

Determinación del Contenido de Azufre y Malondialdehído en Parmotrema austrosinense transplantada a Belén (Catamarca)

C. B. Mohaded Aybar; A. I. Ocampo, L. I. Palomeque, P. Severini y M. S. Cañas

Cátedra de Química (CCA). Departamento de Formación Básica. Facultad de Tecnología y Ciencias Aplicadas. Universidad Nacional de Catamarca. E-mail: mcanas@arnet.com.ar

Determination of Sulphur and Malondialdehyde Content in Parmotrema Austrosinense Transplanted to Belén (Catamarca)

Abstract

The objective of the present study was to contribute to the evaluation of the atmospheric quality of an area located in Belén (Catamarca), through the quantification of chemical-physiological parameters in the lichen *Parmotrema austrosinense* (Zahlbr.) Hale as biomonitor. Sulphur content and malondialdehyde (MDA) were analyzed in lichens transplanted to 12 zones during 3 consecutive periods of 3 months each other. The quantified parameters showed a significant interaction between zone and transplantation period. Thus, this last factor will have to be considered in future works on great scale in the region. However, in general terms, high levels of sulphur and MDA in lichens transplanted to the locality of Belén could be detected, which would be indicating the effect of urban pollutants on the biomonitor. The elevated values of these parameters also detected in some pristine areas, will only be able to be interpreted from the

analysis of other biomarkers that contribute to evaluate the chemical-physiological response of *P. austrosinense* to different natural or antropogenic pollutants present in the region.

Key Words: Semiarid region; Air pollution; Biomonitoring; Lichen; MDA; Sulphur.

Resumen:

El objetivo del presente estudio fue contribuir a la evaluación de la calidad atmosférica en Belén (Catamarca), a través de la cuantificación de parámetros químico-fisiológicos en el líquen *Parmotrema austrosinense* (Zahlbr.) Hale, empleado como biomonitor. Para ello se analizó el contenido de azufre y malondialdehído (MDA) en líquenes transplantados a 12 zonas de muestro durante 3 períodos consecutivos de 3 meses de duración. Los parámetros medidos mostraron una interacción significativa entre zona y período de transplante, por lo cual este último factor deberá ser considerado en futuros trabajos a gran escala en la región. No obstante, en términos generales, pudieron detectarse elevados niveles de azufre y MDA en líquenes transplantados a la localidad de Belén, lo cual estaría indicando el efecto producido por polutantes urbanos sobre el biomonitor. Los valores elevados de estos parámetros encontrados en algunas áreas prístinas, sólo podrán interpretarse a partir del análisis de otros biomarcadores que contribuyan al estudio de la respuesta químico-fisiológica de *P. austrosinense* a polutantes naturales o antropogénicos existentes en la región.

Palabras Clave: Región semiárida; Polución atmosférica; Biomonitores; Líquen; MDA; Azufre.

Introducción

Los líquenes son sensibles a los polutantes atmosféricos [1], y presentan una serie de características que los convierten en organismos de elección cuando se realiza biomonitoreo de la calidad de aire: carecen de cutícula y de raíces, lo que permite un exclusivo contacto con la atmósfera, de la cual extraen sus nutrientes; son organismos perennes, de crecimiento lento; poseen la capacidad de sobrevivir a la desecación extrema y repetida, y poseen mecanismos de concentración de nutrientes [2].

La ecofisiología de líquenes es un aspecto clave en la interpretación de su respuesta ante fenómenos de polución. Así, las condiciones ambientales cambiantes generan modificaciones en los patrones químico-fisiológicos de líquenes, los que para garantizar su supervivencia, deben adaptarse y mantener su homeostasis. Esto puede ser alcanzado gracias a la capacidad de acumular sustancias potencialmente tóxicas, o de generar a partir de éstas otros productos de menor toxicidad. Entre los primeros, las variaciones en el contenido de azufre han sido estudiadas en diversas especies liquénicas expuestas a polutantes atmosféricos [3, 4, 5], las cuales han permitido identificar sitios con distintos niveles de azufre en el aire.

