

**UNIVERSIDAD DE BURGOS**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
DEPARTAMENTO DE BIOTECNOLOGIA Y CIENCIAS DE LOS ALIMENTOS  
ÁREA DE NUTRICIÓN Y BROMATOLOGÍA



**METALES Y ELEMENTOS TRAZA EN MACROMICETOS  
DE LA PROVINCIA DE BURGOS**

Carlos Muñoz San Emeterio

Tesis Doctoral

2011

**UNIVERSIDAD DE BURGOS**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
DEPARTAMENTO DE BIOTECNOLOGIA Y CIENCIAS DE LOS ALIMENTOS  
ÁREA DE NUTRICIÓN Y BROMATOLOGÍA

**METALES Y ELEMENTOS TRAZA EN MACROMICETOS  
DE LA PROVINCIA DE BURGOS**

Memoria presentada por Carlos Muñoz San Emeterio  
en la Facultad de Ciencias de la Universidad de  
Burgos para optar al grado de Doctor

Burgos, junio de 2011

Dirigida por los doctores

D. Miguel Ángel Fernández Muiño

D<sup>a</sup>. María Teresa Sancho Ortiz

Dña. **Sagrario Beltrán Calvo**, Directora del Departamento de Biotecnología y Ciencia de los Alimentos de la Universidad de Burgos

**INFORMA** que D. Carlos Muñoz San Emeterio presenta el trabajo titulado “METALES Y ELEMENTOS TRAZA EN MACROMICETOS DE LA PROVINCIA DE BURGOS”, realizado bajo la dirección de los doctores, D. Miguel Ángel Fernández Muiño y Dña María Teresa Sancho Ortiz del Área de Nutrición y Bromatología de la Universidad de Burgos.

D. MIGUEL ANGEL FERNANDEZ MUIÑO, PROFESOR TITULAR DE UNIVERSIDAD DEL AREA BROMATOLOGIA DE LA UNIVERSIDAD DE BURGOS, y la DRA. D<sup>a</sup> MARIA TERESA SANCHO ORTIZ, CATEDRÁTICA DE BROMATOLOGIA DE LA UNIVERSIDAD DE BURGOS

CERTIFICAN: Que la Tesis titulada “Metales y Elementos traza en macromicetos de la Provincia de Burgos” presentada por el Ingeniero Agrónomo D. Carlos Muñoz San Emeterio para optar al grado de Doctor, ha sido realizada bajo nuestra dirección.

Y para que conste, se expide la presente en Burgos, junio de 2011

DIRECTOR

DIRECTORA

Fdo Dr.D. Miguel Ángel Fernández Muiño

Fdo Dra. Dña. María Teresa Sancho Ortiz

Agradecimiento:

A D<sup>a</sup> M<sup>a</sup> TERESA SANCHO Y D. MIGUEL ANGEL FERNANDEZ, por su labor de dirección, apoyo y por su dedicación.

A los miembros y colaboradores del Area de Edafología y Química Agrícola que me han ayudado en los trabajos, especialmente Mario y Susana. A Angel Tajadura por su ayuda en el programa de GIS.

A los miembros de la asociación micológica Gatuña que amablemente me ayudaron en la labor de clasificación.

A D. Angel Tajadura por su ayuda en los trabajos con GIS

Al Laboratorio de I+D+I de la Universidad de Burgos

## INDICE DE TABLAS

- Tabla nº 1 ETP y precipitación media por meses del año en Burgos capital pag 24
- Tabla nº 2 Composición de la pared celular de los hongos pag. 62
- Tabla nº 3 Respuesta de los hongos a la incorporación de materia orgánica vegetal en un suelo pg 70
- Tabla nº 4 Contenidos máximos de metales en las especies analizadas pag 185
- Tabla nº 5 Resumen de los máximos contenidos de metales Sesli and Tuzen (1999) pag 196
- Tabla nº 6 Concentraciones habituales de Hg (mg kg<sup>-1</sup> materia seca) en cuerpos fructíferos de setas (Kalac & L. Svoboda, 2000) pag 199
- Tabla nº 7 Correlaciones entre los parámetros del Grupo 1 pag 401
- Tabla nº 8 Correlaciones entre los parámetros del Grupo 4 pag 401
- Tabla nº 9 Correlación lineal Mo-Nb pag 402
- Tabla nº 10 Correlaciones entre los parámetros del Grupo 3 pag 403
- Tabla nº 11 Correlaciones entre los parámetros del Grupo 5 pag 403
- Tabla nº 12 Correlaciones entre los parámetros del Grupo 8 con Zr pag 404
- Tabla nº 13 Correlaciones entre los parámetros del Grupo 9 pag 404
- Tabla nº 14 Correlaciones entre los parámetros del Grupo 11 pag 404
- Tabla nº 15 Valores de Lambda de Wilks, Chi-cuadrado, grados de libertad y P según años pag 405
- Tabla nº 16 Coeficientes de la función discriminante para la clasificación por año pag 405
- Tabla nº 17 Clasificación de las setas por año de recolección pag 405
- Tabla nº 18 Valores de Lambda de Wilks, Chi-cuadrado, grados de libertad y P según zonas pag 406
- Tabla nº 19 Coeficientes de la función discriminante para la clasificación por zonas pag 406
- Tabla nº 20 Clasificación de las setas por zona de producción pag 407
- Tabla nº 21 Valores de Lambda de Wilks, Chi-cuadrado, grados de libertad y P mas apreciadas pag 408
- Tabla nº 22 Coeficientes de las 3 primeras funciones discriminantes pag 408
- Tabla nº 23 Clasificación de las especies más apreciadas pag 409
- Tabla nº 24 Valores de Lambda de Wilks, Chi-cuadrado, grados de libertad y P para acumuladoras pag 410
- Tabla nº 25 Coeficientes de la funciones discriminantes para las más acumuladoras pag 410
- Tabla nº 26 Clasificación de las especies más acumuladoras pag 411
- Tabla nº 27 Valores de Lambda de Wilks, Chi-cuadrado, grados de libertad y P metales de transición pag 411
- Tabla nº 28 Coeficientes de las funciones discriminantes obtenidas con los valores de los metales de transición pag 412
- Tabla nº 29 Clasificación de las especies de setas más acumuladoras de elementos aplicando el análisis discriminante sobre los metales de transición pag 413

## INDICE DE FIGURAS

- Figura nº 1 Mapa de Precipitación media anual en mm en Burgos pag 29
- Figura nº 2 Mapa de Temperatura media anual en °C en Burgos pag 29
- Figura nº 3 Diagramas ombrotérmicos en dos puntos de la provincia de Burgos pag 32
- Figura nº 4 Horizontes del suelo pag 39
- Figura nº 5 Series de vegetación en el tramo Villafruela- Sierra de la Demanda pag 47
- Figura nº 6 Distribución de algunas especies arbóreas en la provincia pag 54
- Figura nº 7 Dibujo y fotografía de los septos con poro y sus elementos pag 66
- Figura nº 8 *Boletus edulis* pag 199
- Figura nº 9 *Calocybe gambosa* pag 206
- Figura nº 10 Borecka Forest pag 209
- Figura nº 11 *Amanita muscaria* pag 210
- Figura nº 12 *Laccaria amethystina* pag 230
- Figura 13. Elementos que aparecen con concentraciones mayores de 200 mg/kg pag 254
- Figura 14. Concentración de magnesio en las muestras pag 255
- Figura 15. Valores estadísticos de los contenidos de magnesio en todas las muestras pag 255
- Figura 16. Distribución del contenido en magnesio pag 256
- Figura 17. Diagrama Box-Plot para el magnesio pag 256
- Figura 18. Concentración de aluminio en las muestras pag 257
- Figura 19. Valores estadísticos de los contenidos de aluminio en todas las muestras pag 258
- Figura 20. Distribución del contenido en aluminio pag 258
- Figura 21. Diagrama Box-Plot para el aluminio pag 259
- Figura 22. Concentración de calcio en las muestras pag 260
- Figura 23. Valores estadísticos de los contenidos de calcio en todas las muestras pag 261
- Figura 24. Distribución del contenido en calcio pag 261
- Figura 25. Diagrama Box-Plot para el calcio pag 262
- Figura 26. Concentración de silicio en las muestras pag 263
- Figura 27. Valores estadísticos de los contenidos de silicio en todas las muestras pag 263
- Figura 28. Distribución del contenido en silicio pag 263
- Figura 29. Diagrama Box-Plot para el silicio pag 264
- Figura 30. Elementos que aparecen con concentraciones mayores de 10 mg/kg y menores de 200 mg/kg pag 264
- Figura 31. Concentración de rubidio en las muestras pag 265
- Figura 32. Valores estadísticos de los contenidos de rubidio en todas las muestras pag 265
- Figura 33. Distribución del contenido en rubidio pag 266
- Figura 34. Diagrama Box-Plot para el rubidio pag 266
- Figura 35. Concentración de hierro en las muestras pag 267
- Figura 36. Valores estadísticos de los contenidos de hierro en todas las muestras pag 267
- Figura 37. Distribución del contenido en hierro pag 268
- Figura 38. Diagrama Box-Plot para el hierro pag 268
- Figura 39. Concentración de cinc en las muestras pag 269
- Figura 40. Valores estadísticos de los contenidos de cinc en todas las muestras pag 270
- Figura 41. Distribución del contenido en cinc pag 270
- Figura 42. Diagrama Box-Plot para el cinc pag 271

- Figura 43. Concentración de manganeso en las muestras pag 273
- Figura 44. Valores estadísticos de los contenidos de manganeso en todas las muestras pag 273
- Figura 45. Distribución del contenido en manganeso pag 273
- Figura 46. Diagrama Box-Plot para el manganeso pag 274
- Figura 47. Concentración de cobre en las muestras pag 275
- Figura 48. Valores estadísticos de los contenidos de cobre en todas las muestras pag 275
- Figura 49. Distribución del contenido en cobre pag 276
- Figura 50. Diagrama Box-Plot para el cobre pag 276
- Figura 51. Concentración de bromo en las muestras pag 278
- Figura 52. Valores estadísticos de los contenidos de bromo en todas las muestras pag 278
- Figura 53. Distribución del contenido en bromo pag 279
- Figura 54. Diagrama Box-Plot para el bromo pag 279
- Figura 55. Concentración de selenio en las muestras pag 280
- Figura 56. Valores estadísticos de los contenidos de selenio en todas las muestras pag 281
- Figura 57. Distribución del contenido en selenio pag 281
- Figura 58. Diagrama Box-Plot para el selenio pag 281
- Figura 59. Concentración de titanio en las muestras pag 283
- Figura 60. Valores estadísticos de los contenidos de titanio en todas las muestras pag 283
- Figura 61. Distribución del contenido en titanio pag 283
- Figura 62. Diagrama Box-Plot para el titanio pag 284
- Figura 63. Elementos que aparecen con concentraciones mayores de 1 mg/kg y menores de 10 mg/kg pag 285
- Figura 64. Concentración de boro en las muestras pag 285
- Figura 65. Valores estadísticos de los contenidos de boro en todas las muestras pag 286
- Figura 66. Distribución del contenido en boro pag 286
- Figura 67. Diagrama Box-Plot para el boro pag 287
- Figura 68. Concentración de bario en las muestras pag 288
- Figura 69. Valores estadísticos de los contenidos de bario en todas las muestras pag 288
- Figura 70. Distribución del contenido en bario pag 288
- Figura 71. Diagrama Box-Plot para el bario pag 289
- Figura 72. Concentración de plata en las muestras pag 290
- Figura 73. Valores estadísticos de los contenidos de plata en todas las muestras pag 290
- Figura 74. Distribución del contenido en plata pag 291
- Figura 75. Diagrama Box-Plot para la plata pag 291
- Figura 76. Concentración de estroncio en las muestras pag 292
- Figura 77. Valores estadísticos de los contenidos de estroncio en todas las muestras pag 293
- Figura 78. Distribución del contenido en estroncio pag 293
- Figura 79. Diagrama Box-Plot para el estroncio pag 294
- Figura 80. Concentración de níquel en las muestras pag 295
- Figura 81. Valores estadísticos de los contenidos de níquel en todas las muestras pag 295
- Figura 82. Distribución del contenido en níquel pag 295
- Figura 83. Diagrama Box-Plot para el níquel pag 296
- Figura 84. Concentración de vanadio en las muestras pag 297
- Figura 85. Valores estadísticos de los contenidos de vanadio en todas las muestras pag 297
- Figura 86. Distribución del contenido en vanadio pag 298
- Figura 87. Diagrama Box-Plot para el vanadio pag 298



- Figura 88. Concentración de cadmio en las muestras pag 299
- Figura 89. Valores estadísticos de los contenidos de cadmio en todas las muestras pag 299
- Figura 90. Distribución del contenido en cadmio pag 300
- Figura 91. Diagrama Box-Plot para el cadmio pag 300
- Figura 92. Concentración de litio en las muestras pag 302
- Figura 93. Valores estadísticos de los contenidos de litio en todas las muestras pag 302
- Figura 94. Distribución del contenido en litio pag 303
- Figura 95. Diagrama Box-Plot para el litio pag 303
- Figura 96. Concentración de arsénico en las muestras pag 304
- Figura 97. Valores estadísticos de los contenidos de arsénico en todas las muestras pag 304
- Figura 98. Distribución del contenido en arsénico pag 305
- Figura 99. Diagrama Box-Plot para el arsénico pag 305
- Figura 100. Concentración de cesio en las muestras pag 307
- Figura 101. Valores estadísticos de los contenidos de cesio en todas las muestras pag 307
- Figura 102. Distribución del contenido en cesio pag 307
- Figura 103. Diagrama Box-Plot para el cesio pag 308
- Figura 104. Concentración de cerio en las muestras pag 309
- Figura 105. Valores estadísticos de los contenidos de cerio en todas las muestras pag 309
- Figura 106. Distribución del contenido en cerio pag 309
- Figura 107. Diagrama Box-Plot para el cerio pag 310
- Figura 108. Concentración de plomo en las muestras pag 310
- Figura 109. Valores estadísticos de los contenidos de plomo en todas las muestras pag 311
- Figura 110. Distribución del contenido en plomo pag 311
- Figura 111. Diagrama Box-Plot para el plomo pag 312
- Figura 112. Concentración de cromo en las muestras pag 313
- Figura 113. Valores estadísticos de los contenidos de cromo en todas las muestras pag 314
- Figura 114. Distribución del contenido en cromo pag 314
- Figura 115. Diagrama Box-Plot para el cromo pag 314
- Figura 116. Elementos que aparecen con concentraciones mayores de 0,4 mg/kg y menores de 1 mg/kg pag 315
- Figura 117. Concentración de molibdeno en las muestras pag 316
- Figura 118. Valores estadísticos de los contenidos de molibdeno en todas las muestras pag 316
- Figura 119. Distribución del contenido en molibdeno pag 317
- Figura 120. Diagrama Box-Plot para el molibdeno pag 317
- Figura 121. Concentración de cobalto en las muestras pag 318
- Figura 122. Valores estadísticos de los contenidos de cobalto en todas las muestras pag 318
- Figura 123. Distribución del contenido en cobalto pag 319
- Figura 124. Diagrama Box-Plot para el cobalto pag 319
- Figura 125. Concentración de lantano en las muestras pag 320
- Figura 126. Valores estadísticos de los contenidos de lantano en todas las muestras pag 320
- Figura 127. Distribución del contenido en lantano pag 321
- Figura 128. Diagrama Box-Plot para el lantano pag 321
- Figura 129. Concentración de galio en las muestras pag 322
- Figura 130. Valores estadísticos de los contenidos de galio en todas las muestras pag 322
- Figura 131. Distribución del contenido en galio pag 323
- Figura 132. Diagrama Box-Plot para el galio pag 323

- Figura 133. Concentración de paladio en las muestras pag 324
- Figura 134. Valores estadísticos de los contenidos de paladio en todas las muestras pag 324
- Figura 135. Distribución del contenido en paladio pag 325
- Figura 136. Diagrama Box-Plot para el paladio pag 325
- Figura 137. Concentración de estaño en las muestras pag 326
- Figura 138. Valores estadísticos de los contenidos de estaño en todas las muestras pag 326
- Figura 139. Distribución del contenido en estaño pag 326
- Figura 140. Diagrama Box-Plot para el estaño pag 327
- Figura 141. Concentración de neodimio en las muestras pag 328
- Figura 142. Valores estadísticos de los contenidos de neodimio en todas las muestras pag 328
- Figura 143. Distribución del contenido en neodimio pag 328
- Figura 144. Diagrama Box-Plot para el neodimio pag 329
- Figura 145. Concentración de yodo en las muestras pag 329
- Figura 146. Valores estadísticos de los contenidos de yodo en todas las muestras pag 330
- Figura 147. Distribución del contenido en yodo pag 330
- Figura 148. Diagrama Box-Plot para el yodo pag 330
- Figura 149. Concentración de circonio en las muestras pag 331
- Figura 150. Valores estadísticos de los contenidos de circonio en todas las muestras pag 331
- Figura 151. Distribución del contenido en circonio pag 332
- Figura 152. Diagrama Box-Plot para el circonio pag 332
- Figura 153. Concentración de mercurio en las muestras pag 333
- Figura 154. Valores estadísticos de los contenidos de mercurio en todas las muestras pag 333
- Figura 155. Distribución del contenido en mercurio pag 333
- Figura 156. Diagrama Box-Plot para el mercurio pag 334
- Figura 157. Concentración de bismuto en las muestras pag 335
- Figura 158. Valores estadísticos de los contenidos de bismuto en todas las muestras pag 335
- Figura 159. Distribución del contenido en bismuto pag 336
- Figura 160. Diagrama Box-Plot para el bismuto pag 336
- Figura 161. Elementos que aparecen con concentraciones mayores de 0,1 mg/kg y menores de 0,4 mg/kg pag 337
- Figura 162. Concentración de telurio en las muestras pag 337
- Figura 163. Valores estadísticos de los contenidos de telurio en todas las muestras pag 338
- Figura 164. Distribución del contenido en telurio pag 338
- Figura 165. Diagrama Box-Plot para el telurio pag 338
- Figura 166. Concentración de torio en las muestras pag 339
- Figura 167. Valores estadísticos de los contenidos de torio en todas las muestras pag 339
- Figura 168. Distribución del contenido en torio pag 339
- Figura 169. Diagrama Box-Plot para el torio pag 340
- Figura 170. Concentración de escandio en las muestras pag 340
- Figura 171. Valores estadísticos de los contenidos de escandio en todas las muestras pag 341
- Figura 172. Distribución del contenido en escandio pag 341
- Figura 173. Diagrama Box-Plot para el escandio pag 341
- Figura 174. Concentración de talio en las muestras pag 342
- Figura 175. Valores estadísticos de los contenidos de talio en todas las muestras pag 342
- Figura 176. Distribución del contenido en talio pag 343
- Figura 177. Diagrama Box-Plot para el talio pag 343

- Figura 178. Concentración de itrio en las muestras pag 344
- Figura 179. Valores estadísticos de los contenidos de itrio en todas las muestras pag 345
- Figura 180. Distribución del contenido en itrio pag 345
- Figura 181. Diagrama Box-Plot para el itrio pag 345
- Figura 182. Concentración de samario en las muestras pag 346
- Figura 183. Valores estadísticos de los contenidos de samario en todas las muestras pag 346
- Figura 184. Distribución del contenido en samario pag 347
- Figura 185. Diagrama Box-Plot para el samario pag 347
- Figura 186. Concentración de germanio en las muestras pag 348
- Figura 187. Valores estadísticos de los contenidos de germanio en todas las muestras pag 348
- Figura 188. Distribución del contenido en germanio pag 348
- Figura 189. Diagrama Box-Plot para el germanio pag 349
- Figura 190. Concentración de indio en las muestras pag 349
- Figura 191. Valores estadísticos de los contenidos de indio en todas las muestras pag 350
- Figura 192. Distribución del contenido en indio pag 350
- Figura 193. Diagrama Box-Plot para el indio pag 350
- Figura 194. Concentración de praseodimio en las muestras pag 351
- Figura 195. Valores estadísticos de los contenidos de praseodimio en todas las muestras pag 351
- Figura 196. Distribución del contenido en praseodimio pag 352
- Figura 197. Diagrama Box-Plot para el praseodimio pag 352
- Figura 198. Concentración de gadolinio en las muestras pag 353
- Figura 199. Valores estadísticos de los contenidos de gadolinio en todas las muestras pag 353
- Figura 200. Distribución del contenido en gadolinio pag 353
- Figura 201. Diagrama Box-Plot para el gadolinio pag 354
- Figura 202. Concentración de niobio en las muestras pag 354
- Figura 203. Valores estadísticos de los contenidos de niobio en todas las muestras pag 354
- Figura 204. Distribución del contenido en niobio pag 355
- Figura 205. Diagrama Box-Plot para el niobio pag 355
- Figura 206. Elementos que aparecen con concentraciones menores de 0,1 mg/kg pag 356
- Figura 207. Concentración de rutenio en las muestras pag 356
- Figura 208. Valores estadísticos de los contenidos de rutenio en todas las muestras pag 357
- Figura 209. Distribución del contenido en rutenio pag 357
- Figura 210. Diagrama Box-Plot para el rutenio pag 357
- Figura 211. Concentración de antimonio en las muestras pag 358
- Figura 212. Valores estadísticos de los contenidos de antimonio en todas las muestras pag 358
- Figura 213. Distribución del contenido en antimonio pag 359
- Figura 214. Diagrama Box-Plot para el antimonio pag 359
- Figura 215. Concentración de osmio en las muestras pag 360
- Figura 216. Valores estadísticos de los contenidos de osmio en todas las muestras pag 360
- Figura 217. Distribución del contenido en osmio pag 361
- Figura 218. Diagrama Box-Plot para el osmio pag 361
- Figura 219. Concentración de disprosio en las muestras pag 362
- Figura 220. Valores estadísticos de los contenidos de disprosio en todas las muestras pag 362
- Figura 221. Distribución del contenido en disprosio pag 362
- Figura 222. Diagrama Box-Plot para el disprosio pag 363

