

Estudio sobre los Líquenes como bioindicadores del contenido de metales pesados en el entorno de la Iglesia de los Santos Juanes de Valencia

Pilar Bosch Roig, Donatella Barca, Gino Mirocle Crisci, Carlo Lalli

Resumen

Los líquenes debido a su naturaleza simbiote poseen unas características únicas que les confieren un papel clave como bioindicadores de la contaminación ambiental. Se han realizado muchos trabajos utilizando líquenes epifíticos como bioindicadores, pero tan solo unos pocos estudios han utilizado líquenes epilíticos. El objetivo de este trabajo es poner de manifiesto la calidad del aire de la ciudad de Valencia y corroborar la eficacia de los líquenes epilíticos crustáceos como bioindicadores de la contaminación ambiental. Para ello se analizan los metales pesados encontrados en los líquenes que crecen sobre la fachada de la Iglesia de los Santos Juanes de Valencia situada en el centro neurálgico de la ciudad.

Palabras clave

Líquenes, bioindicadores, metales pesados, materiales pétreos, contaminación ambiental.

Estudo dos Líquenes como bio-indicadores de metais pesados no meio ambiente da Igreja dos Santos Juanes de Valência

Resumo

Os Líquenes, devido à sua natureza simbiótica, possuem características únicas que lhes conferem um papel crucial como bio-indicadores de contaminação ambiental. Existem muitos trabalhos que utilizam líquenes epifíticos como bio-indicadores, no entanto, poucos se centram no uso de líquenes epilíticos. O estudo realizado tem como objectivo por em manifesto a qualidade do ar da cidade de Valencia e corroborar a eficiência dos líquenes epilíticos crustosos como bio-indicadores da contaminação ambiental. Para tal, analisaram-se os metais pesados presentes em líquenes que crescem na fachada da Igreja dos Santos Juanes de Valência, situada no centro nevrálgico da cidade.

Palavras-chave

Líquenes, bio-indicadores, metais pesados, materiais péetros, contaminação ambiental.

Study of lichens as bioindicators of heavy metals in the environment of the Santos Juanes church in Valencia

Abstract

The lichens do to their symbiont nature have unic characteristics that confer them a key

Estudio sobre los Liqueenes como bioindicadores del contenido de metales pesados en el entorno de la Iglesia de los Santos Juanes de Valencia

Pilar Bosch Roig, Donatella Barca, Gino Mirocle Crisci, Carlo Lalli

role as a bioindicators of the environmental contamination. Many investigations have been done using epiphytic lichens as a bioindicators, but only a few of them have used crustose epilithic lichens. The main objective of this work is to show the air quality of Valencia and corroborate the efficacy of the crustose epilithic lichens as a bioindicators of the air pollution. With this objective it has been analyzed the heavy metals inside the lichens growing on the façade of the Santos Juanes church in Valencia situated in the nerve center of the city.

Keywords

Lichens, bioindicators, heavy metals, petreus material, air pollution.

Introducción

En los últimos años, la calidad del aire se ha visto afectada debido a un incremento en la emisión de contaminantes sobre todo producido por la actividad humana, este descenso en la calidad del aire produce una serie de efectos en los organismos vivos. Existen organismos que reflejan estos contaminantes ambientales aportando información muy útil para la prevención y el control de la contaminación ambiental. Estos son llamados bioindicadores, es decir organismos que responden a la contaminación ambiental con alteraciones en sus funciones vitales o con la acumulación en sus tejidos de las sustancias contaminantes, proporcionando de este modo información sobre el medio en que se encuentran. Un buen ejemplo de buenos organismos bioindicadores utilizados para este fin son los Líquenes.

Los líquenes están constituidos por la simbiosis entre un hongo y un alga o cianobacteria, formando una asociación mutualista o simbiosis, en la que ambos obtienen beneficio, generando de este modo un organismo diferente mucho más resistente a condiciones ambientales adversas.

Los líquenes fueron reconocidos por primera vez como bioindicadores en el s.XIX, produciéndose un crecimiento importante en los estudios de biomonitoreo ambiental con líquenes a partir de 1960 cuando se identifica el dióxido de azufre como factor clave de su crecimiento, salud y distribución. Hoy en día existen más de dos mil estudios publicados sobre la utilización de líquenes como bioindicadores, principalmente de la contaminación medioambiental (lluvia ácida, contaminación por metales pesados, derrames de hidrocarburos, radionucléidos, contaminación por derrames de dióxido de azufre), pero también como bioindicadores de cambios climáticos y como bioindicadores de continuidad ecológica.

La amplia utilización de los líquenes como bioindicadores de la contaminación ambiental se debe a que cumplen los requisitos necesarios para actuar como tales ya que poseen una elevada sensibilidad a los contaminantes atmosféricos, una difusión espacial mundial, una

Estudio sobre los Líquenes como bioindicadores del contenido de metales pesados en el entorno de la Iglesia de los Santos Juanes de Valencia

Pilar Bosch Roig, Donatella Barca, Gino Mirocle Crisci, Carlo Lalli

escasa movilidad y un largo ciclo vital (lo que permite hacer estudios de largos periodos de tiempo). Todas estas características unidas a su capacidad para absorber contaminantes del aire como los metales pesados debido a que toman sus nutrientes principalmente de la atmósfera, los convierten en unos eficaces bioindicadores de la contaminación ambiental (Gabriele, 2005). Estos contaminantes absorbidos de la atmosfera permanecen en el interior de los líquenes, debido a que no son capaces de excretarlos, y por lo tanto son acumulados en sus tejidos. De esta manera la detección de niveles elevados de contaminantes en los líquenes, muestra que en el medio en el que viven, estos contaminantes se encuentran de forma habitual, pudiendo indicar un vertido constante y de una contaminación del aire importante.

Cada especie de liquen puede tolerar unas concentraciones determinadas de contaminantes que si se superan pueden producir su muerte, por lo que cuando la contaminación en un lugar es muy elevada encontraremos sólo aquellas especies más resistentes. De forma general los líquenes "frondosos" soportan peor la contaminación y por ello sólo viven donde el aire es puro, mientras que los de tipo "crustáceos" son más resistentes a la contaminación (Hawksworth, Iturriaga and Crespo, 2005:71). Así mismo las especies epilíticas (crecen en materiales pétreos) se comportan de forma diferente a las epifíticas (crecen en árboles) siendo estas últimas generalmente más sensibles (Monte, 1991:287).

