

Determinación de la concentración de azufre mediante el uso de un bioindicador: *Tillandsia recurvata* (L.) L. (Bromeliaceae), en la ciudad de Capiata, Paraguay

Determination of the concentration of sulfur in Capiata city, using a bioindicator: *Tillandsia recurvata* (L.) L. (Bromeliaceae)

Derlysa Colmán¹, Diana Diez Pérez^{1*}, Yenny González²

¹Departamento de Físicoquímica, Dirección de Investigaciones, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Asunción (FCQ-UNA);

*e- mail: dianadp.una@gmail.com

²Departamento de Botánica, Dirección de Investigaciones, FCQ-UNA

Resumen: La contaminación ambiental es un flagelo que va en aumento cada vez más a nivel mundial, en especial en las ciudades, producto sobre todo del tráfico vehicular y las grandes industrias, que producen todo tipo de contaminantes, entre ellos los diferentes compuestos de azufre, cuya presencia en el aire trae consecuencias altamente severas a la salud humana. La detección de estos y otros contaminantes ha sido muy estudiada mediante el uso de bioindicadores. Dentro de este marco, se desarrolló el presente trabajo, que tuvo por objetivo determinar la concentración de azufre mediante el uso del bioindicador *Tillandsia recurvata* (L.) L. (Bromeliaceae), en la ciudad de Capiatá, Paraguay. Para el estudio se estableció como zona control, una zona de casi nulo flujo vehicular y nula actividad industrial y como zona de estudio se incluyeron cinco puntos de la ciudad de Capiatá, ubicada a 20 Km de Asunción, caracterizada por una alto flujo vehicular y actividad industrial; se colectaron muestras de *T. recurvata* ubicadas en el tendido eléctrico y la determinación de azufre se realizó, previa digestión ácida en caliente, por el método turbidimétrico con cloruro de bario; con las concentraciones halladas y la posición geográfica de los puntos de muestreo se elaboró un mapa de isolíneas. Como resultado, se encontraron diferencias significativas ($p < 0,05$) entre la zona de estudio y la zona control y no hubo diferencias entre días de muestreo; la concentración de azufre en la zona control fue de $0,054 \pm 0,008$ mg/g; en las zonas de estudio las concentraciones variaron entre $0,271 \pm 0,005$ mg/g y $0,933 \pm 0,019$ mg/g. Las mayores concentraciones de azufre se encontraron en zonas con elevado flujo vehicular, cercanas a industrias. La especie *T. recurvata* acumula azufre del aire y podría ser adecuada como bioindicador de contaminación por compuestos de azufre.

Palabras clave: azufre, bioindicador, contaminación ambiental, *Tillandsia recurvata*.

Summary: Environmental pollution is a growing scourge on a global scale, especially in cities, particularly in vehicular traffic and large industries, which produce all kinds of pollutants, including the different sulfur compounds, whose presence in the air brings highly severe consequences to human health. Detection of these and other contaminants has been well studied through the use of bioindicators. Within this framework, the present work was developed, whose objective was to determine the sulfur concentration using the bioindicator *Tillandsia recurvata* (L.) L. (Bromeliaceae), in the city of Capiatá, Paraguay. For the study was established as a control zone, an area of almost null vehicular flow and

Manuscrito recibido: agosto de 2016.

Manuscrito aceptado: octubre de 2016.

null industrial activity and as study area included five points of the city of Capiatá, located 20 km from Asunción, characterized by a high traffic flow and activity industrial; samples of *T. recurvata* located in the electrical field were collected and the determination of sulfur was performed after hot acid digestion by the turbidimetric method with barium chloride; With the concentrations found and the geographical position of the sampling points, a map of isolines was elaborated. As a result, significant differences ($p < 0.05$) were found between the study area and the control area and there were no differences between sampling days; the concentration of sulfur in the control zone was 0.054 ± 0.008 mg / g, while in the study areas concentrations ranged from 0.271 ± 0.005 mg / g to 0.933 ± 0.019 mg / g. The highest concentrations of sulfur were found in areas with high vehicular flow, close to industries. The *T. recurvata* species accumulates sulfur from the air and could be suitable as a bioindicator of sulfur compounds contamination.

Key words: sulfur, bioindicator, environmental pollution, *Tillandsia recurvate*.

