

Los líquenes en el estudio de la contaminación atmosférica en la ciudad de Caracas, Venezuela

Raiza Fernández¹, Federico Galarraga¹, Jesús Hernández², Roschman González³ y Zully Benzo⁴

¹ Instituto de Ciencias de la Tierra, Centro de Geoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.

² Fundación Instituto Botánico de Venezuela «Dr. Tobías Lasser», Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.

³ Centro de Microscopía Electrónica, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.

⁴ Laboratorio de Química Analítica. Centro de Química. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). Caracas, Venezuela.

Resumen

La conformación a partir del año 2005 de un equipo multidisciplinario e interinstitucional en el área ambiental, permitió iniciar en Venezuela las investigaciones sobre los líquenes como organismos útiles para estudiar el origen y distribución de los contaminantes del aire, especialmente en zonas urbanas. Este equipo continúa de alguna manera los trabajos de Volkmar Vareschi usando los líquenes como bioindicadores. Los resultados obtenidos con este método hasta el presente, han permitido evaluar el comportamiento de ciertos metales pesados en el aire de la ciudad de Caracas, a lo largo de un eje este-oeste, donde se observa un enriquecimiento relativo de metales hacia el oeste con los valores más altos del elemento plomo en Caño Amarillo y Parque Carabobo. En general, se observa que los elementos plomo, zinc y cobre son los que más se acumulan en todas las muestras, con valores máximos en una especie del género *Parmotrema*. Estos metales están asociados a las emisiones provenientes de las actividades de talleres mecánicos, sitios de vulcanización de cauchos, elaboración y mantenimiento de baterías para vehículos automotores. Además, se han determinado compuestos del tipo hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP); especialmente, compuestos de cinco y seis anillos asociados a partículas atmosféricas, comúnmente generadas en procesos de combustión incompleta, principalmente de combustibles fósiles. Las relaciones Expuesto/ Control (E/C) calculadas empleando las concentraciones antes y después de ser expuesto el líquen indicador, a las condiciones del ambiente urbano, constituyen una herramienta útil en la evaluación del grado de acumulación de los contaminantes en los líquenes, valores éstos que sugieren variaciones desde «acumulación», para los hidrocarburos aromáticos policíclicos, hasta «severa acumulación», para los metales pesados. Los trabajos realizados hasta la fecha, apoyan el empleo de especies de los géneros de líquenes *Pyxine*, *Parmotrema* y *Physcia* como bioindicadores y biomonitores de la calidad de aire en la ciudad de Caracas.

Introducción

Las ciudades son por naturaleza concentraciones de humanos, materiales y actividades industriales, y por esto, exhiben altos índices tanto de contaminación como

de impacto ambiental. Durante las dos décadas pasadas, las emisiones y la dispersión atmosférica de contaminantes, especialmente de metales pesados (Pb, Cu, Zn, Cd, Ni, V y Cr) e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), han recibido mucha atención debido a su biotoxicidad (Reche *et al.* 2012).

Los vehículos automotores constituyen una fuente importante de contaminación del aire, especialmente en las grandes ciudades. En los últimos años, la calidad del aire se ha visto afectada debido al incremento en la emisión de compuestos tóxicos tales como monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, hidrocarburos y otros residuos originados en los motores de combustión interna, lo que puede verse reflejado en los efectos que se producen en algunos organismos vivos. La información relacionada con la presencia y concentración de estas sustancias químicas es de invaluable utilidad para la prevención y el control de la contaminación ambiental.

En el año 2010 se estimaba que en Venezuela habían 28 millones de habitantes y 4 millones de vehículos, y que el mayor parque vehicular estaba en la ciudad de Caracas, su capital. Para el año 2012 el área metropolitana de Caracas alberga una población de 7.466.701 habitantes en un área de 817,9 km² a lo largo del valle del río Guaire, en el centro-norte del país. A éstos se suma la población flotante de alrededor de 1.000.000 de habitantes, que trabajan en la ciudad, pero habitan en ciudades satélites como La Guaira, San Antonio de Los Altos, Los Teques, Guarenas, Guatire y Charallave (INE 2010).

Caracas es una ciudad donde existe una elevada concentración de vehículos automotores, que lógicamente generan una cantidad considerable de emisiones a la atmósfera. Su control es deber de las autoridades nacionales y municipales, a los fines de garantizar el progreso y desarrollo de la ciudad, sumándose así, al esfuerzo mundial en la lucha por abatir los problemas ambientales y sus graves efectos sobre la economía y la calidad de vida de la población.