Si bien el SO_2 es uno de los compuestos del azufre más estudiados como polutante atmosférico, el SH_2 y los sulfatos son también importantes, encontrándose estos últimos asociados a metales en forma de partículas [5]. En ningún caso, la ecotoxicidad de estos compuestos puede ser subestimada [6]. El efecto de los compuestos azufrados sobre líquenes ha sido extensamente estudiado. Así, González y Pignata (1994) [3] detectaron un incremento en la concentración de malondialdehído (MDA) en relación con el contenido de azufre en *Punctelia subrudecta* (Nyl.) Krog. transplantada a un área poluta. La presencia de productos de oxidación tales como MDA, está directamente relacionada con el inicio de la peroxidación de ácidos grasos insaturados [7], por lo cual MDA ha sido empleado como biomarcador para investigar el efecto de polutantes atmosféricos sobre líquenes [8-9].

El monitoreo con líquenes representa una alternativa de bajo costo frente a los sistemas tradicionales de monitoreo ambiental. No obstante, su implementación en estudios a gran escala no es de amplia difusión en nuestro país [10], habiendo comenzado hace poco más de

dos años en Catamarca. La región centro-oeste de esta provincia está en activo proceso de reactivación económica, polarizada hacia el desarrollo de la minería extractiva y de la agricultura intensiva. Dada la fragilidad ecosistémica que caracteriza a las regiones de ambientes áridos y semiáridos como ésta, es de fundamental importancia implementar sistemas de monitoreo que permitan definir una línea de base ambiental para la región, y posteriormente determinar en función de ello, el estado de modificación que pueda presentarse en distintos momentos. Esto no sólo permitiría alertar sobre el impacto de las mencionadas actividades sino con el fin de promover su regulación y asegurar la sustentabilidad, disminuyendo así los efectos perjudiciales que las mismas producen sobre los ecosistemas.

El presente estudio, pretende contribuir a la evaluación de la calidad atmosférica de un área piloto situada en el Departamento Belén, centro-oeste de la provincia de Catamarca, a través de la cuantificación de parámetros químico-fisiológicos en la especie liquénica *Parmotrema austrosinense* (Zahlbr.) Hale, empleada como biomonitora. El mismo forma parte de un proyecto de mayor envergadura, en el cual se determinan, además, otros parámetros marcadores del efecto de polutantes atmosféricos sobre el líquen. Se espera que la determinación de este set de variables químicas y fisiológicas en el biomonitor, permita establecer una línea de base de calidad atmosférica que sustente el análisis comparativo con resultados obtenidos en futuros estudios.

Materiales y Métodos

El estudio se desarrolló en un área de aproximadamente 600 km², que incluye la población de Belén y sus alrededores (Fig. 1), ubicada en el sector occidental del denominado "Bolsón de Pipanaco". Esta depresión intermontana se sitúa en el centro-oeste de la provincia de Catamarca, entre los paralelos 27° 30' y 28° 30' LS y los meridianos 66° y 67° LW, aproximadamente, y está abierta parcialmente hacia el SE, tomando parte de la provincia de La Rioja. Desde el punto de vista geológico, esta región forma parte de la unidad morfoestructural de las Sierras Pampeanas Noroccidentales. Presenta un clima árido cálido y vegetación propia de la provincia fitogeográfica del Monte (Dominio

Chaqueño, Región Neotropical [11]). Las precipitaciones son del orden de los 150 a 300 mm anuales, con una fuerte concentración estival. Los vientos más frecuentes son los del cuadrante NE y Sur, siendo estos últimos responsables de ocasionales tormentas de polvo en suspensión. El área piloto está enclavada en la zona de conos aluviales del piedemonte occidental, donde se registran precipitaciones relativamente mayores y por lo tanto con vegetación más conspicua respecto a la zona central del bolsón.

