

# **PATRONES DE EMISIÓN DE CONTAMINANTES AÉREOS EN ARGENTINA Y ALEMANIA**

## **Primeros resultados del biomonitoreo de metales pesados**

*Dr. Ludwig Weibflog, Prof. Ing. Miguel Gantuz, y otros*

### **Resumen**

Se han analizado los patrones de emisión de metales pesados aéreos utilizando las hojas aciculares de los pinos de tres diferentes especies de pinos en las áreas del Gran Mendoza, Argentina y Leipzig-Halle, Alemania. Se tomaron muestras de hojas de pinos de uno a dos años de vida en Alemania en enero-febrero de 1992, y en Argentina en abril-mayo de 1994. Los resultados analizados y discutidos de los componentes principales muestran tanto similitudes como claras diferencias entre los patrones de emisión, las cuales se deben tanto a condiciones naturales como a factores antrópicos.

### **Palabras claves**

Metales pesados, Polución aérea, Biomonitoreo, Patrones de emisión, Xenobióticos.

### **1. Introducción**

Los bioindicadores son una herramienta importante en la evaluación de la calidad del medio ambiente y en la observación de desarrollos a largo plazo en ecosistemas como consecuencia de actividades antrópicas.

Para evaluar la contaminación del suelo y del aire se ha usado el análisis de metales pesados acumulados en varias especies de flora y fauna terrestres. (Hertz, 1991).

En particular se usaron líquenes, musgos, hongos, corteza y hojas de los árboles más altos, para monitorear la contaminación producida por los metales pesados. (Markert, 1993).

En especial las hojas de las coníferas son una alternativa interesante para el análisis de patrones de emisión en el medio ambiente terrestre (Biosfera). Esto es factible debido a la capa de cera, relativamente inerte, que recubre las hojas, la que puede acumular a través del tiempo, una gran cantidad de compuestos orgánicos, (Reischl y otros, 1989, Strachan y otros, 1994), e inorgánicos como metales pesados (Weissflog y otros, 1994a, 1994b, y Wyttenbach y otros, 1995).

En el caso en que la captación desde el suelo, como así también por la lluvia acida, sea despreciable, el contenido total de xenobióticos y elementos representa una medición integrada de la concentración promedio en el tiempo, contenida en el aire del ambiente en el período bajo interés. El análisis comparativo de las hojas de las coníferas de diferentes edades ofrece un medio sencillo para diferenciar la captación desde el suelo a través de las raíces de la bioacumulación pasiva producida por el aire del medio ambiente. El presente trabajo informa los resultados de un proyecto de investigación enmarcado dentro de la Cooperación Científico - Tecnológica Germano - Argentina, en el que se evalúa y analiza comparativamente el impacto ecotoxicológico de contaminantes aerotransportados y depositados en la vegetación, entre las áreas del Gran Mendoza y Leipzig - Halle.

## **2. Toma de muestras**

En Argentina se tomaron muestras de hojas de pino de uno y dos años de vida de tres especies de coníferas (*Pinus Sylvestris* L., *Pinus Nigra* L y *Pinus Canariensis* L.) de pequeños bosques cerca de Potrerillos y Polvaredas, entre abril y mayo de 1994. Se recolectaron, además, hojas de los parques Gral. San Martín y O'Higgins de la ciudad de Mendoza, de coníferas con edades comprendidas entre cinco y veinticinco años. Las muestras corresponden a uno y dos árboles por sitio.

En Alemania se seleccionaron seis lugares en la región de Leipzig-Halle y dos sitios de referencia cerca de Serrahn (Mecklenburg-Vorpommern) y Eckartsberg (Sachsen-Anhalt) para la comparación de emisión de metales pesados con el área de Mendoza.

Estos lugares con forestación de pinos, forman parte de una red más extensa de biomonitoreo para el estudio de los patrones de emisión de metales pesados (Weissflog y otros, 1994; Weissflog y otros 1994b y Schüürmann y otros, 1994b y de xenobióticos orgánicos semivolátiles (Wenzel y otros, 1993, Schüürmann y otros, 1994c). Aquí se tomaron muestras de hojas

de uno y dos años de vida de *Pinus Sylvestris* L. en marzo de 1993 de cuatro a cinco árboles por sitio, estando la edad de los mismos comprendida entre los siete y los doce años.