- Figura 223. Concentración de hafnio en las muestras pag 363
- Figura 224. Valores estadísticos de los contenidos de hafnio en todas las muestras pag 364
- Figura 225. Distribución del contenido en hafnio pag 364
- Figura 226. Diagrama Box-Plot para el hafnio pag 364
- Figura 227. Concentración de wolframio en las muestras pag 365
- Figura 228. Valores estadísticos de los contenidos de wolframio en todas las muestras pag 365
- Figura 229. Distribución del contenido en wolframio pag 366
- Figura 230. Diagrama Box-Plot para el wolframio pag 366
- Figura 231. Concentración de platino en las muestras pag 367
- Figura 232. Valores estadísticos de los contenidos de platino en todas las muestras pag 367
- Figura 233. Distribución del contenido en platino pag 367
- Figura 234. Diagrama Box-Plot para el platino pag 368
- Figura 235. Concentración de erbio en las muestras pag 368
- Figura 236. Valores estadísticos de los contenidos de erbio en todas las muestras pag 368
- Figura 237. Distribución del contenido en erbio pag 369
- Figura 238. Diagrama Box-Plot para el erbio pag 369
- Figura 239. Concentración de iterbio en las muestras pag 370
- Figura 240. Valores estadísticos de los contenidos de iterbio en todas las muestras pag 370
- Figura 241. Distribución del contenido en iterbio pag 370
- Figura 242. Diagrama Box-Plot para el iterbio pag 371
- Figura 243. Concentración de oro en las muestras pag 371
- Figura 244. Valores estadísticos de los contenidos de oro en todas las muestras pag 372
- Figura 245. Distribución del contenido en oro pag 372
- Figura 246. Diagrama Box-Plot para el oro pag 372
- Figura 247. Concentración de uranio en las muestras pag 373
- Figura 248. Valores estadísticos de los contenidos de uranio en todas las muestras pag 373
- Figura 249. Distribución del contenido en uranio pag 374
- Figura 250. Diagrama Box-Plot para el uranio pag 374
- Figura 251. Concentración de europio en las muestras pag 375
- Figura 252. Valores estadísticos de los contenidos de europio en todas las muestras pag 375
- Figura 253. Distribución del contenido en europio pag 376
- Figura 254. Diagrama Box-Plot para el europio pag 376
- Figura 255. Concentración de renio en las muestras pag 377
- Figura 256. Valores estadísticos de los contenidos de renio en todas las muestras pag 377
- Figura 257. Distribución del contenido en renio pag 377
- Figura 258. Diagrama Box-Plot para el renio pag 378
- Figura 259. Concentración de terbio en las muestras pag 378
- Figura 260. Valores estadísticos de los contenidos de terbio en todas las muestras pag 379
- Figura 261. Distribución del contenido en terbio pag 379
- Figura 262. Diagrama Box-Plot para el terbio pag 379
- Figura 263. Concentración de iridio en las muestras pag 380
- Figura 264. Valores estadísticos de los contenidos de iridio en todas las muestras pag 380
- Figura 265. Distribución del contenido en iridio pag 381
- Figura 266. Diagrama Box-Plot para el iridio pag 381
- Figura 267. Concentración de holmio en las muestras pag 382

- Figura 268. Valores estadísticos de los contenidos de holmio en todas las muestras pag 382
- Figura 269. Distribución del contenido en holmio pag 382
- Figura 270. Diagrama Box-Plot para el holmio pag 383
- Figura 271. Concentración de rodio en las muestras pag 383
- Figura 272. Valores estadísticos de los contenidos de rodio en todas las muestras pag 384
- Figura 273. Distribución del contenido en rodio pag 384
- Figura 274. Diagrama Box-Plot para el rodio pag 384
- Figura 275. Concentración de tulio en las muestras pag 385
- Figura 276. Valores estadísticos de los contenidos de tulio en todas las muestras pag 385
- Figura 277. Distribución del contenido en tulio pag 386
- Figura 278. Diagrama Box-Plot para el tulio pag 386
- Figura 279. Concentración de tántalo en las muestras pag 387
- Figura 280. Valores estadísticos de los contenidos de tántalo en todas las muestras pag 387
- Figura 281. Distribución del contenido en tántalo pag 387
- Figura 282. Diagrama Box-Plot para el tántalo pag 388
- Figura 283. Concentración de lutecio en las muestras pag 388
- Figura 284. Valores estadísticos de los contenidos de lutecio en todas las muestras pag 389
- Figura 285. Distribución del contenido en lutecio pag 389
- Figura 286. Diagrama Box-Plot para el lutecio pag 390
- Figura 287. Dendograma del análisis de agrupamientos pag 400
- Figura 288. Gráfico de matrices de dispersión de Grupo 1 pag 401
- Figura 289. Gráfico de matrices de dispersión de Grupo 4 pag 402
- Figura 290. Correlación lineal entre molibdeno y niobio pag 403
- Figura 291. Representación de las funciones discriminantes para la clasificación en zonas de producción pag 407
- Figura 292. Representación de las funciones discriminantes para “especies” más apreciadas pag 409
- Figura 293. Representación de las funciones discriminantes para “especies” más acumuladoras pag 413

## INDICE DE ABREVIATURAS

CNS	sistema nervioso central
DCCD	diciclohexilcarbodiimida
DES	dietilstilbestrol
DNP	2,4 dinitrofenol
EDTA	ácido etilen-diamino-tetracético
EFSA	Agencia Europea de Seguridad Alimentaria
EPA	Agencia de Protección medioambiental de Estados Unidos
GDHB	$\gamma$ glutamil-3,4- dihidróxidobenzeno
HA	ácidos húmicos
HS	sustancias húmicas
ISTP	ingesta semanal tolerable provisional
JECFA	Comité Mixto FAO/OMS de Expertos en Aditivos Alimentarios
NADPH	nicotinamida adenina dinucleótido fosfato (forma reducida)
NADH	nicotinamida adenina dinucleótido (forma reducida)
OMS	Organización Mundial de la Salud
TSH	tirotropina (hormona)
WLB	basidiomicetos lignolíticos

## **INDICE**

<b>1. INTRODUCCION</b>	<b>19</b>
<b>1.1. IMPORTANCIA DEL TEMA</b>	<b>19</b>
<b>1.2. DESCRIPCIÓN DE LOS ÁMBITOS SUJETOS A BIOPROSPECCIÓN</b>	<b>24</b>
1.2.1. DESCRIPCIÓN GEOLÓGICA DE LA PROVINCIA DE BURGOS	24
1.2.1.1. Materiales geológicos de la provincia de Burgos	24
1.2.1.2. Descripción Geomorfológica de la provincia de Burgos	26
1.2.2. DESCRIPCIÓN CLIMÁTICA DE LA PROVINCIA DE BURGOS	28
1.2.3. LOS SUELOS DE LA PROVINCIA DE BURGOS	38
1.2.3.1. Horizontes edáficos y distribución de organismos vivos en los Suelos	38
1.2.3.2. Procesos edáficos que caracterizan a los suelos de Burgos	41
1.2.3.3. Tipos de suelo de la provincia de Burgos	42
1.2.3.4. Distribución de superficies	45
1.2.4. DESCRIPCIÓN DE LA VEGETACIÓN PRESENTE EN LA PROVINCIA DE BURGOS.	46
1.2.4.1. Series de vegetación	46
1.2.4.2. Especies arbóreas y arbustos predominantes	53
1.2.4.3. Principales cultivos	55
<b>1.3. ASPECTOS GENERALES SOBRE LAS SETAS</b>	<b>56</b>
1.3.1. LOS HONGOS. CARACTERÍSTICAS GENERALES	56
1.3.2. CLASIFICACIÓN. . PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DE LOS HONGOS PRODUCTORES DE SETAS	58

1.3.2.1. Principales características de los hongos del filo Ascomycota	59
1.3.2.2. Principales características de los hongos del filo Basidiomycota	62
<b>1.3.3. ASPECTOS ESTRUCTURALES DE LOS HONGOS</b>	<b>64</b>
1.3.3.1. Composición de la pared celular	67
<b>1.3.4. NUTRICIÓN Y FISIOLOGÍA DE LOS HONGOS</b>	<b>68</b>
<b>1.3.5 ECOLOGÍA DE LOS HONGOS EN EL SUELO</b>	<b>73</b>
1.3.5.1. Factores que condicionan el crecimiento de los hongos en el suelo	73
1.3.5.2. Influencia de la actividad de los hongos en la fertilidad del Suelo	75
1.3.5.2.1. Principales componentes húmicos	78
1.3.5.2.2. Papel de los hongos en la degradación de la materia orgánica	80
1.3.5.2.3. Degradación y transformación de las sustancias húmicas por basidiomicetos	81
1.3.5.2.4 Papel de las enzimas oxidantes no específicas en la transformación de las sustancias húmicas	83
1.3.5.2.5 Cambios físicos y químicos en las sustancias húmicas por hongos de podredumbre blanca y degradadores de materia vegetal	85
1.3.5.2.6 Degradación y transformación de sustancias húmicas por Ascomicetos	86
1.3.5.2.7 Acción lignolítica de los basidiomicetos en los suelos	88
1.3.5.2.8. Crecimiento en el suelo de basidiomicetos lignolíticos que viven sobre la madera	88
1.3.5.2.9. Interacciones entre los basidiomicetos lignolíticos que viven sobre la madera y los organismos del suelo	91
1.3.5.2.10 Producción de enzimas extracelulares	93
<b>1.4. INTERACCIONES ENTRE MINERALES DEL SUELO Y HONGOS</b>	<b>96</b>



1.4.1 INTERACCIÓN DE LOS MINERALES DEL SUELO CON ORGANISMOS VIVOS	96
1.4.2 DISPONIBILIDAD DE LOS METALES CON POTENCIALIDAD TÓXICA EN EL SISTEMA SUELO-PLANTA	100
1.4.3. CAPACIDAD TÓXICA DE LOS METALES EN LOS HONGOS	102
1.4.4. REGULACIÓN DE LA DISPONIBILIDAD DE IONES DE LA SOLUCIÓN IÓNICA DEL SUELO EN EL SENO DE LOS HONGOS.	103
1.4.4.1 Tolerancia y resistencia fúngica a los metales con potencialidad tóxica.	104
1.4.4.2. Influencia medioambiental en la toxicidad de los metales para con los hongos	106
1.4.4.3 Distintos modos fúngicos de acumular metales. Influencia de factores externos.	106
1.4.4.3.1 Desplazamiento o sustitución de iones metálicos esenciales que forman parte de biomoléculas, o fijación a biomoléculas. Secuestración	106
1.4.4.3.2 Ruptura de la integridad o interrupción de la continuidad de la membrana celular.	112
1.4.4.3.3 Cambios en la permeabilidad de la membrana	112
1.4.4.3.4 Transformaciones de los metales	113
1.4.4.3.5 Síntesis de metalotioneinas o de $\gamma$ -glutamilpéptidos	114
1.4.4.3.6 Excreción extracelular de metabolitos.	115
1.4.4.3.7 Biosorción por las paredes celulares	117
1.4.4.3.8 Disminución de procesos de transporte	118
1.4.4.3.9 Comportamiento intracelular	124
1.4.4.3.10 Influencia del pH	126
1.4.4.3.11 Influencia del medio. Potencial redox	127
1.4.4.3.12 Influencia de la materia orgánica, arcillas y otros componentes del suelo	128
<b>1.5 ASPECTOS GENERALES SOBRE LOS ELEMENTOS QUÍMICOS EVALUADOS EN EL PRESENTE ESTUDIO.</b>	<b>129</b>

<b>2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS</b>	188
<b>2.1 ESTUDIOS SOBRE CONTENIDO DE METALES EN SETAS</b>	188
<b>2.2 EL ESTADO DEL SUELO Y ACUMULACIÓN FUNGICA DE METALES</b>	218
<b>2.3 INFLUENCIA DE LA CONTAMINACIÓN AMBIENTAL/INDUSTRIAL</b>	223
<b>2.4 BIOACUMULACIÓN EN SETAS CULTIVADAS</b>	240
<b>2.5 BIOACUMULACIÓN DE LANTÁNIDOS Y METALES RADIATIVOS</b>	244
<b>3. OBJETIVOS</b>	247
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b>	247
<b>4.1. MUESTRAS</b>	247
4.1.1 Muestras de setas	247
4.1.2 Muestras de suelos	249
<b>4.2. MATERIAL Y MÉTODOS</b>	249
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	253
<b>5.1 ESTUDIO POR ELEMENTOS</b>	254
<b>5.2 ESTUDIO DE ACUMULACION DE METALES POR ESPECIES</b>	390
<b>5.3 ESTUDIO POR ZONAS</b>	395
<b>6. ANALISIS ESTADISTICO</b>	398
<b>7. CONCLUSIONES</b>	414
<b>8. BIBLIOGRAFIA</b>	418
<b>9. ANEXO</b>	444
Mapas	

## **1. INTRODUCCION**

### **1.1. IMPORTANCIA DEL TEMA**

Los desastres ecológicos, como los recientes vertidos tóxicos de Hungría, provocan una gran alarma social potenciada por el gran eco que estos sucesos tienen en los medios de comunicación. Gracias a ello una gran parte de la población toma conciencia, aunque sea de modo temporal, de los graves riesgos asociados a la presencia de elementos contaminantes en el medio ambiente y de la necesidad de estudios para conocer los niveles de polución existente en diversos medios y el potencial riesgo para la salud humana. Por desgracia, en este mundo informativo muchas veces guiado por el sensacionalismo, nuevas noticias pasan a ocupar el lugar de las antiguas con lo que parece como si el problema desapareciese y se viese sustituido por otros nuevos con lo que el nivel de alarmismo social también decrece en una gran parte de la población. Sin embargo, la realidad es que el problema del deterioro medioambiental se mantiene, aunque ya no sea noticia de primera plana y persisten asimismo los problemas sanitarios asociados a la presencia de ciertos polucionantes en el medioambiente. Por ello es necesario establecer políticas de protección del medio ambiente con planes efectivos de seguimiento de los niveles de contaminantes, potenciando estudios de evaluación de niveles de residuos y conociendo más profundamente los mecanismos de bioacumulación de polucionantes en el medio ambiente y en la cadena alimentaria. Una línea de investigación muy interesante es la búsqueda de posibles organismos bioindicadores que simplifiquen los estudios de impacto ambiental de los polucionantes.

La contaminación de los suelos es un problema ambiental grave que afecta a aquellos países que han desarrollado, desde los comienzos de la revolución industrial, actividades de extracción de minerales y, sobre todo, procesos industriales intensos con actividad química, en los que se producen abundantes residuos que van a parar a los ríos, al aire. Un problema adicional es el de los residuos sólidos que se acumulan en vertederos, más o menos aislados del entorno, pero sin preocuparse en la mayor parte de los casos de sus efectos sobre el medio ambiente.

La preocupación por los efectos de la contaminación de los suelos es muy posterior a la sensibilización por los problemas de contaminación del aire y de las aguas. En 1972, la Carta Europea de Suelos del Consejo de Europa reconoció que los suelos, como recurso no renovable o de muy lenta recuperación, necesitan de una especial protección para evitar, tanto su destrucción o degradación por procesos de erosión y deficiencias en las técnicas de cultivo, como su contaminación por aporte de sustancias tóxicas. En 1986 se produjo la primera directiva europea (Directiva 86/278 sobre aplicación de lodos de depuradora en suelos agrícolas) dedicada específicamente a la protección de los suelos. También en 1986 se establecieron formalmente en Berlín las bases científicas para la protección del suelo (Scientific Basis for Soil Protection in the European Community) y es a partir de ese año cuando comenzó a considerarse la necesidad de proteger los suelos en los Programas de Acción de la UE en materia de Medio Ambiente. En el quinquenio de 1987 a 1992 se reconoció la necesidad de que existiese una reglamentación específica sobre suelos y se instó a los países miembros a que elaborasen normas para promover esta protección mediante la coordinación de las diferentes políticas sectoriales que puedan afectarlos. En el quinquenio de 1993 a 1997 se destacó la necesidad de prestar una especial atención a la prevención y reducción de los problemas causados por los residuos en los suelos con el fin de que no afectasen a las posibilidades de desarrollo y supervivencia de las generaciones futuras.

Dentro de Europa, Holanda ha sido el país pionero en el establecimiento de normas técnicas para determinar los niveles de fondo, niveles guía y niveles críticos de diversos contaminantes en suelos. Dichas normas aparecen reflejadas en las Tablas A-B-C o “lista holandesa” del Ministerio de Salud Pública holandés, publicadas por primera vez en 1987 y revisadas en 1991 y 1994. Posteriormente se realizaron diferentes adaptaciones de estas tablas en las que se recogía el peso que debía darse a los diferentes porcentajes de

contaminantes presentes en la materia orgánica y la fracción arcillosa. Uno de los 7 grupos de polucionantes incluidos en estas tablas es el de los metales pesados, componentes con gran impacto ambiental debido, tanto a la baja tasa de degradación, como al carácter bioacumulativo de muchos de ellos. Algunos de estos metales son esenciales a bajas concentraciones, pero tóxicos cuando se supera un cierto umbral; mientras que otros son tóxicos “per se”. En el año 2003 se presentó en Gran Bretaña (Nicholson, 2003) un inventario del contenido de metales pesados (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, Cr, As y Hg) en 2000 suelos agrícolas de Inglaterra y Gales, que puso de manifiesto la necesidad de desarrollar estrategias para reducir el contenido de dichos metales y establecer políticas destinadas a la protección del suelo. En 2004, la Unión Europea finalizó los trabajos científicos y técnicos para el desarrollo global de la “Estrategia temática para la protección de suelos” (EUR 21319 EN). En su volumen IV trataba de la contaminación y manejo de suelos, donde se establecía el estado del suelo previa evaluación de las fuerzas directoras que condicionaban las presiones e impactos ambientales y sus respuestas. Este mismo concepto se desarrolló en Estados Unidos, con la aprobación del Congreso y del Senado en el año 2009 de la definición del suelo como recurso natural que se debe conservar a todos los efectos con el mismo rango que el agua y el aire.

En España la preocupación por la contaminación del suelo y sus consecuencias se puso de manifiesto por primera vez en el Plan Nacional de Recuperación de Suelos Contaminados, aprobado en 1994. En él se contemplaban, para 4.500 áreas inventariadas, actuaciones en 274 puntos graves detectados en nuestro país. En la Comunidad de Castilla y León, la antigua Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio realizó, en colaboración con el Ministerio de Medio Ambiente, estudios encaminados a delimitar los lugares afectados por acumulación concentrada e incontrolada de residuos tóxicos, así como Proyectos para descontaminar esos lugares, de los cuales ya se ha ejecutado uno en el término municipal de Boecillo, en la provincia de Valladolid. En abril de 1998 fue aprobada la Ley de Residuos que englobaba y actualizaba toda la normativa anterior relativa a este tema, y que contemplaba por primera vez en la Legislación Española, la gestión de los suelos contaminados. Uno de los primeros requisitos para su aplicación era conocer cuáles eran los niveles normales o de fondo de metales pesados, así como los valores a partir de los cuales se podía hablar de contaminación. En nuestro país no se ha llegado a establecer aún con carácter legal ningún criterio de calidad en suelos, aunque se han incluido niveles indicativos de evaluación en el Plan Director para la Protección del

Suelo en el País Vasco o en los Criterios Provisionales de Calidad del Suelo en Cataluña. La Consejería de Medio Ambiente ha preparado una propuesta metodológica para determinar estos niveles de fondo en Castilla y León.

En lo que respecta a las setas la normativa que establece los límites máximos de metales pesados en las setas y hongos a nivel europeo se recoge en el Reglamento (CE) nº 466/2001 de 8 de marzo por el que se fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimentarios. En este documento se recogen los máximos niveles de diversos metales para alimentos, pero sólo se establecen límites para cadmio y plomo en setas cultivadas. Este Reglamento fue modificado por el Reglamento 221/2002 de fecha 6 de febrero de 2002 que cambió el contenido máximo de algunos contaminantes en productos alimentarios. Una segunda modificación se produjo con el Reglamento 242/2004 de fecha 12 de febrero de 2004 en lo que se referente al estaño inorgánico en los alimentos.

Modificaciones posteriores fueron el Reglamento 78/2005 del 19 de enero de 2005, que modificaba al 466/2001 en lo referente a metales pesados, el Reglamento 1881/2006 de fecha 19 de diciembre de 2006, que fijaba el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimentarios (aplicable a partir del 1 de marzo de 2007). Y el Reglamento 629/2008 de 2 de julio de 2008, por el que se fijaba el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimentarios. Entre las modificaciones más destacables de este nuevo Reglamento cabe resaltar el establecimiento de niveles máximos de plomo, cadmio y mercurio en complementos alimentarios, que hasta el momento no existían, diferenciando dichos límites en el caso del cadmio para los complementos alimentarios a base de algas, por la tendencia de éstas a acumular el metal. Asimismo, se establecían límites máximos de plomo y mercurio para setas. El último Reglamento que afecta a las setas es el 629/2008 de 2 de julio de 2008.

Entre las disposiciones nacionales el Real Decreto 61/2005, de 21 de enero de 2005, por el que se fijaban los métodos de toma de muestras y de análisis para el control oficial del contenido máximo de estaño en alimentos enlatados (BOE 22/01/2005) y la Orden SCO/3427/2005 del 25 de octubre (BOE 4/11/2005) que fijaba los métodos de toma de muestras y análisis para el control oficial del contenido máximo de plomo, cadmio y

mercurio en los productos alimentarios. Se ha modificado en parte en el Reglamento 333/2007 de 28 de marzo de 2007.

La Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición ha elaborado un listado para inspección y control de metales pesados, pero sólo para productos de pesca.

A nivel nacional hay que destacar que no existe en España ninguna legislación o normativa diferente de la europea que contemple límites específicos de metales pesados para setas. En otros países, la legislación más específica y reciente ha sido la establecida en la República Checa, que marca los límites máximos tanto para hongos silvestres como cultivados, y que ha sido tomada como referencia en algunos estudios científicos (Kalac & Svoboda, 2000).

## **1.2. DESCRIPCIÓN DE LOS ÁMBITOS SUJETOS A BIOPROSPECCIÓN.**

Este apartado proporciona conocimientos asociados a la geología, clima, suelos y vegetación de la Provincia de Burgos, con especial atención a las áreas en la que se han realizado los muestreos, objeto de bioprospección.

### **1.2.1. DESCRIPCIÓN GEOLÓGICA DE LA PROVINCIA DE BURGOS.**

El Atlas del Medio Físico de Burgos del Instituto Geológico y Minero (1988) y el Atlas del Medio Hídrico de Burgos (1998) nos facilitan una descripción muy completa de la Geología de la provincia Burgalesa. Se han tenido también en cuenta en la elaboración de este apartado, algunas hojas del “Mapa Geológico de España” y el trabajo de Colchen “*Geología de la Sierra de la Demanda*” (1974). Se consultaron asimismo las tesis de Benito Calvo A. “*Análisis geomorfológico y reconstrucción de paleopaisajes neógenos y cuaternarios en la Sierra de Atapuerca y valle medio del río Arlanzón*” (2004), Morales Rodríguez, C.G. “*El relieve de los Montes Obarenes (Burgos)*” (1999) y el trabajo de García Fernández “*Estudio geomorfológico de las Loras*” (1980).

#### **1.2.1.1. Materiales geológicos de la provincia de Burgos**

En el territorio de la provincia de Burgos afloran materiales de prácticamente todos los periodos geológicos, desde el Paleozoico inferior con una antigüedad de alrededor de 550 millones de años, hasta el Cuaternario con una antigüedad inferior a 2 millones de años.