Los datos anteriores permiten deducir que el problema de la contaminación del aire y sus efectos sobre la salud de la población, especialmente en lo que respecta a las enfermedades respiratorias y cardiovasculares, se agudizará, particularmente en la población de riesgo, a saber niños y ancianos. Además, investigaciones realizadas por Perdomo & Fernández (1999) y Perdomo (2009) en la ciudad de Caracas, refuerzan la idea de que existe un componente marcado de tipo ambiental que exacerba los procesos respiratorios relacionados con este tipo de afecciones. La Red de Sociedades Científicas Médicas de Venezuela también apoya estos planteamientos. Según datos de la Organización Mundial de la Salud (OMS 2013) las enfermedades cardiovasculares cobran unos 17,3 millones de vidas anualmente.

El estudio de la contaminación del aire y sus consecuencias sobre la salud de la población, se inicia con el monitoreo constante por expertos para determinar las causas del fenómeno, prever la evolución y repercusiones, y recomendar las medidas que eviten o minimicen sus efectos perjudiciales. El objetivo último es elevar el nivel de salud y bienestar de la población, la protección de los ecosistemas, el clima y otros recursos naturales y económico-sociales. Por ello, los aportes en materia de opciones para realizar ese monitoreo constante en el tiempo, con costos bajos, son valiosos desde todo punto de vista.

En los últimos años se ha desarrollado notablemente el uso de los líquenes como organismos útiles para estudiar el origen y la distribución de los contaminantes del

aire, especialmente en zonas urbanas. Estos organismos incorporan, y en muchos casos acumulan, los contaminantes ambientales, y pueden ser usados como indicadores de la biodisponibilidad de este tipo de sustancias en el tiempo, permitiendo, en ciertos casos, comparar los niveles de contaminación en diferentes áreas geográficas (Conti & Ceccetti 2001). Esta propiedad de los líquenes ya era conocida desde el siglo XIX (Hawksworth *et al.* 2005; Gilbert 1973) y en Europa se habían elaborado mapas de ciudades con la distribución de líquenes como indicadores de calidad de aire (Vareschi 1936).

Diversos países del mundo (Argentina, Italia, España, Eslovenia, Francia, Estados Unidos) desarrollan actualmente investigaciones con el fin de examinar el potencial de los líquenes como bioindicadores de la presencia de diversas sustancias químicas; y a su vez, como potenciales biomonitores de la calidad del aire, especialmente en las ciudades. Brasil ha iniciado en años recientes este tipo de estudios (Fuga *et al.* 2008). Venezuela había permanecido al margen de esta tecnología, a pesar del aumento de la contaminación del aire, debido a la dificultad en la adquisición de equipos para ampliar las redes de monitoreo por sus elevados costos.

En nuestro país Vareschi realiza el primer estudio de este tipo en Latinoamérica en 1953, repitiendo la experiencia en 1973 (Vareschi & Moreno 1973). En este último estudio, «La contaminación en Caracas en los años 1953 y 1973», se expresa una advertencia ante la creciente contaminación del aire en la ciudad, y la dificultad técnica y económica de tener un control continuo de los cambios en la composición química del aire. Asomaban entonces los autores, la idea de emplear un método biológico para tal fin, basado en la elevada sensibilidad de los líquenes a la presencia de contaminantes en la atmósfera.

Vareschi & Moreno (1973) describen que para 1953 la atmósfera de Caracas estaba muy poco amenazada por agentes contaminantes. Sin embargo, para 1973, veinte años después del primer estudio, los análisis liquenológicos comprueban un incremento alarmante de la contaminación del aire.

Hoy, transcurridos cuarenta años desde esa advertencia, el presente estudio tiene como objetivo aportar información para el desarrollo de métodos biológicos de monitoreo y apoyar así, las escasas redes de monitoreo de calidad del aire.

Materiales y métodos

Recolección de la muestra y tratamiento

Las estaciones de muestreo se localizaron en la ciudad de Caracas, a lo largo de un eje este-oeste, en zonas urbanas con alto potencial de contaminación por el intenso tráfico vehicular (Figura 1). Las localidades donde se recolectaron los líquenes, así como su respectiva abreviatura y otras características del lugar, están condensadas en las Tablas 1 y 2.

Desde el año 2005 y hasta la fecha, se han recolectado muestras de diferentes especies de líquenes, *Pyxine* sp., *Parmotrema* sp. y *Physcia* sp., obtenidas de la corteza de árboles, a una altura entre 2,0 y 2,5 m desde el suelo, en diversos sitios en la ciudad, incluyendo las cercanías de las estaciones de monitoreo del Ministerio del Ambiente (MinAmb).