Los numerosos estudios de contaminación ambiental llevados a cabo con líquenes como bioindicadores, han sido realizados principalmente con líquenes epifíticos, muchos de ellos demostrando su capacidad de acumular metales pesados, sin embargo existen escasos estudios utilizando líquenes crustáceos epilíticos como bioindicadores. Benco *et al.*, 1989 demostraron la presencia de contaminación por plomo y cadmio en la zona industrial del territorio de la Spezia, Italia, utilizando líquenes epifíticos como bioindicadores. En 2001 Rosaria Mangiafico y Pietro Pitruzzello realizaron una valoración de la calidad del aire en la Comunidad de Melilli, Italia, mediante líquenes epifíticos encontrando elevada contaminación de Plomo, Cobre y Níquel (Mangiafico y Pitruzzello, 2002: 49). En 2005, Bretschneider y Marcano utilizaron líquenes epifíticos como indicadores de contaminación causada por metales pesados en el Valle de Mérida, Venezuela (Bretschneider y Marcano, 1995: 35). Diferentes estudios han demostrado que, cuando se recupera la calidad del aire en una región, los líquenes rápidamente la recolonizan, un ejemplo de esto sucedió en Londres donde en 1983 dejó de funcionar una central térmica en el interior de la ciudad, lo que conllevó que especies liquénicas que antes sólo se encontraban en la periferia migraran al centro de la ciudad (Hawksworth, McManus, 1989: 99). Un trabajo muy interesante realizado en 1993 en la autopista Washington de la Isla Plimier, en Estados Unidos, mostró cómo los niveles de plomo en los líquenes cercanos a la autopista aumentaron considerablemente tras su construcción, disminuyendo de nuevo notablemente cuando se reguló el uso de combustible sin plomo (Lawrey, 1993: 49). Todos estos estudios por lo tanto muestran la gran utilidad de los líquenes como

Estudio sobre los Líquenes como bioindicadores del contenido de metales pesados en el entorno de la Iglesia de los Santos Juanes de Valencia

Pilar Bosch Roig, Donatella Barca, Gino Mirocle Crisci, Carlo Lalli

bioindicadores de la contaminación ambiental, en particular del contenido de metales pesados.

Los objetivos de este trabajo consisten en el estudio de la calidad del aire de la ciudad de Valencia mediante la utilización de líquenes como bioindicadores de la cantidad de metales pesados, así como el estudio del impacto que estos contaminantes atmosféricos tienen sobre la salud de los edificios Histórico-artísticos de la ciudad de Valencia, en concreto estudiando su impacto sobre el material pétreo que conforma la Iglesia de los Santos Juanes de Valencia (Roig-Picazo, 1990). Ésta iglesia (fig.1) se encuentra situada en el centro de la ciudad de Valencia, donde el tráfico es abundante y constante las veinticuatro horas del día, lo que genera una contaminación a su alrededor que puede estar dañándola gravemente. Todos los líquenes que hemos encontrado sobre ella son crustáceos, la ausencia de líquenes frondosos nos está dando los primeros indicios de que el nivel de contaminación ambiental es elevado (Quijada, 2006).

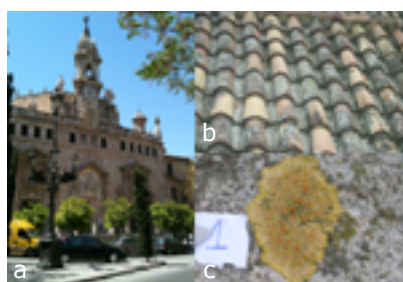


Figura 1 - a) Imagen del exterior de la Iglesia de los Santos Juanes de Valencia; b) Imagen de los líquenes creciendo en el tejado de la Iglesia; c) Imagen detalle de uno de los líquenes encontrados en la Iglesia.

Por otro lado este estudio pretende comprobar la eficacia de los líquenes crustáceos lapídeos como bioindicadores de la contaminación ambiental, en particular de la contaminación por metales pesados, ya que no hay muchos estudios en este sentido.

Metodología

La selección de puntos de muestreo se realizó en función de los diferentes tipos de sustratos existentes sobre la fachada de la iglesia donde crecían los líquenes: piedra caliza y ladrillo; y en función de las diferentes especies liquénicas más abundantes, que en este caso fueron *Candelariella sp.*; *Lecanora sp.* y *Caloplaca sp.*

Así mismo para poder realizar una valoración del nivel de contaminación existente en la ciudad, comparamos los niveles de metales pesados obtenidos en los líquenes de la iglesia con los niveles obtenidos en líquenes de una zona mínimamente contaminada. Para realizar esta comparación tomamos muestras de líquenes de las mismas tres especies de una área rural, donde la contaminación se supone mínima, en la Sierra de

Estudio sobre los Líquenes como bioindicadores del contenido de metales pesados en el entorno de la Iglesia de los Santos Juanes de Valencia

Pilar Bosch Roig, Donatella Barca, Gino Mirocle Crisci, Carlo Lalli

Albarracín (Teruel), utilizando estas muestras como controles negativos de contaminación por metales pesados (blancos) para nuestros análisis. También tomamos muestras de los soportes donde encontramos los líquenes en la iglesia para medir las cantidades de estos metales pesados y observar como éstos se acumulan en los soportes, ya que esta acumulación podría estar dañando la fachada de la iglesia debido a la formación de costras negras.

La toma de muestras (tabla 1) se realizó mediante la utilización de bisturí y lupa tomando una pequeña muestra que contuviese tanto al líquen como a su sustrato.

Muestra	Especie	Sustrato	Origen
1	<i>Candelariella</i> sp.	Pietra caliza	Iglesia de los Santos Juanes de Valencia
2	<i>Lecanora</i> sp.	Pietra caliza	Iglesia de los Santos Juanes de Valencia
3	<i>Caloplaca</i> sp.	Pietra caliza	Iglesia de los Santos Juanes de Valencia
4	<i>Candelariella</i> sp.	ladrillo	Iglesia de los Santos Juanes de Valencia
5	<i>Caloplaca</i> sp.	ladrillo	Iglesia de los Santos Juanes de Valencia
6	<i>Lecanora</i> sp.	ladrillo	Iglesia de los Santos Juanes de Valencia
BL	Ladrillo sin líquenes	ladrillo	Iglesia de los Santos Juanes de Valencia
BP	Pietra caliza sin líquenes	Pietra caliza	Iglesia de los Santos Juanes de Valencia
Blanco 1	<i>Lecanora</i> sp.	Pietra caliza	Sierra de Albarracín, Teruel.
Blanco 2	<i>Candelariella</i> sp.	Pietra caliza	Sierra de Albarracín, Teruel.
Blanco 3	<i>Caloplaca</i> sp.	Pietra caliza	Sierra de Albarracín, Teruel.

Tabla1 - Listado de la toma de muestra: especies liquénicas, sustrato sobre el que crecen y lugar de origen de la muestra.

La identificación morfológica de las especies liquénicas (fig.2) se realizó mediante análisis estereomicroscópico, análisis al microscopio de luz visible y luz ultravioleta, análisis con microscopía electrónica (SEM-EDX) así como mediante ensayos químicos (KOH e Hipoclorito de Sodio), todos estos análisis, junto con las tablas taxonómicas nos permitieron reconocer la especies liquénicas.

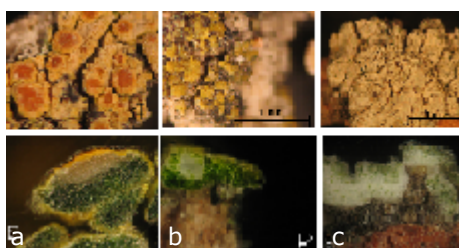


Figura 2 - Imágenes de microscopía estereoscópica arriba y de microscopía óptica debajo de los líquenes a) *Candelariella* sp. b) *Caloplaca* sp. c) *Lecanora* sp.

El estudio de la acumulación de contaminantes en los líquenes consistió en el análisis de las cantidades de metales pesados, expresadas en ppm, mediante la técnica de ICP-MS tras ataque ácido en el Departamento di Scienze della Terra de la Università della Calabria (Cosenza, Italia). Los metales pesados analizados fueron Vanadio (V), Cromo

Estudio sobre los Líquenes como bioindicadores del contenido de metales pesados en el entorno de la Iglesia de los Santos Juanes de Valencia

Pilar Bosch Roig, Donatella Barca, Gino Mirocle Crisci, Carlo Lalli

(Cr), Magnesio (Mn), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Zinc (Zn), Arsénico (As), Rubidio (Rb), Estroncio (Sr), Molibdeno (Mo), Cadmio (Cd), Antimonio (Sb), Bario (Ba), Plomo (Pb), Bismuto (Bi) y Uranio (U).