Desde un **punto de vista geológico**, el sustrato rocoso de la provincia de Burgos está constituido por tres conjuntos litoestratigráficos con características diferentes:

a) El primer conjunto estratigráfico está representado por los ***materiales más antiguos, precámbricos o paleozoicos***, que se extienden ampliamente por el sector centro-oriental de la provincia (Sierra de la Demanda) y tienen una pequeña representación en el extremo sur, en las proximidades de Fuentenebro; estos materiales presentan una notable variedad de litologías (pizarras, cuarcitas, neises y calizas) y muestran una estructura tectónica compleja, encontrándose intensamente plegados y fracturados.



b) El segundo conjunto estratigráfico está formado por los *materiales mesozoicos*, que constituyen la parte septentrional de la provincia, extendiéndose asimismo por el sector sur-oriental, bordeando la Sierra de la Demanda, así como por el extremo más meridional de la misma. Este conjunto estratigráfico presenta una gran variedad litológica con facies carbonatadas y siliciclásticas agrupables en cuatro grandes unidades estratigráficas, con características litológicas y evolución geológica particular, que son de muro a techo: el Triásico, el Jurásico marino carbonatado, el Jurásico Superior-Cretácico inferior predominantemente siliciclástico y el Cretácico superior, que comienza en las arenas de Utrillas, pero que es mayoritariamente de naturaleza carbonatada.

c) El tercer conjunto estratigráfico está representado por los *materiales terciarios* que aparecen distribuidos en tres grandes dominios morfoestructurales: la cuenca del Duero, la cuenca del Ebro y la cordillera Vasco-Cantábrica. Las cuencas del Duero y Ebro constituyen dos de las grandes depresiones interiores de la Península Ibérica rellenas por sedimentos depositados en ambiente continental y de composición litológica variada: arcillas, limos, arenas, gravas y calizas, si bien el predominio de los sedimentos arcillosos es bastante manifiesto en la mayor parte de las zonas. El desarrollo de terrazas y sedimentos aluviales cuaternarios es, asimismo, abundante en estas áreas.

Desde el **punto de vista tectónico** se pueden considerar igualmente tres áreas estructurales diferenciadas.

1ª.- Las *rocas paleozoicas* de la Sierra de la Demanda presentan una importante deformación con desarrollo de pliegues y cabalgamientos, en muchos casos con esquistosidad relacionada. En el pequeño afloramiento de neises y metasedimentos ordovícicos y preordovícicos del extremo sur de la provincia, la deformación es asimismo muy importante y está ligada al desarrollo de un metamorfismo de grado medio.

2ª.- Los *materiales mesozoicos* del norte, sur y este de la provincia están deformados durante el ciclo alpino. El sector septentrional (conocido geológicamente como cuenca Vasco-Cantábrica), constituye la prolongación occidental de los Pirineos y la parte oriental de la provincia forma parte de la cordillera Ibérica. Todos estos materiales están afectados por estructuras compresionales, cabalgamientos, fallas y pliegues relacionados, sin desarrollo de esquistosidad ni metamorfismo.

3<sup>a</sup>.- Los *sedimentos terciarios y cuaternarios* se encuentran prácticamente indeformados, con una disposición normalmente horizontal, con la excepción de las áreas próximas a los relieves alpinos donde se encuentran con mayor o menor buzamiento y a veces (como en el caso del borde norte de la Sierra de la Demanda), pueden llegar a estar cabalgados por los materiales más antiguos.

### **1.2.1.2. Descripción Geomorfológica de la provincia de Burgos**

En Burgos están representados cuatro grandes conjuntos morfoestructurales de la Península Ibérica: Montes Vasco-Cantábricos, Cordillera Ibérica y Depresiones del Duero y Ebro.

El dominio morfoestructural Vasco-cantábrico burgalés es una región de grandes formas monoclinales perteneciente a la cabecera de la cuenca hidrográfica del Ebro, son la rama meridional de la Cordillera Cantábrica, se extienden por el tercio septentrional de la provincia, la comarca de las Merindades. Tiene prolongación hacia el sur y oeste por las Parameras de la Lora y Masa y se extiende en el este hacia la cuenca de Miranda. Predominan los relieves estructurales con fuerte incidencia kárstica y aquellos otros ligados a la instalación de la red de drenaje por epigénesis con el cauce del Ebro sobre los páramos de la Lora como ejemplo más representativo. Son paisajes con cuevas modeladas sobre calizas, definidas por la estructura tectónica. El relieve está condicionado por la estructura, así encontramos superficies de páramo y cantiles en los bordes, desarrollados sobre las calizas; laderas de articulación sobre materiales margosos y fondos de valle estructural sobre arenas y margas. A ello se añade el desarrollo de cañones. Son todas ellas unidades de amplia extensión espacial, lo que confiere al conjunto gran amplitud. En la Lora aparece un tipo original de relieve inverso, definido por la alternancia de extensas depresiones abiertas en los materiales arenosos del núcleo de los anticlinales y elevados sinclinales colgados, que destacan netamente, a través de potentes escarpes verticales, entre los que se escalonan rellanos y depresiones ortoclinales.

Los procesos activos se concretan en los siguientes: Procesos de disolución en las calizas, que afectan tanto a la superficie de páramos con desarrollo de “lapiaces”, como a la formación de galerías y dolinas. En los cantiles encontramos, al pie, conos de derrubios que tapizan las laderas, producto de la gelifracción de los frágiles materiales calizos.

La red de drenaje incide sobre dichas estructuras dando lugar a importantes aperturas cataclinales y hoces, y también a pérdidas de tipo kárstico (Sotoscueva), así como al desarrollo de un importante sistema hipogeo (Ojo Guareña). Sobre la gran estructural sinclinal de Villarcayo-Medina- Treviño se configura una morfología general aplanada y deprimida (580-600 m), solamente atravesada por corredores ortoclinales de escaso relieve debidos a la erosión diferencial.

El corredor de La Bureba es el vértice occidental de la Depresión del Ebro y el pie de monte natural de la montaña burgalesa. Su orografía está condicionada por el fuerte encajamiento fluvial en el potente relleno sedimentario terciario, lo que determina un importante desnivel topográfico respecto a los sectores más occidentales de la provincia. La progresiva jerarquización del río Ebro y sus afluentes, conlleva el desarrollo de relieves estructurales individualizados en pequeñas plataformas carbonatadas y secuencias escalonadas de glaciais y terrazas fluviales.

El centro-oriental de la provincia es un conjunto montañoso de orientación Ibérica (NO-SE) con dos unidades elementales. La mitad septentrional (Sierra de la Demanda) es un macizo antiguo, masivo y elevado en época alpina; sirve de divisoria entre las cuencas del Ebro y del Duero. El sur es el dominio de las sierras tabulares sobre materiales cretácicos con relieves invertidos y rasgos apalachianos. Glaciarismo y arrasamientos con karstificación son, respectivamente, los rasgos más destacados de su modelado. Esta área de relieve accidentado, el entrante de la Serrezuela de Pradales en los confines meridionales, fronterizos con Segovia, es de extensión mucho más reducida y con alturas y altitudes menores.

El oeste de la provincia se asienta sobre la Depresión del Duero. Constituye una altiplanicie de mediana altitud ligeramente inferior a los 1.000 m, modelada sobre un relleno sedimentario terciario degradado por la jerarquización e incisión de la red fluvial que se articula en torno al sistema Pisuerga-Arlanza-Arlanzón, en el norte, y al propio Duero al sur. Corresponden a esta zona las llanuras que aparecen por el oeste y el sur de la provincia. El resultado de esa evolución fluvial es una red de valles de morfología escalonada en grandes segmentos rectilíneos y marcada asimetría transversal. Los interfluvios se suelen caracterizar por un modelado alomado y banal, excepto en las regionales ocupadas por los páramos calcáreos: los de la franja NE-SO entre los ríos

Brullés y Arlanzón, y los del sector meridional que atraviesa el Duero. Son magníficas superficies estructurales con modificaciones poligénicas de erosión-acumulación construidas sobre los términos finales de la serie carbonatada finineógena.

Los páramos corresponden a las llanuras más perfectas y están definidos por la coincidencia de máxima altitud topográfica y estratigráfica en el nivel de las calizas depositadas a finales del Mioceno. Entre ellas se abren anchos valles, con fondo plano. A sus lados fluyen otros más pequeños, que ascienden con suavidad hasta terminar, como valles en cuna, fundidos y confundidos con el nivel estructural de las plataformas culminantes. Algunos sectores de páramo han quedado aislados, en forma de cerros testigos, como el que sirve de fundamento al castillo de Castrojeriz. Se extienden en el oeste de la provincia a partir de una línea que va desde el sur de Villadiego hasta el sur de Castrojeriz.

Al noroeste hay un conjunto de campiñas, son suaves y onduladas superficies labradas por la erosión en las blandas arcillas terciarias, con menor altitud que los páramos, porque el desmantelamiento ha profundizado hasta niveles más bajos. Forman una sucesión de colinas y ondulaciones de pendiente muy escasa que rodean vaguadas extensas y de fondo casi plano, donde el cereal ocupa casi todo el espacio, transformado en un terrazgo desnudo de árboles. En el extremo meridional, hay otro sector de campiña, en la Ribera del Duero, con un ancho valle en torno al cual se ha tallado una superficie ligeramente ondulada, en la que han quedado en resalte pequeñas eminencias de gravas, donde se asientan las viñas (Moreno Peña, 1984). Desde aquí hacia el norte se sucede un conjunto de páramos entrecortados por valles y riberas de anchura variable. Llegan hasta los alrededores de la ciudad de Burgos y se continúan en el oeste por las tierras del Cerrato palentino.

### **1.2.2. DESCRIPCIÓN CLIMÁTICA DE LA PROVINCIA DE BURGOS**

Entre los factores que determinan la presencia de hongos y plantas en una zona, merece especial estudio por su influencia el clima. Para este estudio nos hemos basado en los datos suministrados por el Instituto Meteorológico Nacional (2004) y por el Ministerio de Agricultura (2004), de todos los datos de la provincia de Burgos nos hemos fijado especialmente en los que corresponden a las zonas donde se han recogido muestras de

setas, es decir las zonas húmedas de la provincia: comarca de Páramos, La Bureba y la zona de la Sierra o comarca de Pinares. Los observatorios son Burgos, Quintanar de la Sierra, Quintanilla Sobresierra, Arlanzón y Oña. Estos observatorios nos proporcionan datos al menos de temperaturas y precipitaciones; el de Burgos además proporciona datos completos.

En todas estas zonas la altitud media oscila entre 750 y 1100 metros en tanto que las precipitaciones medias oscilan entre los 500 mm y los 1000 mm según la zona, siendo ésta una pluviometría elevada si la comparamos con la precipitación media en la meseta castellana. En las figuras 1 y 2 aparecen el Mapa de precipitación media anual de Burgos y el de temperatura media anual en °C.

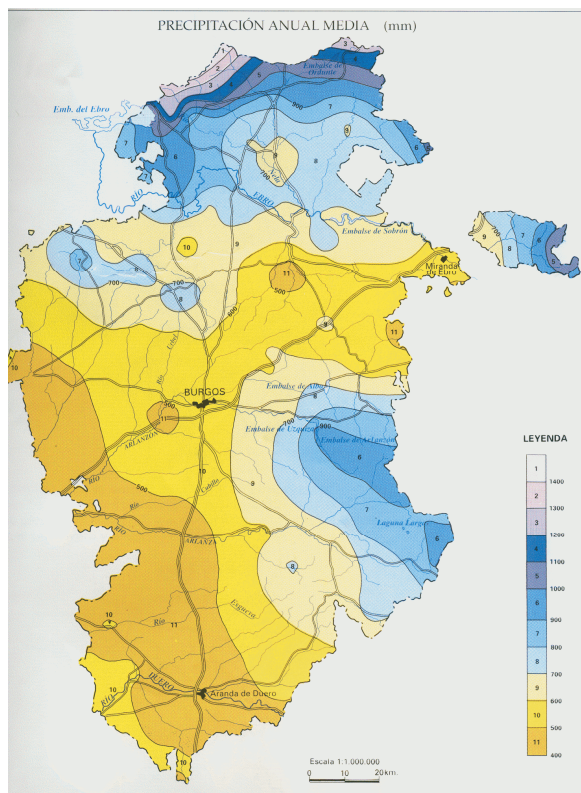


Figura nº 1 Mapa de Precipitación media anual en mm

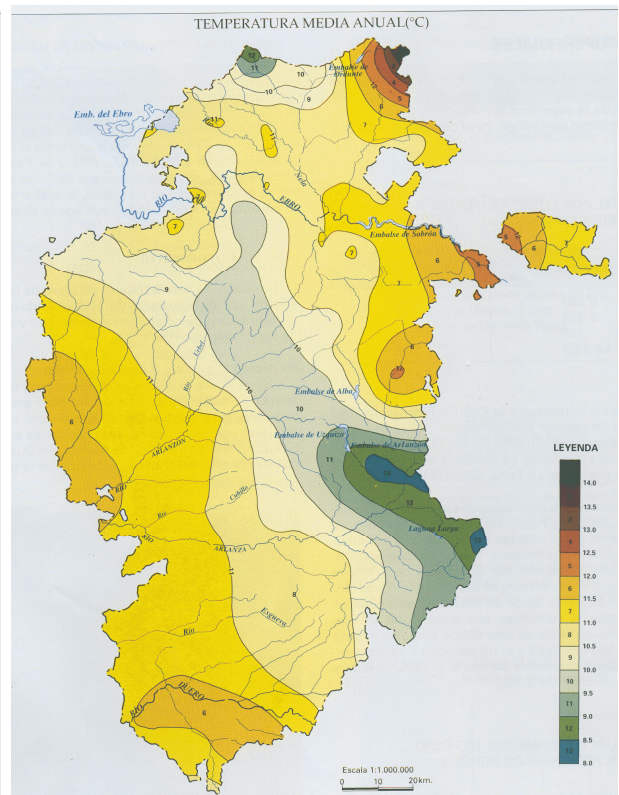


Figura nº 2 Mapa de temperatura media anual en °C

El clima de la zona de Burgos ciudad es frío y moderadamente seco en verano; los inviernos son largos y fríos. Es un clima de transición entre el de la meseta y el clima de montaña. Las temperaturas mínimas son bajas, especialmente en invierno, y las heladas numerosas. Las primeras heladas se producen a partir del 20 de octubre y las últimas

heladas tienen lugar en torno al 15 de abril por término medio. A pesar de esto el clima se clasifica como mediterráneo por el periodo seco que existe en verano.

La precipitación media anual en Burgos capital es de 560,2 mm, la mayor parte en forma de lluvia, aunque también son frecuentes las nevadas. Las precipitaciones más elevadas se producen en primavera, siendo el mes de mayo el más lluvioso del año; los datos de precipitación incluyen también la caída en forma de nieve o granizo. Una característica de las precipitaciones es la gran variabilidad de las lluvias de primavera, hay años muy secos y otros muy lluviosos, a diferencia de las lluvias de otoño con variabilidad interanual mucho menor. En febrero se registra un apreciable mínimo de precipitaciones (Roldán Fernández, 1987). La precipitación máxima mensual es 184,3 mm registrada en octubre de 1960; la máxima precipitación en un día es de 63,1 mm., el 24 de junio de 1943. El número medio de días de lluvia al mes es de 14,1 en octubre y 14 en mayo, mientras que en julio son 6 días.

Los veranos son frescos y suaves, el mes más cálido es julio; durante el día suben las temperaturas, pero en general moderadamente. Julio es también el mes con mayor número de días despejados. El periodo de otoño es siempre más cálido que el de primavera.

El número medio de heladas por año es 65,5, correspondiendo el valor máximo mensual a enero con 17,5 días. El periodo libre de heladas para Burgos capital es de 163 días como valor anual medio, pero en las zonas altas este periodo se reduce, en Quintanar de la Sierra la duración de este periodo es de 112 días. Las heladas influyen mucho en la aparición de las setas, especialmente en el otoño, en cuanto aparecen las heladas desaparecen la mayor parte de las setas, sólo algunas especies son capaces de fructificar con bajas temperaturas (Moreno Peña, 1993).

Los vientos dominantes son de dirección Este y Suroeste, con velocidades en general poco elevadas. El valor medio de las velocidades alcanzadas por las rachas máximas anuales del viento es de 104 Km/h. La presión media anual en Burgos es de 688,9 mm.

En la zona al este de Burgos, el Valle de Juarros, La Pedraja y la zona del Puerto de la Brújula, las temperaturas son similares a Burgos ciudad, uno o dos grados más frías por término medio, y las precipitaciones más abundantes, con un valor medio de 730 mm.

En la zona norte, Comarca de Páramos, las temperaturas son 2 °C más bajas que en la zona de Burgos ciudad alcanzando la precipitación media los 712 mm.

En la zona de la Sierra las temperaturas son también unos 2- 3 °C (Quintanar de la Sierra) más bajas que en la zona de Burgos ciudad, la precipitación media alcanza los 1000 mm.

En la zona de Oña la altitud es 600 m, las temperaturas son 2 °C superiores por término medio y la precipitación anual 661 mm.

Las precipitaciones de primavera y de otoño son las que más van a influir en la abundancia o escasez de desarrollo de setas cada año, normalmente en un año lluvioso la cantidad de setas que aparece puede triplicar la cantidad de un año seco. La precipitación aumenta a medida que vamos hacia el norte, alcanza los 720 mm en Villarcayo; en las zonas de montaña también aumentan las precipitaciones llegando a los 1.000 mm en Quintanar, en estas zonas llueve algo más en verano y se atenúa la aridez estival.

Un parámetro interesante para evaluar los posibles periodos secos es la *Evapotranspiración potencial*, propuesto por Thornthwaite (1948). Este parámetro se calcula por meses en función de la temperatura media mensual con sendas correcciones según la latitud, y el índice calórico anual. Se consideran periodo seco los meses en los que la precipitación no llega a la mitad de la evapotranspiración potencial. Para Burgos los datos de evapotranspiración aparecen reflejados en la tabla nº 1. De acuerdo con esos datos, en la zona en torno a Burgos capital el periodo seco incluye los meses los meses de julio agosto y septiembre en tanto que para el resto de las zonas donde se realiza este trabajo el periodo seco incluye únicamente los meses de julio y agosto. (Elías Castillo, 1977). En la tabla nº 1 se adjuntan datos de la ETP y la precipitación media mensual.

Mes	En	Fe	Ma	Ab	My	Jn	Jl	Ag	Se	Oc	No	Di	Año
ETP	7	12	31	40	68	96	115	107	81	49	22	9	637
Precipitación mm	46	37	54,4	48,1	61,2	53	28	26,9	41,2	55	53	56,4	560,2

Tabla nº 1 ETP y precipitación media por meses del año en Burgos capital

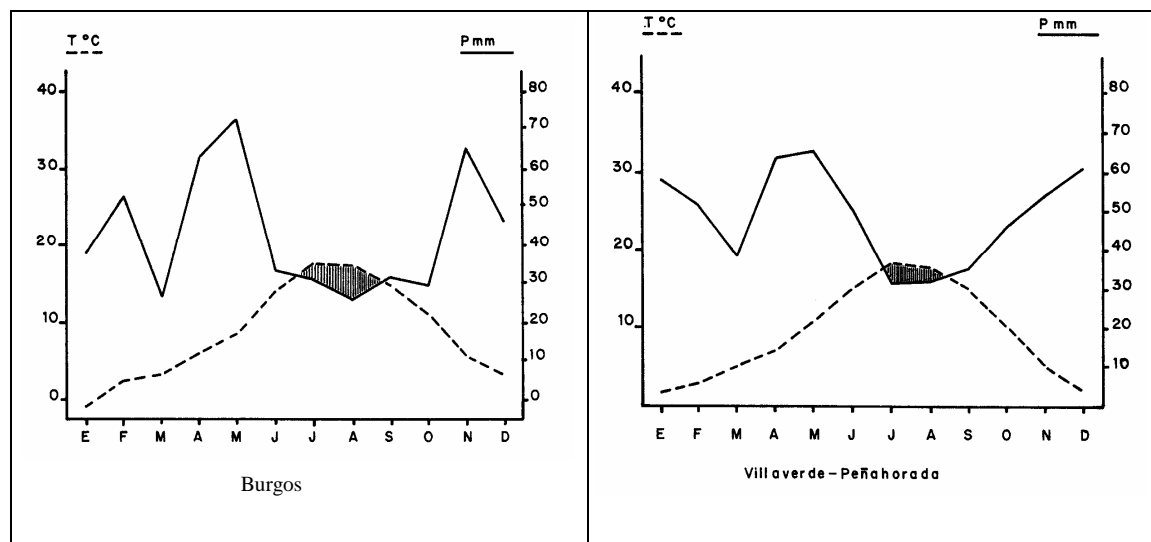


Figura nº 3 Diagramas ombrotérmicos en dos puntos de la provincia de Burgos

En la figura 3 se recogen los diagramas ombrotérmicos correspondientes a Burgos capital y a Villaverde-Peñahorada, en estos diagramas aparece la precipitación de cada mes y la temperatura media, la escala de temperaturas es el doble que la escala de precipitaciones.

Para caracterizar el clima de la provincia burgalesa puede ser interesante aplicar una serie de índices y clasificaciones climáticas propuestos por distintos autores entre los que cabe destacar los siguientes:

**Índice de Lang** es un índice termopluiométrico muy simple para dar una idea aproximada del clima. Se calcula mediante la expresión:

$$I_L = \frac{P}{T}$$

Donde P es la precipitación media anual en mm y T la temperatura media mensual expresada en °C.

Para Burgos capital el valor resultante de este índice es  $I_L = 53$  lo que se corresponde con valores de una zona húmeda de estepa y sabana. Para la zona de Arlanzón, Alarcia y Pradoluengo el índice  $I_L = 97$  propio de zona húmeda de bosques claros y para la zona de Quintanar de la Sierra  $I_L = 106$  propio de zona húmeda de grandes bosques.

**Índice de aridez de Martonne.**: Es también un índice termopluiométrico que se calcula a partir de la fórmula:



$$I_M = \frac{P}{T + 10}$$

En donde P y T son los mismos términos que en la fórmula anterior

A la provincia Burgalesa le corresponde un valor de  $I_M = 27.3$  que corresponde a regiones de los cereales o cultivo de secano, zona subhúmeda. La zona de Quintanar en cambio quedaría incluida en la zona húmeda.

**Índice de Dantín Cereceda-Revenga:** Este índice es también termopluviométrico y se calcula por la expresión es

$$I_{DR} = \frac{100T}{P}$$

En donde P y T son los mismos términos que en fórmulas anteriores

Según este índice serán zonas húmedas o subhúmedas aquellas en que el valor del índice esté entre 0 y 2; zonas semiáridas si el índice está entre 2 y 3, más de 3 serán zonas áridas. Para Burgos, el valor es 1,9, corresponde a zona subhúmeda; para el resto de zonas de recogida de muestras el resultado 1,02 nos indica zona húmeda.

**Índice de Higiocontinentalidad de Gams,**

Viene dado por la fórmula

$$I_G = \text{arc cot } g \frac{P}{A}$$

Donde P representa la precipitación anual en mm y A representa la altitud sobre el nivel del mar en metros

En nuestro caso se obtiene un valor de 55,42, esto quiere decir que corresponde a un área cuya vegetación clímax es del tipo Durilignosa.

**Cociente pluviométrico de Emberger :** Este índice sólo es aplicable en países de clima mediterráneo, viene expresado por la fórmula. Este índice se establece sobre la oscilación anual de las temperaturas como factor limitante.

$$Q = \frac{100P}{M^2 - m^2}$$

Donde P es la precipitación anual, M la media de las temperaturas máximas del mes más cálido y m la media de las temperaturas mínimas del mes más frío.