Introducción

La contaminación atmosférica es uno de los principales problemas ambientales que afecta a todo el mundo y es definida por la Organización Mundial de la Salud (OMS), como la aparición en el aire de una o varias sustancias extrañas en cantidades y durante periodos de tiempo suficientemente prolongados como para producir efectos nocivos sobre el hombre, los animales, las plantas o las tierras así como perturbar el bienestar o uso de los bienes (Gallego et al. 2012).

En áreas urbanas, los principales contaminantes atmosféricos como el monóxido de carbono, óxido nitroso y dióxido de azufre provienen de fuentes móviles (tráfico vehicular) y de fuentes fijas (industrias, usos residenciales y procesos de eliminación de residuos), productos de la combustión de combustibles fósiles (Ballester, 2005). En el caso específico del azufre, éste se libera mayoritariamente como dióxido de azufre y si bien éste puede oxidarse en presencia de oxígeno atmosférico, la velocidad de reacción es muy lenta, por lo que el trióxido de azufre se encuentra en pequeñas concentraciones (Contreras y Molero, 2011). Según lo reportado por la OMS y la Comisión Nacional del Medio Ambiente de Chile (CONAMA), la presencia en el aire de los compuestos azufrados trae consecuencias altamente severas a la salud humana pues afecta la función pulmonar (bronquitis obstructiva, edemas pulmonares) principalmente en niños, ancianos y asmáticos. Además, en presencia del agua y el oxígeno atmosférico, el dióxido de azufre se convierte en ácido sulfúrico, principal componente de la lluvia ácida y responsable de la disminución de los rendimientos o pérdida de grandes cultivos (OMS, 2005 y PNUMA-SUR-CONAMA, 2010).

La contaminación atmosférica por metales pesados, gases y partículas ha sido estudiada en los últimos años mediante el biomonitorio con especies epifitas. Los musgos, líquenes y bromeliáceas son ampliamente utilizados en estudios de biomonitorio debido a que absorben, en su mayoría, únicamente los nutrientes del aire,

incluso existen registros de estudios de validación y aplicación de estas plantas como biomonitores en varios países del mundo mediante diferentes métodos analíticos (Smodis et al. 2004 y Méndez y Monge, 2011). Dentro de la familia de Bromeliaceae, el empleo de la *Tillandsia recurvata* (L.) L. como bioindicador de la contaminación atmosférica se conoce extensamente, en ciudades como Buenos Aires y Córdoba se ha demostrado que la *T. recurvata* presenta una mayor capacidad de acumulación de SO₂ y otros contaminantes en las zonas urbanas e industriales, sin alterar su morfología, así también, a lo largo de una amplia región de Brasil y Venezuela, se han registrado estudios en los que se demuestra la utilidad de este bioindicador en la determinación de la contaminación por metales pesados (Arguello, 2009; Graciano et al. 2003 y Garrec et al. 2003). En Paraguay, existen registros del uso de especies del género *Tillandsia* como bioindicadores, específicamente *T. recurvata*, *T. meridionalis* y *T. duratii*, que fueron empleadas para la determinación de metales pesados en la ciudad de Asunción y Gran Asunción, por medio de fluorescencia de Rayos X (Kochmann et al. 2003). Según el mismo estudio, estas especies tienen una amplia distribución en árboles y tendido eléctrico de Asunción y Gran Asunción, principalmente en los puntos de mayor tráfico vehicular.

La ciudad de Capiatá, uno de los municipios del departamento central capta especial interés por tratarse de una zona esencialmente urbana, con una actividad económica basada principalmente en la industria alimenticia, establecimientos industriales y comerciales con los cuales forma uno de los corredores industriales principales del país, según datos reportados por el Ministerio de Industria y Comercio. Dichas actividades convierten a la ciudad en un punto importante de emisiones de dióxido de azufre, partículas, y otros contaminantes a los que podrían estar expuestos, tanto los habitantes de la misma ciudad, como también personas que necesariamente deben circular por esa zona para acceder a otras ciudades o a los hospitales de referencia, como el Instituto de Previsión Social de Capiatá y el Instituto Nacional del Cáncer “Hospital Prof. Dr. Manuel Riveros”, a donde acuden cientos de personas de diferentes puntos del país. En Paraguay, no se han reportado estudios sobre la concentración de azufre mediante el uso de *Tillandsia recurvata*, es por ello que este trabajo tuvo como objetivo determinar la concentración de azufre, mediante el empleo de *T. recurvata* como bioindicador, en un punto determinado del área urbana de la ciudad de Capiatá.

