

## EVALUACIÓN DE LA CALIDAD ATMOSFÉRICA SOBRE UNA SECCIÓN DE LA CUENCA DEL RÍO SUQUÍA (CÓRDOBA, ARGENTINA) MEDIANTE EL EMPLEO DEL BIOMONITOR *Usnea amblyoclada*

Claudia María GONZÁLEZ\*, Mariana LINGUA y Gustavo L. GUDIÑO

Cátedra de Química General. Instituto Multidisciplinario de Biología Vegetal (IMBIV-CONICET), Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Av. Vélez Sársfield 1611, X5016 GCA, Argentina

\*Autora responsable; cmgonzalez@com.uncor.edu

(Recibido agosto 2011, aceptado octubre 2012)

Palabras clave: líquenes; parámetros químicos; biomonitorio; contaminación atmosférica; río Suquía

### RESUMEN

El objetivo del presente estudio fue monitorear la calidad del aire en una sección de la cuenca del río Suquía mediante el biomonitor *Usnea amblyoclada* trasplantado durante el periodo invernal. Se seleccionaron cuatro sitios de muestreo, dos de ellos aguas arriba de la planta de tratamiento de efluentes domiciliarios denominada Bajo Grande, entre los cuales uno correspondió a la ciudad de Córdoba, una de las más contaminadas de Argentina, y dos aguas abajo de dicha planta. Transcurrido el período de exposición se determinó sobre los talos el contenido de pigmentos fotosintéticos, la relación entre los mismos, la concentración de hidroperóxidos conjugados y malondialdehído como productos de oxidación, la acumulación de azufre y el contenido de humedad. A partir de algunos parámetros se calculó el Índice de Polución (IP) que permite establecer diferentes calidades de aire. El IP, estimador de daño global sobre el biomonitor, permitió discriminar diferentes calidades atmosféricas, reflejando que la localidad correspondiente a la ciudad de Córdoba es la más deteriorada. Los resultados, muestran que entre las condiciones evaluadas, las urbanas son las que producen mayor daño sobre el biomonitor en el periodo estudiado. El monitoreo biológico empleando *U. amblyoclada* en las presentes condiciones no permitió establecer diferencias en cuanto a la polución atmosférica aguas abajo de la planta de tratamiento de residuos cloacales. Así, las diferentes calidades de agua y su potencial aporte de compuestos orgánicos volátiles no influyeron significativamente en la calidad atmosférica como para establecer, según su impacto sobre el biomonitor, diferencias entre estas dos zonas.

Key words: lichens; chemical parameters; biomonitoring; atmospheric pollution; Suquía River

### ABSTRACT

The aim of this study was to estimate the air quality along a section in the Suquía river during winter period using as active biomonitor *Usnea amblyoclada*. Four sampling sites were selected: two sites located upstream of the effluent treatment plant Bajo Grande, where one of them corresponds to Córdoba city (one of the most polluted cities in Argentina) and the other two sites were located downstream of the plant. After the three-month exposure, on the transplanted lichens, photosynthetic pigments,

malondialdehyde and hydroperoxy conjugated dienes, as peroxidation products and sulphur accumulation, were determined. A pollution index was calculated with some parameters and for each sampling site, allowing the establishment of different air qualities. The pollution index, a good estimator of global damage on the biomonitor, allowed discriminating different atmospheric qualities; reflecting that the city of Córdoba site is the most impaired in its air quality. The results showed that urban conditions, were those that produced more damage on the biomonitor during the studied period. Biological monitoring using *U. amblyoclada* in these conditions did not allow establishing differences in air pollution at sites downstream of the sewage treatment plant. Thus, the different water qualities and their potential volatile organic compounds contribution did not influence significantly the air quality in order to establish differences between these two areas according to the impact on the biomonitor.

## INTRODUCCIÓN

La creciente preocupación acerca del deterioro ambiental y sus efectos sobre ecosistemas naturales y salud humana, han motivado el desarrollo de metodologías que permiten evaluar los efectos de contaminantes sobre organismos receptores. En el contexto de la contaminación atmosférica, la información acerca de la presencia de contaminantes puede obtenerse por mediciones directas; sin embargo, éstas no permiten evaluar los efectos que ellos tienen sobre los seres vivos. Esta información puede ser deducida a partir de los cambios provocados sobre un organismo denominado bioindicador (Clements 1995, Sloof 1995). Estos cambios permiten extraer conclusiones tanto sobre la fuente de emisión y su intensidad como de la calidad global de ese ambiente. Así, cuando es posible establecer una correlación entre las respuestas del bioindicador y los estímulos (contaminación), estos organismos se denominan biomonitorios (Markert 1993). Los biomonitorios permiten estimar la calidad atmosférica mediante comparación de rangos o en relación a un nivel considerado de base y realizar seguimientos temporales (Clements 1995, Nimis *et al.* 2000, Conti y Cecchetti 2001, González *et al.* 2003).

Los líquenes son los bioindicadores de contaminación atmosférica más ampliamente utilizados, ya que por su dependencia de la atmósfera para el suministro de nutrientes reflejan la presencia de gases, elementos disueltos o particulados y otros compuestos (Garty *et al.* 1998, Conti y Cecchetti 2001, Nimis y Purvis 2002, Bergamaschi *et al.* 2007, Basile *et al.* 2008). Sin embargo, las distintas especies exhiben diferente sensibilidad a contaminantes atmosféricos (Nash y Sigal 1980, González *et al.* 2003), siendo algunas excelentes indicadoras de la calidad del aire y por ello, señaladas como biomonitorios ideales en regiones urbanas e indus-

triales (Ahmadjian 1993, Gries 1996, Garty 2002, Haswksworth 2002, González *et al.* 2003, Carreras *et al.* 2005).

El efecto de la polución atmosférica sobre líquenes ha sido evaluado midiendo, como respuestas o cambios, diferentes parámetros químico-fisiológicos y acumulación elemental (Brodo 1961, Richardson y Nieboer 1983, Kauppi y Halonen 1992, González y Pignata 1994, Garty *et al.* 1998, Carreras *et al.* 2005, Rodríguez *et al.* 2007). En atmósferas de ambientes urbanos y urbano industriales se detectan numerosos contaminantes emitidos directamente a la atmósfera o resultantes de reacciones entre ellos (Seinfeld y Pandis 1997). Sin embargo, la contaminación de aguas, sedimentos y suelos repercute irremediamente en la contaminación del aire, no sólo por la presencia de metales pesados, sino también debido a que existen las condiciones para que se produzcan complejas reacciones que aportan contaminantes gaseosos a la atmósfera.

En la provincia de Córdoba (Argentina), estudios de biomonitorio con especies líquénicas han demostrado que existen importantes fuentes de emisión de contaminantes que están empobreciendo paulatinamente su calidad atmosférica (González y Pignata 1997, 2000, Cañas *et al.* 1997, González *et al.* 2003, Carreras y Pignata 2002, Carreras *et al.* 2005, Pignata *et al.* 2007, Rodríguez *et al.* 2007).