Se realizan 3 análisis por muestra calculando las medias y el porcentaje de enriquecimiento de los metales respecto al control (blanco) (tabla 2).

Elementos	<i>Lecanora sp.</i> blanco	<i>Lecanora sp.</i>	<i>Caloplaca sp.</i> Blanco	<i>Caloplaca sp.</i>	<i>Candelariella sp.</i> blanco	<i>Candelariella sp.</i>
V	75,17	81,01	36,94	95,61	54,41	80,59
Cr	8,99	24,75	3,32	39,19	10,88	23,96
Mn	122,74	104,79	31,55	134,92	280,07	95,66
Co	1,23	3,19	0,39	3,70	1,97	2,79
Ni	5,49	14,78	43,89	36,43	5,62	12,60
Cu	6,06	36,96	24,61	47,17	0,14	60,37
Zn	89,53	128,60	94,61	177,80	134,03	142,76
As	0,17	0,44	0,53	0,39	0,12	0,33
Rb	12,97	21,32	4,28	25,89	12,83	19,97
Sr	106,48	157,65	22,91	135,70	55,69	99,50
Mo	0,26	1,58	0,12	1,73	0,33	2,38
Cd	0,53	0,43	0,01	0,61	0,44	0,49
Sb	0,46	3,61	0,22	4,59	0,69	4,09
Ba	93,70	101,79	125,23	159,55	86,00	93,53
Pb	47,15	68,97	16,51	90,29	29,87	69,60
Bi	0,09	0,32	0,06	0,35	0,05	0,37
U	0,53	0,60	0,24	0,71	0,43	0,54

Tabla2 - Medias de los datos (ppm) obtenidos de los análisis mediante ICP-MS tras ataque ácido de metales pesados en los líquenes muestreados.

Para el cálculo del porcentaje de enriquecimiento en metales de los líquenes respecto del control calculamos para cada especie las medias de los valores de los metales de cada especie tanto de las muestras como de los controles; posteriormente calculamos el incremento de cada elemento respecto al control; y por último calculamos el porcentaje del incremento de los elementos respecto al blanco. De los resultados obtenidos se realizan los correspondientes análisis gráficos.

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos para *Lecanora sp.* (fig.3) muestran un aumento de todos los valores respecto al control en un rango comprendido entre el 7,77% (V) y el 685,91% (Sb). A excepción de Mn (-14,62%) y Cd (-19,27%) cuyos porcentajes disminuyen ligeramente. Los elementos más abundantes son el Mo (1322,06%), el Sb (685,91%) y el Cu (509,47%).

Estudio sobre los Liqueños como bioindicadores del contenido de metales pesados en el entorno de la Iglesia de los Santos Juanes de Valencia

Pilar Bosch Roig, Donatella Barca, Gino Mirocle Crisci, Carlo Lalli

Elementos	Media blanco (ppm)	Media <i>Lecanora sp.</i> (ppm)	Incremento (ppm)	% del incremento
V	75,17	81,01	5,84	7,77
Cr	8,99	24,75	15,76	175,40
Mn	122,74	104,79	-17,95	-14,62
Co	1,23	3,19	1,96	159,11
Ni	5,49	14,78	9,30	169,44
Cu	6,06	36,96	30,90	509,47
Zn	89,53	128,60	39,08	43,65
As	0,17	0,44	0,27	155,95
Rb	12,97	21,32	8,35	64,37
Sr	106,48	157,65	51,18	48,06
Mo	0,26	1,58	1,32	507,91
Cd	0,53	0,43	-0,10	-19,27
Sb	0,46	3,61	3,15	685,91
Ba	93,70	101,79	8,09	8,63
Pb	47,15	68,97	21,82	46,27
Bi	0,09	0,32	0,22	242,18
U	0,53	0,60	0,07	13,32

Figura 3a - Análisis de *Lecanora sp.* - Tabla de datos de niveles se metales pesados

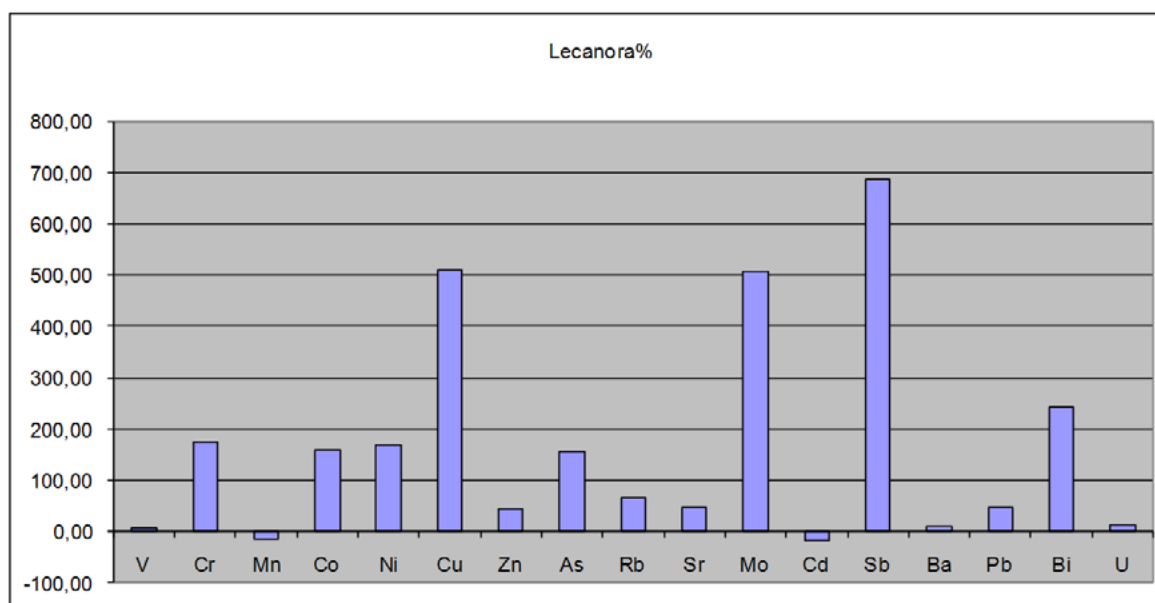


Figura 3b - Análisis de *Lecanora sp.* - gráfica del porcentaje de enriquecimiento de los metales pesados respecto al blanco

En el caso de *Caloplaca sp.* (fig.4) encontramos un elemento que aumenta de manera muy elevada respecto al resto que es el Cd (7558,44%), mientras el resto de los elementos aumentan en un rango de un grado de magnitud mayor al de *Lecanora sp.*, comprendiendo en este caso porcentajes de entre 27,40% (Ba) y el 1970,03% (Sb), encontramos de nuevo dos elementos que disminuyen ligeramente respecto al control, el Ni (-17,01%) y el As (-26,71%).