Materiales y Métodos

A- Localización de los puntos de muestreo

Los puntos de muestreo incluyeron dos zonas: una zona control (rural) y la zona de estudio, correspondiente a un área urbana de la ciudad de Capiatá (**Fig. 1**).

a- Zona control (rural)

Ubicado a 15 km del distrito de Yby Yau (22° 54' 12.0" S; 56° 27' 14.0" O), Departamento de Concepción, caracterizada por la baja densidad poblacional, tráfico

vehicular y nula actividad industrial, rodeado de una significativa área boscosa. Esta zona fue considerada con baja contaminación atmosférica.

b- Zona de estudio (área urbana de la ciudad de Capiatá)

De la ciudad de Capiatá, Departamento Central, zona de la Ruta Nacional N° 2 “Mariscal J. Félix Estigarribia”, se seleccionaron cinco puntos de muestreo, a lo largo del corredor industrial y de alto flujo vehicular, con las siguientes características:

- Punto 1 (25° 20' 52.0" S; 57° 27' 59.6" O): área urbana con alto flujo vehicular, rodeado de seis industrias, ubicado en el sitio más alto de la ciudad.
- Punto 2 (25° 21' 18.0" S; 57° 26' 29.7" O): área principalmente urbana con alto flujo vehicular.
- Punto 3 (25° 21' 40.2" S; 57° 25' 54.6" O): área principalmente urbana con alto flujo vehicular y cercano a una planta industrial.
- Punto 4 (25° 21' 44.0" S; 57° 25' 42.5" O): área principalmente urbana con alto flujo vehicular, cercano a una planta industrial, al Instituto de Previsión Social, a intercepciones de la ruta N° 2 y la ruta que une las ciudades de Capiatá y Areguá.
- Punto 5 (25° 21' 13.0" S; 57° 25' 15.2" O): área boscosa con el menor flujo vehicular, ubicado sobre la ruta que une las ciudades de Capiatá y Areguá, sitio de menor altura y cercano al Instituto Nacional del Cáncer “Hospital Prof. Dr. Manuel Riveros”.

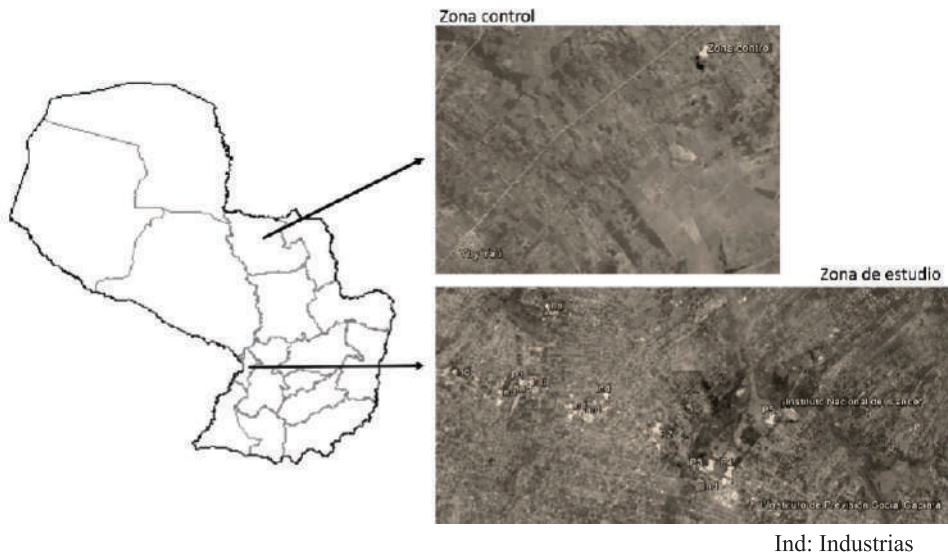


Fig. 1. Localización de los puntos de muestreo.