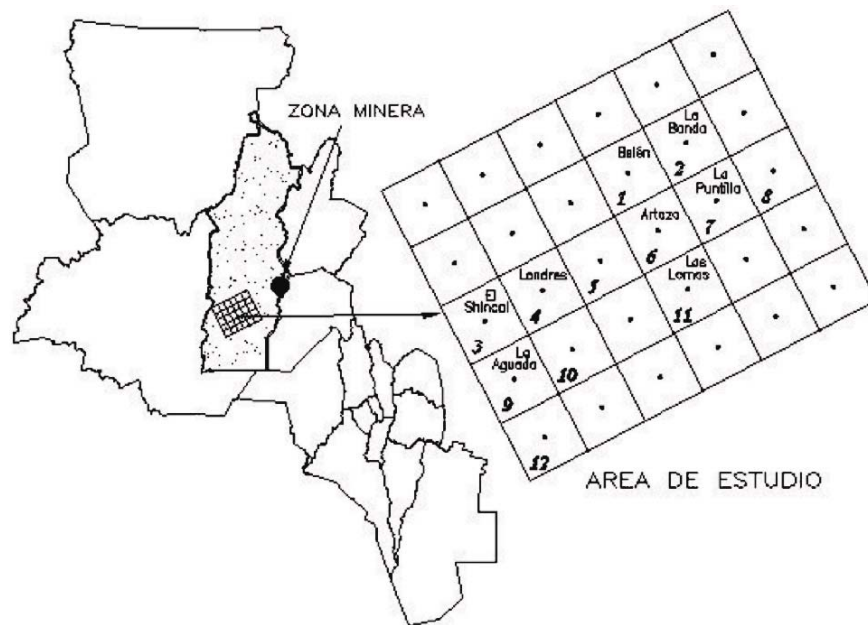


Figura 1. Ubicación del área de estudio y de las zonas de muestreo (cuadrículas numeradas) en Belén, provincia de Catamarca. 1: zona urbana; 2: zona peri-urbana; 3, 5, 6, 7: zonas agrícolas; 4: zona semi-rural; 8, 9, 10, 11, 12: zonas prístinas.

Como biomonitor se empleó el líquen *Parmotrema austrosinense* (Zahlbr.) Hale, aplicando el método de transplante descrito por González y Pignata (1994) [3]. Los sitios de transplante se definieron sobre la base de una imagen satelital georeferenciada, dividiendo el área de estudio en cuadrículas de 5 km x 5 km. Dentro de cada cuadrícula (zonas de muestreo) se transplantaron bolsas líquénicas a tres sitios diferentes durante 3 períodos consecutivos de 3 meses de duración (octubre de 2005-enero de 2006, enero-abril y abril-julio de 2006). Debido a factores geográficos que determinan la inaccesibilidad a gran parte del área de estudio, sólo pudo realizarse el transplante en aquellas zonas ubicadas en el piedemonte.

En el laboratorio, el material líquénico proveniente de cada bolsa fue triturado a fin de alcanzar homogeneidad, y almacenado en recipientes de plástico a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ en completa oscuridad hasta su posterior análisis. La concentración de malondialdehído (MDA) se determinó mediante un método colorimétrico, de acuerdo a González y col. (1996) [12]; mientras que el contenido de azufre se determinó a través de un método turbidimétrico de acuerdo a González y Pignata (1994) [3]. Todas las determinaciones se realizaron en tres submuestras independientes extraídas de cada bolsa líquénica.

El análisis estadístico de los datos se realizó acorde a un diseño bifactorial, considerando zona y período de transplante como criterios de clasificación. Para evaluar la interacción entre los factores principales, se eliminó la zona 7, debido a la falta de datos correspondientes al segundo período de exposición. Posteriormente, se realizó análisis de la varianza a una vía (ANOVA), a fin de evaluar las diferencias entre zonas de transplante para cada período. Cuando fue apropiado, se efectuó Test de Tukey para comparaciones múltiples. Sobre la base de todos los datos obtenidos en el estudio, se realizó un análisis de correlación de Pearson.

