

LAS HOJAS DE PINO COMO SISTEMA DE BIOMONITOREO PARA ESCALAS REGIONALES Y GLOBALES

2. Diagramas de inmisión y biodisponibilidad de contaminantes orgánicos aéreos en las regiones de Mendoza y Leipzig-Halle

WENZEL, K.-D., WEISSFLOG, L., PULIAFITO, E., SCHÜÜRMAN, G.

1. Introducción

La distribución de los contaminantes aéreos entre las capas internas y externas de las hojas de coníferas, es una importante característica de los procesos totales de bioacumulación. Algunos científicos han demostrado en experimento de laboratorio con cutículas que, para ciertas especies de plantas, la bioacumulación de contaminantes aéreos en las capas internas de la planta con el consiguiente potencial fitotóxico

resultante estaría determinada principalmente mediante el perfil físico-químico de los contaminantes (SCHREIBER, SCHÖNHERR). Los análisis de contaminantes orgánicos en plantas, permite la identificación y caracterización de los patrones de inmisión de tales sustancias tanto a escalas regionales como subcontinentales (CALAMARI et al., SCHÜÜRMAN, WENZEL et al. enviado en 1996). Por otro lado, resulta ser un problema el poder determinar exactamente el potencial fitotóxico de estos compuestos. Para la estimación de la biodisponibilidad de estas sustancias, se separan las sustancias contaminantes mediante un procedimiento químico de extracción, aquellas que corresponden a la capa externa o de crecimiento de la hoja y las que corresponden a la capa interna de la misma. Los valores medidos nos permiten obtener información de la componente de biodisponibilidad de las sustancias contaminantes antrópicas y permiten por ende determinar el potencial fitotóxico de los contaminantes (REISCHL et al., WENZEL et al. 1994). Las investigaciones y comparaciones entre áreas de diferentes climas como lo son, las regiones de Mendoza, Argentina (clima semiárido con humedad ambiente promedia de alrededor del 35%) y Leipzig-Halle, Alemania (clima templado con una humedad ambiente promedia de alrededor del 70%), nos permiten la posibilidad de poder estimar la influencia de factores climáticos en la distribución de las sustancias contaminantes orgánicas entre las capas internas y externas o de crecimiento de las hojas de pino.

2. Materiales y métodos

2.1 Muestreo

La situación geográfica de las áreas de biomonitorio tanto en Argentina como en Alemania, se muestra en la figura 1 de la parte primera de Weißflog et al. En esta primera parte se describe en forma detallada el procedimiento de toma de muestra. En Alemania, se muestrearon veinte

localidades en la región de Leipzig-Halle y una localidad como sitio de referencia en la zona cercana a Serrahn (Mecklenburg-Vorpommern, en la región noreste de Alemania), durante enero y febrero de 1993. Estas localidades son parte de una red de biomonitorio mayor para el estudio de patrones de inmisión tanto para metales como contaminantes orgánicos (WENZEL et al., 1993 aceptado, y 1994; SCHÜRMANN et al.). Las muestras de Argentina se tomaron durante abril-mayo de 1994. El contenido de agua de las muestras se determinó mediante el secado en forma separada de las submuestras a 85° C, hasta obtener un peso final constante entre 56 a 60% para la región de Leipzig-Halle y 38 a 51% para la región de Mendoza. Luego de realizado el muestreo, las hojas de pino se mantuvieron enfriadas durante el transporte y luego congeladas a menos 20° C hasta sus posterior limpieza en Leipzig.