Trasladando estos datos a la gráfica de Emberger que representa en ordenadas el índice Q y en abscisas la temperatura media de las mínimas del mes más frío m vemos que en todas las zonas de recogida de muestras corresponde a clima mediterráneo húmedo.

Para completar la caracterización climática de Burgos, puede ser de interés tener en cuenta algunas clasificaciones climáticas propuestas por diversos autores e instituciones entre las que destacaremos las siguientes:

**Clasificación de Papadakis:** Es una clasificación del clima que hace referencia a su relación con la agricultura, se basa en temperaturas y déficits de humedad. Papadakis considera que no son los valores absolutos que alcancen los factores climáticos los representativos de una clasificación agroclimática, sino las respuestas de los distintos cultivos. Por ello propone una clasificación en la que se utilizan fundamentalmente índices obtenidos a partir de valores extremos de los factores meteorológicos, que son más representativos y limitantes; los umbrales que se fijan para caracterizar los tipos climáticos no son arbitrarios, sino que corresponden a los límites naturales de determinados cultivos.

Se apoya en los siguientes aspectos:

- Rigor en invierno
- Calor en verano
- Régimen estacional de humedad y
- Coeficiente anual de humedad

Con estos parámetros se definen los tipos de invierno y de verano, y los regímenes térmico y de humedad, así como finalmente los grupos climáticos.

El tipo de invierno en esta zona es **av (avena fresco)** y se caracteriza porque la temperatura media de mínimas absolutas del mes más frío es más baja de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  y la media de temperaturas máximas del mes más frío está entre  $5$  y  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Sólo en el caso de la Sierra (Quintanar) esta clasificación es distinta y el invierno es tipo **Tv (trigo-avena)**. El tipo de verano es **Triticum menos cálido t** que se caracteriza porque la temperatura media de máximas es mayor de  $17\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante al menos 4 meses; la duración del periodo libre de heladas es mayor de 4,5 meses.

El régimen térmico para la zona de las muestras se clasifica **TE templado cálido**, excepto para la zona de la Sierra donde el régimen térmico es **Pa pirenaico**.

En el área de estudio el régimen de humedad es **ME Mediterráneo húmedo** para toda la zona de recogida de muestras porque el agua de lavado Ln es mayor que el 20 % de la ETP anual. El clima es Mediterráneo templado. En las cotas altas podría clasificarse como “Templado frío” y régimen de humedad “Húmedo” porque las precipitaciones son mayores.

### ***Subregiones fitoclimáticas.***

El sistema fitoclimático desarrollado por Allué Andrade en su obra “Atlas Fitoclimático de España. Taxonomías” (1990), intenta establecer una correspondencia biunívoca entre clima y vegetación. La clasificación está basada en la observación de que las curvas de precipitaciones y temperaturas de los climodiagramas de Walter-Lieth responden a ciertos tipos limitados y mantienen una íntima relación con la vegetación. Para la clasificación se construyen los climodiagramas de cada estación, se tienen en cuenta solamente los factores climáticos que son de especial importancia para la vida vegetal. En las ordenadas de los climodiagramas la escala de temperaturas es doble que la de precipitaciones.

Las regiones climáticas se designan con números romanos y se establecen subdivisiones dentro de cada una. Realmente no se puede hablar de unos factores climatológicos que causan de modo unívoco una respuesta, sino de una cierta correspondencia porque la vegetación tiene respuestas adaptativas y amortiguadoras; por otra parte el clima, aunque se considere uniforme en una zona, siempre presenta variaciones de un lugar a otro.

El mapa de Allué Andrade (1966) sitúa la zona de trabajo en la subregión denominada IV (VI), que caracteriza como de clima mediterráneo subhúmedo de tendencia centroeuropea, muy continental, adjudicándole una vegetación potencial de Aestilignosa. Hay otra zona más pequeña que se clasifica como subregión IV<sub>6</sub>, clima mediterráneo moderadamente cálido menos seco, esta zona corresponde a parte de La Bureba y la zona de Belorado hacia Logroño. Según el criterio de Walter & Lieth utilizado para la confección de dicho mapa, esta región es un área de lluvias invernales, con heladas, pero sin ningún periodo anual netamente frío.

## **Clasificación climática de la UNESCO-FAO**

Los factores climáticos utilizados en esta clasificación son los siguientes: temperaturas, aridez e índice xerotérmico.

### **1 Temperaturas**

Se define un mes cálido cuando su temperatura media es superior a 20 °C. En los meses templados, la temperatura media varía entre 0 y 20 °C y en los meses fríos, la temperatura media es inferior a 0 °C.

Para caracterizar las condiciones térmicas del clima, UNESCO-FAO toman la temperatura media del mes más frío y establecen tres grupos climáticos:

- Grupo 1: Climas templados, templado-cálidos y cálidos donde la temperatura media del mes más frío es superior a 0 °C
- Grupo 2: Climas templado-fríos y fríos donde la temperatura media de algunos meses es inferior a 0 °C
- Grupo 3: Climas glaciares donde la temperatura media de todos los meses del año es inferior a 0 °C

En nuestra zona estaríamos en el grupo 1, pero hay que precisar si existe invierno y su rigor, para caracterizarlo se utiliza la temperatura media de mínimas del mes más frío, en este caso -0,6 °C y en este caso corresponde invierno moderado.

### **2 Aridez**

Si la precipitación total durante el mes, expresada en mm, es inferior al doble de la temperatura media, en °C, se dice que estamos en un mes seco. Un período seco puede comprender varios meses secos. Si la precipitación supera el doble de la temperatura, pero no alcanza a tres veces éstas, se trata de un mes subseco.

En consecuencia:

- Mes seco:  $P < 2T$
- Mes subseco  $2T \leq P < 3T$

En nuestro caso sólo resultan secos dos meses, julio y agosto. Para determinar gráficamente la existencia y duración de los meses secos se utiliza el diagrama ombrotérmico de Gaussen.

### 3 Índices xerotérmicos

Para caracterizar la intensidad de la sequía, se utilizan los índices xerotérmicos. El índice xerotérmico mensual ( $X_m$ ) señala el número de días del mes que pueden considerarse biológicamente secos. Para ello se tienen en cuenta las siguientes consideraciones:

1. Días de lluvia
2. Los días de niebla y rocío se consideran medio secos
3. La humedad relativa es inferior al 40% se considera día seco de las plantas, y si alcanza el 100%, sólo es medio seco

El índice xerotérmico mensual se calcula por la expresión:

$$X_m = \left[ N - \left( P + \frac{b}{2} \right) \right] f$$

Siendo: N: número de días del mes, P: nº de días de lluvia durante el mes, b: nº de días de niebla + número de días de rocío durante el mes y f es un factor que depende la humedad relativa diaria, de modo que para una humedad relativa del 100% el valor de f será de 0,5 y se incrementará en 0,1 por cada variación del 10% hasta alcanzar un valor máximo de 1 para % de humedad relativa inferior al 40%.

### Pisos bioclimáticos

Rivas Martínez (1987) propone el establecimiento de pisos bioclimáticos atendiendo al **el índice de Termicidad** de la zona que se calcula mediante la fórmula

$$I_T = 10 * (T + M + m)$$

En donde T temperatura media anual; M media de las máximas del mes más frío y m media de las mínimas del mes más frío.

En este índice se considera como factor limitante la temperatura mínima y la duración de dicho mínimo en el día. Según la clasificación del autor estamos dentro de la región mediterránea, en el piso supramediterráneo superior, con inviernos fríos y ombroclima de seco a subhúmedo.

### **1.2 3. LOS SUELOS EN LA PROVINCIA DE BURGOS.**

#### **1.2 3.1. Horizontes edáficos y distribución de organismos vivos en los suelos.**

Se llama horizonte, a un nivel en el perfil edáfico, más o menos paralelo a la superficie, con unas características edáficas (*propiedades físicas, químicas y composición*), que le hacen diferente a los niveles adyacentes. En general la diferenciación de horizontes se hace más patente a medida que se progresa en la evolución del suelo. Los horizontes se clasifican según sus propiedades cualitativas y cuantitativas. Cuando consideramos sobre todo las propiedades cualitativas, hablamos de horizontes genéticos.

Los principales horizontes en suelos son los siguientes:

El horizonte H, está formado por acumulación "in situ" de material orgánico depositado en la superficie, que está saturado de agua durante periodos prolongados y que contiene 100% de materia orgánica. Es el horizonte típico de una zona de turba.

El Horizonte O, está formado por acumulaciones de material orgánico, principalmente hojarasca, depositados sobre la superficie, que sólo está saturado de agua unos pocos días al año y que contiene 35%, o más de materia orgánica. La materia orgánica se encuentra poco o nada transformada, siendo claramente visible la organización biológica de los restos. Es un horizonte típico de los suelos del bosque.

El horizonte A, es un horizonte de mineral oscurecido, formado por la incorporación de materia orgánica bien descompuesta y distribuida como partículas finas, constituyendo lo que se llama humus. Su contenido en materia orgánica es menor que el que se encuentra en los dos horizontes anteriores. Se halla en la parte superior del suelo o por debajo del horizonte O.

Los Horizontes E, son horizontes eluviales que, generalmente están debajo de un horizonte A, del que normalmente se diferencian por un contenido más bajo en materia orgánica y un color más claro. Son horizontes minerales empobrecidos por estar sometidos a la eluviación máxima, están enriquecidos relativamente en limos y en arenas y son pobres en materia orgánica, hierro, aluminio o arcillas.

El horizonte B, horizonte *iluvial* o de acumulación, es un horizonte mineral en el cuál la estructura de la roca está destruida o sólo queda débilmente manifiesta. Está formado por el aporte de materiales desde los horizontes A o C, o alteración del material "in situ". Puede incluir costras minerales calcáreas, férricas o de otra composición. Es el que presenta características más diversas.

El Horizonte C, es un horizonte mineral de roca no consolidada, poco afectada por los cambios edafogénicos, excepto por la meteorización y el hidromorfismo y que comparte alguna de sus propiedades con las de horizontes superiores. El horizonte C también es llamado material parental y se extiende en profundidad hasta la roca consolidada, la cual es denominada horizonte R.

El horizonte R esta compuesto por la roca madre, es lo suficientemente coherente para no poder romperse con la mano y no se deshace con el agua (web de Edafología de la Universidad nacional del Nordeste, 2010. Argentina).

La situación esquemática de la posición de los diferentes horizontes aparece reflejada en la figura nº 4:

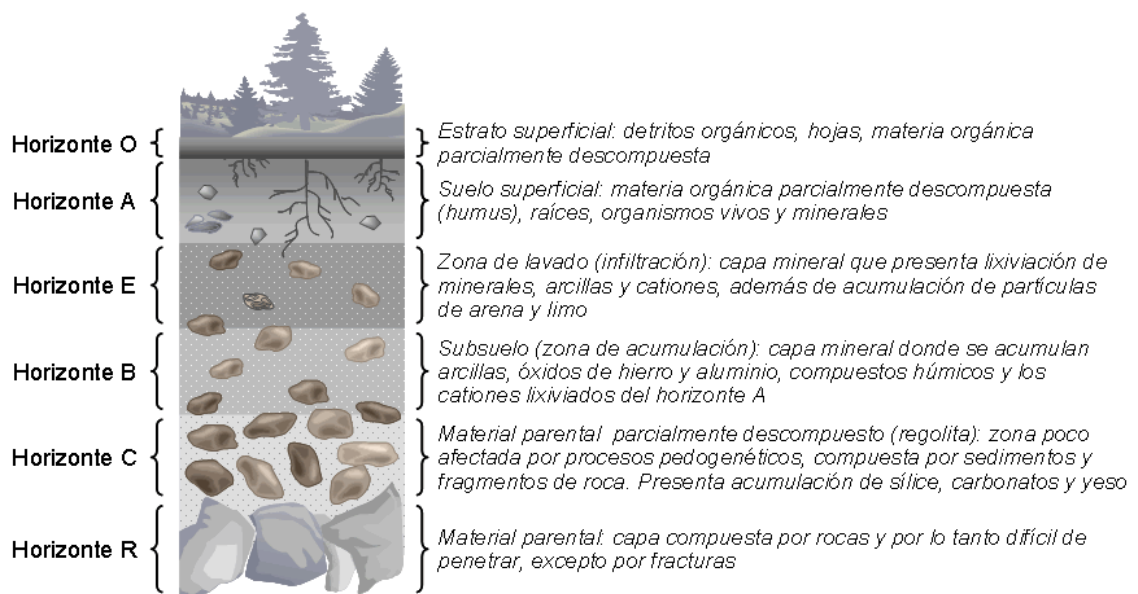


Figura nº 4. Horizontes del suelo.

La diversidad de horizontes superficiales y subsuperficiales, permite que los organismos del suelo puedan disfrutar de hábitats, lo que conlleva una potencial biodiversidad en el contexto de un mismo paisaje, pues hábitats distintos dan lugar a la constitución de comunidades biológicas distintas. De este modo se puede aseverar que la horizonación de

un suelo, con el tiempo, incrementa el número de hábitats, la actividad de los seres vivos condiciona la formación de estructuras agregacionales diferentes y con estructuras texturales podrán constituirse, por colonización en agregacionales. El suelo está habitado por una gran abundancia de organismos pertenecientes a muy dispares taxones biológicos. La mayor parte de ellos se encuentran en los centímetros superficiales (como también las raíces de las plantas) decreciendo, en general su número y diversidad biológica (número de especies) exponencial o potencialmente (aún no se sabe con exactitud) con la profundidad. Esto no significa que no existan que no se puedan encontrar organismos biológicos a gran profundidad, algunos de ellos muy singulares, que no acaecen en los centímetros superficiales. Habría que considerar hasta qué profundidad consideramos suelo, o cuando el terreno deja de ser suelo (López Lafuente, 2005). Las mayores concentraciones de las poblaciones de organismos edáficos (dada su predominante condición aeróbica) se localizan cerca de la superficie., con vistas a fracturar y demoler los fragmentos biológicos, degradar sus estructuras moleculares, y degradar sus macromoléculas y metabolizar sus monómeros constitucionales (todos estos procesos engloban el concepto “descomponer la materia orgánica”). Entre las herramientas que usan aparecen garras, mandíbulas, bacterias intestinales, enzimas exocelulares, sistemas de captura y transferencia membranal de nutrientes, y sistemas fisiológicos y metabólicos específicos de individuos y de células (específicas en seres pluricelulares o no especializadas en seres monocelulares). Parte del flujo de masa adquirido servirá para generar energía, mediante procesos de oxidación, y parte servirá para generar biomasa (constitutiva) específica para cada individualidad particular. Como resultado de la actividad metabólica, en el suelo acumularán, además de las moléculas orgánicas no nutrientes, gases como el CO<sub>2</sub> (a costa de consumir O<sub>2</sub>), catabolitos y señales bioquímicas de compatibilidad, defensa o rechazo, (condicionantes de las asociaciones comunitarias).

Las plantas por un lado se aprovechan de toda esta ingente actividad metabólica, (incluido el CO<sub>2</sub>, para incrementar la fijación de N<sub>2</sub> y los iones inorgánicos que precisan); por otro, mediante la rizodeposición aportan parte del fotosintato (hasta un 40% del C fotofijado) en forma de pequeñas moléculas orgánicas en forma asequible y de rápido metabolismo, para los conjuntos bacterianos que viven en la rizosfera (ámbito edáfico de influencia radical). Por ello, los “*loci*” con mayor concentración de biomasa y diversidad se encuentran alrededor de las raíces y conforman un sistema complejo de acción exosimbiótica. La riqueza en nutrientes permite además la aparición de formas libres, simbioses y parásitas.



Dado que la capacidad de exploración del suelo por las raíces es formidable, y una sola planta puede expandirse y rastrear por cientos de metros cuadrados de las superficies rugosas de los agregados. Sin embargo, a pesar de todo este dispositivo exploratorio, a veces no es suficiente. En general ciertos hongos se asocian con las plantas para su beneficio mutuo. Son las denominadas micorrizas. Mientras las raíces les proporcionan asimilados orgánicos para su alimentación, las micorrizas amplían extraordinariamente la capacidad exploratoria de las raíces, transportando hacia ellas más nutrientes y agua. A veces las micorrizas de distintas especies vegetales fusionan sus sistemas radiculares, generando una inmensa malla de canales biológicas que permiten pasar compuestos orgánicos de unas plantas a otras. Es decir la individualidad de las plantas en superficie no se corresponde exactamente con su vinculación en profundidad (Lopez Lafuente, 2005).

### **1.2.3.2. Procesos edáficos que caracterizan a los suelos de Burgos**

Entre los procesos que influyen en la evolución de la materia orgánica de los suelos en la provincia de Burgos podemos destacar en primer lugar la **humificación** que tiene lugar en medios ácidos, con intensidad variable según el clima y la vegetación (acidófila, rica en lignina); la **mineralización** es el proceso opuesto, intenso en suelos calizos y asociados a climas mediterráneos, los compuestos humificados alcanzan formas muy estables. La humificación/mineralización se reduce por el cultivo al limitar la cantidad y quimiodiversidad aportada por los restos del cultivo y la biodiversidad de las poblaciones vegetales ([www.edafo.com.ar/Descargas/Cartillas](http://www.edafo.com.ar/Descargas/Cartillas) Procesos pedogenéticos fundamentales).

La **dinámica de la caliza** se ve favorecida por la abundancia de materiales cálcicos, realizándose una acumulación en profundidad debido al arrastre por el agua. En este movimiento influye la textura, el arrastre es mayor en los suelos francos. La **argiluvación** se realiza con facilidad en los casos de materiales originales con escasa o nula caliza, verificándose los procesos eluviación-iluviación de arcilla, pues el empobrecimiento en cationes bivalentes que induce el lavado del perfil permite la dispersión inicial de las partículas de arcilla. Este proceso da lugar a la formación de un horizonte argílico. Se han observado algunos fenómenos de rubefacción debidos a la descalcificación y a la liberación de óxidos de hierro. El **hidromorfismo** no se halla generalizado, solo existen algunos síntomas de tipo estacional (<http://www.uhu.es>).

### 1.2 3.3. Tipos de suelos de la provincia de Burgos

La distribución provincial de los suelos de Burgos otorga un marcado predominio a los suelos pardo calizos. Estos suelos se desarrollan sobre materiales calizos, presentando un perfil A/(B)/C de mediana evolución, con abundante carbonato cálcico a lo largo de todo el perfil y pobres en humus. El horizonte (B) es de color pardo claro a pardo rojizo según el grado de evolución o de lavado del suelo y poroso y permeable al agua; según el grado de pluviosidad hay más o menos lavado de los carbonatos hacia horizontes inferiores (Memoria del Mapa de Suelos de JCYL, 1988).

Existen dos subtipos dependiendo de la litología sobre la que se formen: pardo calizo sobre material consolidado que en su evolución sufre procesos de lavado incompleto de caliza, y pardo calizo sobre material no consolidado, en general, sedimentos calizos. Se asocian frecuentemente a litosuelos y xerorendzinas formando catenas con la topografía, de tal forma que los suelos pardos calizos quedan en posiciones de menor estabilidad, acumulándose al pie de las laderas. Son suelos de vocación forestal, pero debido a que frecuentemente se corresponden con los terrenos de posición fisiográfica más favorable, se aprovechan en cultivos con severas restricciones debido a su baja fertilidad, poco espesor y, en algunos casos, gleificación o pedregosidad. Dependiendo de la pendiente se consideran más o menos favorables para su aprovechamiento agrícola, unos son apropiados para cultivos ocasionales que requieren un manejo cuidadoso y otros no son adecuados para el cultivo y se deben dedicar al pastoreo o a la producción forestal. En otras clasificaciones se les suele incluir entre los cambisoles (Forteza Bonnin y otros, 1988).

**A- Pardo calizo forestal** (Phaeozem calcáreo según FAO). En la depresión del valle de Losa existen suelos de este tipo, variedad climática de los suelos pardos calizos de los que se diferencia fundamentalmente por el gran desarrollo del horizonte de humus. Su perfil es A / (B) / C rico en carbonato cálcico. La vocación de estos suelos es eminentemente forestal o alternante con pastos, pero se aprovecha en cultivo cuando el relieve resulta favorable.

**B- Suelos de vega** (Fluvisoles según FAO). Se forman sobre los sedimentos aluviales recientes a lo largo de los principales ríos y afluentes, se sitúan entre el cauce actual y las primeras terrazas no sujetas a inundación. Son suelos jóvenes cuyo perfil es de

tipo A / C con carbonato cálcico libre, formados sobre materiales muy ricos en caliza, de textura homogénea a lo largo del perfil, no presentan un grado de evolución apreciable. Sus propiedades dependen en gran medida de la naturaleza de la roca madre. Ocupan posiciones fisiográficas inestables (peligro de inundaciones) por lo que su evolución está frenada constantemente por la erosión y la escorrentía. Por lo tanto no suelen presentarse en grandes manchas, sino asociados a otros tipos de suelos, principalmente suelos pardo-calizos y tierra parda caliza. Suelen ser suelos fértiles por lo que se cultivan intensamente, son los mejor tratados por los agricultores en cuanto a cultivo y abonado se refiere.

**C- Rendzinas.** Las mayores extensiones de aparecen en los páramos al noroeste de Burgos capital y en los relieves de Medina de Pomar, así como sobre las margas yesíferas y yesos al este de la provincia y entre Briviesca y Belorado. Las rendzinas tienen un horizonte superficial tipo mollico que no tiene más de 50 cm, contiene material calizo con un equivalente en carbonato cálcico de más del 40 por 100 y escasa profundidad; son suelos inmaduros, las duras condiciones climatológicas y la constante erosión impiden su evolución, muestran un perfil de tipo A/C. Deben dedicarse al mantenimiento de una vegetación permanente o un pastoreo muy selectivo, salvo en caso de relieves llanos (Galán Cela, 1989).

**D- Litosoles.** Están limitados en profundidad por roca continua, coherente y dura, en una distancia de 10 cm a partir de la superficie. Debido a la deforestación y manejo inadecuado las áreas de litosoles son amplias en zonas de montaña, aparecen también en las superficies horizontales de los páramos calizos.

**E- Terra fusca** (en general Luvisoles en la clasificación de la FAO). Existen en núcleos dispersos de formada sobre calizas, característicos de formaciones calizas en suelos húmedos o subhúmedos. Son suelos A / B / C con un horizonte de mull no muy espeso y el horizonte B de color pardo-amarillento resultado de procesos de rubefacción, y son pobres en elementos nutritivos. Se considera que hay iluviación de arcillas. Se sitúan, en general, en zonas de topografía accidentada, lo que unido a la facilidad con que se erosionan hace que se consideren terrenos forestales.

**F- Suelos pardo-calizos.** Son suelos, ubicados en el extremo noroeste de la provincia, en el valle de Losa. Están formados sobre materiales calizos, sufren lavado del

carbonato cálcico en los horizontes superiores. Son suelos de perfil A / (B) / C con horizonte de humus cálcico de alto contenido en materia orgánica y ricos en bases y elementos nutritivos. Si las condiciones topográficas lo permiten, son excelentes terrenos de prado, e incluso pueden cultivarse pues presentan buena calidad agrológica; en terrenos más accidentados constituyen suelos apropiados para bosque.