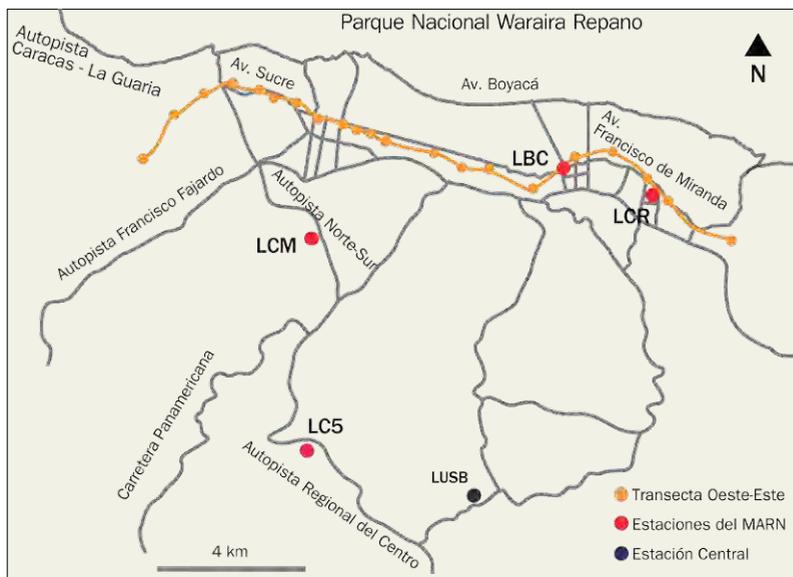


Figura 1. Croquis de la ciudad de Caracas. Se señalan las estaciones de muestreo y las principales vías de tránsito vehicular.

Tabla 1
Localidades en el eje oeste-este donde fue realizado el monitoreo pasivo.

Localidad	Abreviatura	Ubicación (Coordenadas Long Lat)	Altura respecto al suelo (m)
Propatria	LPP	66° 57' 23" O	3
		10° 30' 43" N	
Plaza Sucre	LPS	66° 56' 38,5" O	2,5
		10° 31' 12,7" N	
Gato Negro	LGN	66° 56' 19,2" O	2
		10° 31' 6,6" N	
Gato Negro	LGN	66° 56' 21,3" O	2
		10° 31' 2,7" N	
Caño Amarillo	LCA	66° 55' 12" O	2
		10° 30' 43,9" N	
Caño Amarillo	LCA	66° 55' 11,4" O	2
		10° 30' 33,8" N	
Capitolio	LCA	66° 55' 13" O	3
		10° 30' 29,8" N	
Parque Carabobo	LPC	66° 54' 12,8" O	2
		10° 30' 29,4" N	
Parque Carabobo	LPC	A 50 m al este de la muestra anterior	2,5
Bellas Artes	LBA	66° 54' 4,4" O	2
		10° 30' 8,6" N	
Bellas Artes	LBA	A 10 m al este de la muestra anterior	2
Plaza Venezuela	LPV	66° 53' 8" O	2
		10° 29' 56" N	
Universidad Simón Bolívar	LUSB (Referencia)	66° 52' 35" O	2
		10° 24' 32" N	

En la Figura 2 se muestran las fotos correspondientes a cada uno de los líquenes evaluados: *Pyxine* sp. (crustáceo-foliáceo), *Physcia* sp. (foliáceo) y *Parmotrema* sp. (fóliáceo).

Fueron implementados dos tipos de monitoreo, inicialmente uno pasivo, en los que se mide la concentración de metales o compuestos orgánicos en las especies *in situ*, por tiempo indeterminado en cada estación de muestreo, y otro monitoreo activo o método de trasplante, en el cual una cierta especie es trasladada a la zona a evaluar, por un tiempo máximo de seis meses. En este último caso, se calculan los porcentajes de acumulación respecto a la concentración original (Expuesto/Control) (Fрати *et al.* 2005).

Previo a los análisis de las muestras de líquenes, se removió el material extraño (polvo, restos de otros líquenes), luego se secaron (a 45 °C por 48 horas) y trituraron en un mortero de ágata empleando nitrógeno líquido. La extracción de los metales pesados se realizó con ácido ní-

Tabla 2
Localidades en las que fue realizado el monitoreo activo.

Muestra	Localidad	Ubicación de la estación	Altura (msnm)	Coordenadas
LRC	Los Ruices	Azotea de un edificio en la intersección entre la Av. Principal de Los Ruices y la Transversal 1 de los Cortijos. Zona industrial.	856	10° 29' 15" N 66° 49' 47" O
LBC	Bello Campo	Azotea de un centro comercial adyacente a una zona de construcción, entre la Av. Coromoto, la Av. Principal de Bello Campo y la carretera Petare-Santa Lucía. Zona con mediano a alto flujo vehicular e intensa actividad humana.	868	10° 29' 36" N 66° 51' 04" O
LC5	CORE 5	Loma adyacente a la autopista Regional del Centro. Zona con alto flujo de vehículos pesados, próximo a la incineradora de residuos de la Bonanza.	981	10° 25' 24" N 66° 55' 13" O
LCM	El Cementerio	Azotea de un edificio adyacente a la autopista norte-sur. Zona con elevada densidad poblacional y alto flujo de vehículos pesados.	909	10° 28' 38" N 66° 55' 05" O
LSC	El Silencio	Azotea de un edificio, Av. Oeste 8. Zona con mediano a alto flujo vehicular e intensa actividad humana.	916	10° 30' 08" N 66° 54' 58" O
LCF	El Cafetal	Parada de autobuses en la Av. Principal del Cafetal. Zona con moderado a alto flujo vehicular.	889	10° 28' 08" N 66° 50' 12" O
LUSB (R)	USB (Referencia)	Jardines del campus universitario, carretera Hoyo de La Puerta-El Placer. Zona residencial en las afueras de la ciudad.	1190	10° 24' 32" N 66° 52' 35" O