2.2 Análisis de las muestras

Los xenobióticos orgánicos, dados en la tabla 1 se determinaron tanto en la capa de crecimiento como en la capa interna de la hoja de pino. Por lo tanto, estas dos fracciones deben separarse previamente en la siguiente forma: 10 gramos de hoja de pino sanas se extrajeron durante 10 minutos con 100 ml de diclorometano CH_2Cl_2 en un baño ultrasónico después del agregado de una solución estándar interna y posteriormente filtrada. El residuo del filtrado contiene la fracción interna de la hoja de pino mientras que las partículas de polvo aéreo se acumulan en la capa de crecimiento de la hoja, con un tamaño de alrededor de 1-10 μm ; La toma de muestra de las partículas de polvo aéreo de las hojas de pino de las localidades de medición, se calculó mediante determinación gravimétrica. La solución filtrada contiene los contaminantes correspondientes a la capa de crecimiento. La limpieza de la fracción de crecimiento fue descrita en WENZEL et al., aceptada en 1993. Las hojas de pino remanentes del residuo del filtrado, que se separó de la capa de crecimiento, se prepararon después de un nuevo procedimiento en distintas etapas de extracción (WENZEL et al. remitido en 1995). Los análisis de GC/MS se hicieron utilizando un equipamiento de HP GC 5890/MSD 5970. Para todas las localidades de medición la desviación media relativa varió solamente entre un 5 y un 30%.

3. Resultados y discusión

Los rangos de concentración, considerando solamente los valores de hojas de pino, de 18 contaminantes orgánicos persistentes en las hojas de pino tanto en la región de Mendoza como en la región de Leipzig-Halle, se dan en la tabla 1 conocimientos y resultados:

- Las muy altas concentraciones observadas en p,p'-DDT, p,p'-DDE y los isómeros HCH en el centro de la ciudad de Mendoza (de uno a dos órdenes de magnitud más altos que en la región de Leipzig-Halle) nos indican claramente la existencia de fuentes contaminantes antrópicas (estos contaminantes se deben especialmente a la utilización de los insecticidas p,p'-DDT y γ -HCH) utilizados en los parques y/o plazas ubicados en la ciudad de Mendoza. Los valores de PAH en el Gran Mendoza exceden aquellos de la región alemana en una proporción aproximadamente de medio orden de magnitud (debido principalmente a gases provenientes del escape vehicular, correlacionados con los altos valores de Pb en los mismos lugares). La comparación de mediciones de fondo en los sitios de referencia para ambas regiones, muestra para todos los componentes analizados niveles de concentraciones similares dentro del mismo orden de magnitud. Esto refleja la distribución global de tales contaminantes.

Tabla 1: Niveles de concentración de contaminantes orgánicos (ng/g peso seco) en hojas de pino (*Pinus sylvestris L.*)

Substancia	Argentina 1994		Alemania 1992	
	Gran Mendoza	Sitios de referencia	Leipzig-Halle	Sitios de referencia
a-HCH	27 - 987	11 - 18	9,5 - 17	13
b-HCH	44 - 1041	17 - 21	3,3 - 7,2	3,0
g-HCH	19 - 482	6,0 - 28	6,0 - 12	8,4
p,p'-DDT	5,0 - 482	1,0 - 3,0	2,0 - 7,8	2,1
p,p'-DDE	2,0 - 26	3,0 - 19	2,9 - 6,8	2,4
p,p'-DDD	0,3 - 7,0	0,6 - 0,7	0,5 - 2,8	1,2
4-chlorobenz. ^a	0,3 - 0,9	0,5 - 0,6	0,6 - 2,4	2,1
6-chlorobenz. ^b	0,6 - 1,7	0,9 - 1,3	3,5 - 6,1	4,1
PCB 28 ^c	0,2 - 0,7	0,8 - 1,5	0,4 - 0,9	0,5
PCB 52	0,3 - 1,2	n. d. - 0,2	0,3 - 0,5	0,4
PCB 101	0,8 - 2,7	0,3 - 0,9	0,4 - 0,9	0,6
PCB 138	n. d. - 5,9	n. d. - 0,3	0,7 - 1,3	0,8
PCB 153	0,5 - 2,0	n. d. - 0,1	0,3 - 0,5	0,4
fenatreno	114 - 2593	81 - 86	117 - 570	181
antraceno	2,5 - 158	4,5 - 8,2	3,7 - 34	5,7
fluoranteno	25 - 654	18 - 35	44 - 390	31
pireno	65 - 992	8,6 - 198	31 - 263	22
benzopireno	0,6 - 2,1	0,7 - 5,5	0,5 - 4,9	5,0