**G- La tierra parda húmeda.** Es un tipo de suelo de perfil A/(B)/C que constituye el suelo climax de las zonas húmedas españolas. Se desarrolla en Burgos sobre sustratos silíceos en las Sierras de Neila y Covarrubias, sistema de Cervera, cercanías de Miranda de Ebro y zonas montañosas del tercio norte. Dado el relieve accidentado de las zonas en las que se distribuye aparece en asociación con suelos menos evolucionados de tipo ranker húmedo, el uso apropiado es para pastoreo, forestal o mantenimiento de la vida silvestre (Galán Cela, 1989).

**H- El ranker húmedo.** Suelo siempre exento de carbonato cálcico que ocupa posiciones fisiográficas de gran inestabilidad. Tiene perfil A/C aunque puede presentar un horizonte (B) en transición hacia la tierra parda. Se sitúa en las zonas de mayor erosionabilidad de litología silícea y en asociación con los suelos anteriores; su uso apropiado es para mantenimiento de una vegetación permanente. No son frecuentes, aparecen en la Comarca de La Lora.

**I- Tierra parda meridional.** En las proximidades de Belorado existe un suelo sobre conglomerados que se asocia a suelos rankeriformes y litosuelos. Es un suelo de escasa a media profundidad, de perfil A/(B)/C en el que el horizonte (B) es de color claro, limoso o limoarenoso, de estructura muy poco desarrollada e inestable. Es un suelo moderadamente ácido y se erosiona con facilidad.

**J- El suelo rojo mediterráneo** (Se suele incluir entre los Luvisoles en la clasificación de la FAO). Se distribuye dentro de la comarca de La Bureba en una franja a lo largo del río Homino y en los alrededores de Gredilla la Polera, sobre materiales de las terrazas antiguas o sobre calizas mesozoicas. De perfil A/B/C, es muy evolucionado y profundo; el horizonte de acumulación suele ser un Bt, arcilloso, aunque podría ser también B estructural. El tránsito a la roca madre es variable dependiendo de las condiciones de esta en cada punto. Si es dura el tránsito queda reducido a una fina capa de

color amarillento, mientras que si es pulverulenta y rica en carbonato cálcico puro el tránsito es más insensible: se va perdiendo poco a poco el color rojo que pasa a amarillento y se pierde la estructura del suelo por aparición de concreciones calcáreas, llegándose a la roca madre de forma insensible. El color rojo típico de estos suelos se debe al enrojecimiento del horizonte B por deshidratación de los óxidos de hierro. Son adecuados para cultivos intensivos sin que existan casi limitaciones.

En definitiva los suelos más frecuentes en la zona en la que se han recogido las muestras son en su mayor parte Cambisoles (húmico, cálcico y crómico); en menor proporción Luvisoles, y por último Regosoles, Rendzinas y Litosuelos en laderas y zonas de montaña.

#### **1.2.3.4. Distribución de superficies en la provincia de Burgos.**

De toda la superficie que ocupa la provincia, algo más de las dos terceras partes constituye superficie agraria útil. Su distribución provincial por aprovechamientos es del 44,7% destinada a tierras de cultivos, el 11,7% a prados y pastizales, el 23,8% a terreno forestal y un 20,84% a superficie improductiva, desde el punto de vista agrario (Junta de Castilla y León. Consejería de Agricultura y Ganadería, 1999).

Las tierras de secano representan el 96,3% de las tierras de cultivo, donde se cultivan fundamentalmente cereales, principalmente cebada y trigo, leguminosas, plantas forrajeras, viñedo en el sur de la provincia, girasol y en algunas ocasiones patata. El uso de dichas tierras tiene carácter dominante en toda la provincia, teniendo especial importancia en las Campiñas de Villadiego, Arlanza, Miranda de Ebro, La campiña de la Bureba y del Duero.

El regadío supone una escasa superficie, un 3,75 % del total de tierras de cultivo, localizándose la mayor parte del mismo en la Ribera del Duero y Pisuerga, en torno a Burgos y Miranda de Ebro, siendo frecuente el desarrollo de industrias de transformación agraria (azucareras y otras), relacionadas con el cultivo de hortalizas y remolacha. Los cultivos en regadío son generalmente de alternativas a base de cereal, patata, remolacha y alfalfa, aunque en los últimos años también se ha introducido el maíz.

Prados, pastizales y matorrales engloban la superficie destinada al uso ganadero. En el Páramo de la Lora y Páramo de Masa, este tipo de uso ocupa una importante superficie, cuyo aprovechamiento se destina al ganado ovino explotado en régimen extensivo, destinado a la producción de carne y lana blanca, basta y entrefina. Los prados están

únicamente representados en las zonas de mayor humedad, como en los valles de la Demanda, Valles de Sotoscueva y Manzanedo y montes de transición, permitiendo el desarrollo de la cabaña bovina (Estudio socioagrario de Burgos, 1980).

El uso forestal se localizan en las zonas montañosas y sus estribaciones, destacando las Sierras de Neila y de Tesla, El Corredor Soria-Burgos y la Raña de Oca, que disponen de montes maderables, en los que además del pinar cuentan con bosques de frondosas, como rebollares y algunos hayedos. En cambio, en el Sistema Cervera la superficie forestal es de predominio del sabinar, sin aprovechamiento maderero.

#### **1.2.4. DESCRIPCIÓN DE LA VEGETACIÓN PRESENTE EN LA PROVINCIA DE BURGOS.**

##### **1.2.4.1 Series de vegetación**

Antes de pasar a describir este apartado es necesario destacar que se debe distinguir entre la vegetación natural y los cultivos. Para la elaboración general de este subapartado se han tenido en cuenta los trabajos de F. Alcaraz Ariza (1987) y otros, de García López y Allué Camacho (2001) y de García López y otros (2001), también la tesis doctoral de Galán Cela (1989).

En la provincia burgalesa se aprecia un notable carácter mediterráneo en la flora territorial al suponer la flora mediterránea un 37 % aproximadamente. La vegetación natural presente se clasifica en climatófila (en equilibrio con el clima) y edafohigrófila (en equilibrio con el suelo semiterrestre o acuático de riberas y cursos de agua).

En primer lugar trataremos de la vegetación climatófila, que pertenece al piso supramediterráneo en su mayoría y una pequeña inclusión del piso oromediterráneo (Navarro y Valle, 1987; Rivas-Martínez, 1984; Rivas-Martínez, 1987). En este apartado se presentan las siguientes series:

##### **1. Serie supramediterránea ibérico-soriana-silicícola de *Fagus sylvatica* (haya) –**

Se corresponde en su cabeza de serie a un hayedo. Las etapas normales de sustitución son las formas arbustivas *Genista polygaliphylla* y *Erica arborea*. La vocación del territorio es ganadera y forestal.

El hayedo está salpicado de acebos, lleva un cortejo florístico donde destacan *Helleborus viridis* subsp. *occidentalis*, *Saxifraga hirsuta*, *Genista polygaliphyla*, *Polygonatum verticillatum*, *Erica arborea*, *Erica aragonensis*, *Genista pilosa*, *Calluna vulgaris*, *Cytisus scoparius* y *Galium rotundifolium* entre otras. Se ha desarrollado sobre tierras pardas, más o menos podsolizadas. Se instala más bien en las umbrias. La orla retamoide es común con la de otros hayedos acidófilos y los brezales sustituyentes, donde se introduce *Daboecia cantábrica*.

Corresponde a la zona de recogida de muestras de Pradoluengo, Fresneda, puerto del Manquillo y La Pedraja. En la figura número 5 se esquematiza la posición de algunas series.

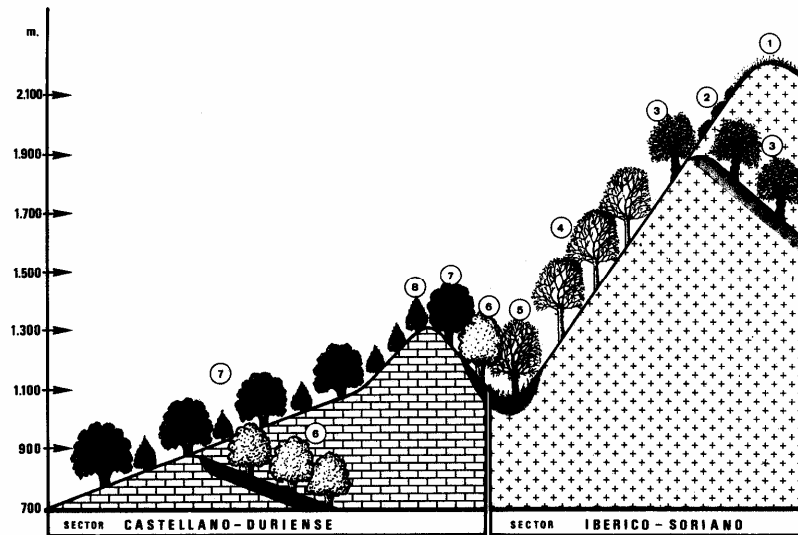


Figura nº 5. Series de vegetación en el tramo Villafruela- Sierra de la Demanda. 1 Antennario dioicae-Festuceto indigestae 2. Vaccinio myrtilli-Junipereto nanae 3. Ilici- Fageto 4. Festuco heterophyllae- Querceto pyrenaicae 5. Luzulo forsteri- Querceto pyrenaicae 6. Cephalanthero- Querceto fagineae 7. Junipero thuriferae- Querceto rotundifoliae 8. Junipereto hemisphaerico – Thuriferae

## **2. Serie oromediterránea ibérico-soriana-silicícola de *Juniperus nana* (enebro rastrero) y pinares albares:**

Se corresponde en su etapa madura a matorrales densos que pueden llevar un dosel arbóreo natural de pinos (*Pinus sylvestris* var. *ibérica*, *Pinus uncinata*) La vocación del territorio es ganadera. Además de las especies de pinos citadas y del *Juniperus* podemos encontrar *Vaccinium myrtillus*, *Cytisus purgans*, *Deschampsia iberica*, *Carex asturica*, *Luzula lactea*, *Nardus stricta*, *Agrostis capilaris* y *Agrostis delicatula*. Se asienta sobre ránkeres distróficos.

Suele ocupar una banda de vegetación entre los brezales de *Genisto pilosae-Ericetum aragonensis*, resultantes de la degradación de hayedos y melojares, y los pastizales de *Antennario dioicae-Festucetum indigestae*. Hay pocas muestras recogidas en esta zona, las de Neila.

**3.Serie supramediterránea carpetano-ibérico-leonesa y alcarreña subhúmeda silicícola de *Quercus pyrenaica* (roble rebollo) (*Luzulo forsteri-Quercetum pyrenaicae*).**

Se desarrollan sobre suelos silíceos pobres en bases y en áreas de ombroclima subhúmedo o húmedo. La etapa madura o climax corresponde a robledales densos, bastante sombríos, creadores de tierras pardas con capa de humus. Las etapas de sustitución son, en primer lugar, los matorrales retamoides o piornales, que prosperan todavía en suelos mulliformes bien conservados, y los brezales o jarales, que corresponden a etapas degradadas, donde los suelos tienden a podsolizarse más o menos por la influencia de una materia orgánica bruta. La vocación del territorio es ganadera o forestal, aunque la agricultura cerealista puede desarrollarse en suelos más profundos.

Además del *Quercus pyrenaica* las especies frecuentes son *Holcus mollis*, *Physospermum cornubiense*, *Omphalodes nitida*, *Genista polygaliphyla*, *Erica aragonensis*, *Cytisus scoparius*, *Cytisus strictus*, *Pteridium aquilinum*, *Genistella tridentata*, *Halimium alyssoides*, *Avenula sulcata*, *Agrostis duriaei* y *Sedum forsteranum*.

Corresponden a esta serie algunas muestras recogidas en Trashaedo del Tozo y La Piedra.



**4. Serie supramediterránea castellano-cantábrica y riojano-estellesa basófila de *Quercus faginea* (quejigo)**

Se corresponde en su etapa madura (*Spiraeo obovatae-Quercetum fagineae*) a un bosque denso en el que predominan los árboles caducifolios, es un piso subhúmedo. Estos bosques eutrofos suelen estar constituidos por espinares y pastizales vivaces en los que pueden abundar los caméfitos. La vocación del territorio es tanto agrícola como ganadera o forestal, lo cual es función de la topografía, grado de conservación de los suelos y usos tradicionales de las comarcas. Suele desarrollarse sobre margas y arcillas. A veces alterna con encinares.

Las especies frecuentes son *Epipactis helleborine*, *Spiraea hispánica*, *Lonicera xylosteum*, *Buxus sempervivens*, *Helleborus foetidus*, *Prímula columnae*, *Genista accidentalis*, *Genista teretifolia*, *Erica vagans*, *Thymelaea ruizii*, *Avenula mirandana* y *Brachypodium ramosum*.

La orla espinescente está constituida por un espinar con rosas y madreselvas. La degradación de la etapa madura conduce a la aparición de matorrales de pequeño porte.

Corresponde a la zona de recogida de muestras de San Juan de Ortega, Masa, Sedano y Agés.

**5. Serie supramediterránea ibérico-soriana y ayllonense húmeda-hiperhúmeda silicícola de *Quercus pyrenaica*, rebollo (*Festuco heterophyllae-Querceto pyrenaicae sigmetum*)**

La etapa madura es un melojar que lleva como taxon diferencial *Festuca heterophylla* y se sitúa sobre tierras pardas oligotróficas con capa de humus. Aparece en áreas de ombroclima húmedo, en las umbrias de algunas montañas ibérico-sorianas. Si el clima pasa a subhúmedo pasan a ser melojares como los descritos en la serie nº 3; si por el contrario aumenta la precipitación aparecen los hayedos. Las especies frecuentes, además de la *Festuca*, son *Adenocarpus hispanicus*, *Adenocarpus decorticans*, *Genista florida*, *Cytisus scoparius*, *Erica arbórea*, *Daboecia cantábrica* y *Agrostis duriaei* entre otras.

Corresponde a la zona de recogida de muestras de Salgüero de Juarros, Urrez, Palazuelos de la Sierra, Arlanzón, Alarcia y pinar de Uzquiza.

## **6. Serie montana orocantábrica y cántabro-euskalduna y supramediterránea ibérico-soriana, basófila y ombrófila del haya.**

El hayedo que encabeza la serie se asienta sobre suelos profundos y ricos en bases, logra su óptimo en el piso montano del sector Ubiñense-Picoeuropeo. En los orocantábricos el sotobosque alberga pocos arbustos y un elevado número de hierbas esciófilas (*Carex sylvatica*, *Galium odoratum*, *Lathyrus occidentalis subsp. hispanicus*, *Melica uniflora* y *Mercurialis perennis* entre otras). La primera etapa de sustitución corresponde a una rosaeda que lleva *Rosa rubiginosa*, *Rosa tomentosa* y *Rosa villosa*; si la degradación continúa surgen matorrales y brezales ricos en *Erica vagans*, referibles a *Lithodoro diffusae-Genistetum legionensis* o, en enclaves hiperhúmedos y más o menos descarbonatados, a *Daboecio cantabricae-Ulicetum gallii*. En zonas más secas aparecen matorrales con gayubas (*Arctostaphylos uva-ursi subsp. crassifolia*). Gran parte del territorio ancestralmente ocupado por estos hayedos ha sido transformado en pastizales.

Corresponde a la zona de recogida de muestras de Cilleruelo, Villarcayo y Burceña.

## **7. Serie climatófila, mesofítica, cántabro-euskalduna septentrional del fresno**

La climax (*Polysticho setiferi-Fraxinetum excelsioris*) se corresponde con bosques mixtos caducifolios, asentados sobre suelos profundos con hidromorfia temporal prolongada, en los que entran a formar parte arces (*Acer monspessulanum*), avellanos (*Corylus avellana*), fresnos de hoja ancha (*Fraxinus excelsior*), olmos de montaña (*Ulmus glabra*), robles (*Quercus robur*) y tilos (*Tilia cordata*). En el sotobosque aparecen *Asplenium scolopendrium*, *Festuca gigantea*, *Hypericum androsaemum*, *Polystichum setiferum* y *Pulmonaria longifolia*, entre otras especies.

Esta comunidad se encuentra únicamente en la franja septentrional eurosiberiana. La primera etapa de sustitución es un zarzal (*Rubus ulmifolii-Tametum communis*). Por otra parte la explotación de estos ecosistemas con fines agrícolas y ganaderos hace que sean frecuentes las praderas de siega (*Lino-Cynosuretum*), así como los cultivos hortenses.

**8.Serie supramediterránea maestracense y celtibérico alcarreña, relictas, de *Juniperus thurifera*, la sabina albar**

Los sabinares son bosques abiertos, heliófilos, poco densos, constituidos por dos estratos leñosos. El climax en el estrato superior presenta dominancia de la sabina albar con la que, ocasionalmente, se intercalan ejemplares de *Pinus sylvestris* y *Pinus nigra* subsp. *salzmannii*. Entre las plantas de los sabinares predominan las de hojas aciculares y escuamiformes cubiertas por una gruesa cutícula que reduce la transpiración. En el estrato arbustivo se encuentran la sabina rastrera y el enebro (*Juniperus communis* subsp. *hemisphaerica*). El estrato herbáceo, en la mayoría de las ocasiones, está poco desarrollado debido a la dificultad de germinación de muchas semillas; se explica teniendo en cuenta el carácter arcaico de la comunidad y la mala humificación de los restos de cupresáceas que acidifican notablemente el suelo. Sus preferencias edáficas se inclinan por los suelos relictos de tipo terra fusca o terra rossa. La degradación del sabinar conduce a la extensión de un matorral almohadillado espinescente (*Lino-Genistetum pumilae*), con dominio de *Genista pumila* subsp. *pumila*, que también se comporta como comunidad permanente en crestas fuertemente venteadas; en sus claros y en los de los sabinares, se instala un pastizal crioturbado de *Poo ligulatae-Festucetum hystricis*. En el territorio aparece en las parameras por encima de los encinares con sabinas albares. Corresponde a las muestras recogidas en Contreras.

**9. Serie supramediterránea castellano-maestrazgo-manchega, basófila, de la encina.**

El encinar supramediterráneo seco y subhúmedo, basófilo (*Junipero thuriferae-Querceto rotundifoliae*) representa la asociación directriz de la serie, se asienta sobre medios ricos en bases. Los encinares son bosques esclerófilos mediterráneos en los que domina la encina o la carrasca; la encina es indiferente a la naturaleza química del sustrato, viviendo tanto sobre suelos calizos como sobre silíceos (tierras pardas meridionales). Los encinares de esta serie son de óptimo supramediterráneo; son frecuentes *Juniperus communis* subsp. *hemisphaerica* y *Berberis hispanica*; logra su mayor vitalidad entre 1.000 y 1.400 m sobre nivel del mar.

Encinas y sabinas, tomando ambas aspecto achaparrado, constituyen la primera etapa de sustitución. Otras formaciones de la serie dinámica regresiva son los

tomillares de lavandas y espliegos (*Lino-Salvietum lavandulifoliae*) que ocupan grandes extensiones; en posiciones ecotónicas con los sabinars pueden observarse fragmentos del matorral almohadillado y espinescente de *Lino-Genistetum pumilae*, así como los tomillares pradera de *Festuco-Poion ligulatae*.

Corresponden a esta serie las muestras de Cuevas de San Clemente, Covarrubias y Humienta.

En cuanto a la vegetación edafohigrófila, distinguimos dos series (Navarro y Valle, 1987)

- Geoserie riparia supramediterránea silicícola – Esta geoserie se asienta sobre suelos arenosos silíceos. Se encuentra representada por la serie riparia del fresno con robles rebollos (*Quercus pyrenaica -Fraxinus angustifoliae*). Encabeza la misma una comunidad de fresnos de hoja estrecha y melojos, bajo cuyo dosel aparecen elementos herbáceos propios de bosques caducifolios. Se instala en vaguadas con hidromorfía temporal, donde los suelos son profundos y de textura arenosa. Las etapas seriales más comunes son zarzales, cervunales con aulagas, brezales higrófilos, pastizales y praderas-juncales.

- Serie riparia sobre suelos arcillosos ricos en bases – Se puede desarrollar la serie riparia del chopo blanco o una serie riparia mixta de chopos y sauces. En la primera serie, el óptimo es un bosque denso de galería ubicado sobre suelos eutrofos inundables con hidromorfia permanente, definidos por chopos (*Populus alba* y *Populus nigra*) y algún sauce arborescente (*Salix neotricha*). Pueden contactar con la serie del olmo. Debido a la nitrificación, sus etapas seriales más comunes son herbazales higrónitrófilos (*Populus-Menthetum rotundifoliae*). En la segunda serie, el bosque es una saucedá-chopera básicamente vertebrada por grandes sauces y chopos negros, siendo frecuentes los álamos, fresnos de hoja estrecha y, ocasionalmente, saúcos y olmos. Se presenta en los tramos medios e inferiores del río y constituye la banda leñosa más próxima a él. Entre ellas se intercalan juncales y cañaverales.

#### 1.2.4.2 Especies arbóreas y arbustos predominantes

Un 21 % de la superficie geográfica burgalesa se encuentra arbolada, la mayor parte en monte alto; las especies más abundantes son las frondosas que ocupan el 59%, correspondiendo a las coníferas la superficie restante.

Los hayedos se sitúan preferentemente en las laderas norte, sobre suelos calizos más o menos elaborados; muestran un carácter relictual que los sitúa en equilibrio inestable. En exposiciones más soleadas, al disminuir la humedad, se produce el tránsito hacia los quejigares. Sobre sustrato silíceo el hayedo es reemplazado por el rebollar.

El rebollo es uno de los árboles que mayor facilidad tienen para brotar de cepa y de raíz, por lo que soporta bastante bien las cortas, fuegos, etc. Soporta mal los terrenos calizos, prefiriendo suelos silíceos. Los rebollares se asientan sobre sustratos más bien arenosos, siendo desplazados, allí donde la humedad edáfica es suficiente, por humedales o turberas. La mezcla más frecuente del rebollar corresponde al tránsito hacia el quejigar, que origina bosques mixtos sobre sustratos arenosos, pero con suelo evolucionado. Las etapas de degradación de los rebollares conducen a la instalación de brezales silicícolas de sustrato no encharcado, muy ricos en especies.

Los encinares (*Quercus rotundifolia*) están muy difundidos en la provincia, pero su distribución es irregular; aparecen allí donde las condiciones de suelos pobres y de sequedad ambiental se acentúan tanto que el quejigo no las puede resistir; a veces altas parameras, otras veces laderas con orientación sur. En ocasiones aparecen asociadas la encina y el rebollo.

En las riberas aparecen comunidades ricas en especies del género *Salix*. A veces aparecen sotos dominados por fresnos, sauces o álamos. Suelen colonizar suelos desarrollados a partir de las duras calizas del Cretácico. Se han tenido en cuenta los trabajos de Oria de Rueda, (2003).

Las especies más importantes de coníferas son el *Pinus silvestris*, se presenta en altitudes entre 1.000 y 2.000 m., en zonas con un cierto grado de humedad; el *Pinus pinaster* que se encuentra por debajo de los 1.600 m y normalmente asociado al *Pinus silvestris*. Aunque se destinan fundamentalmente a la producción maderera, las dos especies proporcionan un habitat adecuado para la aparición de muchas especies de setas.