Particularmente la ciudad de Córdoba es considerada una de las más contaminadas del país (Klump *et al.* 2000). Además de las fuentes presentes dentro de la ciudad, en los alrededores existen numerosas industrias y actividades agrícolas que producen desechos de variada composición, muchos de ellos tóxicos y peligrosos. Actualmente algunos, son vertidos al río, directamente o a través de desagües cloacales y pluviales o por escurrimiento e infiltración subterránea, provocando la contaminación de

éste y de sus zonas de influencia. Por otro lado, las cloacas de la ciudad de Córdoba reciben algunos efluentes industriales, los que alcanzan en parte las aguas superficiales (CEAMSE 1993). Este manejo no sólo produce deterioro en suelos y aguas, sino que genera condiciones para un potencial impacto sobre la calidad del aire a nivel local. En relación a la calidad del agua del río Suquía, Pesce y Wunderlin (2000) mencionan un deterioro de la misma en el área correspondiente a la ciudad de Córdoba y en las cercanías de la planta de tratamiento de efluentes domiciliarios Bajo Grande, localizada aguas abajo de la ciudad de Córdoba.

La capacidad biomonitora del líquen *Usnea amblyoclada* ha sido extensamente evaluada en relación a contaminantes urbanos e industriales (Carreras *et al.* 1998, 2005, Carreras y Pignata 2001, 2002), no así con relación a los compuestos presentes en cursos de agua y su potencial aporte a la atmósfera. Por ello, el objetivo del presente estudio es establecer la calidad del aire en una sección de la cuenca del río Suquía, mediante el biomonitor *Usnea amblyoclada* trasplantado durante el período invernal (estiaje).

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Material vegetal y área de recolección

Se utilizaron talos líquénicos pertenecientes a la especie fruticosa *Usnea amblyoclada* (Müll. Arg.) Zahlbr. Se recolectaron individuos tomados al azar en un número de 10 a 20 por sustrato rocoso.

Parte del material líquénico fue sometido a los mismos análisis que las muestras expuestas a fin de obtener un nivel de base (basal o inicial) para los parámetros medidos.

El área de colecta está ubicada a 70 km de la ciudad de Córdoba hacia el este de la misma y es considerada “limpia” respecto a la contaminación; corresponde a la provincia fitogeográfica de Bosque Serrano (Cabrera 1971), modificado por Luti (1979) como Arbustal de Altura.

### Método de trasplante

Cada unidad experimental (correspondiente al sitio o muestra) estuvo representada por tres submuestras, las que se prepararon colocando 8 g de talos en bolsas de red de nylon (20 × 20 cm; apertura de malla de 1 × 1.5 mm), lo que permite una exposición adecuada de los talos a la atmósfera circundante. Posteriormente dichas bolsas fueron trasplantadas a 3 m de altura sobre postes con exposición sur en los sitios seleccionados (González y Pignata, 1994). Transcurrido el período de

exposición de 3 meses (julio-septiembre) las muestras fueron recogidas, procesadas y conservadas a -15 °C en oscuridad hasta su posterior análisis químico.

### Área de estudio

El área de estudio está determinada por el recorrido del cauce del río Suquía desde la localidad El Diquecito hasta la ciudad de Río Primero (aproximadamente 75 km). El río Suquía o Primero, nace de la confluencia de varios afluentes en el actual embalse San Roque; luego de atravesar la Sierra Chica y recibir el Arroyo Saldán o Río Ceballos ingresa en el área urbana de la ciudad de Córdoba, en cuya parte central recibe desde su margen sur el arroyo La Cañada. Presenta un caudal (módulo de 10.5 m<sup>3</sup>/seg) variable debido al régimen pluvial y uso de sus aguas, siendo considerable su merma durante el período de estiaje. Luego de atravesar la ciudad de Córdoba, ya es un típico río de llanura y conforma junto con el río Xanaes o Segundo una cuenca endorreica que configura la laguna de Mar Chiquita o Mar de Ansenúza.

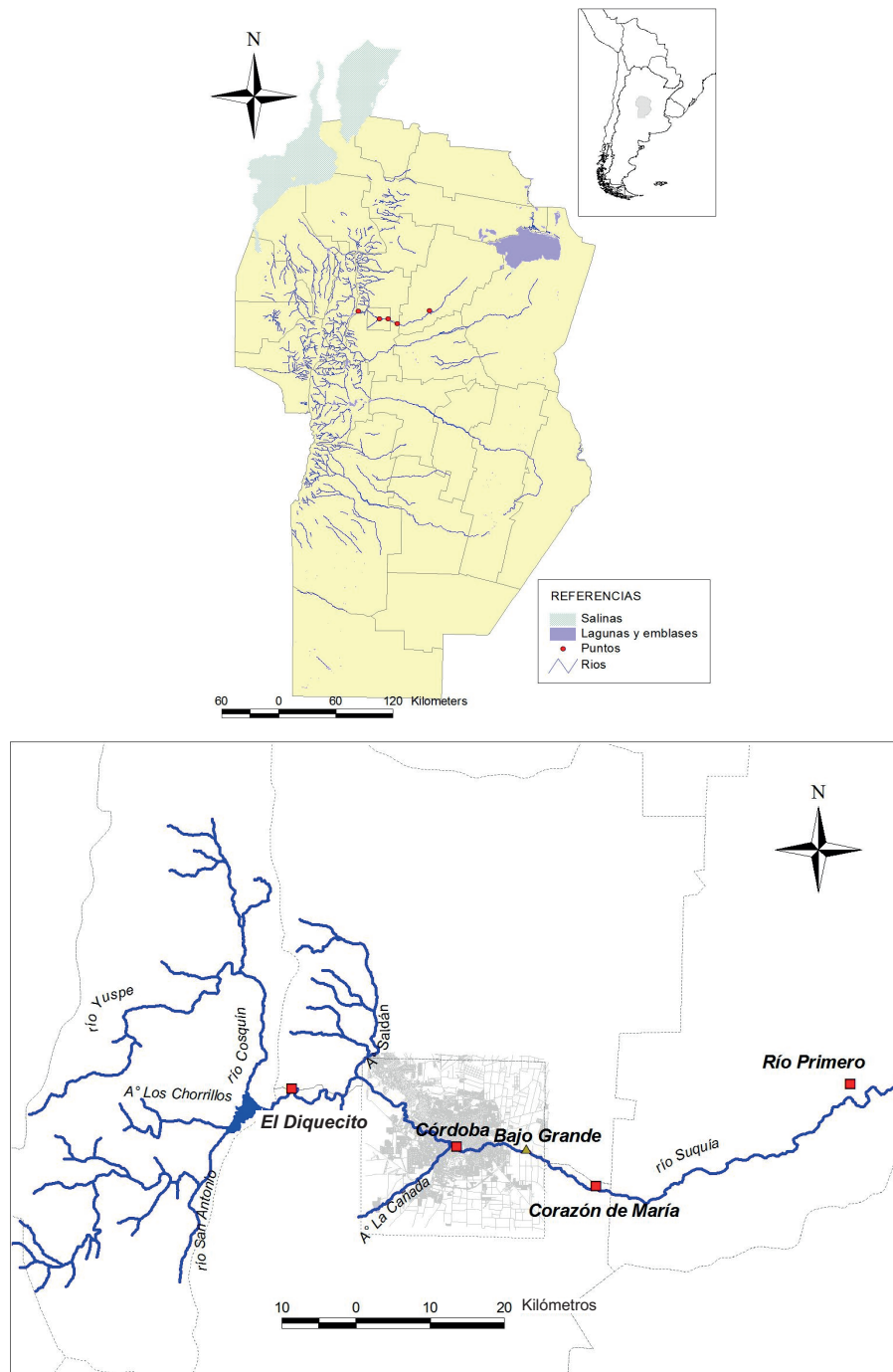
El clima de la ciudad de Córdoba es subhúmedo con tendencia a semiárido, con una media anual de precipitaciones de 790 mm, concentradas en el semestre cálido (octubre a marzo), temperatura media anual es de 17.4 °C.