Estudio sobre los Liqueenes como bioindicadores del contenido de metales pesados en el entorno de la Iglesia de los Santos Juanes de Valencia

Pilar Bosch Roig, Donatella Barca, Gino Mirocle Crisci, Carlo Lalli

Elementos	Media Blanco (ppm)	Media <i>Caloplaca sp</i> (ppm)	Incremento (ppm)	% del incremento
V	36,94	95,61	58,68	158,85
Cr	3,32	39,19	35,87	1079,66
Mn	31,55	134,92	103,36	327,57
Co	0,39	3,70	3,31	851,09
Ni	43,89	36,43	-7,46	-17,01
Cu	24,61	47,17	22,55	91,63
Zn	94,61	177,80	83,19	87,93
As	0,53	0,39	-0,14	-26,71
Rb	4,28	25,89	21,61	504,68
Sr	22,91	135,70	112,79	492,44
Mo	0,12	1,73	1,61	1322,06
Cd	0,01	0,61	0,602537	7558,44
Sb	0,22	4,59	4,37	1970,03
Ba	125,23	159,55	34,32	27,40
Pb	16,51	90,29	73,78	446,83
Bi	0,06	0,35	0,30	534,16
U	0,24	0,71	0,46	191,86

Figura 4a - Análisis de *Caloplaca sp.* - Tabla de datos de niveles se metales pesados

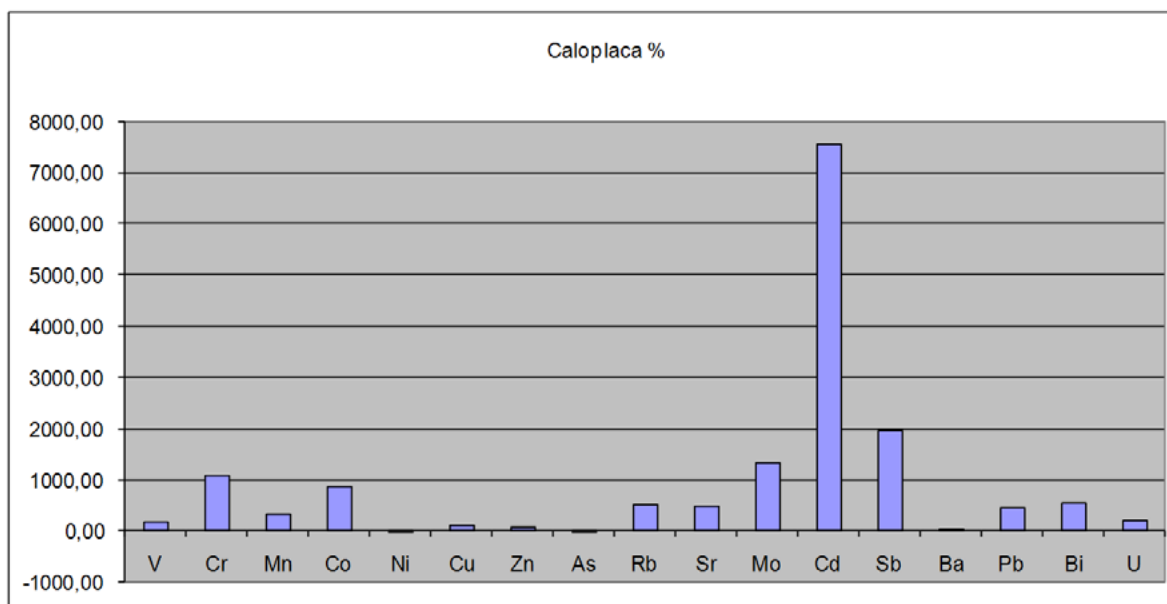


Figura 4b - Análisis de *Caloplaca sp.* - gráfica del porcentaje de enriquecimiento de los metales pesados respecto al blanco

En cuanto a *Candelariella sp.* (fig.5) existe un elemento que bioacumula preferentemente, el Cu (43716,56%). El resto de los elementos aumentan en un rango similar al encontrado en *Lecanora sp.* comprendido entre el 6,51% (Zn) y el 624,30% (Mo), a excepción de Mn que disminuye un -65,85 %. Siendo los elementos más abundantes el Cu, Mo y Sb (492,89%) al igual que *Lecanora sp.*

Estudio sobre los Liqueños como bioindicadores del contenido de metales pesados en el entorno de la Iglesia de los Santos Juanes de Valencia

Pilar Bosch Roig, Donatella Barca, Gino Mirocle Crisci, Carlo Lalli

Elementos	Media Blanco (ppm)	Media <i>Candelariella sp.</i> (ppm)	Incremento (ppm)	% del incremento
V	54,41	80,59	26,18	48,12
Cr	10,88	23,96	13,08	120,24
Mn	280,07	95,66	-184,41	-65,85
Co	1,97	2,79	0,83	42,01
Ni	5,62	12,60	6,98	124,06
Cu	0,14	60,37	60,23	43716,56
Zn	134,03	142,76	8,72	6,51
As	0,12	0,33	0,21	174,22
Rb	12,83	19,97	7,14	55,66
Sr	55,69	99,50	43,82	78,69
Mo	0,33	2,38	2,05	624,30
Cd	0,44	0,49	0,05	11,90
Sb	0,69	4,09	3,40	492,89
Ba	86,00	93,53	7,54	8,76
Pb	29,87	69,60	39,73	133,01
Bi	0,05	0,37	0,32	586,27
U	0,43	0,54	0,10	23,85

Figura 5a - Análisis de *Candelariella sp.* - Tabla de resultados y gráfica del porcentaje de enriquecimiento de los metales pesados en *Candelariella sp.* respecto al blanco

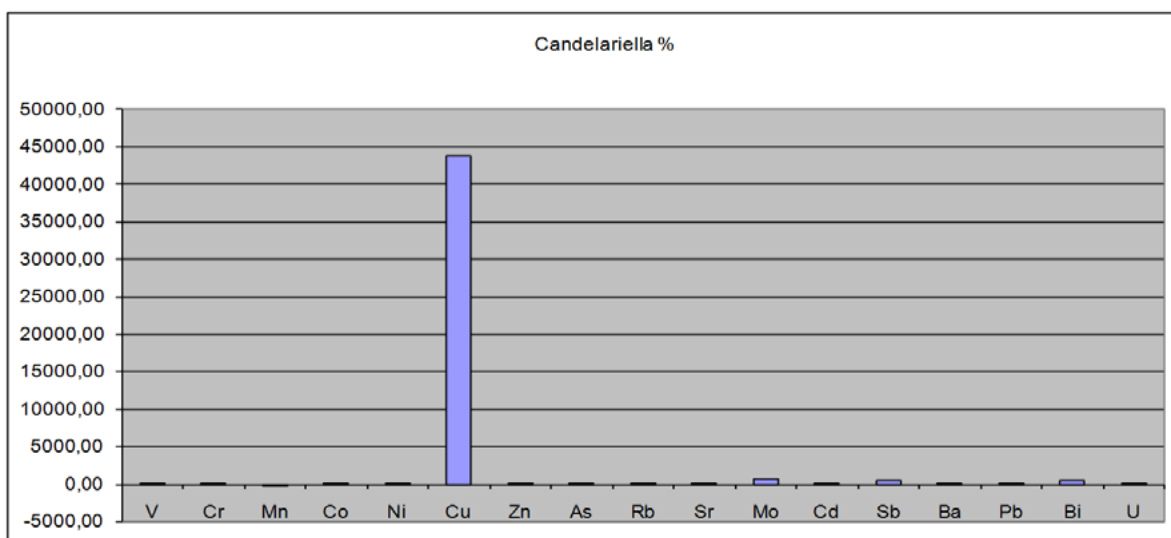


Figura 5b - Análisis de *Candelariella sp.* - gráfica del porcentaje de enriquecimiento de los metales pesados en *Candelariella sp.* respecto al blanco