Es amplia la difusión del enebro (*Juniperus oxycedrus*), especie muy rústica, pero su tamaño es arbustivo y deja muchos claros. Menor difusión presentan los robles, están en

clara regresión, son sustituidos por especies de crecimiento rápido. Los habitats de las hayas están muy localizados y presentan sobre todo un valor estético y ecológico. Los chopos se localizan preferentemente en las riberas de los ríos, se han hecho muchas plantaciones en los últimos años.

En la figura 6 se puede observar la distribución de algunas especies arbóreas en la provincia de Burgos.

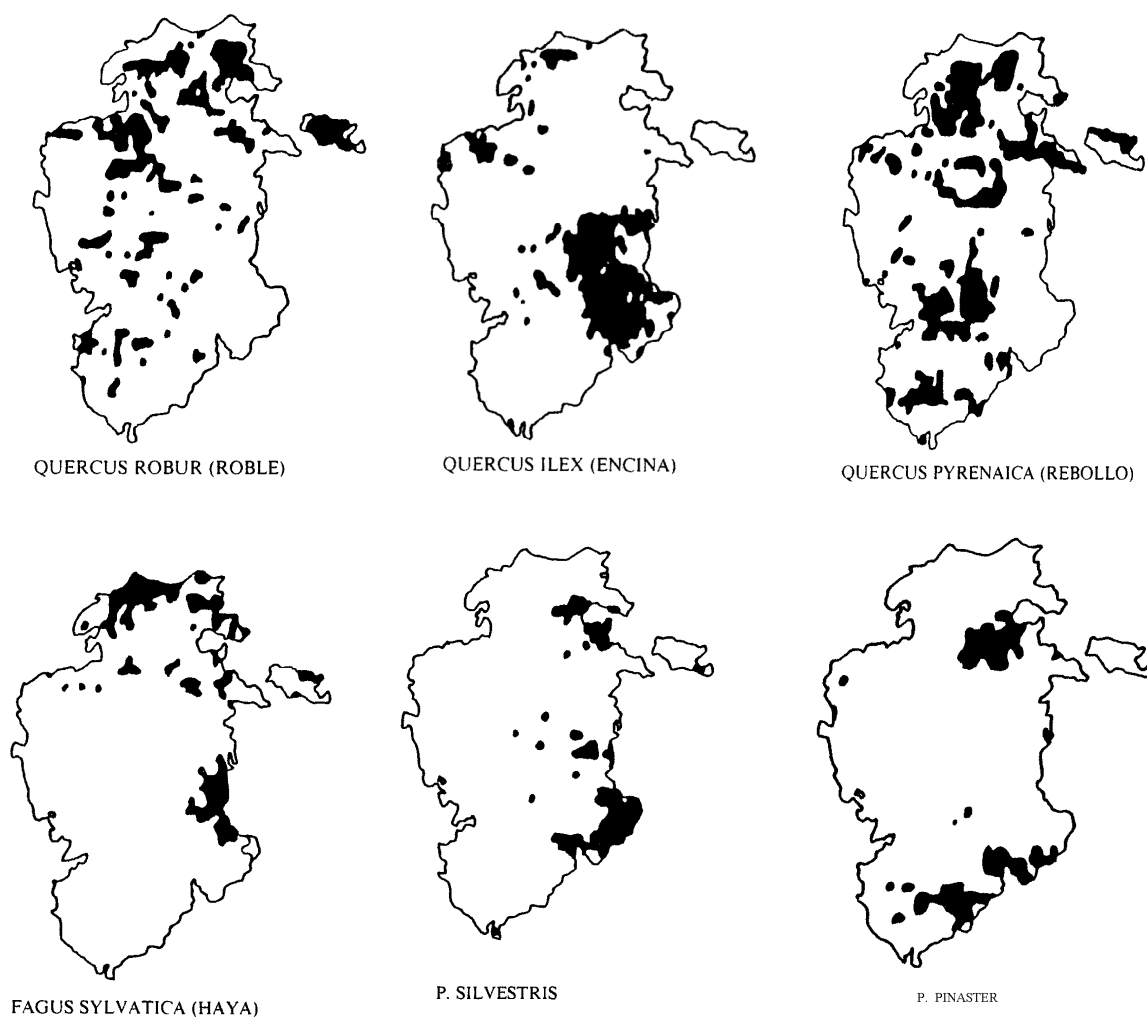


Figura 6. Distribución de algunas especies arbóreas en la provincia

Diversas plantas pertenecientes a la clase fitosociológica *Crataego-Prunetea* forman las orlas arbustivas y espinosas de melojares y quejigares fundamentalmente, aunque también aparecen junto a las formaciones riparias e incluso formando lindes de campos de cultivo.

En las altas parameras calizas donde los bosques de encinas u otras especies se ven impedidos por condiciones ecológicas adversas se instalan brezales; si hay humedad

edáfica la especie predominante es *Erica vagans*. En terrenos silíceos, en etapas de sustitución de los rebollares o donde estos no pueden instalarse por la excesiva pobreza del suelo se instalan *Erica tetralix* si hay más humedad, o *Erica cinerea* y *Halimium umbellatum* si hay menor humedad en el suelo, y *Daboecia cantabrica* en los lugares donde el clima es más oceánico.

Entre los herbazales sobre suelos frescos encontramos comunidades ricas en especies entre las que destacan *Bromus sterilis* y *Lactuca virosa*. En los herbazales anuales se encuentran comunidades de *Hordeum murinum* en los lugares más secos y soleados, y comunidades de *Aegilops geniculata* en cunetas y bordes de cultivos sobre suelos calizos de paramera.

Los pastos son probablemente las comunidades más difíciles de caracterizar debido al elevado número de especies que los componen, podemos distinguir: pastos de suelos calizos, corresponderían a la Clase *Festuco-Brometea*; pastos de fenología vernal, sobre suelos poco desarrollados, sobre sustrato calizo o arenoso; pastos con hidromorfía temporal, comunidades presididas por especies del género *Juncus*.

#### 1.2.4.3 Principales Cultivos

En cuanto a los cultivos de la zona de estudio, según el Ministerio de Agricultura (1977), se distinguen:

- **Terrenos de regadío** localizados próximos a las márgenes del río y pequeñas vegas, con frecuencia muy próximos a los núcleos urbanos en los que se entremezclan los cultivos hortícolas e industriales (forrajeros, cereales, judías, remolacha, col, cebolla, patata, tomates, entre otros) .

- **Terrenos de labor intensiva** Son terrenos en los que alrededor del 75% se corresponden a cereal-barbecho. Los principales cultivos son cebada y trigo.

- **Terrenos de labor extensiva** utilizados actualmente como pastizales, pero que con anterioridad fueron dedicados a labranza. Este es el caso de Pineda de la Sierra.

- **Pastizales** consistentes en praderas naturales, praderas de alta montaña, pastizales, matorrales o pastizal-matorrales dedicados al pastoreo de ganado ovino primordialmente. Se encuentran repartidos a todo lo largo del área objeto de estudio.

### **1.3. ASPECTOS GENERALES SOBRE LAS SETAS**

#### **1.3.1 LOS HONGOS. CARACTERÍSTICAS GENERALES.**

Los hongos han sido incluidos desde la antigüedad entre los vegetales, por su inmovilidad y la presencia de pared celular, a pesar de ser heterótrofos. Esto significa que son incapaces de fijar carbono a través de la fotosíntesis, pero emplean el carbono, captado o transformado por otros organismos, para su metabolismo. Sin embargo desde hace ya bastantes años se sabe que los hongos son más cercanos al reino animal que al reino vegetal y se sitúan junto con los primeros en un taxón monofilético, dentro del grupo de los Opistocontos ([www.biología.edu.ar/micologia](http://www.biología.edu.ar/micologia), Universidad nacional del Nordeste, Argentina. Hipertextos del area de biología).

Durante la mayor parte de la era paleozoica, los hongos al parecer fueron acuáticos. El primer hongo terrestre apareció, probablemente, en el período Silúrico, justo después de la aparición de las primeras plantas terrestres, aunque sus fósiles son fragmentarios. Los hongos de mayor altura que se conocen se desarrollaron hace 350 millones de años, (período Devónico) y correspondían a los llamados Protaxites que alcanzaban los 6 m de altura. Quizás la aparición, poco tiempo después, de los primeros árboles provocó por competencia evolutiva la desaparición de los hongos altos.

Entre los hongos encontramos especies denominados Macromicetos que forman estructuras macroscópicas, que en ocasiones tienen colores y formas llamativas, pero también otras especies con formas de tamaño más pequeño, con frecuencia microscópicas, denominados micromicetos.

Como características comunes a este grupo de seres vivos podemos citar las siguientes:

- carecen de tejidos diferenciados (talófitos)



- poseen verdadero núcleo celular (eucariotas)
- carecen de clorofila (heterótrofos)
- presentan una alimentación por absorción (lisotróficos)
- tienen reproducción sexual y asexual por esporas
- desarrollan estructuras somáticas, generalmente ramificadas y filamentosas
- sus paredes celulares contienen generalmente quitina y/o celulosa

En este grupo se incluyen los seres más resilientes en el ámbito de los eucariotas porque prosperan en una gran variedad de hábitats, siendo capaces de prosperar en condiciones inhóspitas, como en el interior de los glaciares o en aguas ácidas. Además algunos mohos son extremófilos resistiendo condiciones de pH ácido, concentraciones osmóticas o temperaturas que muchos otros organismos no soportan. Finalmente muchos hongos se asocian para sobrevivir como por ejemplo los líquenes formados por la asociación de hongos con algas y que son capaces de colonizar rocas o las micorrizas formadas por asociación de hongos con raíces de vegetales y que presentan numerosas ventajas para ambos organismos.

Otro aspecto destacable de estos organismos es su gran relevancia económica ya que entre ellos se incluyen las levaduras responsables de muchas fermentaciones de interés alimentario e industrial (caso del pan, queso, bebidas alcohólicas) así como numerosas setas comestibles tanto silvestres como cultivadas. Algunos son perjudiciales para la salud por sus efectos tóxicos, mientras que otros producen sustancias de interés farmacológico. Algunos son beneficiosos para la agricultura y otros causan grandes daños en los cultivos. (www.biología.edu.ar/micologia, Universidad nacional del Nordeste, Argentina. Hipertextos del area de biología)

### 1.3.2 CLASIFICACIÓN. PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DE LOS HONGOS PRODUCTORES DE SETAS.

La taxonomía de los hongos se encuentra sometida a continuos cambios, especialmente debidos a los recientes conocimientos basados en comparaciones de ADN, que a menudo modifican de los antiguos sistemas de clasificación. No hay un sistema único plenamente aceptado en los niveles taxonómicos más elevados y hay cambios de nombres constantes en cada nivel, desde el nivel de especie hacia arriba y, según el grupo, también a nivel de especie y niveles inferiores. Las distintas fuentes de información sobre taxonomía de hongos, como por ejemplo el Index Fungorum o el Integrated Taxonomic Information System (ITIS), registran los nombres actualizados (con referencias cruzadas a sinónimos antiguos) que no siempre concuerdan entre sí.

Dentro del esquema de los cinco reinos de Wittaker y Margulis (1978), los hongos pertenecen en parte al reino protocista (hongos ameboides y hongos con zoosporas) y al reino Fungi (el resto). En el esquema de ocho reinos de Cavalier-Smith (2006), este conjunto vital pertenece en parte al reino Protozoa (hongos ameboides), al Chromista (Pseudofungi) y al Fungi (todos los demás). En todo caso los hongos tienen rasgos comunes de organización, nutrición, fisiología y reproducción.

Por razones prácticas, como se hace aún en la bibliografía básica, se siguen considerando a "todos" los grupos tradicionales de "hongos", con su clasificación apenas modificada. También al referirse a los grandes grupos, es común que se continúe utilizando la terminología de Clase (V.g.: Ascomycetes, Basidiomycetes, Zygomycetes) incluyendo lo que ahora corresponde a los distintos filos.

Según el *Dictionary of the Fungi*, (2008) los hongos se sitúan en 3 reinos diferentes:

**Reino Protozoa** Dentro de este reino se incluyen hongos que no presentan pared celular y se alimentan por fagocitosis. En este reino se incluyen casi todos los integrantes de la antigua división *Myxomycota*. Se distinguen 3 filos, *Acrasiomycota*, *Myxomycota* y *Plasmodiophoromycota*.

**Reino Chromista:** Se incluyen algunos hongos cuyas paredes celulares no presentan quitina ni glucanos. Se distinguen 3 filos: *Hyphochytriomycota*, *Labyrinthulomycota* y *Oomycota*.

**Reino *Fungi*:** Son los hongos verdaderos, con paredes celulares de quitina y glucanos, hifas septadas tabiques más o menos complejos y, salvo excepciones, sin elementos móviles. Están más emparentados con los animales que con las plantas. Los hongos **imperfectos** o **mitospóricos** (asexuales) ya no constituyen un grupo aparte, sino que se incluyen con grupos ya existentes. Se incluyen 4 filos.

**Filo *Chytridiomycota*.** Incluye a los quítridos, que antes se situaban en Mastigomycotina por la presencia de esporas flageladas. No obstante, el parecido es pura coincidencia.

**Filo *Zygomycota*.** Son mohos de hábitat casi exclusivamente terrestre con un sistema de reproducción sexual por unión de gametocistes con formación de una zigóspora.

**Filo *Ascomycota*.** Son mohos caracterizados por la presencia en su ciclo de vida, de una célula fértil denominada asco, que producirá endógenamente ascosporas.

**Filo *Basidiomycota*.** Los Basidiomycetes son hongos caracterizados por la presencia de una célula fértil en su ciclo de vida, llamada basidio, que produce exógenamente basidiosporas.

Las denominadas setas pertenecen a los filos *Ascomycota* y *Basidiomycota* por lo que se incluye en esta memoria una descripción más detallada de las principales características de ambos filos.

### 1.3.2.1 Principales características de hongos del filo *Ascomycota*

Los hongos de este grupo se caracterizan por la presencia de unas estructuras en forma de saco esféricas, piriformes, ovals o cilíndricas en la que se forman las ascosporas en número variable. Los hongos de este filo presentan además el micelio septado, aunque el tabique sea estructuralmente sencillo, y carecen de células flageladas.

Pertenecientes a este filo se conocen unas 32.000 especies todas ellas terrestres, pudiendo encontrarse en hábitats muy diversos durante la mayor parte del año. En general, tienen dos fases distintas: la de formación del asco o estado sexual; también llamado estado perfecto y la conidial o asexual, designada como el estado imperfecto.

Las estructuras somáticas pueden ser más o menos complejas. Algunos (levaduras) son unicelulares o producen un falso micelio, otros poseen micelio desarrollado, que se compone de hifas septadas, con alto porcentaje de quitina en sus paredes y células a menudo uninucleadas. Pueden formar estructuras más o menos compactas como las masas estromáticas y los esclerocios, o bien cuerpos fructíferos de morfología variada.

Según las distintas especies y condiciones ambientales la reproducción asexual puede realizarse por fisión o gemación (como en las levaduras). También por fragmentación accidental del micelio y la formación de oídios y clamidosporas, pero la mayoría forman conidios. El desarrollo conidial ha alcanzado su punto culminante en este grupo como lo indica la gran variedad de formas que producen (Deacon, 2005).

La reproducción sexual se realiza por la unión de dos elementos compatibles, formación de células dicarióticas y ascósporas. Es muy frecuente que se formen cuerpos fructíferos que reciben el nombre genérico de ascocarpos o ascomas. En general presentan dos partes: una capa más o menos gruesa, estéril, constituida por las hifas monocarióticas, que recibe el nombre de peridio, y una zona fértil (himenio) donde se encuentran los ascos, mezclados por lo general con paráfisis, que son filamentos monocarióticos colocados entre los ascos y que favorecen la diseminación de las ascosporas.

Si bien existen ciertos ascomicetos del tipo de las levaduras, que carecen de cuerpo fructífero, la mayoría presentan un ascocarpo desarrollado, del que pueden diferenciarse los siguientes tipos:

- *Cleistotecio* cuando es totalmente cerrado.
- *Peritecio* que es más o menos piriforme y provisto de un poro, el ostiolo, por el cual pueden quedar en libertad las ascósporas.
- *Apotecio* cuando es abierto, tiene forma de copa o plato y en el que el himenio está directamente en contacto con el exterior.

Generalmente los ascos son alargados, claviformes o cilíndricos y pueden ser pedicelados o sésiles; pueden originarse en fascículos y extenderse como un abanico o formarse a

diversos niveles dentro del cuerpo fructífero, entre otras variaciones. En general, se reconocen tres tipos de ascos:

- Prototunicados, cuya pared es delgada y sin estructuras especiales, liberando las esporas por rotura o delicuescencia,
- Unitunicados, con la pared relativamente delgada constituida por dos estratos que forman lo que parece ser una pared única y las esporas son liberadas por el ápice,
- Bitunicados, si presentan dos estratos distintos en la pared, uno externo rígido y otro interno elástico, de forma que en la madurez la pared externa se rompe cerca del extremo, la pared interna se estira y las ascósporas son arrojadas con fuerza al exterior  
(<http://www.asturnatura.com/articulos/hongos/ascomycetidae.php>).

Los ascos pueden presentar un opérculo, o un aparato apical que permita la salida de las ascosporas, lo cual sucede a través de un poro o una hendidura entre otras estructuras. Una vez liberadas las ascosporas, son transportadas por el viento, el agua o los insectos. Pueden variar, en tamaño (desde muy pequeñas hasta una longitud de más de mil micras), en la forma, (desde globosas hasta filamentosas), en el color, (desde incoloras hasta negras), y en el número de células, (desde una hasta muy numerosas). Las características de las ascósporas son importantes para la identificación de los diferentes géneros y especies.

Los ascomicetos constituyen un grupo con una gran importancia económica.

Unos son saprófitos y viven sobre el suelo o sobre los troncos en descomposición, produciendo cuerpos fructíferos grandes, de fácil observación; y unos pocos, son totalmente hipogeos. Participan degradando estructuras y macromoléculas.

Otros son parásitos vegetales, tan pequeños que sólo se ponen de manifiesto por los efectos que producen sobre ellas, como puede apreciarse con *Taphrina deformans* (endomicetos) que produce la “lepra o abolladura” del melocotonero y otros frutales de hueso. En cítricos el *Penicillium italicum* (moho azul) o *Penicillium digitatum* (moho

verde); un buen número atacan telas y cueros; los esclerocios de *Claviceps purpurea* contienen alcaloides tóxicos que se emplean en farmacia.

Algunos son apreciados como condimento o alimento como por ejemplo muchas especies de los géneros *Tuber*, *Morchella*, *Helvella* y *Terfezia*.

Las levaduras tienen múltiples aplicaciones en procesos de fermentación. Mientras la levadura del vino (*Saccharomyces ellipsoideus*) se presenta también en estado silvestre en la uva, las de la cerveza (*S. cerevisiae* y *S. carlsbergensis*), con numerosas variedades, sólo se conocen como “cultivadas” empleándose también en la panificación. Muchas de ellas se seleccionan y modifican genéticamente, para que realicen una fermentación orientada a conseguir un producto determinado. Así, algunos *Penicillium* se emplean en la fabricación de ciertos tipos de quesos (*Penicillium roqueforti*, *Penicillium camemberti*).

Por el contrario numerosas especies producen micotoxinas que pueden resultar muy tóxicas como el *Aspergillus flavus* que produce aflatoxinas que afectan peligrosamente al hígado y son potencialmente cancerígenas (Wainwright, 1995).

### **1.3.2.2 Principales características de hongos del filo Basidiomycota** (Alexopoulos et al, 1985).

Los hongos de este grupo se caracterizan por la presencia de una célula fértil en su ciclo de vida, llamada basidio. En esta estructura se producen las basidiosporas, generalmente cuatro. Las esporas son expulsadas violentamente en la mayor parte de los casos por lo que reciben el nombre de balistosporas; aunque en Gasteromycetes las basidiosporas no son expulsadas violentamente, por lo que se denominan estatismosporas.

El predominio del estado diploide que en vegetales superiores y animales es debido a un sincarión (núcleo diploide), en los hongos se debe a un dicarión (dos núcleos haploides). Los verdaderos basidiomicetos (unas 22.000 especies) habitan en todas las regiones del globo aunque con preferencia en las templadas y cálidas. Pueden ser parásitos, saprófitos o simbioses. Incluyen muchas especies dañinas, como los carbones y las royas, que son parásitas. Entre las setas pertenecientes a este grupo, muchas son apreciadas como

comestibles aunque hay especies que son tóxicas y algunas pueden ser mortales.

El cuerpo principal del hongo es en realidad un micelio bien desarrollado que por lo general pasa inadvertido. Las hifas son microscópicas, pero en conjunto se pueden ver a simple vista formando un micelio que es generalmente blanco, amarillo vivo o anaranjado y que a menudo crece en forma de abanico. Presenta tabiques que llevan poros en forma de tonel y además existe una doble membrana curva a cada lado del tabique que se denomina parentosoma. Así, en conjunto, el poro es muchísimo más complejo estructuralmente que el que presentan los ascomicetos, que es un simple agujero del tabique. A pesar de esta complejidad, el poro permite el paso de los núcleos de unas células a otras permitiendo así la dicarionización completa de las mismas.

El micelio de la mayoría de los basidiomicetos pasa por tres estados distintos de desarrollo: El primario, secundario y terciario, para que el hongo complete su ciclo vital.

El micelio primario se desarrolla generalmente a partir de la basidióspora y cuando está formado es monocariótico, uninucleado, y puede multiplicarse por conidios o por oídios. El secundario que se caracteriza porque es dicariótico y tiene en general restos de las fíbulas, comienza cuando se fusionan los protoplastos de dos células compatibles uninucleadas sin que haya cariogamia. El terciario está representado por los “tejidos” especializados que se originan para formar los cuerpos fructíferos; sus células son también binucleadas.

Las variaciones de la reproducción sexuada son numerosas y conciernen a los fenómenos de homo o heterotalismo, que se refieren a la posible compatibilidad entre micelios y a las modalidades de conjugación entre dos micelios o elementos compatibles. Para la reproducción, los basidiomicetos logran la fase dicariótica (por somatogamia o por espermatización, pues la mayoría carece de órganos sexuales); no hay gametos especiales ni gametocistes y las hifas somáticas y los oídios realizan esas funciones. No obstante, las royas presentan espermacios especializados e hifas receptoras (reproducción sexual).

En los grupos más evolucionados es probable que no se produzca la plasmogamia, como acabamos de señalar, pues las basidiosporas son binucleadas y al germinar, los dos núcleos pasan al tubo germinativo y se dividen conjugadamente dando lugar a un micelio

dicariótico. De este modo el micelio primario ha desaparecido del ciclo de vida y con él las células que funcionan sexualmente en el proceso de la plasmogamia.