trico concentrado bidestilado y la determinación se hizo mediante espectrometría de emisión con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES). Para el análisis de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), 2 g de muestra fueron extraídas dos veces con diclorometano, por 20 min en un baño de ultrasonido y el extracto fue concentrado en rotaevaporador a 40 °C. El extracto fue redissuelto en acetonitrilo y analizado por cromatografía líquida de alta presión (HPLC). La ausencia del compuesto naftaleno en la mezcla estándar empleada, impidió su cuantificación en las muestras de líquenes.

Resultados y discusión

Determinación de metales pesados

Empleo del líquen *Pyxine* sp. en un monitoreo pasivo

Los valores promedio de concentración para el líquen *Pyxine* sp. en las diferentes localidades muestran una buena correlación entre el contenido de metales pesados y el flujo vehicular (CFVP 2010) (Tabla 3). Es importante destacar que la acumulación de los metales en los líquenes es tal, que permite la determinación de todos los elementos, incluso de cadmio, que generalmente está en concentraciones muy bajas en el aire, lo que dificulta su determinación por las técnicas de instrumentación convencionales (ICP-AES).



Figura 2. (a) *Pyxine* sp. (b) *Physcia* sp. (c) *Parmotrema* sp. (Fotografías: Jesús Hernández).

Los valores de concentración, expresados en mg/kg peso seco para los elementos estudiados en orden creciente corresponden a: Cd < V < Ni < Cr < Cu < Zn < Pb. El elemento plomo (Pb) presenta la concentración más alta de todo el grupo, siendo ésta casi 4 veces la concentración de zinc (Zn), 12 veces la de cobre (Cu) y 24 veces la de cromo (Cr). Zn, Cu y Pb son los tres elementos más comúnmente producidos por los vehículos automotores y constituyen más de 90 % de la cantidad total. Además, el tráfico vehicular es también responsable de la presencia de pequeñas cantidades de níquel (Ni), vanadio (V) y cadmio (Cd) (Popescu 2011).

Tabla 3
Valores máximos, promedios y mínimos de concentración de metales (mg/kg peso seco) en el líquen *Pyxine* sp.
Se consideraron todas las estaciones en su conjunto.

Elemento	Pb (14,35)*	Zn (4,21)	Cu (30,16)	Cr (29,08)	Ni (18,30)	V (39,68)	Cd (8,21)
Máximo	559,25	172,21	56,55	24,60	19,96	22,03	10,21
Promedio	378,12	105,71	31,30	15,44	13,36	11,59	2,92
Mínimo	118,84	44,66	1,93	7,82	10,33	4,82	1,93
USB	98,57	32,03	4,03	6,85	9,82	1,96	1,96

* Cv: coeficiente de variación (%).

Empleo de líquenes en un monitoreo activo

Los resultados obtenidos indican que los líquenes *Parmotrema* sp. y *Physcia* sp., incrementan su contenido en metales pesados cuando se exponen en la ciudad de Caracas (estaciones del MinAmb), confirmando su potencial como bioacumuladores

(Tablas 4 y 5). Ambas especies de líquenes acumulan los metales bajo estudio, alcanzando un máximo a los seis meses de exposición. Sin embargo, *Parmotrema sp.* presenta los valores más altos de concentración para casi todos los elementos. El trabajo de Bergamaschi *et al.* (2002), sugiere que la acumulación de un elemento dado por los líquenes es especie-específica y depende de características morfológicas y estructurales de la especie evaluada. En este estudio se demuestra que *Parmotrema sp.* presenta un incremento relativo en las concentraciones encontradas respecto a *Physcia sp.*, aspecto que está relacionado tanto con la capacidad de bioacumulación de las especies empleadas como con la alta contaminación presente en las áreas muestreadas.