Estudio sobre los Liqueños como bioindicadores del contenido de metales pesados en el entorno de la Iglesia de los Santos Juanes de Valencia

Pilar Bosch Roig, Donatella Barca, Gino Mirocle Crisci, Carlo Lalli

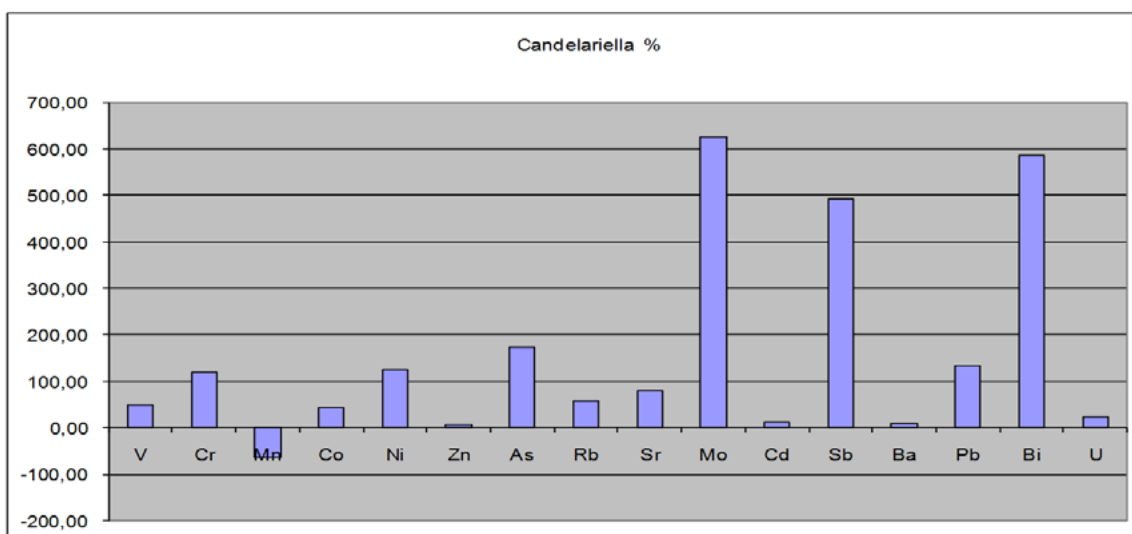


Figura 5c - Análisis de *Candeliariella sp.* - gráfica del porcentaje de enriquecimiento de los metales pesados en *Candeliariella sp.* respecto al blanco sin incluir el Cu.

En base a los análisis realizados, encontramos en la mayoría de los casos mayor concentración de metales en las muestras tomadas de la Iglesia respecto al control, observando variaciones en función del metal y de la especie de líquen estudiada, lo que nos está indicando que la contaminación ambiental por metales pesados es mucho mayor en el centro de la ciudad de Valencia que en la zona rural de la Sierra de Albarracín, como era de esperar.

Los elementos más abundantes comunes a las tres especies estudiadas son el Cu, el Mo y el Sb. El Cu, especialmente abundante en *Candeliariella sp.*, es un elemento presente en numerosos pesticidas (fungicidas e insecticidas) y fertilizantes utilizados en la agricultura y en pigmentos utilizados en la industria de la cerámica, produciéndose también en la combustión de fuel de los automóviles. Por lo que las elevadas concentraciones de este elemento en el centro de la ciudad se deben a que Valencia es una ciudad rodeada de campos de cultivo así como una ciudad muy transitada por vehículos además de tener una importante industria cerámica, poseyendo las tres fuentes fundamentales de este metal pesado. El Mo se utiliza entre otras cosas, para la construcción de piezas de automóviles, sus elevadas concentraciones pueden provenir por tanto de la fábrica de coches "Ford" que se encuentra a las afueras de Valencia (Almussafes). Respecto al Sb es utilizado en cerámica y en metales de consumo como revestimiento de cables, por lo que su elevada concentración puede deberse a la importante industria de cerámica y de la construcción existente en Valencia. Todos estos elementos son transportados por el viento desde los campos y desde las fábricas de automóviles, de cerámica hasta la iglesia de los Santos Juanes, donde los líquenes los absorben y acumulan (Riccardi et al., 2001).

En el caso de *Caloplaca sp.* encontramos un elemento que aumenta en gran medida respecto al resto de los elementos (1 grado de magnitud mayor) que es el Cd (7558,44%), el

Estudio sobre los Liqueenes como bioindicadores del contenido de metales pesados en el entorno de la Iglesia de los Santos Juanes de Valencia

Pilar Bosch Roig, Donatella Barca, Gino Mirocle Crisci, Carlo Lalli

cadmio proviene de los pesticidas y fertilizantes utilizados en la agricultura Valenciana. Este aumento tan elevado nos está indicando por un lado que existe una elevada contaminación de Cd en el aire de la Ciudad y por otro lado que la especie *Caloplaca sp.* tiene una gran capacidad de acumular el Cd presente en la atmosfera, mientras que las otras dos especies estudiadas no son capaces de bioacumularlo (*Lecanora sp.* -19,27%) o lo acumulan pero en poca cantidad (*Candelariella sp.* 11,90%).

En el caso de los elementos que disminuyen ligeramente respecto al control, encontramos en *Caloplaca sp.* el Ni (-17,01%) y el As (-26,71%); lo que nos está indicando que *Caloplaca sp.* no es capaz de acumularlos, mientras que las otras dos especies estudiadas si que son capaces de acumularlos. Esta disminución del Ni respecto al blanco puede deberse a que los elevados niveles de Cd en *Caloplaca sp.*, están compitiendo con el Ni ya que ambos son cationes bivalentes, de manera que el Ni deja de ser acumulado en el área urbana, rica en Cd, mientras que esto no sucede en el área control, pobre en Cd. Respecto al As, este viene desplazado por el aumento en la acumulación de otros elementos abundantes en el área urbana como el Sb.

En *Lecanora sp.* encontramos otros dos elementos que disminuyen ligeramente Cd (-19,27%) y el Mn (-14,62%) elementos que en *Caloplaca sp.* si son acumulados abundantemente (sobre todo el Cd) sin embargo en el caso del Mn, *Candelariella sp.* no lo acumula mientras *Caloplaca sp.* si. Esta disminución del Cd y del Mn está probablemente ocurriendo debido a la existencia de competición con los cationes bivalentes Cu y Mo, que son acumulados preferencialmente por *Lecanora sp.* en el área urbana debido a su elevada abundancia.

En el caso de *Candelariella sp.* el Mn disminuye un -65,85 % lo que nos está indicando que *Candelariella sp.* al igual que *Lecanora sp.* no es capaz de bioacumular este elemento, mientras *Caloplaca sp.* si lo bioacumula (327,57%). Esta disminución de Mn de nuevo se debe probablemente la gran acumulación de un catión bivalente competidor, el Cu muy abundante en la ciudad de Valencia.

Todos estos resultados demuestran como la bioacumulación de metales pesados en líquenes varía ampliamente entre especies.