En contraste con esta desaparición del proceso sexual típico, (muy enmascarado a la vez morfológica y fisiológicamente), es preciso apuntar que las estructuras de fructificación llegan al más alto grado de complejidad y diversidad de formas en los hongos. Además, la eficacia llega a proporciones gigantescas. Por ejemplo un sólo carpóforo de *Fomes fomentarius* (hongo yesquero) produce durante un verano de 9 a 18 millones de basidiosporas; vive al menos 20 años y su himenio se renueva cada año, forma durante su vida un total de 180 a 360 mil millones de basidiosporas a partir de un sólo proceso sexual inicial.

### **1.3.3. ASPECTOS ESTRUCTURALES DE LOS HONGOS.**

Los hongos pueden ser unicelulares o pluricelulares, aunque frecuentemente en la misma especie se observan fases de uno y otro tipo. Poseen células con especialización funcional; no presentan cuerpos complejos estructurados en órganos y carecen de sistema vascular. Su cuerpo consiste generalmente en filamentos ramificados que generan esporas y de ordinario no son móviles (con excepción de las zoosporas, la movilidad de las esporas depende de factores extrínsecos).

La pared celular es rígida, con un componente polisacárido, conformado por mananos, glucanos y quitina, asociado íntimamente con proteínas. Tienen una membrana plasmática (donde predomina el ergosterol en vez de colesterol como estabilizador de la misma), núcleo, cromosomas (generalmente los hongos son haploides), y orgánulos intracelulares. Aunque ningún hongo es estrictamente anaeróbico, algunos pueden crecer en condiciones próximas a la anaerobiosis (Wainwright, 1995).

Los hongos se presentan bajo dos formas principales: hongos filamentosos (antiguamente llamados "mohos") y hongos levaduriformes.

El cuerpo de un hongo filamentoso tiene dos partes: la reproductiva que condiciona su supervivencia y la vegetativa que capta, retiene y distribuye nutrientes. La vegetativa, haploide y generalmente sin coloración, está compuesta por filamentos usualmente



microscópicos llamados hifas. Un conjunto de hifas conforma el micelio que es una estructura generalmente visible. La hifa está formada por una pared delgada, transparente, tubular, llena o interiormente tapizada por una capa de protoplasma de grosor variable. Generalmente todo el cuerpo de un hongo está basado en filamentos uniseriados, ramificados. En los hongos superiores (Macromicetos) la parte recolectada no es más que el órgano de reproducción del hongo llamado carpóforo (Deacon, 1988). Los hongos levaduriformes (levaduras) son siempre unicelulares, de forma casi esférica, no pudiéndose hacer distinción entre el cuerpo vegetativo y el reproductivo.

Una característica, usada como escalón evolutivo, es la presencia o ausencia en las hifas de paredes transversales denominadas septos. En ciertos grupos de hongos, (los más primitivos), no se observan septos, excepto en la base de los órganos reproductores o para separar porciones viejas de las hifas. En estas formas no septadas, las hifas contienen numerosos núcleos en una masa común de citoplasma, por lo que se denominan cenocíticas.

Los septos pueden ser simples o complejos y se forman por crecimiento centrípeto. Algunos forman una placa continua, otros dejan un poro o varios que pueden estar ocluidos o no. Cada poro establece una conexión entre células adyacentes y hasta puede permitir el paso de orgánulos. Los hongos del filo Ascomycota exhiben normalmente un septo simple con un poro, a ambos lados del cual pueden observarse sendos "cuerpos de Woronin". Los del filo Basidiomycota también tienen septos con un poro, pero aquí normalmente, el poro exhibe una prolongación en forma de barril, (doliporo) y generalmente a ambos lados de este, se observa una especie de capuchón, denominada "parentesoma". En la figura 7 se observan los septos con poro y sus elementos.

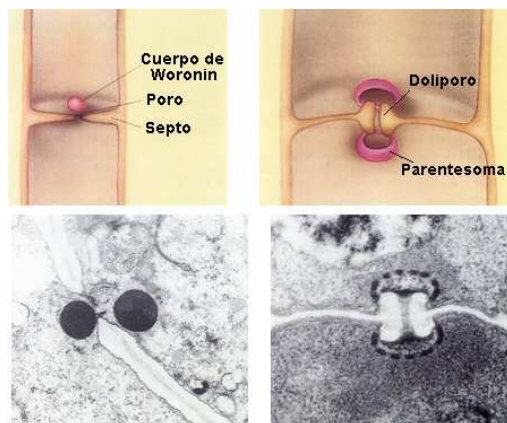


Figura 7. dibujo y fotografía de los septos con poro y sus elementos

El crecimiento de las hifas es, en la mayoría de los casos, apical. El ápice presenta gran número de vesículas citoplasmáticas que provienen inicialmente del retículo endoplasmático, pasan a los dictiosomas y luego son liberadas en el ápice, para fusionarse con la membrana plasmática y liberar su contenido hacia la región de la pared. En la mayoría de los casos el crecimiento es monopodial, con dominancia apical. También existen ramificaciones dicotómicas (Deacon, 1988).

La mayoría de las estructuras fúngicas están formadas por agregación de hifas. Esta agregación puede dar lugar a los rizomorfos, comunes en los filos Basidiomycota y Ascomycota. Es una agregación paralela de hifas, generalmente indiferenciada, aunque en algunos casos puede distinguirse una corteza y una médula.

El micelio vegetativo de los hongos, o sea el que no cumple con las funciones reproductivas, tiene un aspecto muy simple, porque no es más que un conjunto de hifas dispuestas sin orden pero algunas hifas se han especializado en:

- 1. Anillos y trampas.** De uso edáfico, los hongos depredadores las emplean para capturar la presa.
- 2. Hifas parasitarias (haustorios)** Hifas terminales de hongos parásitos con las que invaden las células del huésped.
- 3. Cuerpos fructíferos** Por lo general la parte más visible del cuerpo hongo. Produce las esporas, tanto asexuales como sexuales. Es en estas estructuras donde puede observarse una mayor variabilidad entre diferentes especies de hongos.

El micelio usualmente visible de los hongos superiores es el denominado micelio secundario, donde cada célula contiene dos núcleos haploides genéticamente distintos por lo que son células dicariontes heterocarióticas. Este micelio es dicariótico, y se distingue del micelio primario que tiene segmentos con un solo núcleo, haploide genéticamente idénticos entre células. También puede haber micelio secundario dicariótico, pero con núcleos genéticamente idénticos, por lo que se lo llama micelio homocariótico. Por último, también son agregaciones de hifas los cuerpos reproductivos más o menos masivos de los hongos superiores (Ascocarpos y Basidiocarpos).

### **1.3.3.1 Composición de la pared celular.**

La pared celular (como mínimo en los hongos en los que este aspecto ha sido estudiado) es multilaminada, y las laminillas que la integran están formadas por fibrillas con orientación diversificada (Aronson, 1965). Los componentes microfibrilares están embebidos en una matriz de otras sustancias, siendo las proteínas componentes muy importantes, ya que algunas son enzimas constituyentes de la pared (Sentandreu *et al.* 1983). Los principales constituyentes químicos de la pared celular de los hongos son diversos polisacáridos, pero también se cuentan entre ellos proteínas, lípidos y otras sustancias. La composición química de la pared celular no es la misma en todos los hongos (Martínez Cobo, 1989). A medida que se avanzan los estudios sobre esta estructura, se van observando diversos caracteres que ponen de manifiesto que la composición de la pared celular es un importante criterio para fundamentar las relaciones entre los distintos grupos de hongos. La tabla nº 2 de Bartnicki-García (1969), ejemplifica esta tendencia. La quitina está presente en la mayoría de las paredes celulares de los hongos, en proporción variable aunque nunca supera el 10%. Lin, Sicher and Aronson (1976) han demostrado la existencia de quitina en las paredes celulares de algunos Oomicetes, aun cuando este compuesto siempre se pensó estaba ausente en hongos de este grupo.

Tipo	Composición de la pared	Grupo taxonómico	Géneros representativos
I.	Celulosa-glucógeno	Acrasiomicetes	<i>Polysphondylium, Dictyostelium</i>
II.	Celulosa-β3-Glucano	Oomicetes	<i>Phytophthora, pythium, Saprolegnia</i>
III.	Celulosa-Quitina	Hifoquitridiomycetes	<i>Rhizidiomyces</i>
IV.	Quitina-Quitosano	Zigomicetes	<i>Mucor, Phycomyces, Migorhynchus</i>
V.	Quitina-β-Glucano	Quitridiomycetes	<i>Allomyces, Blastocladiella</i>
		Ascomycetes y	<i>Neurospora, Ajellomyces</i>
		Deuteromicetes	<i>Aspergillus</i>
		Basidiomicetes	<i>Schizophyllum, Fomes, Polyporus</i>
VI.	Mananos-β-Glucanos	Ascomycetes	<i>Saccharomyces, Candida</i>
VII.	Quitina-Mananos	Basidiomicetes	<i>Sporobolomyces, Rhodotorula</i>
VIII.	Galactosamina - Polímeros de galactosa	Tricomycetes	<i>Amoebidium</i>

Tabla nº 2 Composición de la pared celular de los hongos (Modificada por Bartnicki- García, 1969)

La composición de la pared fúngica de muchas especies de hongos no es constante en todos sus periodos vitales. Así, sustancias que pueden estar presentes en las hifas jóvenes pueden desaparecer casi por completo cuando las hifas se hacen más viejas, o pueden depositarse otros materiales y enmascarar la presencia de los constituyentes iniciales, haciendo que su detección sea muy difícil. Además, factores externos, como la composición de los medios de cultivo, el pH y la temperatura, influyen profundamente en la composición de las paredes de los hongos.

### 1.3.4 NUTRICIÓN Y FISIOLÓGÍA DE LOS HONGOS

Los hongos son heterótrofos. Por lo que deben captar del exterior nutrientes tanto orgánicos como inorgánicos de los que obtener energía y generar biomasa. Los compuestos orgánicos son necesarios como fuente de energía y de carbono para procesos

de biosíntesis. Las moléculas orgánicas más simples, como monosacáridos, aminoácidos y ácidos orgánicos, se captan a través de la membrana celular. Sin embargo las moléculas más complejas que incluyen quizás muchos disacáridos, deben degradarse a monómeros en el exterior de la célula por medio de enzimas liberadas a través de las paredes o unidas a estas. Como consecuencia, los hongos son actores degradadores primarios de la materia orgánica presente en el suelo (copro y necromasa) de animales, plantas y microorganismos en muchos ecosistemas. Los procesos de degradación son exoenzimáticos, para ello segregan una amplia variedad de enzimas que permitan hidrolizar las estructuras y macromoléculas orgánicas del soporte nutricional y liberando monómeros e iones simples, susceptibles de ser captados, de forma específica, por su micelio. Estos procesos exoenzimáticos se realizan en la solución del suelo y contribuyen de forma directa a la presencia en el mismo de formas disponibles de los nutrientes tanto inorgánicos como orgánicos (Alexopoulos, 1985). Los hongos captan estas moléculas orgánicas de bajo peso molecular resultantes de la digestión a partir de la solución del suelo junto con elementos inorgánicos liberados del proceso de degradación o liberados de la matriz sólida mineral del suelo. Sólo los mohos mucilaginosos escapan de este requerimiento fagocitando partículas alimenticias y haciendo lo propio en una vacuola fagocítica en vez de en el exterior.

Una forma alternativa a la degradadora estricta se basa en la capacidad de asociarse a otro ser vivo que le provea de los nutrientes orgánicos. Por ello, el “*alter ego*” de los hongos tendrá capacidad fotosintética (caso de algas, formando líquenes o plantas superiores, formando micorrizas) y recibirían sus formas asociativas la denominación de simbiosis. Si el hongo se asocia a otro ser vivo sin capacidad fotosintética esta asociación tendría carácter simbiótico cuando coopera en procesos digestivos, y carácter parásita, si solo adquiere nutrientes, sin contraprestación alguna.

Resumiendo los tipos de nutrición, los hongos han desarrollado cuatro sistemas de vida (Alexopoulos, 1985):

- 1) Sapróbica, descomponen residuos orgánicos para nutrirse. Este es el caso de los hongos comúnmente hallados sobre troncos muertos y numerosos hongos que crecen en suelos.

- 2) Sintrófica, los hongos se encuentran asociados con bacterias, protozoos u otros microorganismos en microhábitats donde el proceso de la degradación enzimática se realiza de forma coordinada.
- 3) Parásita, obtienen los nutrientes orgánicos que precisan, de un huésped sin contraprestación alguna o cediéndole catabolitos tóxicos por lo que con frecuencia debilitan, enferman e incluso matan al organismo hospedador.
- 4) Simbiótica, extraen las sustancias orgánicas de un hospedador, pero que en contrapartida le procuran cierto número de ventajas. Los más conocidos son los "boletos" y las "trufas". Los más eficaces, tras conformar una estructura organizativa estable, son las micorrizas (hongo más vegetal) y los líquenes (hongo más alga). Los que más porvenir ecológico tienen son los componentes del orden glomales asociado a una gran variedad de especies vegetales de interés agrario, por su interés, a su muerte, en el incremento de la materia orgánica del suelo (glomalinas). La sistemática moderna considera el concepto de liquen como biológico y los clasifica dentro del gran reino de los hongos.

Los hongos son capaces de reciclar los esqueletos carbonados captados en moléculas características de su organización molecular. Si se les suministran glúcidos, preferiblemente glucosa o maltosa, y aminoácidos o formas simples de nitrógeno junto a elementos minerales esenciales para su crecimiento, la mayoría de los hongos puede sintetizar sus propios componentes bioquímicos, tanto estructurales como metabólicos y de reserva. Hasta el momento, los estudios realizados en laboratorio han establecido que C, O, H, N, P, junto a K, Mg, S, B, Mn, Cu, Mo, Fe y Zn son requeridos por muchos hongos, probablemente por todos. Otros elementos como el calcio, son requeridos por algunos aunque parece muy probable que el calcio sea esencial para todos los hongos.

Se sabe poco sobre la síntesis de las enzimas extracelulares y de su liberación por el hongo; probablemente las enzimas sean liberadas por las hifas mediante la fusión de las vesículas citoplásmicas con el plasmalema y que la pared tenga, en ciertos lugares, poros de un tamaño suficientemente grande para permitir el paso de estas moléculas que pueden tener en algunos casos un peso molecular de alrededor de 50.000 Da. También hay pruebas sobre la precisa regulación de la síntesis enzimática. En varios casos las enzimas son inducidas por la presencia de sus substratos en el exterior de las hifas y su síntesis es reprimida por la presencia de productos finales u otros materiales fácilmente utilizables.

Estos procesos aseguran el máximo de eficiencia en la naturaleza, pero sus bases moleculares no se conocen bien (Deacon, 1988).

El tipo de degradación exocelular tiene algunas consecuencias interesantes (Deacon, 1988):

1.- A causa de que la digestión se lleva a cabo en el medio externo, los productos de degradación de los polímeros quedan potencialmente disponibles para todos los microorganismos. Algunas de las interacciones entre los hongos surgen como resultado de esto; por ejemplo, se piensa que algunos hongos que no pueden degradar polímeros viven en estrecha asociación con degradadores de polímeros.

2.- Para la difusión de enzimas y nutrientes se requiere una película de agua, por lo que el crecimiento de los hongos se limita a medios relativamente húmedos en los que haya una fase líquida. Más aun, puesto que sus paredes deben permanecer permeables al agua, los hongos de crecimiento activo son particularmente sensibles a la desecación. Sin embargo, el crecimiento de los hongos parece depender menos de la presencia de agua libre que el crecimiento de las bacterias, porque las hifas del hongo se extienden para colonizar nuevos medios, mientras que las bacterias deben diseminarse en las películas de agua.

3.- Las enzimas extracelulares se liberan en un medio no controlado, por lo que, al menos en teoría, las condiciones ambientales pueden limitar el crecimiento de los hongos restringiendo la actividad enzimática.

4.- Los hongos que degradan polímeros insolubles como la celulosa producen zonas de erosión enzimática o zonas de agotamiento de substrato alrededor de las hifas. Por ello los hongos deben crecer continuamente hacia nuevas zonas a medida que decrece su eficiencia para obtener nutrientes de las zonas ya extraídas, y todo el citoplasma que queda en las zonas viejas se vuelve superfluo. Quizá esta sea la principal razón del crecimiento apical; se ha visto que el ápice crece mucho más rápido de lo que se puede explicar mediante su capacidad para sintetizar protoplasma nuevo, ya que el protoplasma se desplaza hacia delante en el ápice desde las zonas de agotamiento de substrato. El problema es menos grave para un hongo que crece en un medio rico en nutrientes solubles

que se difunden hacia las células, en especial si se suministran continuamente estos nutrientes y si hay un movimiento neto de agua que los transporte a las células. Por lo tanto, los medios húmedos ricos en azúcares tienden a sostener poblaciones de levaduras ya que no hay una verdadera necesidad para el crecimiento direccional, sino más bien hay una ventaja en formar células individuales capaces de diseminarse.

Hay muchos compuestos orgánicos que son utilizados por unos hongos u otros como fuente única de carbono y de energía, aunque son pocos los hongos que son capaces de utilizar la lignina o los hidrocarburos. Los carbohidratos de origen vegetal constituyen la fuente de energía más abundante para los hongos en la naturaleza; casi todos utilizan glucosa, y la mayoría utilizan maltosa, sacarosa y almidón igualmente bien. Cualquier limitación al respecto puede deberse a la incapacidad para transportar estos compuestos a través de la membrana celular; un ejemplo clásico de esto ocurre en el caso del manitol, hay hongos que no pueden transportarlo a través del plasmalema a causa de que no expresan genéticamente la permeasa necesaria para su transporte.

Los principales polisacáridos de las paredes celulares de las plantas (en esencia la celulosa y las hemicelulosas) son utilizados por muchos hongos que, de esta manera, desempeñan una función importante en la recirculación de estos abundantes compuestos. Para la degradación de la celulosa los hongos necesitan la acción de tres enzimas.

Los hongos pueden degradar compuestos elaborados por el hombre como algunos hidrocarburos, aceites para máquinas y plaguicidas. En general en estos compuestos al aumentar el número de grupos de sustitución aumenta la dificultad para degradarlos, las sustituciones amino, metoxi, cloro y nitro confieren resistencia al ataque, mientras que las sustituciones carboxi e hidroxilo lo hacen en menor grado. Finalmente, las sustituciones meta confieren más resistencia al ataque que las sustituciones orto y para.

Estos compuestos artificiales no se utilizan como fuente única de carbono o de energía, sin embargo son metabolizados por microorganismos en presencia de una fuente de carbono fácil de obtener como la glucosa. En general, un medio de crecimiento para un hongo debe presentar una relación C:N próxima a 20.



Con respecto a las necesidades de nitrógeno, se puede generalizar que todos los hongos utilizan aminoácidos, la mayoría pueden utilizar  $\text{NH}_4^+$  y unos cuantos pueden utilizar  $\text{NO}_3^-$ , sin embargo si se suministran ambos compuestos al hongo, exhibe una marcada preferencia por el  $\text{NH}_4^+$  (Wainwright, 1995).

Algunos hongos requieren aminoácidos preformados, pero este requerimiento se puede satisfacer suministrando un aminoácido común, como L-asparagina, L-glutamina o L-arginina. Sólo unos pocos hongos presentan requerimientos específicos de aminoácidos (especialmente los aminoácidos azufrados). La mayor parte de los hongos son capaces de utilizar iones  $\text{SO}_4^{2-}$ , pero los que no son capaces necesitan aporte de aminoácidos que contengan azufre.

### 1.3.5 ECOLOGIA DE LOS HONGOS EN EL SUELO

#### 1.3.5.1 Factores que condicionan el crecimiento de los hongos en suelo.

Los hongos son aerobios estrictos, con algunas excepciones de géneros y especies, el  $\text{O}_2$  (Cobb, *et al.*, 1997) los estimula, sí las hifas tienen acceso al aire. Esta dependencia del  $\text{O}_2$  explica por qué los hongos se ubican a pocos centímetros de la superficie, y por el contrario, el  $\text{O}_2$  es la causa principal de la ausencia de hongos en suelos no drenados como ciénagas y pantanos.

El efecto del  $\text{CO}_2$  sobre la microbiota edáfica se divide en categorías, con base en su distribución vertical (Haemmerli *et al.*, 1986; Hammel *et al.*, 1986; Hatakka, 1994):

- a) hongos comunes en todo el perfil,
- b) hongos numerosos en los superiores o mantillo superficial, y poco frecuentes en profundidad superior a los 5 cm
- c) hongos raros en las regiones superiores y comunes a mayor profundidad.

El  $\text{CO}_2$  inhibe el crecimiento de los hongos del segundo grupo en tanto que los del primer y tercer grupo presentan alta tolerancia a este compuesto (Admon *et al.*, 2001). El crecimiento del micelio o la germinación de esporas de algunos géneros se inhiben por el

CO<sub>2</sub> pero a otros géneros les estimula; así, el CO<sub>2</sub> es un agente de selección de los hongos de un sitio particular, la influencia de la profundidad sobre la abundancia, diversidad de géneros fúngicos, se relaciona con la concentración de materia orgánica y con la composición de los gases de la atmósfera del suelo (Barr and Aust, 1994; Bartha, 1986; Braddock *et al.* 1997).

La concentración de hongos en los horizontes superiores del perfil es consecuencia de abundancia de materia orgánica aprovechable lo que explica los cambios cualitativos en la comunidad de la microbiota en los horizontes, y se asocia con la capacidad de adaptación de un género específico de hongo para crecer a baja presión parcial de O<sub>2</sub> o elevada concentración de CO<sub>2</sub> de los lugares profundos del suelo.

El dominio de uno u otro grupo fúngico depende del tipo de cubierta vegetal. Cierta microbiota está asociada con comunidades vegetales específicas, mientras que a otras especies no les afecta la vegetación.

Así, en suelos agrícolas, los hongos son más numerosos en la superficie del epipedón, donde aparece una amplia diversidad de géneros que son diferentes a los detectados a mayor profundidad, y condicionan la microbiota dominante. Los suelos que se cultivan intensivamente con maíz o trigo, indican que la avena tiene una acción selectiva sobre la microbiota del suelo, el género dominante con este cereal es *Aspergillus fumigatus*, mientras con el maíz, el género común es *Penicillium funiculosum*, ello depende de las excreciones específicas de las raíces, y de los componentes químicos de los tejidos en descomposición. En el perfil se observan con frecuencia cifras elevadas en el horizonte B de pastizales, incluso a profundidad de más de un metro.

En suelos mineralizados y saturados la densidad fúngica es reducida y su actividad biogeoquímica no es significativa. Algunos hongos superviven durante largos períodos en esa circunstancia desfavorable, lo que está relacionado con síntesis de esporas. Si un suelo inundado se drena, los hongos aparecen rápidamente (Hatakka, 2001).

La estación del año tiene un impacto sobre los hongos del suelo, el calor/humedad de la primavera y otoño los estimula a crecer, pero la sequía en el verano o el frío del invierno reducen su número. Ciertamente, la disponibilidad de materia orgánica para los hongos es función de la estación, del tipo de carbono orgánico abundante en el otoño por raíces muertas y restos del cultivo agrícola, lo que justifica el que el número fúngico se eleve en

el otoño y en la primavera, y disminuya en el período seco del verano. En ciertos suelos los hongos activos en el verano disminuyen en los inviernos fríos, con el clima cálido en primavera los hongos son otra vez activos (Grayston *et al.* 1999; Lynch and Whipps, 1990).