Tabla 4
Valores de E/C basado en los promedios para los seis meses de acumulación de los elementos en el líquen *Parmotrema sp.*

	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	V	Cd
Conc. control	273	175	108	18	Nd	Nd	Nd
Conc. mg/kg	995	1.342	1.209	224	159	37	18
E/C	3,64	7,67	11,19	12,44	11,36	-	-

Tabla 5
Valores de E/C basado en los promedios para los seis meses de acumulación de los elementos en el líquen *Physcia sp.*

	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	V	Cd
Conc. control	84	61	74	7	Nd	Nd	Nd
Conc. mg/kg	649	315	737	39	216	18	19
EC	7,73	5,16	9,96	5,57	-	-	-

Tabla 6
Promedios de las concentraciones de metales pesados (mg/kg peso seco), en las cuatro estaciones de muestreo, seis meses de exposición, en el género *Parmotrema sp.*

Estación	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
CORE 5	30	375	2.038	250	1.510	59	2.242
Cementerio	20	165	1.068	207	1.057	38	1.047
Los Ruices	11	206	1.091	100	912	35	1.190
Bello Campo	13	152	593	80	499	17	889

Variabilidad espacial

Las concentraciones para ambas especies (*Physcia sp.* y *Parmotrema sp.*) en los cuatro puntos de muestreo, y para los seis meses de exposición, son más altas para Zn, V, Pb y Cr (Tablas 4 y 5). Se observa nuevamente que *Parmotrema sp.* reflejó siempre una mayor acumulación de estos elementos. Las mediciones realizadas permiten confirmar la idea con relación al potencial empleo de las especies de líquenes en los géneros *Pyxine*, *Parmotrema* y *Physcia* como bioacumuladores/biomonitores de contaminación por metales pesados.

La estación CORE 5 (Tazón) es la que presenta las mayores concentraciones para todos los elementos, seguida de las estaciones Cementerio, Los Ruices y Bello Campo, respectivamente (Tabla 6). Las fuentes más importantes y cercanas a la estación CORE 5 son el tráfico automotor de la Autopista Regional del Centro, además de una compactadora de desperdicios urbanos, la cual contribuye a la liberación de elementos tales como el Cd, V, Cr y Ni, cuando estos desperdicios son incinerados.

Determinación de HAP en líquenes

En las muestras de líquenes *Pyxine* sp. recolectadas inicialmente en las localidades de muestreo, fueron identificados los dieciséis HAP definidos como contaminantes por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (Fernández *et al.* 2011). Sin embargo, para su cuantificación de-

finitiva la especie de líquen seleccionada fue *Parmotrema* sp., ya que presenta estructuras que favorecen la retención de los contaminantes, en especial aquellos asociados a las partículas atmosféricas que constituyen el principal tipo de contaminante en la ciudad de Caracas y es más fácil de recolectar. Son estas características especiales las que en gran medida definen la capacidad y la posibilidad del uso de estos bioacumuladores para determinar este tipo de contaminantes orgánicos.

La presente investigación fue realizada en temporada de sequía, período durante el cual hay abundante polvo sedimentado y suspendido; además, ocurrieron eventos de quema de vegetación que aportan partículas (hollín). Los HAP asociados a ellas se reflejaron en los resultados obtenidos (Tabla 7).

De los 16 HAP identificados, sólo 13 estuvieron presentes en concentraciones sobre el límite de cuantificación (LOQ). Los HAP cuantificados fueron: acenafileno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, criseno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno e indeno[1,2,3-cd]pireno.

Las concentraciones de los hidrocarburos aromáticos policíclicos individuales en los ejemplares *Parmotrema* sp. en todas las localidades se incluyen en la Tabla 7, donde también se indican algunas de las relaciones isoméricas más comunes para la inferencia de fuentes. El perfil de los HAP determinados en los líquenes expuestos en las diferentes estaciones indica que éstos pueden acumular HAP con diferentes pesos moleculares (Figura 3).

El análisis de estos resultados permite destacar que en las muestras provenientes de la USB predominan los HAP de bajo peso molecular (de tres y cuatro anillos). Entre los HAP de alto peso molecular sólo Dibenzo (h, a), Antraceno (5 anillos) e Indeno (1,2,3-cd) Pireno (6 anillos) fueron determinados en los líquenes de esta zona. En efecto, la zona es relativamente limpia en términos de partículas atmosféricas, con las cuales se asocian preferentemente los HAP de mayor peso molecular. Los líquenes

Tabla 7
Concentraciones de compuestos HAP individuales (µg/kg peso seco) y relaciones de HAP específicos medidas en *Parmotrema* sp.

HAP	LUSB	LRC	LC5	LSC	LCM	LBC	LCF
Aci	469	304	285	296	<LC	338	498
Fen	532	273	273	254	262	344	387
Ant	587	208	210	187	257	304	412
Fluo	<LC	<LC	<LC	<LC	<LC	<LC	36
Pir	437	124	122	142	192	134	360
BaA	<LC	<LC	<LC	<LC	<LC	<LC	53
Cri	338	157	158	173	158	185	193
BbF	<LC	<LC	155	122	129	114	174
BkF	<LC	<LC	110	131	247	211	395
BaP	<LC	<LC	144	<LC	<LC	<LC	189
IP	509	1.269	1.297	1.443	1.983	3.650	4.166
DbA	566	149	158	95	640	285	359
BghiP	<LC	69	19	<LC	<LC	155	432
Total HAP	3.438	1.720	1.880	2.210	3.080	4.650	7.307
Fen/Ant	0,90	1,28	1,28	1,47	1,44	1,13	1,15
Ind/Ind+B[g,h,i]P	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,96	0,91

pueden acumular más fácilmente sustancias en fase gaseosa, pero también pueden acumular compuestos enlazados a partículas, aunque en cantidades variables (Guidotti *et al.* 2003).

