rioja, Burgos y Soria (Fig. 1; Tabla 1). Las especies utilizadas fueron dos musgos pleurocárpicos, *Hypnum cupressiforme* Hedw. (que se recogió en todas las localidades) y *Scleropodium purum* (Hedw.) Limpr. (recolectado sólo en dos localidades, SO-2 y LO-3). La nomenclatura de las especies sigue a Casas (1991). *Hypnum cupressiforme* es una especie casi cosmopolita, frecuente en toda la Península Ibérica salvo en las zonas más áridas, y con una gran amplitud ecológica. Puede crecer sobre suelos y rocas (con independencia de su pH), troncos y ramas bajas de árboles, tocones en descomposición, etc., desde el nivel del mar hasta las zonas subalpinas. Tiene una notable variedad morfológica, lo que ha originado distintas interpretaciones taxonómicas del llamado "complejo *Hypnum cupressiforme*".

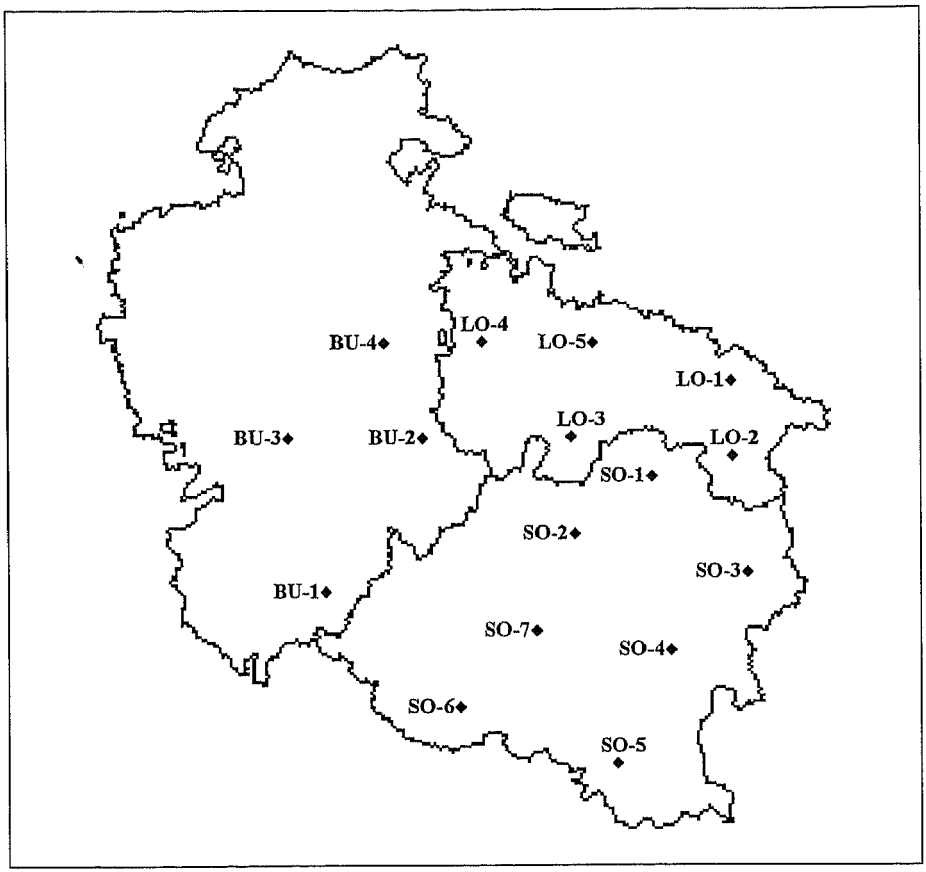

Figura 1. Localización de los puntos de muestreo en las provincias de La Rioja (LO), Burgos (BU) y Soria (SO).

Las revisiones más recientes reconocen cinco variedades en la España peninsular (Ruiz & Brugués, 1997), pero otros autores elevan algunas de las variedades al rango específico (Smith, 1997). *Scleropodium purum* es una especie típicamente terrícola, que suele crecer sobre suelos humíferos, no excesivamente soleados, de pastizales, matorrales o bosques, sobre sustratos tanto básicos como ácidos. Ambas especies, a pesar de la variabilidad de *Hypnum cupressiforme*, se reconocen en el campo con relativa facilidad, lo cual simplifica las recolecciones de material.