Se seleccionaron 4 sitios de muestreo, dos aguas arriba de la planta de tratamiento de efluentes domiciliarios Bajo Grande, entre los cuales uno correspondió a la ciudad de Córdoba, y dos aguas abajo de dicha planta.

Caracterización de sitios de muestreo (**Fig. 1**):

El Diquecito (31° 21' 2" S; 64° 20' 58" W): ubicado en las proximidades de la localidad El Diquecito, donde el cauce del río Suquía corre por una pequeña planicie. En las márgenes del río se observan numerosos puntos de descarga de efluentes aparentemente domiciliarios. Vegetación nativa y exótica. Posee una baja densidad poblacional, relacionada principalmente a las actividades de explotación de piedra caliza.

Ciudad de Córdoba (31°24' 24" S; 64° 11' 1" W): correspondiente a la denominada zona céntrica de la ciudad de Córdoba con alto tránsito vehicular y donde el río Suquía recibe los desagües pluviales (colectados por La Cañada), cloacales y residuales industriales. La ciudad está asentada sobre una depresión, correspondiente antiguo al lecho del río, con una pendiente ascendente desde el centro hacia las áreas circundantes. Esta morfología cóncava produce convecciones cortas de las masas de aire con la consecuente reducción de la circulación en altura o dispersión de las mismas (Stein y Toselli 1996).



**Fig. 1.** Posición geográfica del área estudiada y localización de los sitios de muestreo de *Usnea amblyoclada* transplantada a lo largo de la cuenca del Río Suquia, provincia de Córdoba (Argentina). Sitios de muestreo: El Diquecito, ciudad de Córdoba, Ciudad de Villa Corazón de María y Río Primero

Villa Corazón de María ( $31^{\circ} 26' 48''$  S;  $63^{\circ} 59' 27''$  W): ubicado en la localidad de Villa Corazón de María, primer asentamiento poblacional aguas abajo de la planta de tratamientos de efluentes domicilia-

rios Bajo Grande (Estación Depuradora de Aguas Residuales de la Ciudad de Córdoba, EDAR Bajo Grande, Municipalidad de Córdoba). La vegetación arbórea está representada por especies autóctonas y

exóticas con predominancia de éstas. El río refleja un deterioro visible en cuanto a la presencia de residuos (envases de diferentes tipos y residuos orgánicos, entre otros).

Ciudad de Río Primero (31°20' 11" S; 63° 36' 34" W): ubicado en el departamento con el mismo nombre, en un sitio de unión de algunos afluentes del río Suquia. Posee un asentamiento poblacional pequeño, cuyo desarrollo se basa en las actividades agrícolas asociadas tanto a la producción como a la venta de maquinaria e insumos. Cabe destacar que la ruta 19, muy transitada, se encuentra a 200 m del sitio.

### Determinaciones químicas y fisiológicas

Las determinaciones químico-fisiológicas se realizaron por triplicado en cada submuestra (tres por sitio de monitoreo) a fin de obtener tres datos cuantitativos independientes, y a partir de ellos se calculó la media aritmética  $\pm$  la desviación estándar (DE). Todas las determinaciones se expresaron en relación a peso seco (PS).

Se determinó el contenido de azufre según González y Pignata (1994), la concentración de malondialdehído (MDA) de acuerdo con González *et al.* (1996), clorofilas (Clo-a; Clo-b) y feofitinas (Feo-a; Feo-b) según Carreras y Pignata (2001) y la concentración de hidroperoxidienos conjugados (HPDC) de acuerdo con Levin y Pignata (1995).

### Índice de polución

Para cada sitio de muestreo a partir de algunos parámetros medidos se calculó un Índice de Polución (IP) de acuerdo con Carreras *et al.* (1998), el cual está definido según la expresión:

$$IP = [(Clo-b/Clo-a)_T + (S_T/S_F)][HPDC_T/HPDC_F]$$

donde Clo-b y Clo-a son las concentraciones de clorofilas *a* y *b* respectivamente, en mg/g PS; S es el contenido de azufre en mg/g P.S.; y HPDC es la concentración de HPDC expresada como mmol/g PS. El subíndice T indica concentraciones medidas en muestras trasplantadas, mientras que el subíndice F indica concentraciones medidas en muestras sin exponer (basal).

### Análisis estadísticos

Los valores medios obtenidos para cada uno de los parámetros medidos fueron sometidos al análisis de varianza a un criterio de clasificación (ANOVA); cuando el análisis indicó diferencias significativas ( $p < 0.05$ ), se realizó la comparación de valores medios empleando el test de Least Significant Difference (LSD por sus siglas en inglés).

Se realizaron análisis de correlación de Pearson y análisis de componente principal (PCA). Este último se llevó a cabo empleando como criterio de clasificación los sitios de muestreo a fin de determinar los parámetros que mejor explican la variabilidad de los datos y el patrón de respuesta asociado a las condiciones de cada sitio.

## RESULTADOS

Con el fin de evaluar el comportamiento de los parámetros químico-fisiológicos en muestras trasplantadas respecto a su condición basal se realizó el análisis de la varianza para cada uno de ellos considerando como factor principal las condiciones de las muestras (sin trasplantar: basal; trasplantadas: El Diquecito, ciudad de Córdoba, Villa Corazón de María y ciudad de Río Primero).

Los valores medios de los parámetros cuantificados en *Usnea amblyoclada* basal y trasplantada, y los resultados del ANOVA se presentan en el **cuadro I**. Los contenidos de pigmentos fotosintéticos, Clo-a y Clo-b, fueron significativamente mayores en la condición basal; Feo-a mostró valores altos en dicha condición y en los sitios de trasplante, excepto el correspondiente a la ciudad de Córdoba que fue significativamente menor. Los valores del índice de feofitinización (Feo-a/Clo-a) fueron significativamente menores en muestras basales y en las trasplantadas a Río Primero. Mientras los valores más altos de Clo-b/Clo-a fueron observados en las muestras basales.

Las concentraciones de HPDC fueron significativamente mayores en la condición basal y difirieron significativamente de los encontrados en El Diquecito, ciudad de Córdoba y Corazón de María.

Con respecto al contenido de MDA y a la relación peso seco/peso fresco (PS/PF), los menores valores se observaron en la condición basal. Sin embargo, los contenidos de MDA no difirieron de los encontrados en las muestras correspondientes a Corazón de María y Río Primero. Mientras que los contenidos de humedad, indicados por PS/PF, no difirieron de los valores observados en muestras trasplantadas en El Diquecito y Río Primero.

El contenido de azufre fue significativamente menor en la muestra basal.