B- Material vegetal

a- Selección de las muestras colectadas de *T. recurvata* para el estudio

Las especies de *Tillandsia recurvata*, crecen formando pequeños aglomerados, a los cuales se les denominó en este trabajo, “bola de musgo”. Con el objeto de reducir al mínimo la variabilidad del potencial de bioacumulación relacionada a la edad de la planta, se optó por coleccionar aquellas plantas más recientes que forman parte de la bola de

musgo, con un diámetro promedio igual a $11,1 \pm 0,6$ cm.

La selección de las plantas se realizó luego de considerar un conjunto de criterios en base a trabajos publicados (Zambrano et al. 2009 y Schrimppff 1984) y a ensayos preliminares llevados a cabo en el laboratorio. Las muestras de *T. recurvata* seleccionadas se caracterizaron por poseer un solo brote, tres a cuatro pares de hojas, raíces íntegras, sin ningún tallo de floración (**Fig. 2.A**) y procedente de las bolas de musgos de 10 a 12 cm de diámetro (**Fig. 2.B**). Con estas características se considera que el periodo de la exposición a la atmósfera es similar en todos los puntos, aproximadamente uno o dos años de exposición.

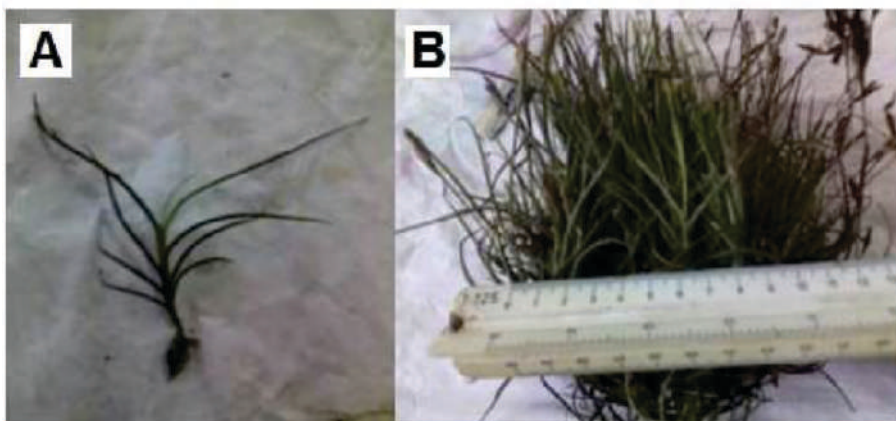


Fig. 2. A-B. Plantas seleccionadas para el estudio. **A-** Brotes de *Tillandsia recurvata*. **B-** Bola de musgo.

b- Colecta de muestras:

Las plantas colectadas, fueron identificadas y caracterizadas taxonómicamente, una parte fue herborizada y depositada en el herbario FCQ del departamento de Botánica de la Facultad de Ciencias Químicas, de la Universidad Nacional de Asunción y la otra parte fue utilizada para el procesamiento analítico.

La colecta de muestras se realizó en la primera semana de noviembre del año 2015. En la zona de control se colectaron 25 unidades de *Tillandsia recurvata* el día sábado. Material de referencia:

- Zona control: González, Y. 124 (FCQ).

Para la colecta en la zona de estudio, en cada punto de muestreo, se colectaron 25 unidades de *T. recurvata*, los días lunes, miércoles y sábado, a la misma hora y bajo condiciones climáticas similares, día soleado, temperatura promedio de 34 °C. En cada punto de muestreo, la distancia entre la primera y la última planta colectada fue definida en 50 m, y se seleccionaron aquellas especies ubicadas en el tendido eléctrico a una altura de entre 6 a 8 m, (altura promedio de $7,2 \pm 0,7$ m), en dirección noreste.

El tipo de muestreo fue pasivo, ya que se encontraron ejemplares del bioindicador de interés en todos los sitios de muestreo por lo que no se recurrió al método de trasplante.

Materiales de referencia:

- Punto 1: González, Y. 125 (FCQ).
- Punto 2: González, Y. 126 (FCQ).
- Punto 3: González, Y. 127 (FCQ).
- Punto 4: González, Y. 128 (FCQ).
- Punto 5: González, Y. 129 (FCQ).

c- Transporte, conservación y secado de las muestras

Las muestras de *Tillandsia recurvata* colectadas, fueron almacenadas en sobres de papel, etiquetados con sus respectivos códigos, y de cada punto de muestreo se formó un pool de las mismas. Estas fueron transportadas hasta el laboratorio del Departamento de Fisicoquímica, donde se procedió a deshacer la bola de musgo, se eliminaron las partes viejas y muy dañadas. Posteriormente, en el Departamento de Botánica de la FCQ-UNA, las muestras seleccionadas fueron secadas en estufa a 40°C por un período de 5 días.