Las muestras se recolectaron sobre suelo, rocas o restos de troncos, preferentemente en pequeños claros en bosques de coníferas (*Pinus halepensis* Miller, *P. nigra* Arnold, *P. pinaster* Aiton, *P. sylvestris* L. y *Psedotsuga menziesii* (Mirbel) Franco). En su defecto, las muestras se cogieron en bosques planifolios (o mixtos planifolios-aci-

culifolios), sabinares de *Juniperus thurifera* L., matorrales o pastizales. Las estaciones de muestreo se localizaban, al menos, a 300 m de carreteras principales, núcleos urbanos e industrias, y a 100 m de carreteras secundarias y casas aisladas. En cada punto de recogida se tomaban de 5 a 10 submuestras dentro de un área de 50 x 50 m, combinándose luego en una única muestra colectiva. La Tabla 1 resume la localización geográfica y las características ecológicas principales de los puntos de muestreo (altitud, litología y vegetación). En cada punto se anotaban además los sustratos sobre los que se encontraban los musgos, así como su estado aparente.

Tabla 1. Puntos de muestreo, con su localización geográfica y sus características ecológicas más importantes. SO, Soria. LO, La Rioja. BU, Burgos. Todas las localidades están dentro del huso 30T

Estación	Nº	Coordenadas UTM	Altitud (m)	Litología	Vegetación
Villar del Río	SO-1	WN5400	1300	Calizas	Pinar aclarado
Vinuesa	SO-2	WM2039	1205	Areniscas y conglomerados silíceos	Pinar-Melojar
Borobia	SO-3	WM8722	1175	Areniscas y conglomerados silíceos	Pinar-Melojar
Borjabad	SO-4	WM5101	1075	Calizas	Pinar aclarado
Adradas	SO-5	WL4077	1140	Calizas	Quejigar-Carrascal
Brías	SO-6	VM9893	1150	Calizas	Carrascal aclarado
Barcebalejo	SO-7	VM4404	910	Depósitos cuaternarios	Sabinar
Calahorra	LO-1	WM8378	365	Depósitos cuaternarios	Pinar aclarado
Cornago	LO-2	WN1342	865	Calizas	Pinar aclarado
Lumbreras	LO-3	WM3161	1260	Areniscas y conglomerados silíceos	Pinar-Melojar
Santurdejo	LO-4	WM0689	775	Areniscas	Pastizal
Nalda	LO-5	WM4089	540	Depósitos cuaternarios	Pinar
Peñaranda de Duero	BU-1	VM5510	850	Calizas	Matorral
Huerta de Arriba	BU-2	VM9365	1300	Areniscas y conglomerados silíceos	Pinar-Hayedo-Melojar
Mambrillos de Lara	BU-3	VN5942	925	Calizas	Sabinar
Villafranca-Montes de Oca	BU-4	VM7192	1120	Areniscas	Pinar-Melojar

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

Para la preparación y análisis de las muestras nos basamos en el trabajo de Carballeira y López (1997) sobre briófitos acuáticos. Antes de la digestión, el material se secó en estufa de tiro forzado a 50° C hasta peso constante; esta temperatura es suficientemente baja para evitar la pérdida de metales volátiles (Förstner & Wittman, 1983). De cada muestra se tomaban 0,6 g de material seco y se le añadían 10 ml de

HNO_3, dejándose macerar a temperatura ambiente durante 8 horas. La digestión de las muestras se completó en bombas de teflón y en un horno microondas (CEM). Tras la maceración, se cerraban las bombas y se realizaba el siguiente proceso bajo microondas: 20 min a 300 W, 20 min a 450 W, 10 min a 750 W y 10 min a 850 W. Al final de cada fase del ataque se enfriaban las bombas y se liberaba la presión. Posteriormente, los extractos se centrifugaban a 5000 r.p.m. durante 5 min, se extraía el sobrenadante y se concentraba en placa a 50° C hasta unos 10 ml, y se enrasaba con agua destilada hasta un volumen final de 25 ml.

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

Para controlar la calidad del proceso se empleó material de referencia certificado CRM n° 61, correspondiente al musgo acuático *Rhynchostegium riparioides* (Hedw.) Card. Todas las recuperaciones fueron satisfactorias excepto para el Al y el Fe. Este material contiene una elevada cantidad de materia mineral particulada, por lo que para obtener una perfecta disolución de la muestra haría falta emplear ácido fluorhídrico. Dado que en nuestro protocolo no se usa este reactivo, los porcentajes de recuperación para dichos metales son más bajos (Real, 1994).