La variación espacial de las respuestas del biomonitor fue evaluada mediante el análisis de la varianza entre los sitios de biomonitoreo (**Cuadro I**). Respecto a los pigmentos fotosintéticos, los contenidos de clorofila *a* fueron significativamente



**CUADRO I.** COMPARACIÓN DE VALORES MEDIOS  $\pm$  DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE PARÁMETROS QUÍMICOS Y FISIOLÓGICOS CUANTIFICADOS EN *U. amblyoclada* Y RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE VARIANZA PARA MUESTRAS BASALES Y TRASPLANTADAS A CUATRO SITIOS. Clo-a, CLOROFILA *a*; Clo-b, CLOROFILA *b*; Feo-a; FEOFITINA *a*; Feo-b, FEOFITINA *b*; HPDC, HIDROPEROXIDIENOS CONJUGADOS; MDA, MALONDIALDEHÍDO; P.S/P.F; PESO SECO/PESO FRESCO; S, AZUFRE

|                                 | Basal<br>(Media $\pm$ DE) | El Diquecito<br>(Media $\pm$ DE) | Córdoba<br>(Media $\pm$ DE) | V. C. de María<br>(Media $\pm$ DE) | Río Primero<br>(Media $\pm$ DE) | ANOVA<br>Cond; Sitios |
|---------------------------------|---------------------------|----------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|---------------------------------|-----------------------|
| <b>Clo-a</b> (mg/g PS)          | 0.127 $\pm$ 0.008a        | 0.081 $\pm$ 0.020bA              | 0.041 $\pm$ 0.004cB         | 0.077 $\pm$ 0.029bAB               | 0.102 $\pm$ 0.019abA            | ** ; *                |
| <b>Clo-b</b> (mg/g PS)          | 0.093 $\pm$ 0.003a        | 0.026 $\pm$ 0.010bc              | 0.021 $\pm$ 0.006c          | 0.023 $\pm$ 0.010bc                | 0.035 $\pm$ 0.005b              | ***                   |
| Clo-b/ Clo-a                    | 0.734 $\pm$ 0.039a        | 0.303 $\pm$ 0.038c               | 0.519 $\pm$ 0.175b          | 0.301 $\pm$ 0.096c                 | 0.345 $\pm$ 0.010c              | ***                   |
| <b>Feo-a</b> (mg/g PS)          | 0.187 $\pm$ 0.015a        | 0.167 $\pm$ 0.025aA              | 0.106 $\pm$ 0.019bB         | 0.167 $\pm$ 0.044aA                | 0.196 $\pm$ 0.030aA             | * ; *                 |
| <b>Feo-b</b> (mg/g PS)          | 0.070 $\pm$ 0.010         | 0.080 $\pm$ 0.028                | 0.067 $\pm$ 0.010           | 0.081 $\pm$ 0.013                  | 0.077 $\pm$ 0.008               | n.s                   |
| Feo-a/Clo-a                     | 1.477 $\pm$ 0.061c        | 2.188 $\pm$ 0.522ab              | 2.576 $\pm$ 0.226a          | 2.206 $\pm$ 0.287ab                | 1.915 $\pm$ 0.086bc             | **                    |
| <b>HPDC</b><br>(mmol/g PS)      | 0.116 $\pm$ 0.001a        | 0.100 $\pm$ 0.010b               | 0.102 $\pm$ 0.005b          | 0.101 $\pm$ 0.007b                 | 0.109 $\pm$ 0.004ab             | *                     |
| <b>MDA</b><br>( $\mu$ mol/g PS) | 0.1189 $\pm$ 0.0004b      | 0.1567 $\pm$ 0.0183a             | 0.1553 $\pm$ 0.0174a        | 0.1360 $\pm$ 0.0072ab              | 0.1278 $\pm$ 0.0088b            | **                    |
| PS/P.F                          | 0.903 $\pm$ 0.028c        | 0.896 $\pm$ 0.003cD              | 0.951 $\pm$ 0.002aA         | 0.927 $\pm$ 0.001bB                | 0.912 $\pm$ 0.002bcC            | ** ; **               |
| <b>S</b> (mg/g PS)              | 1.519 $\pm$ 0.118b        | 2.011 $\pm$ 0.067a               | 2.210 $\pm$ 0.126a          | 2.103 $\pm$ 0.196a                 | 2.196 $\pm$ 0.080a              | ***                   |
| <b>IP</b>                       | —                         | 1.41 $\pm$ 0.08B                 | 1.74 $\pm$ 0.01A            | 1.47 $\pm$ 0.11B                   | 1.69 $\pm$ 0.01B                | — ; **                |

Cond; muestras trasplantadas y basal; Sitios: muestras trasplantadas. La prueba de comparación de medias entre cond. se indica con letras minúsculas, mientras entre sitios con letras mayúsculas. Los valores en cada fila seguidas de la misma letra no difieren significativamente para  $p < 0.05$  (n.s. no significativo) para la prueba de comparación de medias; letras diferentes indican diferencias significativas (\* $p < 0.05$ ; \*\* $p < 0.01$ ; \*\*\* $p < 0.001$ )

menores en las muestras trasplantadas en la ciudad de Córdoba, aunque no difirieron de los observados en Villa Corazón de María. Para clorofila *b* se observó el mismo patrón de variación, aunque las diferencias no fueron significativas. Además, el análisis de correlación entre los parámetros cuantificados en talos trasplantados reveló una correlación inversa entre la clorofila *a* y la relación PS/PF ( $r = -0.64$ ,  $p < 0.05$ ). El patrón de variación de feofitina *a* fue similar al de clorofila *a*, mostrando un valor significativamente menor en Córdoba.

Para el índice de feofitinización (Feo-a/Clo-a) también medido como un estimador de degradación de clorofila *a*, no se observaron diferencias significativas.

Para el contenido de HPDC y MDA, no se observaron diferencias significativas entre los sitios de muestreo. Por otro lado, se observó una correlación directa ( $r = 0.99$ ,  $p < 0.05$ ) entre los valores de Clo-b/Clo-a y el contenido de HPDC. Mientras para MDA se encontró una correlación positiva con el contenido de feofitina *b* ( $r = 0.91$ ,  $p < 0.05$ ).

Los valores de la relación PS/PF mostraron diferencias significativas entre los sitios, observándose los valores más altos en muestras trasplantadas al sitio correspondiente a la ciudad de Córdoba. Además, se encontró una correlación directa entre la relación Clo-b/Clo-a y la PS/PF ( $r = 0.58$ ,  $p < 0.05$ ).

En cuanto al contenido de azufre no se observaron diferencias significativas entre sitios.

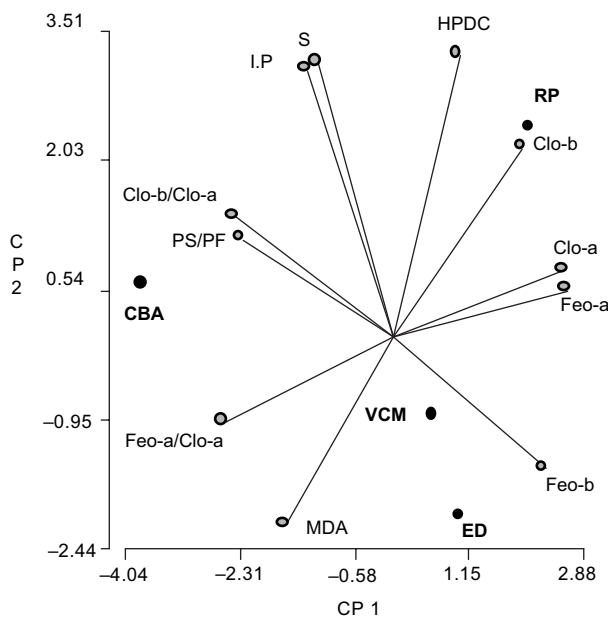
Para el IP, los valores fueron significativamente mayores para las muestras trasplantadas a la ciudad de Córdoba. Además, se encontró una correlación directa del IP con HPDC ( $r = 0.62$ ,  $p < 0.05$ ), azufre ( $r = 0.68$ ,  $p < 0.05$ ) y Clo-b/Clo-a ( $r = 0.70$ ,  $p < 0.05$ ).