Las hojas de pinos se cortaron en vástagos aproximadamente a 1 cm de la ramificación. Para evitar la contaminación metálica de las muestras, se utilizaron tijeras de cerámica. Inmediatamente después de la toma de muestras, las hojas fueron congeladas a 20° C bajo cero.

### **3. Análisis**

Luego del secado de las muestras a 85 °C y su posterior pulverizado, fueron digeridas en un instrumento de laboratorio a microondas con un concentrado de HN03 (ácido nítrico). El análisis de los elementos fue realizado con un espectrómetro ICP-AE usando como material de referencia el NBS standard 1575 (Pfennigsdorff y otros, 1993).

### **4. Discusión de los resultados**

En la tabla 1 se muestran los rangos de concentración de trece elementos analizados en las hojas de pinos de Alemania y Argentina. Las mayores diferencias observadas entre las dos áreas corresponden a las concentraciones de plomo, manganeso, calcio y hierro. Los valores de plomo en el área del Gran Mendoza exceden los mismos en la región de Leipzig-Halle por más de un orden de magnitud. Esto se puede atribuir al uso de combustible con plomo en los vehículos en Argentina. A pesar que los sitios de medición están más cerca de las ciudades en Argentina que en Alemania, los niveles de concentración de plomo en las hojas demuestran la efectividad del uso de combustible libre de plomo para reducir la carga antrópica de este metal en la vegetación terrestre. Dos sitios de medición pueden servir como referencia, a modo de ejemplo, ya que tienen distancias similares al centro de la ciudad de Mendoza y Leipzig respectivamente; el sitio en Alemania, cerca de Gordemitz con dirección a sotavento de Leipzig muestra una concentración de plomo en hojas de uno a dos años de vida de 2.12 a 3.40 ppm, valores bastantes altos para esta región (Weibflog y otros, 1994a), pero por otro lado, mucho más bajo que los valores medidos en las hojas de coníferas pertenecientes al Parque O'Higgins, situado en la parte este de la ciudad de Mendoza, que fue de 25.5 y 37.1 ppm.

El parque General San Martín ubicado en el margen oeste de la ciudad de Mendoza, también presenta una elevada concentración de Plomo con 4.1 ppm en hojas de *Pinus Sylvestris* L. de un año de vida y 14.0 ppm en hojas de *pinus Canariensis* de dos años de vida.

Los altos valores de concentración de Calcio en las hojas de los pinos en el Gran Mendoza, pueden deberse a la absorción a través de las raíces ubicadas en un suelo calcáreo glacial (Espizua, 1993).

Por otro lado, el medio ambiente neutral o ligeramente alcalino de tales suelos de piedra caliza, produce un nivel bajo de magnesio, el que se corresponde con las bajas concentraciones de magnesio medidas en las muestras respectivas. Valores similares de magnesio se observaron en los sitios de Alemania donde se presenta este tipo de suelo.

En otros lugares de la región de Leipzig-Halle el nivel de magnesio es mayor por más de un orden de magnitud.

El análisis de los componentes principales de los valores de concentración promedio de los elementos de cada sitio de medición se puede usar para discutir la siguiente pregunta: existen grandes similitudes o desigualdades entre la variación espacial (geográfica) de las concentraciones de los elementos y cómo puede esto relacionarse a las propiedades específicas de cada uno de ellos y su fuente de emisión?

El análisis de los datos de Argentina y Alemania se presenta en la figura 2, que muestra las cargas de elementos en los primeros dos componentes principales. En la parte izquierda de la figura 2 se aprecia que los elementos patrones de Argentina están asociados en cuatro grupos:

El calcio y el magnesio son tomados biogenéticamente de la tierra caliza del suelo glacial en el Gran Mendoza, lo que causa al mismo tiempo una reducida biodisponibilidad de manganeso. El potasio es tomado también vía raíces, mientras que los niveles de zinc son evidentemente el resultado tanto de la captación biogénica como de la emisión de aerosoles debida a los escapes de los vehículos y fricción con el pavimento. Finalmente, los elementos aluminio, cromo, cobre, hierro, níquel, fósforo y vanadio forman un grupo, cuyos valores de concentración en las hojas de los pinos, son principalmente por la emisión aérea de fuentes antrópicas.