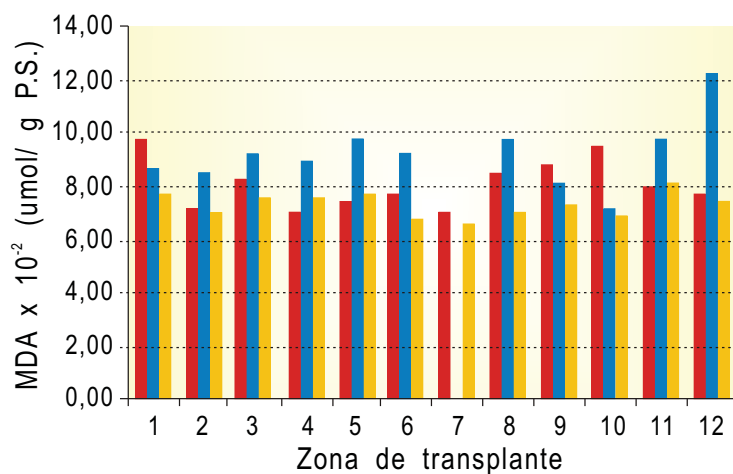
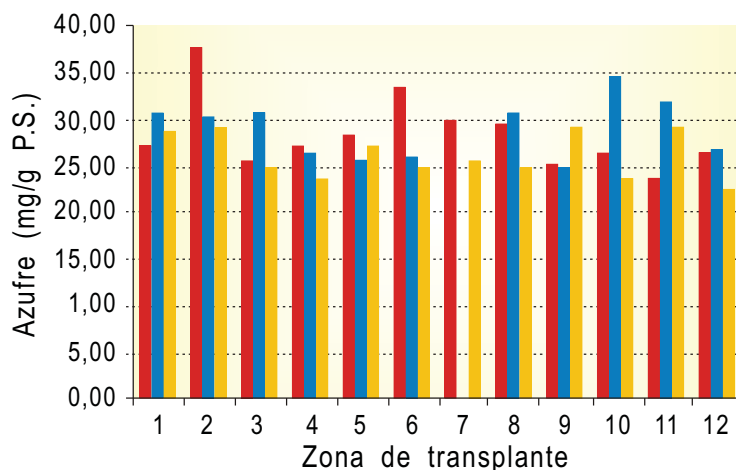
Resultados y Discusión

En la Tabla 1 se presentan los resultados del análisis de la varianza a dos criterios de clasificación para el contenido de azufre y MDA en *P. austrosinense*. Se detectó una interacción significativa entre las variables químico-fisiológicas cuantificadas, por lo cual puede inferirse que el estatus fisiológico del líquen en cada zona de transplante dependió de la época del año en que se desarrolló el estudio. Resultados similares fueron encontrados en esta especie y en otras del mismo género transplantadas en la provincia de Córdoba, Argentina [8, 13].

Factores	Azufre (mg/g P.S.)	MDA x 10 ⁻² (μmol/g P.S)
Zona (Z)		
1	28.85 ± 5.54	8.45 ± 1.47
2	32.31 ± 4.99	8.36 ± 1.44
3	26.97 ± 6.33	8.34 ± 1.43
4	25.67 ± 4.44	8.32 ± 1.43
5	27.04 ± 5.07	8.35 ± 1.41
6	28.88 ± 6.48	8.34 ± 1.44
7	27.59 ± 4.96	8.32 ± 1.46
8	28.10 ± 3.90	8.28 ± 1.47
9	26.63 ± 6.50	8.26 ± 1.45
10	28.47 ± 7.93	8.22 ± 1.47
11	28.21 ± 5.04	8.17 ± 1.44
12	25.31 ± 3.58	8.68 ± 1.54
Campaña (C)		
1	28.16 ± 6.35	8.11 ± 0.85
2	29.18 ± 5.52	9.13 ± 1.28
3	26.50 ± 4.41	7.34 ± 0.42
ANOVA		
Efecto		
Z	*	*
C	*	n.s.
ZxC	*	*