El PCA, empleando como criterio de clasificación los sitios, mostró que la primera componente está definida por el contenido de clorofila *a*, feofitina *a*, feofitina *b*, los índices entre pigmentos y la relación PS/PF; mientras que la segunda está determinada por el contenido de HPDC, la acumulación de azufre y los valores de IP (**Cuadro II**).

A partir de los dos primeros ejes del PCA se obtuvo un “biplot” que permite visualizar, de modo sencillo, tanto la relación entre los sitios y la variabilidad de los parámetros como la asociación entre éstos (**Fig. 2**). El gráfico refleja una fuerte asociación entre PS/PF, clorofila *b*/clorofila *a* y el sitio de transplante correspondiente a la ciudad de Córdoba, y en menor medida con feofitina *a*/clorofila *a*, IP y azufre. El sitio correspondiente a la ciudad de Río Primero mostró una fuerte asociación con el contenido de clorofila *b* y de HPDC, seguida por los pigmentos individuales, azufre e IP. Mientras que los sitios representativos de las localidades de El Diquecito y Villa Corazón de María mostraron una fuerte relación con el contenido de feofitina *b* y MDA.

**CUADRO II.** COEFICIENTES DE CORRELACIÓN ENTRE VARIABLES QUÍMICAS Y LAS DOS PRIMERAS COMPONENTES DEL PCA (CRITERIO DE CLASIFICACIÓN: SITIO DE TRASPLANTE) PARA *U. amblyoclada*

| Variable                               | Componente 1 | Componente 2 |
|----------------------------------------|--------------|--------------|
| Clorofila <i>a</i>                     | 0.98         | 0.21         |
| Clorofila <i>b</i>                     | 0.74         | 0.61         |
| Clorofila <i>b</i> /Clorofila <i>a</i> | -0.91        | 0.39         |
| Feofitina <i>a</i>                     | 0.99         | 0.15         |
| Feofitina <i>b</i>                     | 0.86         | -0.43        |
| Feofitina <i>a</i> /Clorofila <i>a</i> | -0.96        | -0.28        |
| HPDC                                   | 0.37         | 0.92         |
| MDA                                    | -0.61        | 0.61         |
| PS/PF                                  | 0.85         | 0.32         |
| Azufre                                 | -0.43        | 0.89         |
| I.P                                    | -0.49        | 0.87         |
| Varianza acumulada (%)                 | 60 %         | 94 %         |
| Autovalores                            | 6.62         | 3.71         |



**Fig. 2.** Diagrama de ordenación del análisis de componente principal (criterio de clasificación: sitio de trasplante) para *U. amblyoclada* trasplantada

## DISCUSIÓN

El comportamiento de los parámetros en muestras trasplantadas respecto a su condición basal refleja que los contenidos de pigmentos clorofila *a* y clorofila *b*, tal como se esperaba, fueron mayores en la condición basal, ya que esta muestra corresponde a un área considerada “limpia” respecto a la polución atmosférica. Además la muestra basal, condición inicial de las muestras trasplantadas, no difirió de las trasplantadas

al resto de los sitios para feofitina *a*, lo que indicaría que la variación en la ciudad de Córdoba es debida al efecto de contaminantes y no al estrés por trasplante. Para las muestras trasplantadas a la ciudad de Córdoba se observaron los valores más bajos de feofitina *a*, y aunque esta sea una forma oxidada de la clorofila *a* las variaciones de ambos pigmentos indicarían que la síntesis de los mismos es afectada por la presencia de contaminantes (Gries 1996) y por las características del sitio que potenciarían el efecto de los mismos. Además, los valores del índice de feofitinización (Feo-*a*/Clo-*a*), cuyo incremento es indicador de degradación de pigmentos fotosintéticos, fueron significativamente menores en muestras basales, sin embargo no difirieron de los encontrados en las trasplantadas a Río Primero. Cabe destacar que los valores de clorofila *b*/clorofila *a* en muestras basales correspondieron a los más altos, comportamiento esperado en esta condición debido a las concentraciones de los pigmentos individuales. Esta variación no debe interpretarse como un indicador de daño ya que no se trata de un incremento con relación a su condición inicial. Las diferencias observadas para HPDC y MDA indicarían, con relación a la muestra basal, la condición de la muestra trasplantada a Río Primero no se modificó significativamente respecto a estos parámetros; lo mismo puede decirse para la localidad de El Diquecito con respecto a la relación PS/PF.

Respecto a la variación entre los sitios de biomonitorio, los parámetros reflejan una tendencia para la ciudad Córdoba como la condición de menor calidad atmosférica.

La variación observada para los contenidos de clorofila *a*, con los valores más bajos para la ciudad de Córdoba, refleja que el pigmento es sensible a los polutantes emitidos principalmente por el tránsito vehicular, condición importante en este sitio urbano (Stein y Toselli 1996). Este hecho ha sido observado para otras especies liquénicas y para *U. amblyoclada* en estudios de biomonitorio urbano (González *et al.* 1996, González y Pignata 2000, Carreras 2004). Además, la correlación inversa con la relación PS/PF es una clara evidencia respecto al efecto de la pérdida de agua de los talos, provocando una disminución de la actividad fotosintética y por ende en la concentración del pigmento. Las variaciones en ambos parámetros están asociadas a la presencia de polutantes atmosféricos, aunque para la relación PS/PF también está involucrada la combinación de diversos factores, tales como una mayor ventilación en las condiciones de trasplante y menores precipitaciones durante el período de exposición respecto al de recolección de muestras (condición basal). Los

líquenes son organismos poiquilohídricos, en los cuales el contenido de agua varía pasivamente en relación a las condiciones ambientales (Nash 1996).

El patrón de variación de feofitina *a* fue similar al de clorofila *a*; mientras que para feofitina *b*, y al igual que para clorofila *b*, no se observaron variaciones significativas entre los sitios de trasplante. Sin embargo, la correlación directa entre el contenido de feofitina *b* y el indicador de daño oxidante, MDA, sugiere que la degradación de la clorofila *b* estaría asociada al efecto de oxidantes atmosféricos que alteran la condición de la membrana plasmática, siendo los pigmentos fotosintéticos, muy dependientes de ésta (Garty 2001).

Numerosos autores indican que la degradación de clorofilas es uno de los síntomas de daño más evidentes en líquenes afectados por contaminación atmosférica y la relación entre los pigmentos fotosintéticos es un indicador de dicha degradación (Garty *et al.* 1985; 1993, Cañas y Pignata 1998, González y Pignata 1999, Rodríguez *et al.* 2007). En este sentido, la relación clorofila *b*/clorofila *a*, indicador de daño específico en *U. amblyoclada* (Carreras *et al.* 1998), no reflejó diferencias significativas entre sitios. Sin embargo, cabe destacar que los valores más altos se encontraron en las muestras correspondientes a la ciudad de Córdoba. Así, la presencia de contaminantes provenientes principalmente de tránsito vehicular, es la que produce la degradación de clorofila *a* y un consecuente incremento en la relación clorofila *b*/clorofila *a*; hecho observado para esta especie por Carreras *et al.* (1998) y para *Cladonia convoluta* por Chettri *et al.* (1998). Por otro lado, la correlación entre los valores de esta relación y el contenido de HPDC, sugiere que el incremento en la degradación de clorofila *a* estaría asociado al efecto de oxidantes atmosféricos que producen alteraciones de membrana por peroxidación de lípidos, como ha sido demostrado en estudios previos sobre esta especie (Carreras y Pignata 2001). Además, la correlación directa entre la relación Clo-*b*/Clo-*a* y la PS/PF, sería otra evidencia acerca de las oxidaciones que ocurren a nivel de membrana por la presencia de contaminantes atmosféricos. Esto resulta en una alteración del proceso fotosintético con la consecuente degradación del pigmento mayoritario y un incremento en la pérdida de agua de los talos.