C- Determinación de la concentración de azufre

Con los brotes secos seleccionados de *T. recurvata*, se prepararon muestras por triplicado para el análisis; se pesó un gramo de muestra en balanza analítica (Radway, AS 220/C/2, 0,1mg) calibrada. Posteriormente las muestras fueron sometidas a un pretratamiento por digestión ácida con ácido clorhídrico concentrado. Este procedimiento permite la transformación de azufre en forma de sulfato. El material digerido se llevó a un volumen final de 250 mL, a partir del cual se tomó una alícuota de 20 mL y se ajustó a 100 mL (González et al. 1991 y Blanchar et al. 1965).

Determinación turbidimétrica con cloruro de bario: La concentración se determinó como mg de sulfato por peso seco, mediante la adición de cloruro de bario al material digerido y medición turbidimétrica según lo descrito en el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (SMEWW, 1998), posteriormente se realizó la conversión para expresarlo como mg de azufre por peso seco. Se utilizó el turbidímetro portátil Oakton T-100, Singapore, alcance 0 -100 NTU \pm 2%, previamente calibrado según las indicaciones descritas en el manual del fabricante. Se realizaron la curva de calibración y pruebas de repetibilidad y sensibilidad para la verificación del método analítico.

Con los resultados obtenidos de la concentración de azufre, se hallaron la media y desviación estándar con el programa informático Microsoft Office Excel versión 2007. El análisis estadístico se realizó empleando el programa estadístico SPSS 11.8, y el mapa de isolíneas se elaboró con el programa Surfer 10 (Golden software, Estados Unidos).

Resultados y Discusión

Según los datos de posición geográfica, los puntos P1 y P5 se ubicaron al suroeste y al noreste de la ciudad de Capiatá, respectivamente.

En la **Fig. 3** se ilustra la concentración de azufre, expresada en mg/g de muestra, para cada punto de muestreo. En dicha figura se observa que para todos los puntos de muestreo de la ciudad de Capiatá, la concentración de azufre fue superior a la zona de control ($p < 0,05$, HSD de Tukey), la mayor concentración de azufre se obtuvo en el punto P1 con un promedio de $0,933 \pm 0,019$ mg/g, mientras que en el punto P5, se encontró la menor concentración, igual a $0,271 \pm 0,008$ mg/g, siendo esta diferencia significativa ($p < 0,05$, ANOVA).

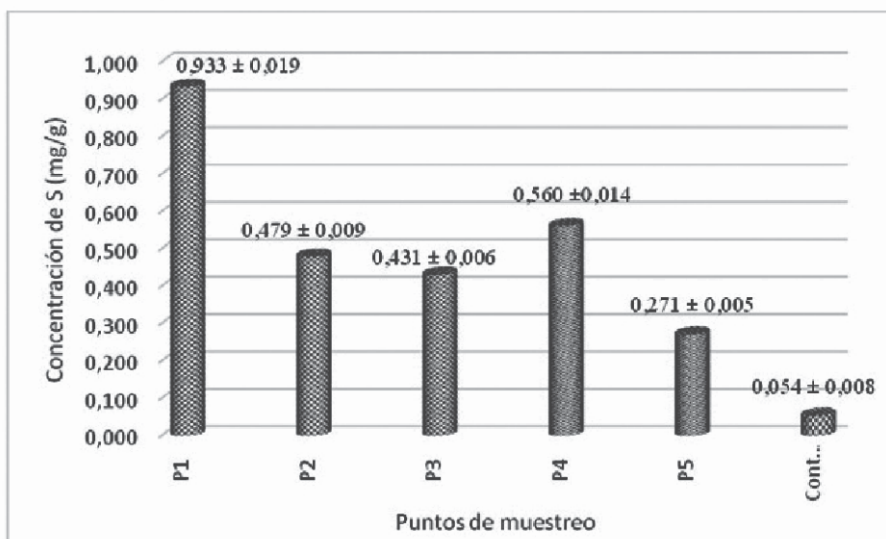


Fig. 3. Concentración de azufre en las muestras de *Tillandsia recurvata* colectadas en los diferentes puntos de la ciudad de Capiatá y en el punto control.