Se sugiere que tanto la emisión de los vehículos y los efectos secundarios del tránsito como la fricción, las frenadas y el polvo levantado, son las principales fuentes de estos metales pesados, cuyas variaciones de lugar en lugar muestran un alto grado de similitud.

La más alta correlación individual se encuentra entre los contenidos de aluminio y hierro, con un valor de correlación de  $r^2 = 0.96$ , seguido por  $r^2 = 0.89$  para los valores de concentración del aluminio y cromo.

Los valores de metales pesados patrones para Alemania se encuentran en la parte derecha de la figura 2, los que muestran un número interesante de diferencias con respecto al grupo de elementos de Argentina.

En primer lugar el magnesio, tomado principalmente desde el suelo, está separado del calcio, el que ahora pertenece a un grupo de elementos aéreos provenientes de fuentes antrópicas. Esto refleja la gran contribución de las cenizas de carbón natural en suspensión (lignito) en la baja troposfera, en la región de Leipzig-Halle, durante el invierno, debido a los sistemas de calefacción. Estos aerosoles alcalinos contienen grandes cantidades de calcio y de esta forma conduce a una segunda ruta importante de entrada a la vegetación terrestre que se suma a la absorción biogénica.

Los valores de concentración de los otros elementos de este grupo: hierro, plomo y vanadio, muestran muy altos coeficientes de correlación que se encuentran entre el 0.75 y el 0.89, lo que indica que las fuentes antrópicas son las responsables de la absorción de estos elementos.

El tercer grupo está formado por los siguientes elementos: aluminio, cobre, potasio, manganeso, níquel y zinc, todos originados tanto por fuentes biogénicas como antrópicas. Con todos estos elementos, el filtrado debido a la lluvia ácida puede ser un camino de eliminación importante.

Las mayores diferencias de los patrones de emisión entre Argentina y Alemania se presentan en la distribución espacial de los siguientes elementos: calcio, manganeso, hierro, plomo y vanadio. En el área del Gran Mendoza, la emisión de metales pesados está caracterizada por la deposición seca de aerosoles originados principalmente por la liberación de gases de vehículos y su fricción al circular.

Los suelos de piedra caliza con alto contenido de calcio y aparentemente bajo contenido de manganeso forman un particular medio ambiente para la absorción de bioelementos a través de las raíces, reduciendo la biodisponibilidad de elementos solubles en ácidos. Por otro lado, tanto la deposición seca como húmeda contribuye con la emisión aérea de metales pesados en la región de Leipzig-Halle, donde la lluvia ácida debida a la emisión de  $SO_2$  (dióxido de azufre) produce un filtrado de las hojas de los pinos, y de este modo, constituye un camino de eliminación particular. Aquí los tipos predominantes de suelos son: Luvisols, Podzols y Chernozems.

A pesar de la gran deposición de cenizas alcalinas en la región de Leipzig-Halle, la mayoría de los suelos son ligeramente ácidos, siendo el pH promedio de las capas superficiales cultivables de 5,8, medido en 1991/1992 (Schüürmann y otros, 1994a).

En comparación con los suelos glaciares de Argentina, este medio ambiente conduce a un incremento de la biodisponibilidad y a una absorción, a través de las raíces, de un porcentaje de metales pesados.

Las fuentes mayores de metales pesados aéreos están formadas por las cenizas de carbón vegetal debidas a las plantas generadoras de energía eléctrica, los sistemas de calefacción, el tránsito vehicular y las industrias químicas.