De la comparación de las tres especies estudiadas (fig.6) observamos que *Lecanora sp.* y *Candelariella sp.* tienen un comportamiento muy similar respecto a la acumulación de metales pesados, ya que retienen preferencialmente los mismos elementos (Cu, Mo y Sb), y poseen un rango de acumulación también similar (7,77%-685,91% y 6,52%-624,30% respectivamente, si no contamos con el Cu). Mientras que *Caloplaca sp.* se comporta de una forma diferente, es capaz de retener los metales pesados en un rango de un grado de magnitud mayor (27,40% y el 1970,03% sin contar con el Cd) que el resto de especies estudiadas. Lo que nos está indicando que *Caloplaca sp.* es una especie capaz de acumular mayores cantidades de metales pesados presentes en la atmosfera respecto a *Lecanora sp.* y *Candelariella sp.*

Estudio sobre los Liqueños como bioindicadores del contenido de metales pesados en el entorno de la Iglesia de los Santos Juanes de Valencia

Pilar Bosch Roig, Donatella Barca, Gino Mirocle Crisci, Carlo Lalli

Elementos	<i>Lecanora</i> %	<i>Caloplaca</i> %	<i>Candelariella</i> %
V	7,77	158,85	48,12
Cr	175,40	1079,66	120,24
Mn	-14,62	327,57	-65,85
Co	159,11	851,09	42,01
Ni	169,44	-17,01	124,06
Cu	509,47	91,63	43716,56
Zn	43,65	87,93	6,51
As	155,95	-26,71	174,22
Rb	64,37	504,68	55,66
Sr	48,06	492,44	78,69
Mo	507,91	1322,06	624,30
Cd	-19,27	7558,44	11,90
Sb	685,91	1970,03	492,89
Ba	8,63	27,40	8,76
Pb	46,27	446,83	133,01
Bi	242,18	534,16	586,27
U	13,32	191,86	23,85

Figura 6a - Comparativa de las tres especies liquénicas estudiadas - Tabla de resultados del porcentaje de enriquecimiento de los metales pesados respecto al control de las tres especies liquénicas estudiadas

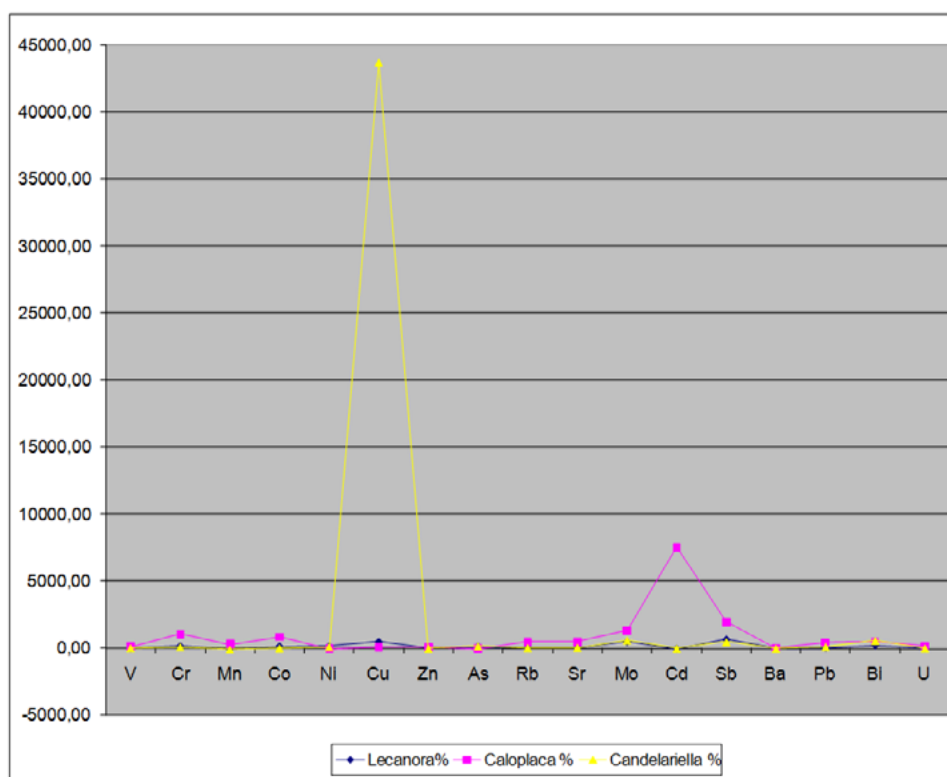


Figura 6b - Comparativa de las tres especies liquénicas estudiadas - gráfica comparativa del porcentaje de enriquecimiento de los metales pesados respecto al blanco de las tres especies liquénicas estudiadas

Estudio sobre los Líquenes como bioindicadores del contenido de metales pesados en el entorno de la Iglesia de los Santos Juanes de Valencia

Pilar Bosch Roig, Donatella Barca, Gino Mirocle Crisci, Carlo Lalli

Por último respecto a la comparativa de las concentraciones (fig.7) de los metales pesados en los líquenes respecto a sus sustratos, encontramos en la mayoría de los elementos una menor cantidad de metales en los sustratos que en los líquenes, debido a que los líquenes tienen una elevada capacidad de acumularlos a lo largo de los años. Sin embargo en la piedra caliza encontramos mayores cantidades de Sr que en los líquenes, que puede explicarse por la existencia de sulfato de estroncio, celestina, como material accesorio propio de la calcita. En el caso del ladrillo encontramos mayores cantidades de algunos elementos como Mn, Ba que pueden ser constituyentes del ladrillo y por eso se encuentran en elevada concentración; y elementos como V, Rb y Sr que probablemente se deba a la elevada porosidad del ladrillo.

Elementos	Blanco ladrillo	Blanco piedra	<i>Lecanora sp.</i>	<i>Caloplaca sp.</i>	<i>Candelariella sp.</i>
V	123,50	55,06	81,01	95,61	80,59
Cr	37,56	5,83	24,75	39,19	23,96
Mn	622,81	4,23	104,79	134,92	95,66
Co	9,49	1,60	3,19	3,70	2,79
Ni	24,20	21,27	14,78	36,43	12,60
Cu	16,39	5,80	36,96	47,17	60,37
Zn	94,08	10,67	128,60	177,80	142,76
As	0,43	0,74	0,44	0,39	0,33
Rb	96,80	0,91	21,32	25,89	19,97
Sr	516,72	533,09	157,65	135,70	99,50
Mo	0,52	0,03	1,58	1,73	2,38
Cd	0,31	0,09	0,43	0,61	0,49
Sb	1,52	0,09	3,61	4,59	4,09
Ba	411,06	15,66	101,79	159,55	93,53
Pb	17,78	1,46	68,97	90,29	69,60
Bi	0,26	0,05	0,32	0,35	0,37
U	1,80	0,22	0,60	0,24	0,54

Figura 7a - Comparativa de las tres especies liquénicas estudiadas y los dos tipos de sustratos piedra caliza y ladrillo - Tabla de concentraciones medias en ppm de los metales pesados obtenidos de las tres especies liquénicas estudiadas y de los dos sustratos estudiados