Tal como se observa en el mapa de isolíneas (**Fig. 4**) la concentración de azufre tiene una tendencia creciente hacia el noroeste, sitio donde se ubican las principales industrias de la ciudad de Capiatá. Según datos proveídos por la Dirección Nacional de Aeronáutico Civil (DINAC) los vientos predominantes en el Departamento Central, en los últimos dos años, son de dirección noreste, con lo cual el transporte y destino de los contaminantes atmosféricos se dirigen hacia esa dirección, tal como se constató con la cuantificación de azufre en la *Tillandsia recurvata* colectadas en el punto P1.

Con respecto al punto P5, en el cual la concentración de azufre fue menor en relación a los demás puntos de muestreo; esto podría deberse a que este sitio se encuentra rodeado de una zona boscosa, posee bajo flujo vehicular (se encuentra aproximadamente a 1.000 m de la ruta N° 2 Mcal. Estigarribia), y no hay industrias en las cercanías. Cabe mencionar que, próximo a este punto se encuentra el Instituto Nacional del Cáncer “Hospital Prof. Dr. Manuel Riveros”.

Estos hallazgos son similares a lo reportado por Graciano et al. (2003) quienes encontraron diferencias significativas en el contenido de azufre en *T. recurvata* presentes en un punto con alto nivel de tráfico en comparación con una zona de poco tráfico. Además, Bermúdez et al. (2009) mediante biomonitorio activo, han

demostrado que la concentración de azufre que se encuentra en *T. recurvata* fue mayor en epifitas trasplantadas a las zonas urbanas e industriales, después de un periodo de exposición de seis meses.

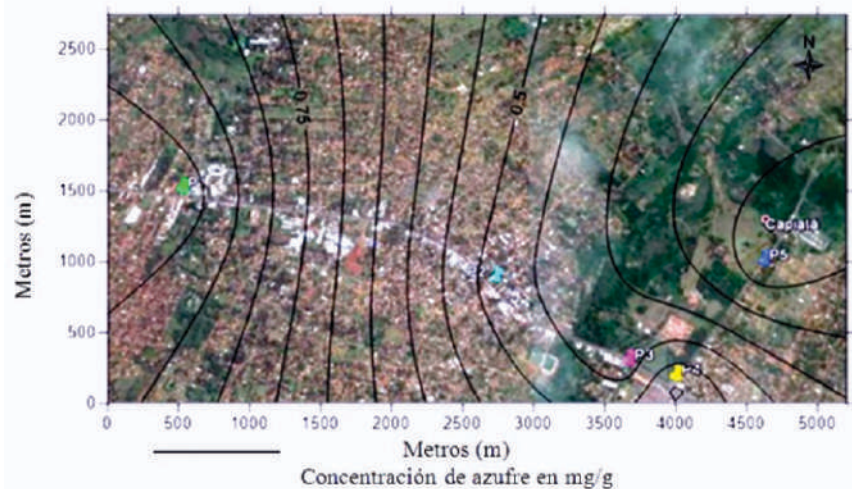


Fig. 4. Distribución espacial de la concentración de azufre en Capiatá, zona de Ruta N° 2, Central, noviembre 2015.

Conclusión

Según los resultados obtenidos, se encontraron diferencias significativas ($p < 0,05$) entre la zona de estudio y la zona control, y no hubo diferencias entre días de muestreo. La concentración de azufre en la zona control fue de $0,054 \pm 0,008$ mg/g, mientras que en la zona de estudio, el punto de menor concentración fue 5 veces mayor al de la zona control con $0,271 \pm 0,005$ mg/g, y el de mayor concentración fue al menos 17 veces mayor, con $0,933 \pm 0,019$ mg/g. Las mayores concentraciones de azufre se encontraron en zonas con elevado flujo vehicular, cercanas a industrias y, por donde, debido a la presencia de hospitales públicos, transitan diariamente una gran cantidad de personas, quienes podrían recibir el impacto de este contaminante en aire. La especie *T. recurvata* acumula azufre del aire y puede ser adecuada como bioindicador de calidad de aire en relación a este contaminante.