*Tabla 1: Rango de las concentraciones de los elementos en las hojas de pinos [ug/g peso en seco (ppm)].*

Elemento	Argentina 1994		Alemania 1992	
	Gran Mendoza	sitios de refer.	Leipzig-Halle	Sitios de refer.
Al				
-tierra caliza	390 - 1070	103 - 289	-	70 - 123
-otros suelos	-	-	300 - 351	218 - 365
Ca	4695 - 12700	4275 - 12200	1637 - 4526	1791 - 4867
Cd	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cr	0.3 - 2.6	0.3	n.d. - 1.1	n.d.
Cu	3.4 - 8.9	2.4 - 3.4	1.9 - 3.5	1.6 - 2.5
Fe	252 - 962	105 - 329	58 - 360	36 - 185
K	3315 - 8060	2835 - 5810	3007 - 5736	3720 - 4877
Mg	963 - 1295	742 - 1903	424 - 861	438 - 787
Mn				
-tierra caliza	19.2 - 40.8	11.8 - 55.5	15.6 - 26.1	-
-otros suelos	-	-	378 - 1156	387 - 1241
Ni	0.5 - 1.2	0.3 - 0.7	0.6 - 1.5	0.5 - 0.7
Pb	3.5 - 37.1	0.3 - 2.8	0.9 - 3.4	0.7 - 1.1
V	0.8 - 2.5	0.3 - 0.8	0.4 - 3.2	0.6 - 1.0
Zn	16.6 - 41.5	11.2 - 19.0	29.9 - 51.7	17.4 - 40.2

Las muestras consisten en hojas de pinos de diferentes especies, de uno y dos años de vida (ver secciones: Tomas de muestras y Análisis). El límite de detección fue de por lo menos 0.3 ppm, y los rangos de concentración por

debajo de este nivel se anotaron como n.d.: no detectado. Para el aluminio y el manganeso, la información se da separadamente para suelos de piedra caliza y de otros tipos. Esto se discute con mayor detalle en el presente trabajo.

## **5. Conclusiones**

La bioindicación de los patrones de emisión de metales pesados mediante el análisis de las hojas de los pinos, ofrece un medio adecuado para evaluar la calidad del aire promedio integrado en el tiempo, en una escala regional. La aplicación del "Análisis del Componente Principal" revela distintas características de los perfiles de los elementos en el aire del ambiente, las cuales se deben a una superposición de: la condición natural de cada región específica, los tipos principales de deposición y a las fuentes antrópicas.

## **6. Reconocimientos**

Parte de este proyecto fue desarrollado bajo el Acuerdo de Cooperación Científico-Tecnológica entre los gobiernos de Alemania y Argentina y ha sido financiado por la Oficina Internacional del GKSS, las oficinas del CONICET y la SECyT, y bajo la coordinación del Dipl. Ing.: Helmut Bianchi (Alemania) Dr. Mario Burkun y el Ing. Carlos Mundt (Argentina).

El análisis de los elementos se realizó en el Laboratorio de Ecotoxicología del UFZ de Leipzig - Halle Alemania y con la asistencia técnica de la Sra. A. Pfennigsdorff y la Srta. Y. Dennerlein.

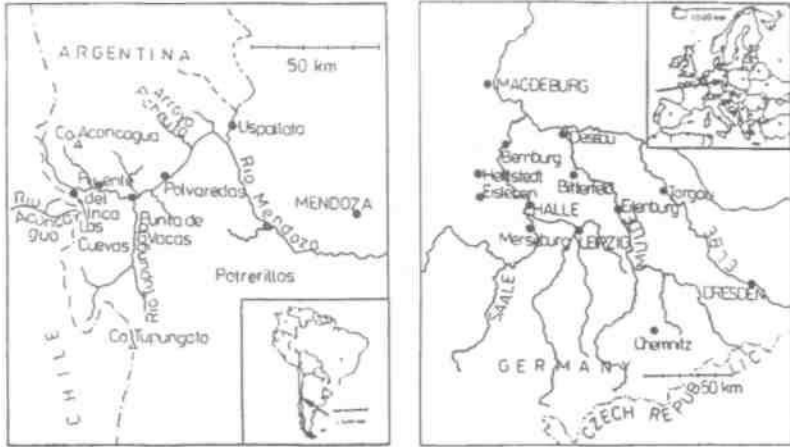


Figura 1: Localización geográfica de las áreas de biomonitorio en el Gran Mendoza (Argentina) y Leipzig-Halle (Alemania).