Para asegurar un mayor control de posibles contaminaciones durante todo el proceso, se emplearon blancos (1 por cada 11 muestras), y para controlar la homogeneidad del muestreo y las incertidumbres debidas a la digestión y al análisis, se hicieron réplicas (n=6) del análisis del material de referencia. Los coeficientes de variación oscilaron entre el 0,1% y el 11%, dependiendo del elemento.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1. Bioacumulación

La Tabla 2 resume los datos analíticos obtenidos para las muestras recogidas en la zona de estudio. Los valores de *Scleropodium purum* son poco representativos, puesto que únicamente se recolectó en dos localidades. Por consiguiente, la exposición y discusión de los resultados se basa en los datos aportados por las muestras de *Hypnum cupressiforme*. En este caso, los elementos analizados se pueden agrupar en función de los niveles obtenidos. Los elementos litófilos como Al y Fe son notoriamente los más abundantes (714-1013 $\mu g\ g^{-1}$), mientras que As, Cd, Co y Hg presentan los valores más bajos (< 1 $\mu g\ g^{-1}$). El resto de elementos muestran valores intermedios, con Ni, Cr, Cu y Pb en un rango similar de valores (2-10 $\mu g\ g^{-1}$), y Zn y Mn claramente más abundantes (22 – 158 $\mu g\ g^{-1}$). Se observa un alto coeficiente de variación en casi todos los elementos, especialmente en los casos de Mn, As, Al y Hg (en estos casos el coeficiente de variación supera el 70%). Esta acusada variabilidad puede derivarse de la heterogeneidad de las características ecológicas de los puntos de muestreo, así como de

Tabla 2. Resumen estadístico del contenido en metales pesados (µg g^{-1} PS) de las muestras de *Hypnum cupressiforme* (n = 16) y *Scleropodium purum* (n = 2) procedentes de La Rioja, Burgos y Soria

		Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
H. cupressiforme	Media	1013	0,36	0,15	0,82	3	5,1	714	0,14	158	2	7.5	22
	SD	761	0,35	0,1	0,27	0,7	1,6	432	0,1	166	0,6	3,1	7,3
	CV (%)	75	97	67	33	23	31	60	71	105	30	41	33
S. purum	Media	316	0,05	0,15	0,15	2,8	5,2	278	0,008	349	1,5	4,1	32

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

la variedad de entidades taxonómicas agrupadas dentro del "complejo *Hypnum cupressiforme*" (Ruiz & Brugués, 1997; Smith, 1997). Cada una de estas entidades, sean reconocidas como variedades o como especies, se podría comportar de una manera diferente con respecto a la acumulación de metales pesados.

Los valores más altos de Al, Fe, Cu, As y Hg aparecen en las muestras recogidas en zonas con sustrato calizo, y los más bajos en zonas de areniscas y conglomerados silíceos (diferencias significativas, t de Student, al menos $p < 0,1$). Sin embargo, los materiales silíceos suelen ser más ricos en estos elementos que los materiales calizos (Salomons & Förstner, 1984; Wedepohl, 1991). Se podría pensar entonces que la fuente principal de dichos elementos es la deposición atmosférica. Por el contrario, Mn y Zn son más abundantes en las muestras recogidas en zonas silíceas ($p < 0,001$). Los restantes elementos no muestran diferencias significativas entre sustratos.

Tabla 3. Concentraciones medias de metales pesados en musgos terrestres recogidos en diferentes regiones (µg g^{-1} PS)

Especie	País	Zona	*	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn	Refs.
Hypnum cupressiforme	Alemania			-	-	1,7	2,3	3,6	15	1340	-	-	5,5	145	81,4	(a)**
	Italia	Rural		1600	-	0,3	-	2,4	8,4	1290	0,11	178	1,8	15	26	(b)
		Geotermal		1531	0,7	0,19	-	1,6	9.5	930	0,37	51	-	6,1	36	(c)
	Turquía	Industrial		-	-	10,37	-	72,5	-	6450	-	975	-	138	2125	
		Industrial	(L)	-	-	9,25	-	31,3	-	3200	-	475	-	60	1375	(d)
	Rumanía			-	-	1,11	-	12,2	25,1	6900	-	-	10,7	40,9	79,1	(e)
	Hungría			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	39	100	(f)
	España	Galicia	(L)	871	0,29	0,17	0,6	1,2	6,5	700	0,05	185	3,0	8,1	59	(†)
Hypnum cupressiforme y otras (1)	Portugal	Rural		-	-	0,24	-	2,44	7,49	1563	-	181	2,32	13,1	28,5	
		Urbana		-	-	0,11	-	1,6	11,7	761	-	96,5	2,7	26,6	60,4	
		Minas		-	-	0,69	-	3,2	17,9	2486	-	253	2,54	18,1	46,8	(g)