El contenido de HPDC, indicador de peroxidación de ácidos grasos polinsaturados (Slater 1972, Menzel 1976), constituye una medida del grado de alteración de la integridad de membranas celulares expuestas a contaminantes (Levin y Pignata 1995, Tarhanen *et al.* 1999, González *et al.* 2003, Carreras *et al.* 2005). Para

*U. amblyoclada* Carreras *et al.* (1998), observaron un incremento en los niveles de HPDC trasplantada a zonas con tránsito vehicular. Sin embargo, contrariamente a lo esperado en el presente estudio no se observaron diferencias significativas entre los sitios de muestreo.

Con respecto a los contenidos de MDA, también medidos como indicador de daño por oxidantes a nivel de membranas (Egger *et al.* 1994, González y Pignata 1994, Levin y Pignata 1995), no se encontraron diferencias significativas entre sitios. Sin embargo, cabe destacar que las concentraciones disminuyeron progresivamente desde El Diquecito hasta Río Primero. Este patrón de variación espacial de los contenidos de MDA estaría esencialmente relacionado a la altitud; asociación que también ha sido observada para la especie *Ramalina celastri* trasplantada (Pignata *et al.* 2007).

Con respecto a la relación PS/PF, un incremento en la misma indica pérdida de agua, lo cual constituye un buen indicador de daño foliar en plantas vasculares (Robinson y Wellburn 1991); lo mismo puede señalarse para talos líquenicos (Cañas *et al.* 1998, Carreras 2004). En el presente estudio se observaron valores significativamente mayores para esta relación en muestras trasplantadas a la ciudad de Córdoba. Esta variación refleja, además del efecto de los contaminantes, la incidencia de las condiciones del entorno sobre el biomonitor. Así, la edificación en altura y la escasa circulación de aire, debido a la topografía de la ciudad de Córdoba, impide la dispersión de polutantes atmosféricos, provenientes fundamentalmente del tránsito vehicular, potenciando el efecto de los mismos. Además, la escasa vegetación en el área urbana favorece la pérdida de agua de los talos, lo cual es indicador de daño (Carreras *et al.* 1998).

Para el contenido de azufre, empleado como un buen indicador de los niveles de dióxido de azufre en el aire (Laaksovirta y Olkkonen 1977, Pakarinen 1981, Richardson y Nieboer 1983, Seaward 1993), contrariamente a lo esperado no se observaron diferencias significativas entre los sitios de trasplante, posiblemente por el número de submuestras representativas de cada sitio, lo que se ve reflejado por los desvíos de los valores medios. Sin embargo, cabe destacar que la acumulación, observada en las muestras trasplantadas a los sitios urbanos, ciudad de Córdoba y Río Primero, posiblemente esté asociada a la presencia de SO<sub>x</sub> aportado por el alto tránsito vehicular presente en dichos sitios. Hecho observado en estudios previos sobre esta especie líquénica (Carreras 2004) y otras trasplantadas a la ciudad de Córdoba (González *et al.* 2003). Además, la acumulación de azufre en las muestras trasplantadas



al sitio correspondiente a la ciudad de Río Primero estaría también influenciada por las prácticas agrícolas, ya que la aplicación de agroquímicos como el glifosato y fertilizantes azufrados constituye un importante aporte de azufre al ambiente (Gutiérrez Boem *et al.* 1999, Hitsuda *et al.* 2004, Pignata *et al.* 2007).

La calidad del aire a lo largo de la sección estudiada del río Suquía, aguas arriba desde El Diquecito y hasta la localidad de Río Primero aguas abajo, pasando por la ciudad de Córdoba, fue establecida de acuerdo con los valores del Índice de Polución (IP). Este parámetro es un buen estimador de daño global sobre el biomonitor en relación a la calidad atmosférica y ha sido empleado en estudios de biomonitorio con *U. amblyoclada* (Carreras *et al.* 1998, Carreras y Pignata 2001, 2002). Los valores mayores de IP correspondieron a las muestras trasplantadas a la ciudad de Córdoba, reflejando que, entre las condiciones evaluadas, ésta es la que produce mayor daño en el biomonitor. Esto sugiere que el tránsito vehicular es, entre las fuentes presentes en el área de estudio, la que produce mayor daño en el biomonitor; lo cual es consistente con la correlación observada para los valores de IP con HPDC, azufre y clorofila *b*/clorofila *a*, indicando daño por oxidantes debido principalmente a la presencia de SO<sub>2</sub> emitido por el tránsito. Así, los valores de IP permitieron discriminar la calidad del aire en el área de estudio, reflejando que los sitios con mejor calidad atmosférica correspondieron a El Diquecito, Villa Corazón de María y Río Primero. Pesce y Wunderlin (2000) han determinado en aguas correspondientes al sector de la localidad de Villa Corazón de María, altas concentraciones de nitrógeno asociadas a la presencia de compuestos orgánicos; sin embargo aún cuando en dicha localidad el aporte de COV desde el curso de agua podría ser mayor, debido a reacciones de la materia orgánica presente en los residuos vertidos, en crudo o escasamente tratados por la estación depuradora, el impacto de los mismos en la calidad del aire no sería importante, según lo reflejado por el indicador de daño global, IP.

Por otro lado, el PCA permitió determinar entre los parámetros medidos aquellos que mejor explican la variabilidad de los datos con relación a los sitios de muestreo, lo cual se visualiza fácilmente en el “biplot” mostrando claramente el patrón de respuesta. Éste refleja una fuerte asociación entre el PS/PF, clorofila *b*/clorofila *a* y el sitio correspondiente a la ciudad de Córdoba, y en menor medida con feofitina *a*/clorofila *a*, IP y azufre; evidenciando el efecto del tránsito vehicular y las condiciones de entorno que pudieran afectar la circulación del aire. El sitio correspondiente a la ciudad de Río Primero mostró una fuerte asociación

con el contenido de clorofila *b* y de HPDC, seguida por los pigmentos individuales, azufre e IP. La mayor variabilidad del contenido de HPDC en este sitio, respecto de la ciudad de Córdoba, podría ser atribuida al efecto de las actividades agrícolas desarrolladas en el área. Los sitios correspondientes a las localidades de El Diquecito y Villa Corazón de María mostraron una fuerte relación con el contenido de feofitina *b* y MDA, lo cual manifiesta, como se mencionó anteriormente, el efecto de la altitud sobre este último parámetro.

Con respecto al Índice de Polución, el “biplot” refleja un grado de asociación similar con los sitios correspondientes a la ciudad de Córdoba, siendo mayor con esta, y la de Río Primero, aún cuando los parámetros de mayor variabilidad en ellos son diferentes.

Esto confirma que los contaminantes presentes en los sitios urbanos son los que provocan el mayor daño en la especie; lo cual además es mostrado claramente por la asociación inversa de los parámetros azufre e IP con las localidades de El Diquecito y Villa Corazón de María. Comportamiento que, además, indica una menor acumulación de azufre en el biomonitor trasplantado a estas localidades y, consecuentemente, una mejor calidad de aire, aún cuando no se observaron diferencias significativas entre sitios.