Referencias bibliográficas

- Arguello, E.C. (2009). *Distribución de metales pesados entre quebrada Quintero y Altamira-Caracas empleando líquenes y bromeliáceas como biomonitores de contaminación atmosférica* (tesis maestría). Universidad Central de Caracas. Caracas.
- Ballester, F. (2005). Contaminación atmosférica, cambio climático y salud. *Revista Española de Salud Pública*, 79(2), 159-175.
- Bermúdez, G.M., Rodríguez, J.H. y Pignata, M.L. (2009). Comparison of the air

- pollution biomonitoring ability of three *Tillandsia* species and the lichen *Ramalina celsa* in Argentina. *Elsevier*, 109, 6-14.
- Blanchar, R.W, Rehm, G. y Caldwell, A.C. (1965). Sulfur in plant materials by digestion with nitric and perchloric acid. *Soil. Sci. Soc. Am. Pro.*, 29, 71-73.
- Contreras, A. y Molero, M. (2011). Contaminación atmosférica. La atmósfera y los contaminantes. En A., Contreras y M., Molero (Eds.), *Ciencia y Tecnología del medioambiente* (pp. 57-80). Madrid: UNED.
- Gallego, A., González, I.A., Sánchez, B., Fernández, P., Garcinuño, R.M., Bravo, J.C., et al. (2012). *Contaminación atmosférica*. Madrid: Editorial UNED.
- Garrec, J.P., He, S., Rose, C. y Radnai, F. (2003). Mapping of particulate air pollution in Beijing by plant bio-monitors. En International Atomic Energy Agency, Instituto Tecnológico e Nuclear, Universidade dos Açores (Eds.). *Biomonitoring of atmospheric pollution (with emphasis on trace elements) - BioMAP II: proceedings of an international workshop held in Praia de Vitória, Azores Islands.* (pp. 64-72) Portugal. EEUU: IAEA.
- González, C.M., Casanovas, S.S. y Pignata, M.L. (1991). Biomonitoring of air pollutants from traffic and industries employing *Ramalinaecklonii* (Spreng.) Mey. and Flot. in Cordoba, Argentina. *Environ. Pollut*, 9, 269-277.
- Graciano, C., Fernández, L.V. y Caldiz, D.O. (2003). *Tillandsia recurvata* L. as a bioindicator of sulfur atmospheric pollution. *Ecol. Austral.*, 13, 3-14.
- Kochmann, S., Riquelme, I., Ortiz, M., Yubero, F., González, Y. y Barúa de Souberlich, G. (2003). Environmental studies by means of the use of biomonitors (*Tillandsia sp.*) and nuclear techniques. *Biomonitoring of atmospheric pollution (with emphasis on trace elements) – Biomap II.*
- Méndez, V.H. y Monge, J. (2011). El uso de líquenes como biomonitores para evaluar el estado de la contaminación atmosférica a nivel mundial. *Biocenosis*, 25, 51-67.
- OMS - Organización Mundial de la Salud. (2005). *Guías de calidad del aire relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre – actualización mundial.*
- PNUMA-SUR-CONAMA - Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, Sur Corporación de Estudios Sociales y Educación, Comisión Nacional del Medio Ambiente. (2010). *La mirada de los jóvenes, Chile y su medio ambiente.* Santiago de Chile, GEO Juvenil.
- Schirimpff, E. (1984) Air pollution patterns in two cities of Colombia, S. A. according to trace substances content of an epiphyte (*Tillandsia recurvata* L.). *Water, Air, and Soil Pollution*, 21, 279-315
- Smoldis, B., Pignata, M.L., Saiki, M., Cortes, E., Bangfa, N., Markert, B. et al. (2004). Validation and Application of Plants as Biomonitors of Trace Element Atmospheric Pollution – A Co-Ordinated Effort in 14 Countries. *Atmos. Chem. Phys.*, 49, 3-13.
- Standard methods for the examination of water and wastewater* (20^a ed.) (1998).
- Zambrano García, A., Medina Coyotzin, C., Rojas Amaro, A., Lopez Veneroni, D., Chang Martínez L. y Sosa Iglesias, G. (2009). Distribution and sources of bioaccumulative air pollutants at Mezquital Valley, Mexico, as reflected by the atmospheric plant *Tillandsia recurvata* L. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 6479-6494.