Es importante señalar que en la USB (de donde provienen los ejemplares de líquenes que se utilizaron en el experimento) se observan los valores más bajos de concentración para todos los HAP determinados con relación al resto de las localidades. El Cafetal por su parte, presenta los más altos valores de concentración de estos compuestos (Tabla 7). Estas diferencias pueden ser atribuidas a la pérdida de vitalidad de los líquenes trasplantados, por efecto del estrés al que están sometidos en términos de intensidad de la radiación solar y temperatura, especialmente en las estaciones del MinAmb, localizadas en azoteas de edificios de varios pisos.

Las concentraciones totales de los HAP (expresadas como SHAP) varían entre localidades, desde un valor mínimo de 3.438 ± 210 en Los Ruices (LRC) hasta un máximo de 7.307 ± 2.620 $\mu\text{g}/\text{kg}$ para El Cafetal (LCF) (Tabla 7). Este elevado valor de concentración de HAP total en la localidad de El Cafetal coincide con los resultados obtenidos por Fernández *et al.* (2011), quienes empleando el líquen *Pyxine* sp. en un muestreo de tipo pasivo, obtuvieron un valor total de HAP de 9.080 ± 2.740 $\mu\text{g}/\text{kg}$ para la ciudad de Caracas.

En el presente estudio, empleando un muestreo activo, dominan los HAP de mayor peso molecular (5 y 6 anillos). La mayor proporción está hacia los HAP de mayor peso molecular. Sólo LUSB y LRC se diferencian del resto de las localidades. En LUSB pareciera ser relevante el aporte de los HAP de bajo y mediano peso molecular. El dominio de los compuestos de bajo peso molecular sobre los de alto peso molecular para el caso de LUSB, pudiese ser explicado por la baja cantidad de partículas suspendidas (y de la resuspensión del polvo del suelo) en este sitio de muestreo. Esto conduce a la suposición de que la contaminación a través del polvo es altamente variable y probablemente depende de las características locales de los sitios bajo estudio.

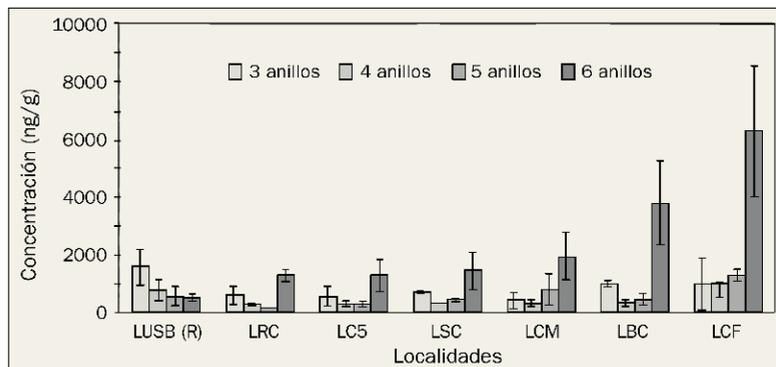


Figura 3. Perfil correspondiente a la concentración total de los HAP en líquenes de la especie *Parmotrema* sp. Monitoreo activo

Tabla 8
Análisis de componentes principales para los HAP en líquenes.

HAP	Factor 1	Factor 2
Acenaftileno	0,349	0,264
Fenantreno	0,396	
Antraceno	0,397	
Pireno	0,394	0,069
Criseno	0,394	0,063
Benzo [b] Fluoranteno		0,469
Benzo [k] Fluoranteno		0,481
Dibenzo [a,h] Antraceno	0,383	
Benzo [g,h,i] Perileno		
Indeno [1,2,3-cd] Pireno		0,492
% de varianza	63,27	32,84
% de varianza acumulado	63,27	96,11

Método de extracción: Análisis de Componentes Principales.
Método de rotación: Varimax.
Eigenvalue: > 1,00; Valor de carga: $\geq 0,1$.