^a Tetrachlorobenzeno ^b Hexachlorobenzeno ^c Nomenclatura de los PCB según Ballschmiter; PCB 28 (2, 4, 4'), PCB 52 (2, 2', 5, 5'), PCB 101 (2, 2', 4, 5, 5'), PCB 138 (2, 2', 3, 4, 4', 5), PCB 153 (2, 2', 4, 4', 5, 5')

Tabla 2: Cantidad del polvo aéreo (mg/10 g material de hojas de pino) y contenido de agua (%) en hojas de pino de uno y dos años de edad

Parámetros	Argentina Región Mendoza		Alemania Región Leipzig-Halle		
	Parque de la ciudad	Sitio de referencia	Periferia de la ciudad (Leipzig)	regional	Sitio de referencia
<i>Capa de polvo de</i>					
hojas de pino de un año de edad	68 - 106	8 - 12	7 - 12	3 - 7	3
hojas de pino de dos años de edad	215 - 244	28 - 30	19 - 28	5 - 12	5
<i>Contenido de agua de</i>					
hojas de pino de un año de edad	48 - 50	46 - 47	55 - 60	55 - 60	51
hojas de pino de dos años de edad	39 - 41	38 - 41	52 - 58	52 - 58	48

Tabla 3: Características físico-químicas de las sustancias de testeo^a

Sustancia	MW [Dalton]	$\log K_{ow}$	H [Pa m ³ /mol]	MV [Å ³]	D_{eff} [Å]	S_w [mol/m ³]
<i>p, p'</i> -DDT	354,0	6,00	6	219,4	9,0	$5,6 \cdot 10^{-6}$
<i>p, p'</i> -DDE	319,0	5,70	34	200,7	8,8	$2,5 \cdot 10^{-5}$
α -HCH	290,8	3,89	1,1	159,9	8,1	$5,2 \cdot 10^{-3}$
γ -HCH	290,8	3,85	0,1	160,0	7,8	$2,1 \cdot 10^{-2}$