## CONCLUSIONES

El presente estudio provee información valiosa acerca de la calidad atmosférica reflejada por el biomonitor durante el período invernal a lo largo de la sección estudiada de la cuenca del río Suquía. Los resultados permitieron establecer a la ciudad de Córdoba como la más deteriorada en cuanto a su calidad atmosférica.

Además, muestran claramente que las condiciones urbanas, determinadas por el alto tránsito vehicular como principal fuente de emisión de polutantes, las edificaciones, la exigua vegetación y la escasa circulación de aire que favorece la permanencia, deposición y transformación de contaminantes, son las que producen mayor daño sobre el biomonitor en las condiciones estudiadas.

Cabe destacar que el monitoreo biológico empleando *U. amblyoclada* en las presentes condiciones, no permitió establecer diferencias en cuanto a la polución atmosférica aguas abajo de la planta de tratamiento de efluentes domiciliarios. Así, las diferentes calidades de agua no influyeron significativamente en la calidad atmosférica como para establecer, según su impacto sobre el biomonitor, diferencias entre

estas dos zonas. En este sentido, el estudio no aportó evidencias suficientes con respecto a la capacidad de esta especie biomonitora para estimar calidad de aire con relación a potenciales fuentes de emisión de compuestos orgánicos volátiles, como las presentes aguas río abajo de la planta depuradora.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por la Agencia de Promoción Científica y Tecnológica (FONCyT para un proyecto PICTO).

## REFERENCIAS

- Ahmadjian V. (1993). The lichen symbiosis. Wile, Nueva York, EUA. 250 p.
- Basile A., Sorbo S., Aprile G., Conte B. y Castaldo Cobianchi R. (2008). Comparison of the heavy metal bioaccumulation capacity of an epiphytic moss and an epiphytic lichen. *Environ. Pollut.* 151. 401- 407.
- Bergamaschi L., Rizzio E., Giaveri G., Loppi S. y Gallorini M. (2007). Comparison between the accumulation capacity of four lichen species transplanted to a urban site. *Environ. Pollut.* 148, 468 - 476.
- Brodo I.M. (1961). Transplanted experiments with corticolous lichens using a new technique. *Ecology* 42, 838-841.
- Cabrera A.L. (1971). Fitogeografía de la República Argentina. *Bol. Soc. Argent. Bot.* XIV (1-2), 1-42.
- Canaani O., Ronen R., Garty J., Cahen D., Malkin S. y Galun M. (1984). Photoacoustic study of green alga *Trebouxia* in the lichen *Ramalina duriaei* *in vivo*. *Photosynth. Res.* 5, 297-306.
- Cañas M.S., Orellana L. y Pignata M.L. (1997). Chemical response of lichens *Parmotrema austrosinense* and *P. conferendum* transplanted to urban and non-urban environments. *Ann. Bot. Fenn.* 34, 27-34.
- Cañas M.S. y Pignata M.L. (1998). Temporal variation of pigments and peroxidation products in lichen *Parmotrema uruguense* (Kremppl) Hale transplanted to urban and non-polluted environments. *Symbiosis* 24, 147-162.
- Carreras H.A., Gudiño G.L. y Pignata, M.L. (1998). Comparative biomonitoring of atmospheric quality in five zones of Cordoba city (Argentina) employing the transplanted lichen *Usnea* sp. *Environ. Pollut.* 103, 317-325.
- Carreras H.A. y Pignata M.L. (2001). Comparison among air pollutants, meteorological conditions and some chemical parameters in the transplanted lichen *Usnea amblyoclada* (Müll. Arg.) Zahlbr. *Environ. Pollut.* 111, 45-52.
- Carreras H.A. y Pignata M.L. (2002). Biomonitoring of heavy metals and air quality in Córdoba City, Argentina, using transplanted lichens. *Environ. Pollut.* 117, 77-87.
- Carreras H.A. (2004). Biomonitoring de metales pesados. Efecto de contaminantes urbanos sobre la incorporación de cationes metálicos en el líquen *Usnea amblyoclada* (Müll. Arg. ) Zahlbr. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Córdoba.
- Carreras H.A., Wannaz E.D., Perez C.A. y Pignata M.L. (2005). The role of urban air pollutants on the performance of heavy accumulation in *Usnea amblyoclada*. *Environ. Res.* 94, 50-57.
- Chettri M.K., Cook C. M., Vardaka E., Sawidis T. y Lannaras T. (1998). The effect of Cu, Zn and Pb on the chlorophyll content of the lichens *Cladonia corwoluta* and *Cladonia rangiformis*. *Environ. Exp. Bot.* 39, 1-10.
- CEAMSE. (1993). Propuesta para el Saneamiento de la Cuenca del Río Matanza-Riachuelo. Coordinación Ecológica Area Metropolitana Sociedad del Estado, Buenos Aires.
- Clement J.P. (1995). Structural diversity and epiphyte distribution in old-growth Douglas-fir tree crowns. M.E.S thesis, The Evergreen State College, Olympia, Wash.
- Conti M.E. y Cecchetti G. (2001). Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment - a review. *Environ. Poll.* 114, 471-492
- Egger R., Schlee D. y Türk R. (1994). Changes of physiological and biochemical parameters in the lichen *Hypogymnia physodes* (L.) NYL. due to the action of air pollutants. A field study. *Phyton* 34, 229-242.
- Garty J., Ronen R. y Galun M. (1985). Correlation between chlorophyll degradation and the amount of some elements in the lichen *Ramalina duriaei* (De Not.) Jatta. *Environ. Exp. Bot.* 25, 67-74
- Garty J. (1993). Lichens as biomonitors for heavy metal pollution. En: *Plants as Biomonitors: indicators for heavy metals in the terrestrial environment* (B. Markert Ed.). VCH, Weinheim, Alemania, pp 193-263.
- Garty J., Karary Y. y Harel J. (1993). The impact of air pollution on the integrity of cell membranes and chlorophyll in the lichen *Ramalina duriaei* (De Not.) Bagl. transplanted to industrial sites in Israel. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 24, 455-460.
- Garty J., Cohen Y. y Kloog N. (1998). Airborne elements, cell membranes, and chlorophyll in transplanted lichens. *Environ. Qual.* 27, 973-979.
- Garty J. (2001). Biomonitoring atmospheric heavy metals with lichens: Theory and Application. *Crit. Rev. Plant Sci.* 20, 309-371.
- González C.M. y Pignata M.L. (1994). The influence of air pollution on soluble proteins, chlorophyll degrada-