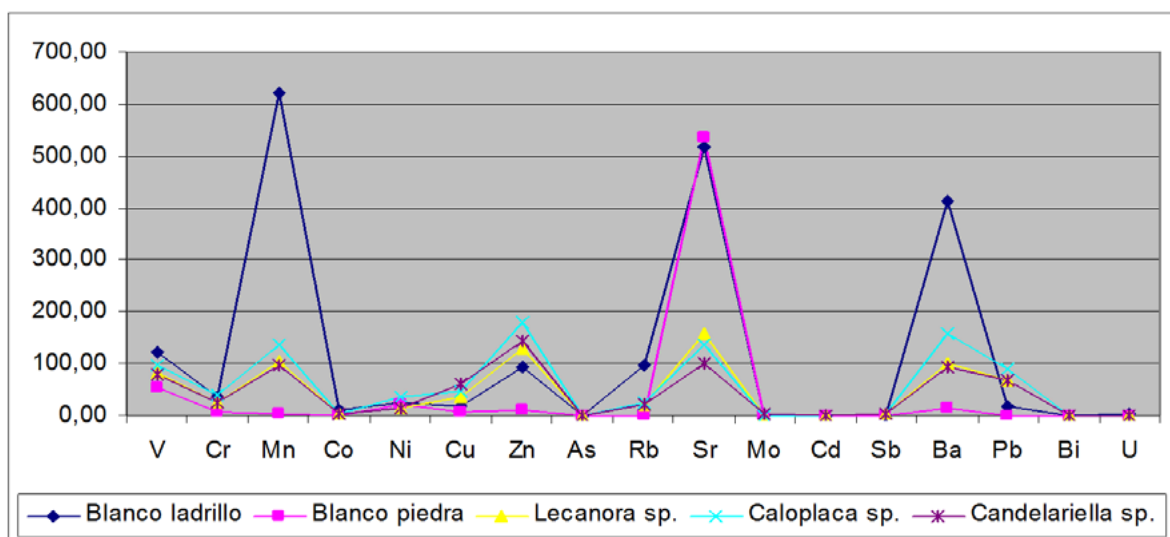


Figura 7b - Comparativa de las tres especies liquénicas estudiadas y los dos tipos de sustratos piedra caliza y ladrillo - gráfica comparativa de los valores en ppm de metales pesados de las tres especies liquénicas estudiadas y de los dos sustratos estudiados

Estudio sobre los Líquenes como bioindicadores del contenido de metales pesados en el entorno de la Iglesia de los Santos Juanes de Valencia

Pilar Bosch Roig, Donatella Barca, Gino Mirocle Crisci, Carlo Lalli

Conclusiones

Este trabajo nos ha permitido demostrar que en la ciudad de Valencia tenemos una abundante contaminación de Cd (principalmente), de Cu, de Mo y de Sb, encontrando valores en los líquenes mucho mayores a los normales en el aire urbano. Esta contaminación proviene de la industria agrícola, cerámica, automovilística y de la construcción, todas ellas abundantes en Valencia. Estudios anteriores realizados en líquenes epifíticos ya mostraron resultados similares en Italia donde encontraron elevadas concentraciones de Cd en 1989 (Benco, 1989) y de Cu en 2001 (Mangiafico, 2001:49), así como en zonas urbanas de Arizona, Estados Unidos, se encontraron elevadas concentraciones de Zn, Cu, Pb, and Cd (Zschau, 2003:21). Por otro lado, este estudio nos ha permitido comprobar que los líquenes epilíticos crustáceos pueden ser, al igual que los líquenes epifíticos, utilizados como bioindicadores de la contaminación atmosférica debida a Metales Pesados. Permittendonos demostrar que de las tres especies estudiadas *Caloplaca sp.* es la que mejor acumula los metales pesados en sus tejidos siendo por lo tanto una especie altamente eficiente como bioindicador de la contaminación por metales pesados de la atmosfera.

Éste estudio, es importante porque elevadas concentraciones de estos metales pesados en el aire puede ser peligroso para la salud humana así como para el buen estado de los edificios Histórico-artísticos.

Por un lado se conoce que los metales pesados se encuentran en las costras negras que recubren los edificios y las esculturas en zonas urbanas con elevada contaminación ambiental ya que estas costras se forman por deposición de sustancias atmosféricas contaminantes en suspensión (Barca, 2010). Las costras negras producen un importante deterioro estético debido al ennegrecimiento de fachadas, detalles ornamentales, policromías, y por otro lado, generan procesos de deterioro del material pétreo, sobretodo exfoliaciones, pérdida de cohesión y presencia de sales (yeso); este deterioro es debido a las diferencias físico-químicas entre las costras y el material pétreo sobre el que se encuentran, produciendo por ejemplo diferencias de comportamiento térmico que llevan a la fracturación de la costra y con ella a la disgregación y pérdida del material pétreo. Los metales pesados presentes en las costras negras de las áreas contaminadas, actúan como catalizadores de las reacciones químicas entre el material y los agentes agresivos deteriorantes de los materiales pétreos acelerando de este modo los procesos de formación de costras negras y de degradación de los materiales. Una forma de evitar el desarrollo de estas costras negras consistiría en intervenir sobre el medio ambiente eliminando o disminuyendo los niveles de contaminación de los centros históricos de las ciudades. Este estudio es por tanto importante ya que los criterios en restauración y conservación están siendo cada vez más conscientes de que deben aplicarse no solo a los materiales artísticos sino también al medio ambiente que los rodea.

Por otro lado, diversos estudios demuestran la relación de la contaminación de metales

Estudio sobre los Líquenes como bioindicadores del contenido de metales pesados en el entorno de la Iglesia de los Santos Juanes de Valencia

Pilar Bosch Roig, Donatella Barca, Gino Mirocle Crisci, Carlo Lalli

pesados en el aire con el aumento de enfermedades como cánceres; Cislighi y Nims (1997:463) establecieron la correlación en Italia entre zonas delimitadas por líquenes que reflejaban los grados de contaminación por metales pesados y la frecuencia de cáncer de pulmón. Riccardi (2001) realizó un monitoreo con líquenes epifíticos de un área de Nápoles, Italia, donde se encontraban elevados casos de tumores digestivos en la población, pudiendo relacionarlos con la elevada contaminación de metales pesados. Clínicamente se sabe que los metales pesados que hemos encontrado contaminando el aire de Valencia pueden ser tóxicos para la salud humana. El Cd es uno de los metales pesados más tóxicos ya que puede producir daño en pulmones, riñones, sistema nervioso central, sistema inmune e infertilidad, pudiendo dañar el ADN y desarrollar cáncer e incluso provocar la muerte. El Cu puede dañar el hígado y los riñones e incluso causar la muerte. El Mo es altamente tóxico produciendo disfunción hepática, deformidades en articulaciones, irritación ojos y piel, etc. el Sb puede producir enfermedades pulmonares, problemas digestivos y de corazón.

Por todo lo expuesto en este trabajo queremos enfatizar la importancia de la realización de estudios de la calidad del aire de las áreas urbanas tanto para controlar la "salud" de los edificios como para controlar la salud de las personas que en ellas habitan, siendo los líquenes una buena y económica forma para realizarlo, permitiendo no solo realizar estudios puntuales sino también estudios de la evolución de la calidad del aire a lo largo del tiempo.

Referencias

BARCA D, Belfiore CM, Crisci GM, La Russa MF, Pezzino A, Ruffolo SA. *Application of laser ablation ICP-MS and traditional techniques to the study of black crusts on building stones: a new methodological approach*. Environ Sci Pollut Res Int, 2010. (Epub ahead of print)

BENCO C, Grillo C, Rossi E, Palmieri Arpal F. *Biomonitoraggio di metalli mediante licheni epifiti nel territorio della Spezia*. La Spezia, 1989.