^aLos valores se los tomaron de Wenzel et al. 1994

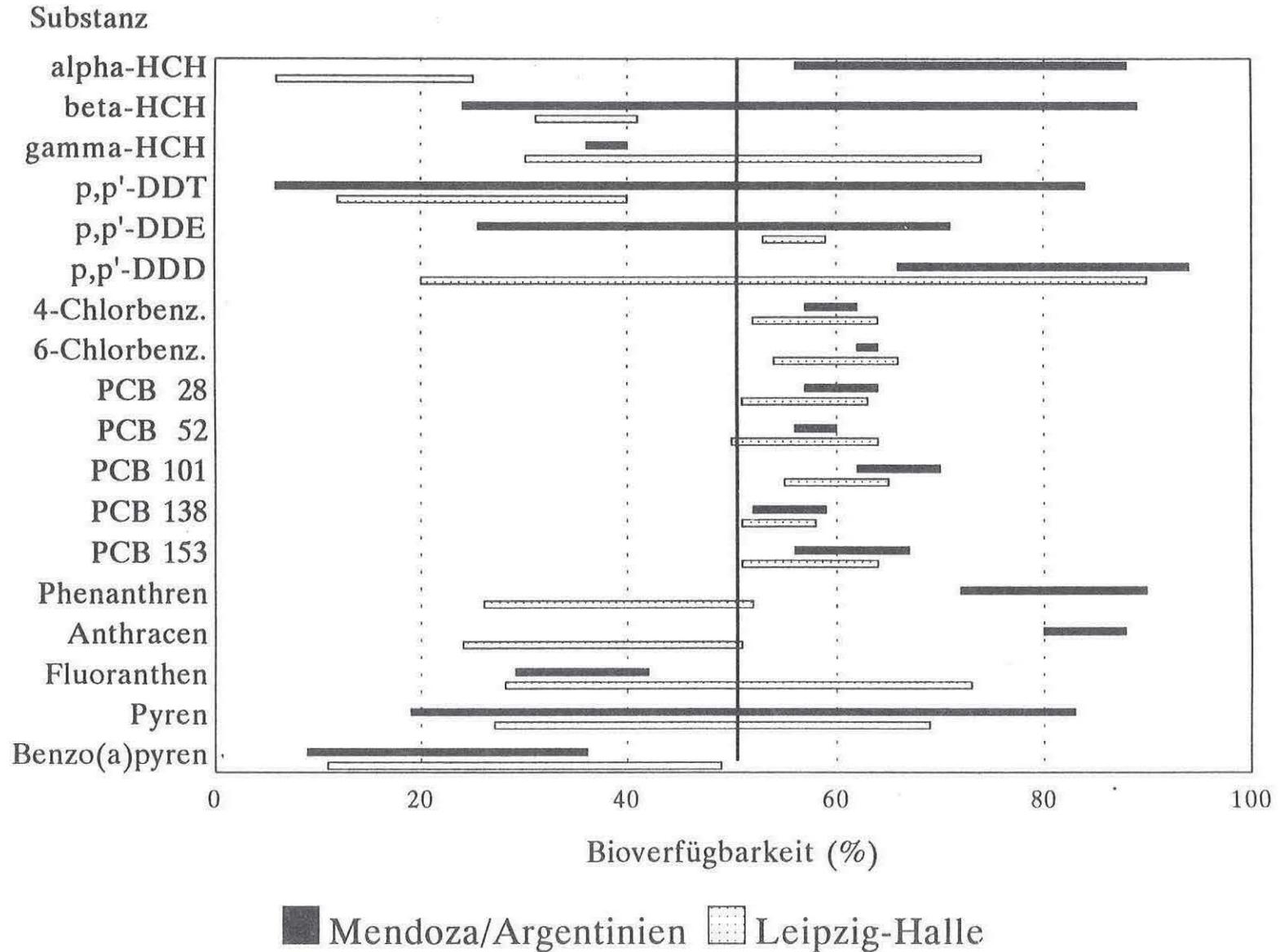


Fig.1: Bioverfügbarkeit organischer Schadstoffe in Kiefernadeln (*Pinus sylvestris* L.) in klimatisch unterschiedlichen Regionen

- En la región alemana de Leipzig-Halle, pueden observarse altas concentraciones de hexaclorobenzeno de interés para estudios de tipo ecotoxicológico (estos valores son de tres a cinco veces superiores a los de Mendoza) que aparecen especialmente en regiones con un alto grado de desarrollo industrial.

La determinación de las porciones de contaminantes orgánicos en las hojas de pino, nos lleva a los siguientes resultados (ver figura 1):

- Una determinación separada de los niveles de las hojas de pino divididas en dos fracciones, nos conduce a patrones de distribución disímiles para aquellos compuestos con propiedades físico-químicas relacionadas estrechamente (ver tabla 3).
- Los niveles de las porciones biodisponibles de α -HCH en el interior de las hojas de pino se ubican entre el 55 y 90% en los sitios de medición de Argentina, mientras que el γ -HCH (Lindano) preferiblemente se ubica en las capas de crecimiento. La distribución de los isómeros HCH en las fracciones de hojas de pino en los sitios de medición de Alemania están en contraposición con los de Argentina - solamente del 6 al 24% de α -HCH están acumulados en la porción interior de la hoja y por lo tanto con ello, biodisponible, mientras que se encuentran presente más del 50% promedio de γ -HCH en el interior de las hojas. Diferencias análogas se han observado entre ambas regiones para los compuestos p,p'-DDT y p,p'-DDE y los compuestos PAH tales como: fenantreno, antraseno y fluoranteno. Como posibles razones de estos resultados, se podría enumerar las siguientes: *diferencias en el clima*, que conllevan a diferencias importantes en el contenido de agua de las hojas de pino (ver tabla 2); *diferentes tipos de deposición* (compárese también los altos valores de polvo aéreo en el Gran Mendoza (ver tabla 2) y *diferencias en la composición atmosférica específica de cada región* (ozono, radiación global, etc.).