Tabla 1. Comparación de medias (± desvío estándar) de MDA y Azufre en *P. austrosinense*, y su nivel de significación entre diferentes zonas y campañas de transplante. * = diferencias significativas a un $p < 0,001$; n.s. = diferencias no significativas.

El contenido de azufre sólo mostró diferencias significativas entre zonas durante el tercer período de exposición (abril-julio), siendo mayor en líquenes transplantados tanto en la localidad de Belén y sus alrededores, como en dos zonas con escasa actividad antrópica (Fig. 2). El contenido de MDA fue significativamente mayor en muestras transplantadas a la localidad de Belén durante el primer período (octubre-enero), mientras que durante el segundo (enero-abril) lo fue en líquenes transplantados al extremo sur del área. Durante el tercer período de trasplante, no se observaron diferencias significativas entre zonas para este parámetro. Los valores elevados de azufre y MDA observados en líquenes transplantados a la ciudad de Belén estarían reflejando la respuesta químico-fisiológica de *P. austrosinense* a polutantes urbanos, tal como ha sido observado previamente en esta especie [13, 14]. No obstante, para la interpretación de los resultados obtenidos de líquenes transplantados a zonas prístinas, será necesario considerar además otros parámetros que, en su conjunto, permitan inferir cabalmente acerca de las condiciones ambientales que estarían determinando la respuesta del bioindicador.



■ **Período 1** ■ **Período 2** ■ **Período 3**

Período	Comparación entre zonas
1	n.s.
2	n.s.
3	1, 2, 9, 11 ≠ 4, 10; 3, 8, 12 ≠ 9; 1, 2, 10 ≠ 12

Período	Comparación entre zonas
1	1, 10 ≠ 4, 5, 7
2	1, 2, 3, 4, 6, 9, 10 ≠ 12; 5 ≠ 10
3	n.s.

Figura 2. Contenido de azufre y MDA en *P. austrosinense* transplantada durante tres períodos consecutivos a distintas zonas dentro del área de estudio. Los resultados presentados debajo de cada gráfica corresponden al Test de Tukey, a un $p < 0,05$. n.s. = diferencias no significativas.

El análisis de correlación de Pearson realizado sobre la base de todos los datos obtenidos en el estudio, permitió detectar una correlación positiva entre el contenido de azufre y de MDA en el biomonitor ($p = 0,0001$). Esto coincide con lo reportado por González y Pignata (2004) [3] para *Punctelia subrudecta* (Nyl.) Krog. expuesta a polutantes urbanos, y podría indicar cierto grado de estrés oxidativo en el líquen en presencia de azufre atmosférico.

Conclusiones

El contenido de azufre y MDA en *P. austrosinense* transplantada a cada zona considerada en este estudio, dependió del período de exposición. Por tanto, la época de trasplante deberá ser un factor a tener en cuenta en futuros estudios de calidad de aire mediante esta especie.

Si bien pudo detectarse un efecto producido por polutantes urbanos sobre el biomonitor, a los fines de un monitoreo a gran escala en la región será necesario el empleo de un número mayor de parámetros biomarcadores. Esto permitirá interpretar la respuesta químico-fisiológica de líquenes expuestos a otros polutantes naturales o antropogénicos existentes en la región, y cuyo impacto es importante evaluar.

Agradecimientos

Este estudio pudo llevarse a cabo gracias a la colaboración del Bioq. Nicolás Lencina, quien nos brindó generosamente las instalaciones de su laboratorio.