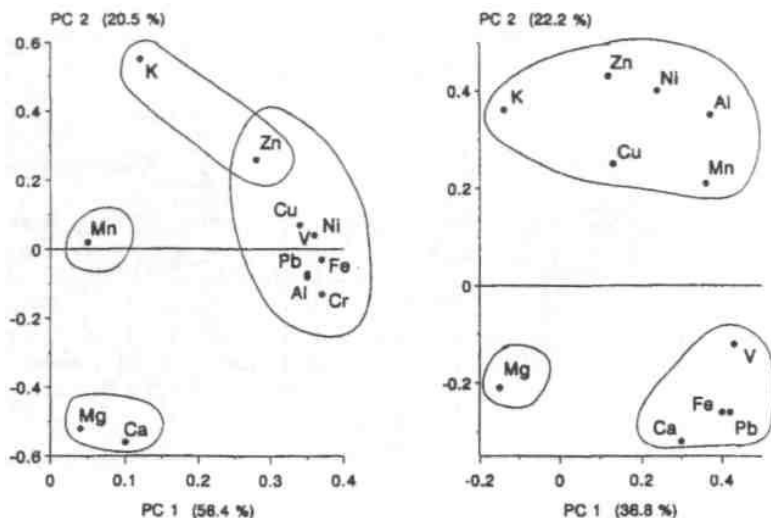


Figura. 2: Elementos de carga en los dos primeros componentes principales de los valores de concentración para el Gran Mendoza (izquierda) y Leipzig - Halle (derecha).

## 7. Referencias

1. Espizua L.E. (1993) Quaternary Glaciations in the Rio Mendoza Valley, Argentine Andes.
2. **Quaternary Res.** 40: 150-162.
3. Hertz J. (1991) Bioindicators for Monitoring Heavy Metals in the Environment. In: Merian E. (ed).
4. Metals and Their Compounds in the Environment. VCH Weinheim (FRG), pp. 221-231.
5. Markert B. (ed) (1993) Plants as Biomonitors. VHC Weinheim (FRG), 644 pp.
6. Pfennigsdorff A., Wienhold K., Weibflog L., Schüürmann G. (1993) Multielementalanalyse von Kiefernadeln als Bioindikationssystem -

- Ergebnisse für Vanadium und Eisen im Raum Leipzig-Halle. In: Dittrich K. Welz B. (eds): CANAS '93. Colloquium Analytische Atomspektroskopie. Universität Leipzig und UFZ - Umweltforschungszentrum Leipzig - Halle. Leipzig (FRG), pp. 787-792.
7. Schüürmann G., Schädlich G., Kühne R. (1994a) Ökotoxikologische Risikoanalyse der Cadmium - Belastung im Akerboden der Region Leipzig-Halle. **UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.** 6:3-4.
  8. Schüürmann G., Wenzel K-D., Weibflog L., Wienhold K., Müller L. (1994a) Ökologische Situation der Region Leipzig-Halle. III. Ökotoxikologische Charakterisierung der Schwermetall - Immissionsmuster. **UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.** 6, accepted.
  9. Schüürmann G., Wenzel K-D., Weibflog L. (1994c) Exposition und Bioverfügbarkeit mittelflüchtiger Organika in der Umgebung von Leipzig. In: Alef K., Fiedler H., Hutzinger O (eds) ECOINFORMA '94, Band 5. Umweltbundesamt Wien (Austria), pp. 183-200.
  10. Weibflog L., Wienhold K., Wenzel K-D., Schüürmann G. (1994a) Ökologische Situation der Region Leipzig-Halle. I. Immissionsmuster luftgetragener Schwermetalle und Bioelemente. **UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.** 6: 75-80.
  11. Weibflog L., Rolle W., Wenzel K-D., Kühne R., Schüürmann G. (1994b) Ökologische Situation der Region Leipzig-Halle. II. Modellierung der PartikelgröÙe der Flugstaube. **UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.** 6: 135-138.
  12. Wenzel K-D., Kühne R., Weibflog L., Schüürmann G. (submitted 1993) Uptake of Airborne Semivolatile Organochloro Compounds in Pine Needles.
  13. Wytttenbach A., Bajo S., Tobler L., Keller Th. (1995) Major and trace element concentrations in needles of *Pinea abies*: levels, distribution functions correlations and environmental influences. **Plant and Soil** 85: 313-325.