4. Conclusiones

- Los valores máximos analizados para los xenobióticos orgánicos en el centro de Mendoza, nos dan una fuerte evidencia de la existencia de fuentes de contaminantes antrópicos (contribuciones de insecticidas, escape vehicular).
- Las mediciones de fondo o de referencia en las aguas de pino nos dan niveles de concentración similares para ambas regiones, en lo que respecta a los isómeros HCH, p,p'-DDT, p,p'-DDE y PAH dentro de un orden de magnitud. Esto refleja, para todas las diferencias específicas, la distribución global de los contaminantes analizados para condiciones de producción comparables o bien para patrones de aplicación respectivamente.
- Los resultados obtenidos muestran, en general, que la eficiencia de la recepción, penetración y distribución de contaminantes orgánicos aéreos, parecen no sólo depender del perfil físico-químico del compuesto y de la especie de planta sino también, en gran medida, de los diferentes factores climáticos. Las grandes diferencias en la humedad del aire, influenciando el contenido de agua de las plantas, el tipo de deposición y la radiación global, podrían ser factores muy importantes.

Agradecimiento

Una parte de estas investigaciones fue realizado en el marco de la cooperación bilateral científico-tecnológico germano-argentina y financiada a través de la Oficina Internacional GKSS y de la SECyT-CONICET (Proyecto ENV.15).

Autores

Gerrit SCHÜÜRMAN, Ludwig WEISSFLOG, Klaus-Dieter WENZEL

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
Sektion Chemische Ökotoxikologie
Permoserstraße 15
04318 Leipzig

Enrique PULIAFITO

Universidad de Mendoza
Instituto para Estudios del Medio Ambiente
Av. Boulonge Sur Mer 665
5500 Mendoza

Referencias

CALAMARI, D., TREMOLADA, P. X., DI GUARDO, A., VIGHI, M.: (1994). Chlorinated hydrocarbons in pine needles in Europe: Fingerprint for the past and recent use. *Environ. Sci. Technol.* 28:429-434.

REISCHL, A., REISSINGER, M., HUTZINGER, O.: (1987). Occurrence and distribution of organic micropollutants in conifer needles. *Chemosphere* 16:2647-2652.

SCHREIBER, L., SCHÖNHERR, J.: (1992). Uptake of organic chemicals in conifer needles: Surface adsorption and permeability of cuticles. *Environ. Sci. Technol.* 26:153-159.

SCHÜÜRMAN, G. K., WENZEL, K.-D., K., WEISSFLOG, L.: (1994). Exposition und Bioverfügbarkeit mittelflüchtiger Organika in der Umgebung von Leipzig. In: Alef K., Fiedler, H., Hutzinger, O. (Hrsg.). *Ecoinforma '94*, Bd. 5. Umweltbundesamt Wien (Österreich), pp. 183-200.

WEISSFLOG, L., ROLLE, W., WENZEL, K.-D., KÜHNE, R., SCHÜÜRMAN, G.: (1994b). Ökologische Situation der Region Leipzig-Halle. II. Modellierung der Partikelgröße der Flugstäube. *UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.* 6:135-138.

WENZEL, K.-D., MOTHES, B., WEISSFLOG, L., SCHÜÜRMAN, G.: (1994). Bioavalibility of airborne organochloro xenobiotocs to conifers. *Fresenius Environ. Bull.* 3:734-739.

WENZEL, K.-D., KÜHNE, R., WEISSFLOG, L., SCHÜÜRMAN, G.: (1995). Uptake of Airborne Semivolatile Organochloro Compounds in Pine Needles. In: *Proceedings International Conference „Mountain National Parks and Biosphere Reserves: Monitoring and Management“*. Spindleruv Mlyn, Czech Republic, 20.-23.9.1993.

WENZEL, K.-D., PALADINI, E., GANTUZ, M., PULIAFITO J. L., GUERREIRO, P., WEISSFLOG, L., SCHÜÜRMAN, G.: (submitted 1996). Inmission patterns of airborne pollutants in Argentina and Germany. II. Semivolatile organic compounds. *Chemosphere*.

Nr. 3/1997

Regionalökologie

Tagungsbericht und wissenschaftliche
Beiträge des Deutsch-Argentinischen
Workshops
Mendoza - Argentinien

Brigitte Großer (Hrsg.)