[a] Wolterbeek et al., 1995; [b] Bargagli et al., 1995; [c] Bargagli et al., 1997; [d] Türkan et al., 1995; [e] Rühling, 1994; [f] Oldal y Papp, 1996; [g] Sérgio et al., 1993; [†] Datos no publicados; * (L) indica que esas muestras fueron lavadas antes de ser procesadas; ** Concentraciones máximas, no medias. (1) 139 muestras de *H. cupressiforme* y 40 de *Scleropodium touretii* (Brid.) L. Koch.

Si se comparan los niveles obtenidos con algunos datos bibliográficos seleccionados, correspondientes a *Hypnum cupressiforme* (Tabla 3), se comprueba que los valores de Cd, Cu, Fe, Ni y Zn son más bajos que los encontrados con anterioridad. En estos metales los valores más parecidos son los medidos en Galicia o en zonas rurales italianas, dependiendo del metal. Para Al, As, Hg y Mn, los resultados se encuentran en el rango de valores que se observa tanto en zonas geotermales y rurales de Italia como en Galicia. Los valores medidos no se aproximan, en ningún caso, a los encontrados en zonas industriales turcas, que son las que presentan los valores más altos de la Tabla 3. Estos hechos concuerdan con la ruralidad dominante en las localidades de nuestro estudio, alejadas de centros industriales importantes. Además, en el muestreo se han evitado deliberadamente los focos de contaminación local, como carreteras, autopistas o centros urbanos, con el objeto de poner de relieve posibles fuentes contaminantes con amplia incidencia geográfica. En la Tabla 3 también se incluyen datos de un trabajo realizado en Portugal, que posee interés por la proximidad geográfica de la zona de muestreo y porque la especie utilizada fue *Hypnum cupressiforme* en más del 70% de las muestras analizadas. Las medidas obtenidas en nuestro trabajo para Ni, Pb y Zn son más bajas que las de cualquier zona de Portugal; en el caso de Cd y Mn los valores se encuentran en una posición intermedia entre los de áreas rurales y urbanas portuguesas, y sólo en el caso del Cr los valores obtenidos se parecen a los de zonas mineras. Este patrón de variación sigue siendo consistente con el ambiente rural predominante en la zona estudiada.

2.2. Factores de contaminación

Los datos analíticos brutos que se obtienen en estudios como el nuestro no aportan información sobre el grado de enriquecimiento que presentan las muestras frente a los valores naturales (normales o de referencia), ya que para ello habría que comparar los valores obtenidos con datos previos del metal, especie y zona donde se recolectó el musgo. Si los resultados obtenidos fuesen superiores a dichos valores, esta diferencia se podría achacar a una posible influencia humana en la zona. En la mayoría de los casos, esta comparación no es posible, por lo que hay que buscar otras alternativas. Una de ellas consiste en comparar los resultados con los niveles de fondo (NF) de cada metal y de cada especie. El NF es, en este caso, la concentración que un determinado elemento tiene en una especie de musgo, y que es representativo de las condiciones medias de una zona con actividad humana, pero en buen estado de conservación, teniendo en cuenta la variabilidad natural derivada de las condiciones fisicoquímicas del medio (pH, litología, clima, etc.). Los niveles de fondo se estiman tras el análisis de un conjunto elevado de muestras recogidas en una zona, seleccionando las muestras no contaminadas mediante diferentes métodos de cálculo (Carballeira et al., 1997).

Una vez que se dispone de los NF es muy fácil interpretar los datos iniciales en función del grado de enriquecimiento. El modo más sencillo consiste en dividir los resultados obtenidos, para cada metal y especie, por el respectivo NF, transformando así los datos en Factores de Contaminación (CF). Una vez realizada la transformación, la importancia de una hipotética contaminación depende del mayor o menor CF obteni-

Tabla 4. Clases de calidad ambiental en función de los Factores de Contaminación (CF) en musgo (Mouvet *et al.*, 1986)

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

do. Así, Mouvet *et al.* (1986) califican las diferentes situaciones de calidad ambiental siguiendo la escala de la Tabla 4. Esta clasificación, derivada de la utilización de briófitos acuáticos, debe tomarse con ciertas precauciones cuando es aplicada a la bioacumulación en musgos terrestres, ya que las diferentes características de los medios acuático y atmosférico pueden provocar que los niveles de acumulación alcanzados no sean equiparables.