BRETSCHNEIDER S, Marcano V. *Utilización de líquenes como indicadores de contaminación por metales pesados y otros agentes en el valle de Mérida*. Congreso Venezolano de Ficología. Revista Forest Venez. Vol. 1(1995), pp. 35-36.

CISLAGHI C y Nims PL. *Lichens, air pollution and lung cancer*. Nature Vol. 387(1997), pp. 463-464.

GABRIELE B, Callegaretti S. *Calidad del Aire. Bioacumulo de metales pesados en muestras líquénicas (Pseudevernia furfuracea) trasplantadas*. The Patern, 2005.

GARCIA Inés, Dorronsoro Carlos. *Contaminación por metales Pesados*. Consulta 16.04.2010. [HTTP://WWW.UGR.ES](http://www.UGR.ES)

HAWKSWORTH DL, MCMANUS PM. *Lichen recolonization in London under conditions of rapidly falling sulphur dioxide and the concept of zone skipping*. J Linn Soc Bot. Vol. 100

Estudio sobre los Liqueños como bioindicadores del contenido de metales pesados en el entorno de la Iglesia de los Santos Juanes de Valencia

Pilar Bosch Roig, Donatella Barca, Gino Mirocle Crisci, Carlo Lalli

(1989), pp. 99-109.

HAWKSWORTH D L., Iturriaga T y Crespo A. *Rev. Líquenes como bioindicadores inmediatos de contaminación y cambios medio-ambientales en los trópicos*. Iberoam Micol. Vol.22 (2005), pp. 71-82

LAWREY JD. *Lichens as monitors of pollutant elements at permanent sites in Maryland and Virginia*. Bryologist. Vol.96 (1993), pp. 339-341.

MANGIAFICO R and Pitruzzello P. *Valutazione della qualità dell'aria attraverso l'utilizzo dei licheni come bioaccumulatori nel territorio comunale di Augusta Tramite licheni come Bioaccumulatori*. Convegno annuale della Società lichenologica Italiana, Roma 2001. Not. Soc.Lich.Ital. Vol. 15 (2002), pp. 49-50.

MONTE M. *La lichenologia applicata alla conservazione dei monumenti in pietra esposti all'aperto: Problemi e prospettive. Le pietre nell'architettura: struttura e superfici*. Italia: Atti del convegno di studi, Bressanone, 25-28 giugno 1991, p. 287-298.

QUIJADA H. *Implementación de líquenes como biomonitores de contaminación por metales pesados (Pb, Cu, Zn, Cd, Ni), en la ciudad de Caracas, Venezuela*. Tesis pregrado, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Departamento de Geoquímica, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela, 2006.

RICCARDI N, Leone A, Barbati S, Aprile G.G, Menna A. *Risultati preliminari di un programma di monitoraggio in un sito ad alto rischio (Comune di Acerra - Napoli)*.2001. Not.Soc.Lich. Ital.Poster.

ROIG PICAZO Pilar. *La iglesia de los Santos Juanes de Valencia, Proceso de intervención pictórica 1936-1990*. Editorial: Universidad Politécnica de Valencia, 1990.

ZSCHAU T; GETTY S; GRIES C; AMERON Y; ZAMBRANO A; NASH T. H; *Historical and current atmospheric deposition to the epilithic lichen Xanthoparmelia in Maricopa County, Arizona*. Environ Pollut. Vol. 125(1) (2003), pp. 21-30.

Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada por el Ministerio de Ciencia e Innovación gracias a la concesión de una beca FPI y una Estancia Breve de 3 meses a la doctoranda Pilar Bosch Roig, para trabajar con el Profesor Carlo Lalli, en el Opificio delle Pietre Dure (OPD) de Florencia.

Al Ministerio per i Beni Culturali Italiano y a todos los miembros del OPD por permitir la realización de esta investigación. Al Departamento di Scienze della Terra de la Università della Calabria, Cosenza, Italia por sus importantes análisis de los Metales Pesados. A los Catedráticos Teresa Doménech Carbó y Fernando Bolívar Galiano directores de todas las investigaciones para la tesis Doctoral de Pilar Bosch Roig, por todo su apoyo en este

Estudio sobre los Liqueños como bioindicadores del contenido de metales pesados en el entorno de la Iglesia de los Santos Juanes de Valencia

Pilar Bosch Roig, Donatella Barca, Gino Mirocle Crisci, Carlo Lalli

proyecto. A los Catedráticos Pilar Roig Picazo e Ignacio Bosch Reig por los interesantes comentarios de la versión preliminar del presente manuscrito.

Notas biográficas

Pilar Bosch Roig, PBOSCHROIG@GMAIL.COM; licenciada en Biología en la Universidad de Valencia, actualmente realizando la Tesis Doctoral en el Instituto de Restauración del patrimonio (IRP) de la Universidad Politécnica de Valencia (UPV), inscrita al programa de Doctorado "Ciencia y Restauración" del Departamento de Restauración y Conservación de Bienes Culturales de la UPV, tesis dirigida por María Teresa Domènech Carbó, Directora del IRP, y Fernando Bolívar Galiano del departamento de pintura de la Universidad de Granada. Líneas de investigación centradas en el Biodeterioro del Patrimonio Cultural.

Donatella Barca, D.BARCA@UNICAL.IT; licenciada en Ciencias Geológicas en la Universidad de Calabria, Italia; obtiene el título de Doctor en Tectónica y Geología estructural en 1992; nombrada Investigadora Universitaria del Sector GEO/07 por la facultad de Ciencias Matemáticas, Físicas y Naturales de UNICAL en 2005, siendo desde entonces responsable científica del Laboratorio de Espectrometría de masa ICP-MS y LA-ICP-MS del Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Calabria. Sus investigaciones se basan en la aplicación de técnicas analíticas de Espectrometría de masa a plasma en diversos campos: geocientífico, Bienes Culturales así como en el estudio medioambiental, sobretudo en el estudio de la contaminación de agua y suelos mediante la caracterización de metales pesados.

Gino Mirocle Crisci, CRISCI@UNICAL.IT; licenciado en Geología en la Universidad de Pisa, estudia varios meses en Estados Unidos (beca NATO y FORMEZ). Investiga en el Instituto de Mineralogía y Petrografía de la Universidad de Pisa; es profesor de Petrografía, Mineralogía, Geoquímica y Vulcanografía del Departamento de Ciencias de la Tierra en la Universidad de Calabria y dirigiendo la facultad de Ciencias Mat. Fis y Nat. (2005 – 2012). Sus investigaciones se centran en el estudio petrográfico y geoquímico de las rocas magmáticas; la aplicación de Automatas Celulares a las problemáticas de las Ciencias de la Tierra; y al estudio petrográfico y geoquímico y de los Bienes Culturales.

Carlo Lalli, LALLICARLO@HOTMAIL.COM; licenciado en Biología; trabaja para el "Ministero per i Beni e le Attività Culturali" desde 1982, dirige el Laboratorio de Química 1 del Opificio delle Pietre Dure (OPD) de Florencia. Enseña Química de la restauración en la Escuela de Alta formación del OPD, en la Universidad de Florencia, y en otras universidades e institutos de España y Brasil. Es coordinador nacional de la Comisión NORMAL Bronzi y forma parte de la Comisión NORMAL Inquinanti Atmosferici dell'UNI NORMAL. Se encarga de los análisis químicos de numerosas obras de arte, colaborando con numerosos centros como Paul Getty Center, National Gallery, Istituto Croato di Restauro.