- tion, MDA, sulphur and amounts of heavy metals in a transplanted lichen. *Chem. Ecol.* 9, 105-113.
- González C.M., Casanovas S.S. y Pignata M.L. (1996). Bio-monitoring of air pollutants from traffic and industries employing *Ramalina ecklonii* (Spreng.) Mey. and Flot. in Córdoba, Argentina. *Environ. Pollut.* 91, 269-277.
- González C.M. y Pignata M.L. (1997). Chemical response of lichen *Punctelia subrudecta* (Nyl.) Krog transplanted close to a power station in an urban-industrial environment. *Environ. Pollut.* 97, 195-203.
- González C.M., Orellana L.C., Casanovas S.S. y Pignata M.L. (1998). Environmental conditions and chemical response of a transplanted lichen to an urban area. *J. Environ. Manag.* 53, 73-81.
- González C.M. y Pignata M.L. (1999). Effect of pollutants emitted by different urban-industrial sources on the chemical response of the transplanted *Ramalina ecklonii* (Spreng.) Mey. and Flot. *Toxicol. Environ. Chem.* 69, 61-73.
- González C.M. y Pignata M.L. (2000). Chemical response of transplanted lichen *Canomaculina pilosa* (Stizen.) Elix & Hale as biomonitors of air pollution. *Environ. Pollut.* 110, 235-242.
- González C.M., Pignata M.L. y Orellana L.C. (2003). Applications of redundancy analysis for detection of chemical response patterns to air pollution in lichen. *Sci. Tot. Environ* 312, 245-253.
- Gries C. (1996). Lichens as indicators of air pollution. En: *Lichen Biology* (T. H. Nash III, Ed.). Cambridge University Press, Cambridge, pp. 240-254.
- Gutiérrez Boem F. H., Scheiner J.D. y Lavado R.S. (1999). Identifying fertilization needs for soybean in Argentina. *Better Crops International (BCI)* 13, 6-7.
- Haswksworth D.L. (2002). Bioindication: Calibrated scales and their utility. En: *Monitoring with Lichens - Monitoring lichens* (P.L. Nimis, C. Scheidegger y P.A. Wolseley, Eds.). Kluwer Academic, Dordrecht, Boston, London, pp. 11-20.
- Hitsuda K., Sfredo G.J. y Klepker D. (2004). Diagnosis of sulfur deficiency in soybean using seeds. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68, 1445-1451.
- INDEC (2001). Censo Nacional de Población 2001. Instituto Nacional de Estadísticas y Censos de la República Argentina. .
- Kauppi M. y Halonen P. (1992). Lichens as indicators of air pollution in Oulu, northern Finland. *Ann. Bot. Fenn.* 29, 1-9.
- Klumpp A., Domingos M. y Pignata M.L. (2000). Air pollution and vegetation damage in South-America. State of knowledge and perspectives. En: *Environmental Pollution and Plant Responses* (S.B. Agrawal y M. A. Agrawal, Eds.). CRC Press LLC, United States of America, pp. 111-136.
- Laaksovirta K. y Olkkonen H. (1977). Epiphytic lichen vegetation and element contents of *Hypogymnia physodes* and pine needles examined as indicators of air pollution at Kokkola, W. Finland. *Ann. Bot. Fenn.* 14, 112-130.
- Levin A.G. y Pignata M.L. (1995). *Ramalina ecklonii* as a bioindicator of atmospheric pollution in Argentina. *Can. J. Bot.* 73, 1196-1202.
- Luti R., Solís A., Galera F. M., Berzal M., Nores M., Herrera M. y Barrera J. (1979). Vegetación. En: *Geografía física de Córdoba* (J.B. Vázquez, R. Miatello y M. Roqué, Eds). Bolt, Buenos Aires. pp. 297-367.
- Market B. (1993). Instrumental analysis of plants. En: *Plants as Biomonitors - Indicators for heavy metals in the terrestrial environment* (B. Market, Ed.). VHC-Publisher, Weinheim, Nueva York, pp. 65-103.
- Menzel D.B. (1976). The role of free radicals in the toxicity of air pollutants (nitrogen oxides and ozone). En: *Free Radicals in Biology* (W.A. Pryor, Ed.). Vol. 2 Academic Press, Nueva York, pp. 181-203.
- Nash III T.H. y Sigal L.L. (1980). *Sensitivity of lichens to air pollution with an emphasis on oxidant air pollutants*. Riverside, California. pp. 117-124.
- Nash III T.H. (1996). Lichen as indicators of air pollution. En: *Lichen Biology* (T.H. Nash III, Ed.). Cambridge University Press, Cambridge. pp 88-120.
- Nimis P. L., Lazzarin G. Lazzarin A. y Skert N. (2000). Biomonitoring of trace elements with lichens in Veneto (NE Italy). *Sci. Total Environ.* 225, 97-111.
- Nimis P. L. y Purvis O.W. (2002). Monitoring lichens as indicators of pollution. En: *Monitoring with lichens - Monitoring lichens* (P.L. Nimis, C. Scheidegger y P.A. Wolseley, Eds.). Kluwer, Netherlands, pp. 7-10.
- Pakarinen P. (1981). Regional variation of sulphur concentration in *Sphagnum* mosses and *Cladonia* lichens in Finnish bogs. *Ann. Bot. Fenn.* 18, 275-9.
- Pesce S.F. y Wunderlin D.A. (2000). Use of water quality indices to verify the impact of Córdoba city (Argentina) on Suquia River. *Wat. Res.* 34, 2916-2926.
- Pignata M.L., Wannaz E.D., Martínez M.S. y Caminotti G. (2002). Evaluation of *Tillandsia capillaris* Ruiz & Pav. f. *capillaris* as biomonitor of atmospheric pollution in Argentina. En: *Bioindication and Air Quality in European Cities* (A. Klumpp, A. Fomin, G. Klumpp, W. Ansel, Eds.). Verlag Günter Heimbach, Stuttgart, Germany 209-214.
- Pignata M.L., González C.M., Wannaz E.D., Carreras H.A., Gudiño G.L. y Martínez M.S. (2004). Bio-monitoring of air quality employing in situ *Ramalina celastri* in Argentina. *Inter. J. Environ. Pollut. (IJEP)* 22, 409-429.
- Pignata M.L., Plá R.R., Jasan R.C., Martínez M.S., Rodríguez J.H., Wannaz E.D., Gudiño G.L., Carreras H.A.

- y González C.M. (2007). Distribution of atmospheric trace elements and assesment of air quality in Argentina employing the liquen *Ramalina celastri* as a passive biomonitor: detection of air pollution emission sources. I. J. Env. H. 1, 29-46.
- Puckett K.J., Nieboer E., Flora W.P. y Richardson D.H.S. (1973). Sulfur dioxide: its affect on photosynthetic  $^{14}\text{C}$  fixation in lichens and suggested mechanisms of phytotoxicity. New Phytol. 72, 141-154
- Richardson D.H.S. y Nieboer E. (1983). Ecophysiological responses of lichens to sulphur dioxide. J. Hattory Bot. Lab. 54, 331-351.
- Robinson D.C. y Wellburn A.R.. (1991). Seasonal changes in the pigments of Norway spruce, *Picea ables* (L.) Karst, and the influence of summer ozone exposure. New Phytol. 119, 251-259.
- Rodríguez J.H., Carreras H.A., Pignata M.L. y González C.M. (2007). Nickel exposure enhances the susceptibility of lichens *Usnea amblyoclada* and *Ramalina celastri* to urban atmospheric pollutants. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 53, 533-540.
- Seaward M.R.D. (1993). Lichens and sulphur dioxide air pollution: field studies. Environ. Rev. 1, 73-91.
- Siendfel J.H. y Pandis S.N. (1997). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Wiley, Nueva York 1326 p.
- Showman R.E. y Long R.P. (1992). Lichen studies along a wet sulphate deposition gradient in Pennsylvania. Bryologist 95, 166-170.
- Slater T. F. (1972). Free radical mechanisms. En: *Tissue Injury*. Pion Limited, Londres pp. 3-47
- Sloof J.E. (1995). Lichens as quantitative biomonitors for atmospheric trace-element deposition, using transplants. Atm. Environ. 29, 11-19.
- Stein A. F. y Toselli B.M. (1996). Street level air pollution in Córdoba City, Argentina. Atm. Environ. 30, 3491-3495.
- Tarhanen S., Metsärinne S., Holopainen T. y Oksanen J. (1999). Membrane permeability response of lichen *x* to wet deposited heavy metal and acid rain. Environ. Pollut. 104, 121-129.