Referencias

- [1] Nimis, P. L., Scheidegger, C., Wolseley, P. A. 2002. Monitoring with lichens – Monitoring lichens. An Introduction. En: Monitoring with lichens – Monitoring lichens. Nimis, P. L., Scheidegger, C., Wolseley, P. A., eds. NATO Science Series. Series IV: Earth and Environmental Sciences, Vol. 7, Kluwer Academic Publishers. Pág. 1-6.
- [2] Nash III, T. H. 1996. Lichen Biology. T. H. Nash III, ed. Cambridge: University Press.
- [3] González, C. M. & Pignata, M. L. 1994. The influence of air pollution on soluble proteins, chlorophyll degradation, MDA, sulphur and amounts of heavy metals in a transplanted lichen. *Chemistry and Ecology* 9: 105-113.
- [4] Garty, J., Cohen, Y. & Kloog, N. 1998. Airborne elements, cell membranes, and chlorophyll in transplanted lichens. *Journal of Environmental Quality* 27: 973-979.
- [5] Vingiani, A., Adamo, P., Giordano, S. 2004. Sulphur, nitrogen and carbon content of *Sphagnum capillifolium* and *Pseudevernia furfuracea* exposed in bags in the Naples urban area. *Environmental Pollution* 129: 145-158.
- [6] Hewitt, C. N., Salter, L. & Mansfield, T. A. 1994. Gaseous compounds. En: *Handbook of ecotoxicology*. Vol. 2. P. Calow, ed. U.K.: Blackwell Scientific Publications, pág. 7-20.
- [7] Mehelman, M. A. & Borek, C. 1987. Toxicity and biochemical mechanisms of ozone. *Environmental Research* 42: 36-53.
- [8] Cañas, M. S., Pignata, M. L. 1998. Temporal variation of pigments and peroxidation products in the lichen *Parmotrema uruguense* (Krempf.) Hale transplanted to urban and non-polluted environments. *Symbiosis* 24: 147-162.
- [9] Carreras, H. A., Pignata, M. L. 2001. Comparison among air pollutants, meteorological conditions and some chemical parameters in the transplanted lichen *Usnea amblyoclada*. *Environmental Pollution* 111: 45-52.
- [10] Pignata, M. L., Gudiño, G. L., Wannaz, E. D., Plá R. R., González, C. M., Carreras, H. A., Orellana, L. 2002. Atmospheric quality and distribution of heavy metals in Argentina employing *Tillandsia capillaris* as a biomonitor. *Environmental Pollution* 120: 59-68.

C. Mohaded Aybar; A. Ocampo, L. Palomeque, P. Severini y M. Cañas : Determinación del Contenido de Azufre y Malondialdehído en *Parmotrema austrosinense* transplantada a Belén (Catamarca)

- [11] Morlans, M. C. 1995. Regiones naturales de Catamarca: Provincias Geológicas y Provincias Fitogeográficas. *Revista de Ciencia y Técnica UNCa* 2(2): 1-42.
- [12] González, C. M., Casanovas, S. S., Pignata M. L. 1996. Biomonitoring of air pollution in Córdoba, Argentina employing *Ramalina ecklonii* (Spreng.) Mey. and Flott. *Environmental Pollution* 91: 269-277.
- [13] Cañas, M. S., Orellana, L., Pignata, M. L. 1997. Chemical response of the lichens *Parmotrema austrosinense* and *P. conferendum* transplanted to urban and non-polluted environments. *Annales Botanici Fennici* 34: 27-34.
- [14] Palomeque, L. I., Mohaded Aybar, C. B., Ocampo, A. I., Severini, P., Cañas, M. S. 2006. Evaluación de la calidad de aire en un sector del departamento Belén (Catamarca) mediante el empleo de *Parmotrema austrosinense* como biomonitora. *Investigaciones Docentes en Ingeniería*, Vol. I, pág. 189-192.