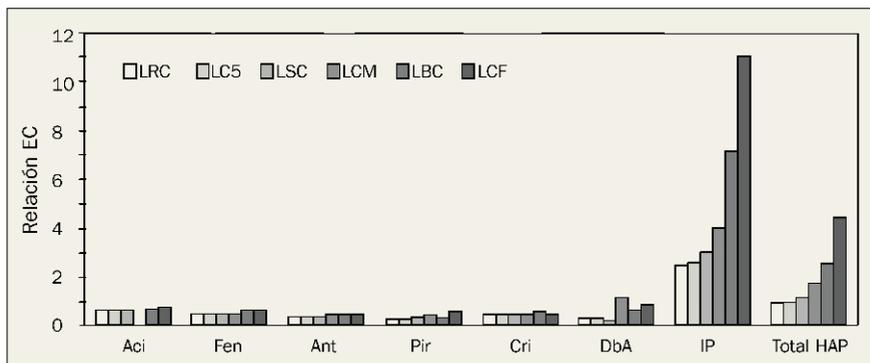


Figura 4. Relaciones expuesto a control (E/C) para los HAP individuales y totales en las localidades.

Relaciones Expuesto/Control (E/C)

Una forma útil de evaluar o describir las características de una especie de líquen respecto a su empleo como biomonitor y bioacumulador es la relación expuesto/control (relación E/C), calculada en términos de la relación entre la concentración de un compuesto en el líquen antes y después de ser expuesto a las condiciones de un ambiente urbano (Frati *et al.* 2005). Dicha relación ha sido empleada en estudios sobre metales en líquenes, y ella contempla una escala donde si E/C está entre 0-0,25 hay pérdida severa del analito, 0,25-0,75 pérdida, 0,75-1,25 normal, 1,25-1,75 acumulación y > 1,75 acumulación severa. Las relaciones E/C para los HAP evaluados indican una acumulación severa para el 16 % de los HAP individuales, el 84 % restante se ubica en la categoría de acumulación (Figura 4).

Los valores obtenidos para los HAP de combustión (HAP comb), los cuales corresponden a los HAP con más de cuatro (4) anillos y son producidos típicamente durante procesos de combustión a elevadas temperaturas, y consecuentemente son fuertemente característicos de emisiones vehiculares, fueron más elevados en áreas de alto flujo vehicular. Los resultados anteriores confirman la significativa influencia del tráfico sobre la bioacumulación de contaminantes en el líquen.

En el caso de la ciudad de Caracas, los resultados promedio obtenidos son bastante elevados y están dentro de la escala de concentraciones obtenidos por Shukla & Upreti (2008). En ambos casos estamos en presencia de una zona urbana con un gran número de vehículos cuyas emisiones son la fuente principal de dichos compuestos. Además, para la época en la que estuvieron expuestos los líquenes, las observaciones de campo que evidencian la quema de biomasa en el parque Guaraira Repano por tiempo prolongado, explica la abundancia de los HAP de alto peso molecular reflejados en los valores más elevados de la relación expuesto/control (Figura 4).

Análisis de componentes principales (ACP)

De acuerdo al ACP, las emisiones vehiculares son la fuente principal de HAP en la ciudad de Caracas. La carga mayor de los marcadores de fuente en el primer componente corresponde a los compuestos Fenantreno, Antraceno, Pireno, BBF, BKF, INP y corrobora que la fuente principal de HAP corresponde a vehículos que emplean gasolina como combustible. El factor 1 explica el 63,27 de la varianza. Para el factor 2, los compuestos BBF, BKF, INP, tienen un factor de carga >

0,10, sugiriendo una fuente vehicular pero no relacionada a gasolina, sino a combustibles de tipo gasoil (diesel) (Soriano 2009). El factor 2 explica el 32,84.

Lo anterior demuestra que los vehículos que emplean diesel, así como los que usan gasolina como combustible, son las fuentes principales de contaminación del aire en el valle de Caracas, destacando el origen principalmente pirolítico de estos compuestos. En síntesis, las herramientas empleadas para evaluar los análisis de los HAP indican que son altas las concentraciones de estos compuestos y este estudio establece la utilidad del líquen *Parmotrema* sp. como un excelente bioacumulador y potencial biomonitor de la contaminación atmosférica en el valle de Caracas. De esta investigación se deduce que en Caracas *Pyxine* sp. funciona muy bien en muestreo pasivo y *Parmotrema* sp. en activo, tanto para metales como para HAP.

Conclusión

Las respuestas de bioacumulación de los líquenes expuestos de las especies *Pyxine* sp., *Parmotrema* sp. y *Physcia* sp. indican la deposición de metales pesados (Pb, Zn, Cr, Cu, Ni, V y Cd), así como de hidrocarburos aromáticos policíclicos en las zonas estudiadas y destacan la efectividad de los líquenes para acumular metales, en especial la especie *Parmotrema* sp. Estos pueden ser usados como sistemas complementarios para monitorear los contaminantes del aire y suministrar información confiable sobre la calidad del aire y las características del ambiente donde están presentes. Los líquenes constituyen un método de control de la calidad del aire alternativo de bajo costo, son de fácil recolección, manipulación y procesamiento y con su uso, es posible continuar evaluando la presencia de metales e hidrocarburos aromáticos policíclicos a través del paso de los años.