En el presente trabajo no disponemos de un volumen de datos suficiente para calcular con fiabilidad los NF para la zona estudiada. Por consiguiente, van a emplearse los NF calculados, para *Scleropodium purum* e *Hypnum cupressiforme*, a partir de datos procedentes de diversas regiones de España (Carballeira & Fernández, datos no publicados; un avance de éstos se aporta en la Tabla 5). Aunque estos NF deben tomarse con precaución, ya que se han obtenido a partir de muestras muy heterogéneas en lo que se refiere a geología, clima, etc., básicamente han resultado ser muy parecidos a los NF calculados para Galicia (Carballeira & Fernández, 1997). En consecuencia, consideramos que aun disponiendo de más datos, los NF que se obtendrían no diferirían, en general, de los calculados para España, con la excepción de litologías singulares.

Tabla 5. Niveles de Fondo (NF) metálicos para España, para *Scleropodium purum* e *Hypnum cupressiforme* (datos en $\mu g\ g^{-1}$ PS)

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

La Tabla 6 recoge la clasificación de los grados de contaminación obtenidos para cada estación y metal estudiados, resultantes de aplicar los criterios expuestos anteriormente (concretamente las clases de calidad de la Tabla 4 y los NF de la Tabla 5). En la línea de lo expuesto al referirnos a las concentraciones de metales pesados, y asumiendo las precauciones metodológicas ya comentadas, es destacable la relativa limpieza atmosférica de las localidades analizadas, ya que no se registra ninguna situación de "Contaminación cierta". Únicamente se dan cinco casos de "Situación sospechosa", tres de ellos en localidades cercanas al límite provincial Soria – La Rioja, y dos en la provincia de Burgos, en localidades distantes entre sí más de 100 km. Por lo tanto, no parece haber ninguna conexión de estas situaciones sospechosas con actividades humanas contaminantes. Otro hecho destacable es que la mayoría de estas situaciones tienen como elemento responsable al Mn, elemento de muy baja toxicidad potencial.

Tabla 6. Clasificación de las estaciones de muestreo (E.M.) de La Rioja, Burgos y Soria en función de los CF encontrados en los musgos terrestres *Hypnum cupressiforme* y *Scleropodium purum*. Cuando están presentes las dos especies, la clasificación según *S. purum* aparece como un subíndice

E.M.	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
SO-1	2	2	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1
SO-2	1_1	1_1	1_1	2_1	1_2	1_1	1_1	1_1	3_2	1_1	1_1	1_1
SO-3	2	2	1	1	1	1	2	1	2	1	1	1
SO-4	2	2	1	2	2	1	2	1	1	1	1	1
SO-5	1	1	1	2	2	1	1	1	1	1	2	1
SO-6	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
SO-7	2	1	1	2	2	1	1	1	1	1	2	1
LO-1	2	2	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1
LO-2	2	3	2	1	1	1	2	1	1	1	1	1
LO-3	1_1	1_1	2_2	2_1	2_2	1_1	1_1	1_1	3_1	1_1	2_1	1_1
LO-4	1	1	1	2	1	1	1	1	2	1	1	1
LO-5	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
BU-1	3	2	2	2	1	2	2	1	1	1	2	1
BU-2	1	1	1	2	1	1	1	1	2	2	1	1
BU-3	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1
BU-4	1	1	1	1	2	1	1	1	3	1	1	1

Los datos contenidos en el presente trabajo representan un avance sobre la contaminación atmosférica por metales pesados en las provincias de La Rioja, Soria y Burgos. La información acumulada permite inferir que dicha contaminación es, en el momento actual, muy débil o inexistente, de acuerdo con la ruralidad predominante en las zonas estudiadas, que se encuentran alejadas de focos contaminantes locales. Sin embargo, la confirmación de este hecho, así como la previsión de las tendencias futuras, requieren la continuación de estudios de bioindicación, que además resultan indispensables para el análisis global de la influencia de la contaminación sobre los ecosistemas. En trabajos posteriores se deberían establecer las variaciones estacionales en el contenido de metales pesados (valorando la deposición húmeda y la seca), así como las variaciones interanuales, que permitirían detectar nuevas fuentes de contaminación.

3. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado parcialmente por la CICYT (Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología), a través de los proyectos AMB 95/0468 y AMB 97/1173.