Agradecimientos

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la UCV, por el apoyo económico a través del proyecto PG-03-5074-2009/1. Un especial agradecimiento a los estudiantes de pregrado, María Gabriela Requíz, Melesio Quijada, José Gregorio Díaz, Erika Arguello, Wilbert Hurtado y Henry Gómez, quienes realizaron sus trabajos especiales de grado en torno a este tema. Al Lic. Fresnel Díaz, jefe de Calidad del Aire del Ministerio del Poder Popular para el Ambiente y su equipo de trabajo, Lic. Nadia Guajardo, Ing. Jennifer Parra y el Ing. Carlos García por el apoyo logístico en el uso de las estaciones de monitoreo de calidad del aire en la ciudad de Caracas.

Bibliografía

- Bergamaschi L, Rizzio E, Valcuvia MG, Verza G, Profumo A & M Gallorini (2002) Determination of trace elements and evaluation of their enrichment factors in Himalayan lichens. *Environmental Pollution* 120:137-144.
- Cámara de Fabricantes Venezolanos de Productos Automotores. Parque automotor venezolano (2010) <http://www.favenpa.org/index.php/parque>. Consulta: 23-03-2012.

- Conti ME & G Cecchetti (2001) Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment – a review. *Environmental Pollution* 114:471-492.
- Fernández R, Galarraga F, Benzo Z, Márquez G, Fernández A, Réquíz M & J Hernández (2011) Lichens as biomonitors for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Caracas Valley, Venezuela. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 91:230-240.
- Frati L, Brunialti G & S Loppi (2005) Problems Related to Lichen Transplants to Monitor Trace Element Deposition in Repeated Surveys: A case Study from Central Italy. *Journal of Atmospheric Chemistry* 52:221-230.
- Fuga A, Saiki M, Marcelli M & P Saldiva (2008) Atmospheric pollutants monitoring by analysis of epiphytic lichens. *Environmental Pollution* 151:334-340.
- Gilbert OL (1973) Lichens and air pollution. En: Ahmadjian V & M Hale (Ed.) *The Lichens*. Academic Press. New York y Londres. Pp. 443-472.
- Guidotti M, Stella D, Owczarek M, De Marco A & C De Simone (2003) Lichens as polycyclic aromatic hydrocarbon bioaccumulators used in atmospheric pollution studies. *Journal of Chromatography A*, 985:185-190.
- Hawksworth D, Iturriaga T & A Crespo (2005) Líquenes como indicadores inmediatos de contaminación y cambios medio ambientales en los trópicos. *Revista Interamericana de Micología* 22:71-82.
- Instituto Nacional de Estadística (2010) Demografía y vehículos en el Distrito Capital. <http://www.ine.gov.ve>. Consulta: 29-06-2010.
- OMS (2013) <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs317/es/> Consulta junio 2013.
- Perdomo D (2009) Contaminantes aéreos y sus efectos en pacientes alérgicos del valle de Caracas. Trabajo de incorporación individuo de número Sillón XXXIX. Academia Nacional de Medicina. Caracas, Venezuela.
- Perdomo D & R Fernández (1999) Primer Simposio «Caracas Contaminación Atmosférica, Exposición y Riesgo. Resultados, Observaciones y Sugerencias». *Gaceta Médica de Caracas*, 107:251-257.
- Popescu CG (2011) Relation between vehicle traffic and heavy metals content from the particulate matters. *Romanian Reports in Physics* 63(2):471-482.
- Reche C, Moreno T, Amato F, Viana M, van Drooge BL, Chuang H, Bérubé K, Jones T, Alastuey A & A Querol (2012) A multidisciplinary approach to characterise exposure risk and toxicological effects of PM₁₀ and PM_{2.5} samples in urban environments. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 78:327-335.
- Shukla V & DK Upreti (2008) Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) accumulation in lichen, *Phaeophyscia hispidula* of DehraDun City, Garhwal Himalayas. *Environmental Monitoring Assessment* 149:1-7. DOI: 10.1007/s10661-008-0225-6.
- Soriano J (2009) *Evaluación y seguimiento del contenido en hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) en mejillón silvestre de la costa de Galicia y Cantábrico, antes y después del vertido del b/t Prestige*. Tesis doctoral. Universidad de La Coruña. 337 pp.
- Vareschi V (1936) Die Epiphytenvegetation von Zurich. *Berichte der Schweizerischen Botanischen Gesellschaft* 46:445-488.
- Vareschi V (1953). La influencia de los bosques y parques sobre el aire de la ciudad de Caracas. *Acta Científica Venezolana* 4:89-95.
- Vareschi V & E Moreno (1973) La contaminación en Caracas en los años 1953 y 1973. *Sociedad Venezolana de Ciencias Naturales* 30:387-444.