4. BIBLIOGRAFÍA

Bargagli, R., Brown, D.H., Nelli, L., 1995. Metal biomonitoring with mosses: procedures for correcting for soil contamination. *Environmental Pollution*. (89), 169-175.

Bargagli, R., Cateni, D., Nelli, L., Olmastroni, S., Zagarese, B., 1997. Environmental impact of trace elements emissions from geothermal power plants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. (33), 172-181.

Berg, T., Royset, O., Steinnes, E., Vadset, M., 1995. Atmospheric trace elements deposition: principal component analysis of ICP-MS data from moss samples. *Environmental Pollution*. (88), 67-77.

Brown, D.H., 1984. Uptake of mineral elements and their use in pollution monitoring. En: Dyer, A.F., Duckett, J.G. (Eds.), *The Experimental Biology of Bryophytes*, Acad. Press, 229-256.

Carballeira, A., Fernández, J. A., 1997. Determinación de los niveles de fondo metálicos en musgos terrestres de Galicia. *XII Simposio Nacional de Botánica Criptogámica*. Valencia, 17-20 de septiembre de 1997.

Carballeira, A., López, J., 1997. Physiological and statistical methods to identify background levels of metals in aquatic bryophytes: dependence on lithology. *Journal of Environmental Quality*. (26), 980-988.

Carballeira, A., Carral, E., Puente, X.M., Villares, R., 1997. *Estado de conservación de la costa de Galicia. Nutrientes y metales pesados en sedimentos y organismos intermareales*. Universidad de Santiago de Compostela, Consellería de Pesca, Marisqueo y Acuicultura, Xunta de Galicia.

Casas, C., 1991. New Checklist of Spanish mosses. *Orsis*. (6), 3-26.

Förstner, U., Wittmann, G.T.W., 1983. *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer-Verlag.

Grodzinska, K., Godzik, B., 1991. Heavy metals and sulphur in mosses from southern Spitsbergen. *Polar Research*. (9), 133-140.

Markert, B., Reus, U., Herpin, U., 1994. The application of TXRF in instrumental multielement analysis of plants, demonstrated with species of moss. *The Science of the Total Environment*. (152), 213-220.

Mouvet, C., Cordebar, P., Gallisot, B., 1986. Evaluation des rejets de micropolluants minéraux (métaux lourds) et organiques (organochlorés) par dosages dans les mousses aquatiques. En: *XIX Journées de l'Hydraulique*, Paris, III.5.1.–III.5.8.

Oldal, V., Papp, L., 1996. Investigation of Hungarian moss species as toxic trace element-accumulating plants. *Microchemical Journal*. (54), 360-366.

Real, C., 1994. *Contaminación metálica en medio y organismos de la Ría de Arosa, con especial referencia al cromo*. Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela.

Rühling, A., Tyler, G., 1968. An ecological approach to the lead problem. *Botaniska Notiser*. (121), 321-342.

Rühling, A. (Ed.), 1994. *Atmospheric heavy metal deposition in Europe-estimation based on moss analysis*. Nord 1994/9.

Ruiz, E., Brugués, M., 1997. El gènere *Hypnum* a l'Espanya peninsular. *Orsis*. (12), 15-25.

Salomons, W., Förstner, U., 1984. *Metals in the hydrocycle*. Springer-Verlag.

Sérgio, C., Sim-Sim, M., Figueira, R., 1993. *Quantificaçao da deposiçao de metais pesados em Portugal, através da análise de briófitos. A presentaçao dos resultados finais de um programa piloto para Portugal*. Direcçao Geral da Qualidade do Ambiente.

Smith, A.J.E., 1997. The *Hypnum cupressiforme* complex in the British Isles. *Journal of Bryology*. (19), 751-774.

Türkan, I., Henden, E., Gelik, Ü., Kivilcim, S., 1995. Comparison of moss and bark samples as biomonitors of heavy metals in a highly industrialised area in Izmir, Turkey. *The Science of the Total Environment*. (166), 61-67.

Wedepohl, K.H., 1991. The composition of the upper earth's crust and the natural cycles of selected metals. Metals in natural raw materials. Natural Resources. En: Merian, E. (Ed.), *Metals and their compounds in the environment: occurrence, analysis and biological relevance*, VCH, Weinheim, 3-18.

Wolterbeek, H.T.H., Kuik, P., Verburg, T.G., Herpin, U., Markert, B., Thöni, L., 1995. Moss interspecies comparisons in trace element concentrations. *Environmental Monitoring and Assesment*. (35), 263-286.