En general los géneros y especies de macromicetos del suelo son mesófilos, no siendo comunes los termófilos. Los hongos que crecen activamente a 37°C se localizan en los horizontes superficiales donde el calentamiento por el sol es considerable durante los meses de verano (suelos tropicales y subtropicales); la temperatura del suelo en la superficie debe ser alta por el calentamiento solar para que los termófilos se desarrollen en latitudes templadas, como los géneros *Aspergillus*, *Chaetomium*, *Mucor*, *Penicillium*, y *Cladosporium*. Su abundancia en relación al total aumenta con la profundidad en el horizonte del suelo (Bumpus, 1989). Existe una selección en el perfil, de acuerdo con el intervalo de temperatura favorable para los géneros particulares de la micobiota.

#### **1.3.5.2. Influencia de la actividad de los hongos en la fertilidad del suelo.**

Los hongos son heterótrofos, emplean el carbono orgánico para la síntesis celular. Sin embargo los hongos son capaces de atacar a la materia orgánica compleja, no sólo azúcares y ácidos orgánicos, sino también almidón, pectina, celulosa, grasas, y lignina, esta última particularmente resistente a la degradación microbiana. Obtienen el nitrógeno del amonio, nitratos, proteínas, ácidos nucleicos y otros compuestos orgánicos nitrogenados.

Algunos géneros crecen rápidamente en medio de cultivo con un monosacárido y sales inorgánicas, mientras que otros géneros son dependientes de diversos factores nutricionales pues requieren para su división celular determinados aminoácidos, vitaminas del complejo B, u otros factores de crecimiento. Los hongos patógenos de plantas superiores y de animales, incluido el hombre, necesitan células vivas para reproducirse por su extrema dependencia nutricional (Bogan and Lamar, 1996; Atlas and Bartha, 1998; Bartha, 1986).

La predación es común entre los hongos, existen protozoos susceptibles a ciertos géneros de hongos; durante el ataque, las hifas penetran en el protozoo, disminuyen su

movimiento, digiriendo luego el contenido celular. La supervivencia de estos predadores depende de los protozoos, sus esporas no germinan hasta que haya protozoos sensibles (Hammel *et al.*, 1986).

Existen hongos que también atacan a nematodos (*nematófagos*) que atrapan y devoran, mediante extensiones de las hifas. Los géneros edáficos mas comunes son: *Arthrobotrys*, *Dactylaria*, *Dactylella* y *Harposporium*. Aunque no existe una función definida para las especies predatoras, participan en el balance edáfico poblacional, al limitar el tamaño de su número y la actividad de protozoarios y nematodos.

En la tabla nº 3 se muestra la actividad del micelio en la degradación de moléculas complejas, los hongos responden rápidamente a la adición de restos vegetales, de tejidos verdes o abonos de origen animal, en suelos con pH ácido. Los hongos del suelo degradan los constituyentes vegetales: celulosa, hemicelulosas, pectinas, almidón y lignina.

Tratamiento del Suelo	Unidades Formadoras de Colonias hongos/g de suelo x 10 <sup>3</sup>			
	7 días	21 días	35 días	49 días
Ninguno	7.90	7.55	4.06	4.74
raíces de trébol	70.0	68.0	64.4	43.2
tallo de trébol	-	-	48.0	43.0
raíces de alfalfa	70.0	61.0	60.5	47.0
tallo de alfalfa	-	-	72.5	36.8

Tabla 3. Respuesta de los hongos a la incorporación de materia orgánica vegetal en un suelo ( *Fokkema and Schippers, 1986*).

En suelos forestales, durante el periodo de mineralización foliar, los hongos atacan los restos de las hojas recubriéndolas de una extensa red de hifas. Con frecuencia las transformaciones de la materia orgánica que realizan los hongos filamentosos en medio ambientes bien aireados son de mayor importancia que las reacciones que catalizan las bacterias pero se han hecho pocos intentos de calcular en forma cuantitativa las actividades relativas de estos dos importantes grupos de seres vivos en la degradación de compuestos orgánicos.

Un método, propuesto para tal fin, involucra el ensayo de la actividad metabólica de muestras de suelo modificadas

- a) con una sustancia química antibacteriana;
- b) con una sustancia antifúngica, y sin antibiótico.

Los resultados obtenidos mediante éste procedimiento indican que los hongos son dominantes, al menos, en el proceso de descomposición de algunos azúcares sencillos (Bogan and Lamar, 1996).

Como consecuencia de su capacidad para utilizar las sustancias proteicas, los hongos participan activamente liberación de compuestos nitrogenados simples y en la amonificación. Muchos géneros y especies participan en el proceso de descomposición de las complejas moléculas que contienen nitrógeno.

El resto de los microorganismos se benefician con estas acciones debido a que el material proteico degradado les proporciona carbono y nitrógeno. Como contrapartida, bajo ciertas condiciones, los hongos compiten con las plantas superiores por el nitrato y el amonio, provocando una disminución en el contenido biodisponible. Los hongos participan en la formación de humus a partir de restos orgánicos frescos al degradar residuos vegetales y animales y gracias a su capacidad para formar ácidos fúlvicos y melaninas específicas.

Algunas especies de *Alternaria*, *Aspergillus*, *Cladosporium*, *Dematium*, *Gliocladium*, *Helminthosporium*, *Humicola*, *Metarrhizum* y otros géneros sintetizan sustancias que se asemejan a los constituyentes de la fracción orgánica del suelo (Higson, 1991). Algunos hongos sintetizan carbohidratos en base a su capacidad de síntesis específica de monosacáridos como la fucosa y polímeros complejos de glicoproteínas específicas como las glomalinas. Su impacto en el suelo condiciona transformaciones en el estado de los componentes inorgánicos y orgánicos del suelo que concluyen en la formación de estructuras agregacionales estables en las que la unión mecánica de las partículas del estructurales del suelo se modifica sustancialmente. Esto conlleva un incremento en la capacidad de retención de agua, vital en la producción vegetal de cada suelo.

Otra propiedad, se asocia esta vez con los hongos fitopatógenos del suelo. Algunos géneros son parásitos e invaden tejidos vegetales vivos como patógenos de plantas. Los parásitos facultativos crecen en materia orgánica vegetal e intervienen en enfermedades de plantas.

Los parásitos verdaderos son inactivos en el suelo pero sobreviven en cualquier hábitat, cuando la planta hospedadora no está. Los primeros son nativos del ambiente que crecen en la competencia microbiana, mientras los segundos son microorganismos alóctonos como los habitantes de las raíces que persisten en el suelo que no es un ambiente para su crecimiento, para estos hongos fitopatógenos su huésped es una fuente de nutrientes que no utilizan los otros microorganismos. Aunque si la planta hospedadora no está y los hongos compiten con residentes del ecosistema del suelo sobreviven por tiempo breve, disminuye la población o desaparece. Un 1% de los hongos que crecen en el suelo se asocian con enfermedades vegetales, pertenecen a los géneros: *Armillaria*, *Fusarium*, *Helminthosporium*, *Ophiobolus*, *Phymatotrichum*, *Phytophthora*, *Plasmodiophora*, *Pythium*, *Rhizoctonia*, *Sclerotium*, *Thielaviopsis* y *Verticillium* (Bogan and Lamar, 1996; Atlas and Bartha, 1998).

#### **1.3.5.2.1 Principales componentes húmicos.**

Los compuestos húmicos son sustancias orgánicas naturales representando la principal reserva de carbono de la biosfera; por tanto descubrir el papel de los organismos del suelo en la transformación y degradación de estos compuestos es crucial para entender el ciclo global del carbono. El papel de los hongos en este proceso no es bien conocido por ahora, además es diferente de unos hongos a otros, cambia según los diversos ambientes y depende también del substrato (Grinhut *et al.*, 2007).

Las sustancias húmicas son extremadamente importantes en el medio ambiente debido a su papel fundamental en las reacciones de oxidación-reducción (Coates *et al.* 1998), en procesos de absorción, formación de complejos y transferencia de contaminantes, minerales y elementos traza (Kaschl *et al.* 2002; Simpson *et al.* 2003); son también importantes para sostener el crecimiento de las plantas, la estructura del suelo y el control del carbón orgánico en el ecosistema global. Las sustancias húmicas se han formado por reacciones de síntesis secundarias en el proceso de descomposición y transformación de biomoléculas que provienen de plantas o de otros organismos muertos. La lignina y los productos de su degradación tales como polifenoles, melanina, proteínas y otros polímeros derivados son piezas importantes en el proceso (Stevenson, 1994).

En la naturaleza las sustancias húmicas (principalmente ácidos húmicos, fúlvicos y huminas) son extremadamente resistentes a la biodegradación. La estabilidad de las sustancias húmicas decrece con la profundidad y está altamente influenciada por los minerales del suelo y por las condiciones climáticas (Clapp and Hayes, 1999; Abakumov *et al*, 2009). Otros estudios sugieren que mecanismos de protección física son los factores más significantes en el control de la estabilidad de la materia orgánica.

Según su solubilidad en ácidos y en álcalis las sustancias húmicas pueden ser divididas en tres fracciones principales: ácidos húmicos, que son solubles en álcalis e insolubles en ácidos; ácidos fúlvicos que son solubles en álcalis y en ácidos; y huminas que son insolubles tanto en ácidos como en álcalis. Las sustancias húmicas comprenden una extraordinaria y compleja mezcla de productos heterogéneos; la mayor parte de los datos indican que son estructuras formadas por una gran agrupación de diversas moléculas; La estructura y propiedades precisas del extracto húmico depende del sustrato escogido y de las condiciones de la extracción, sin embargo las propiedades medias de los tres tipos de sustancias húmicas son parecidas, los componentes en todas ellas son principalmente aromáticos, fenólicos, alifáticos, quinónicos y nitrógeno-derivados los cuales están unidos mediante enlaces C-C, C-O-C y N-C; son compuestos ricos en oxígeno contenido en un grupo funcional (carboxilo, fenol, éster y éter ) que domina sus propiedades y estructura. Suelen contener un 40-50 % de carbono y un 40-50% de oxígeno en el caso de los ácidos fúlvicos; mientras que los ácidos húmicos suelen contener un 50-65 % de carbono y un 30-40 % de oxígeno. El contenido de hidrógeno está entre el 3-7 %; el contenido de nitrógeno entre 0,8-4,3 % y el contenido de azufre entre 0,1-3,6 % (Stevenson, 1994). No se conoce el peso molecular medio, algunos investigadores consideran que los ácidos húmicos son relativamente pequeñas moléculas que se ensamblan en un material de aparente gran peso molecular, permanecen juntas gracias a fuerzas dispersivas débiles (Sutton & Sposito, 2005). La mayor parte de los investigadores consideran sin embargo la necesidad de incluir los ácidos húmicos entre las macromoléculas entre 5 y 100 KDa, y a los ácidos fúlvicos entre las que tienen menos de 10 Kda dada la posibilidad de dispersión de los primeros.

Se ha propuesto una nueva estructura de los ácidos húmicos del suelo basada en una larga serie de datos de análisis publicados: Peso molecular 6386 ; C 53,9 %, N 5 %, O

35,1 % , H 5.8 % , S 0,5 % , relación C/N: 10,7. Grupos funcionales en mol/100g : carboxilo- 376, fenol- 188 y acidez total 564.

La estructura tridimensional de las sustancias húmicas está influenciada por su estructura y también por las propiedades físicas y químicas del entorno tales como acidez, fuerza iónica y humedad. La estructura espacial influye también en su biodisponibilidad y por tanto también en su biodegradabilidad. Con las nuevas técnicas de análisis se ha avanzado mucho en el conocimiento de las sustancias húmicas; se han hecho estudios de la degradación de cada fracción húmica por separado, sin embargo en el campo las distintas fracciones no están separadas, están asociadas y enlazadas con otros compuestos como óxidos e hidróxidos minerales; por otra parte algunas fracciones pueden no estar disponibles para su degradación porque existan barreras o porque haya interacciones con otros compuestos.

#### **1.3.5.2.2 El papel de los hongos en la degradación de la materia orgánica**

Los organismos del suelo son los responsables de la formación, transformación, degradación y mineralización de las sustancias húmicas. Aunque las bacterias participan en estos procesos, su papel en la degradación de macromoléculas estables es limitado, siendo los hongos saprofitos los agentes degradadores más eficientes en el ecosistema natural al actuar como agentes primarios, secundarios y terciarios en su descomposición. Así, los hongos reciclan grandes cantidades de carbono y de otros nutrientes, influyen en la estabilización del suelo siendo ésta una función de primera magnitud en el ámbito terrestre.

Los hongos activos en los procesos de descomposición incluyen principalmente ascomicetos y basidiomicetos que son comunes en la capa superficial del suelo de los bosques y de las praderas. Unas 8.500 especies de basidiomicetos son saprofitos capaces de degradar lignocelulosas, y de ellos la mitad aproximadamente se encuentran en suelos y sobre plantas muertas. Hasta hace poco tiempo se consideraba a los basidiomicetos poco frecuentes en los suelos cultivados, sin embargo se ha descubierto gran diversidad de estos hongos en los suelos. Los suelos expuestos a elevadas concentraciones de CO<sub>2</sub> presentan una mayor abundancia de hongos y mayor actividad de las enzimas que degradan el



carbono del suelo, dando mayor importancia al papel de los hongos en los procesos de las sustancias húmicas (Grinhut *et al*, 2007).

### **1.3.5.2.3. Degradación y transformación de las sustancias húmicas por basidiomicetos.**

Debido a su gran tamaño, las macromoléculas de ácidos húmicos no pueden ser asimiladas por las células microbianas, por lo tanto hay que iniciar su degradación por enzimas extracelulares (Kastner & Hofrichter, 2001; Steffen *et al*, 2002). Muchos basidiomicetos pertenecen a los hongos de podredumbre blanca o a los descomponedores de desechos. Estos descomponen la lignina gracias a sus no específicos enzimas oxidantes: Mn-peroxidasa, lignín-peroxidasa y laccasa. Otros autores (Kersten & Cullen, 2007), sugieren que algunos de estas enzimas extracelulares están implicadas no solo en la degradación de la lignina sino también en la formación de compuestos inestables, los cuales pueden sufrir condensación y polimerización (humificación), o su degradación, incluso mineralización. El camino seguido por cada compuesto resultante de la actividad de las enzimas va a depender probablemente, no sólo de las enzimas y sustratos implicados, sino también de las condiciones de la reacción tales como el pH, la humedad, porcentaje de oxígeno y conductividad eléctrica, además de la presencia de otros compuestos. El conjunto de enzimas que actúa difiere de unos hongos a otros, algunos tienen una capacidad mayor de degradar moléculas difícilmente degradables. Los hongos de podredumbre blanca son los más eficientes degradadores de sustancias húmicas debido a la capacidad de sus enzimas oxidantes no específicos para reaccionar con una gran variedad de sustancias aromáticas.

En torno a 1960 se descubrió que los hongos de la podredumbre blanca eran capaces de degradar los ácidos húmicos originados en suelos podzólicos, por otra parte se dieron cuenta de que el nivel de descomposición estaba relacionado con la aireación. Otros estudios han confirmado que la decoloración de las sustancias húmicas se considera un indicador del grado de degradación, un color oscuro representaría una alta concentración de sustancias húmicas (Stevenson, 1994). *Trametes versicolor* y *Poria monticola* (hongos de podredumbre marrón) son capaces de degradar y solubilizar lignito, usando como agente solubilizante al oxalato amónico. Otros mecanismos de solubilización de carbón se han encontrado involucrados en la generación de productos metabólicos alcalinos,

seguidos de la ionización de los grupos ácido, o en la generación de complejos quelantes capaces de secuestrar iones polivalentes del carbón llevando a su solubilización.

Ralph & Catcheside (1997) han sugerido que la metilación de grupos fenólicos y carboxílicos de las sustancias húmicas facilitaron su despolimerización por LiP (lignina peroxidasa), indicando la importancia de las propiedades de la sustancia húmica en el proceso de degradación. Posteriormente se ha estudiado la capacidad de otras especies de hongos para degradar esas sustancias húmicas del carbón; algunos fueron capaces de degradar ácidos húmicos a través de enzimas oxidantes no específicas, sugiriendo que MnP es el factor más importante en esta degradación. Willmann y Fakoussa (1997) observaron que algunos basidiomicetos eran capaces de solubilizar lignito y que diferentes sustancias del lignito pueden afectar a la producción de enzimas no específicas. La producción de peroxidasas extracelulares por algunos de estos basidiomicetos fue inducida por la adición al medio de cultivo de polvo de lignito o por diferentes fracciones del lignito. Por otra parte se encontró que la actividad de la lacasa extracelular en otros era estimulada por la adición de ácidos húmicos solubles en agua, pero inhibida por la adición de polvo de lignito. Kabe *et al.* (2005) estudiaron la degradación de los ácidos húmicos del lignito por tres tipos de hongos de podredumbre blanca obtenidos sobre madera en Japón y encontraron una correlación positiva entre alta actividad de MnP y la degradación de ácidos húmicos.

Se detectó mineralización de ácidos húmicos naturales por hongos de la podredumbre blanca. Gramss *et al.* (1999) examinaron, desde el punto de vista ecológico, la capacidad de 36 aislados de hongos (entre ellos 8 hongos de podredumbre blanca, 7 basidiomicetos terrícolas, 10 hongos ectomicorrícicos y otros) y 9 aislados de bacterias para degradar extractos húmicos de un suelo forestal; mostraron que los llamados hongos degradadores de madera fueron los más eficientes. Sin embargo no se observaron correlaciones significativas entre la actividad de oxidoreductasas extracelulares y la degradación de ácidos húmicos. Catalasa y tirosinasa no decoloraron los ácidos húmicos.

En el trabajo de Steffen *et al.* (2002) estudiaron 37 especies de hongos de bosques y praderas de Finlandia y 15 tipos más; 34 de ellos fueron capaces de decolorar ácidos húmicos del suelo de bosque en placas de agar. Los autores se centraron en el hongo que descompone materia vegetal muerta, *Collybia dryophila*, que puede degradar ácidos

húmicos de un suelo de bosque y mineralizarlos; más aun, en condiciones líquidas, la degradación dependía en gran medida de los niveles de la enzima MnP y de la presencia extra de iones  $Mn^{2+}$ . Sólo el hongo *Trametes sp.* decolora la leonardita, que es considerado el compuesto más aromático y estable de materia orgánica natural (Granit *et al.* 2007).

La biodegradación de diferentes sustancias húmicas por diferentes hongos pone de manifiesto diferentes modelos en la producción de enzimas oxidantes no específicos implicados en el proceso. Por ejemplo, *Trametes versicolor* segrega laccasa como la más importante enzima extracelular, mientras que *Phanerochaete chrysosporium* segrega fundamentalmente peroxidasas. El proceso se ve afectado por las diferentes fuentes de carbono y de nitrógeno, las proporciones C/N, las diferentes propiedades y concentraciones de sustancias húmicas, y por la adición de microelementos. Las diferentes condiciones influyen en el crecimiento del hongo y en la secreción de enzimas, afectando así al proceso de degradación.

#### **1.3.5.2.4. Papel de las enzimas oxidantes no específicas en la transformación de las sustancias húmicas.**

La mayor parte de la investigación sobre estas enzimas se ha centrado en su papel en la degradación de la lignina, pero parece que también juegan un papel importante en entornos ricos en materia orgánica, en la formación, transformación y degradación del humus. Estas enzimas han sido estudiadas también en relación con su capacidad de degradar una gran variedad de compuestos orgánicos aromáticos contaminantes. Por evolución, los hongos han desarrollado diferentes combinaciones y propiedades de estas enzimas, y estas difieren en sus capacidades y mecanismos para la degradación de compuestos resistentes como los ácidos húmicos; su fisiología, bioquímica y los aspectos genéticos de su producción han sido analizados intensivamente (Kersten & Cullen, 2007).

El sistema enzimático **bencenodiol:oxígeno oxidoreductasa** es el más importante componente del sistema lignolítico de muchos hongos de podredumbre blanca. Aunque las sustancias húmicas son más complejas y amorfas que la lignina, hay evidencias del papel de las laccasas en su transformación, si bien todavía no se conocen bien todos sus papeles en el entorno. Tienen diferentes valores óptimos de pH para su actividad, entre 2 y 8; diferentes substratos tienen diferente óptimo de pH, en compuestos fenólicos está

alrededor de 7 (Baldrian, 2006). Esto puede afectar a la biodegradabilidad de las sustancias húmicas puesto que su carga y estructura espacial están también fuertemente afectadas por el pH. Los hongos de podredumbre blanca y descomponedores segregan un cierto número de isoenzimas con diferentes propiedades; por ejemplo, *Trametes gallica* se ha comprobado que segrega más de 20 isoenzimas de laccasa, y 17 genes de laccasa no alelos se encontraron en el genoma de *Coprinopsis cinerea* (Kilaru *et al.*, 2006).

Estas propiedades pueden aumentar la capacidad de las laccasas para oxidar una gran variedad de sustratos. Así, Temp *et al.* (1999) observaron que *Pycnoporus cinnabarinus* (que segrega solo laccasa como fenol oxidasa extracelular) puede despolimerizar ácidos húmicos del lignito. Zavarzina *et al.* (2004) descubrieron que la laccasa purificada de *Panus tigrinus* puede transformar diferentes ácidos húmicos de diferentes maneras: ácidos húmicos originados en suelos chernozem fueron despolimerizados, ácidos húmicos de turba fueron polimerizados, y se observó una disminución en la fracción de alto peso molecular y un incremento en la fracción de bajo peso molecular de los ácidos húmicos originados en suelos podzólicos con agua. Descubrieron también que todos los ácidos húmicos eran inhibidores competitivos de la laccasa, y esta inhibición se incrementaba cuando aumentaba la concentración de los ácidos húmicos; sugirieron que la hidrofobia eleva el efecto de inhibición.

Keum & Li (2004) detectaron una fuerte inhibición de los ácidos húmicos sobre la degradación de policlorobifenilos, actividad de la enzima que fue restaurada con la adición de 500  $\mu\text{M}$   $\text{Cu}^{2+}$ , lo que sugiere que la inhibición inicial fue debida al agotamiento de  $\text{Cu}^{2+}$  en el lugar donde actúa la enzima. Hay que tener en cuenta también que los resultados obtenidos “*in vitro*” puede que no coincidan con lo que sucede en el medio natural.

**Lignina peroxidasa.** Hay una evidencia fuerte de que la LiP está involucrada en la degradación de sustancias húmicas, como se demostró al incubar *Phanerochaete chrysosporium* con carbón moreno en un medio con LiP y MnP, se manifestó una gran decoloración por la actividad degradadora; además en el extracto de este medio se encontraron sustancias húmicas despolimerizadas.

**Manganeso peroxidasa.** Se descubrió que los hongos *Nematoloma ftowardii*, *Clitocybula dusenii* y *Collybia dryophila* degradaban y mineralizaban sustancias húmicas que provenían de carbón moreno. Se ha sugerido que MnP es la enzima clave en la degradación y mineralización de los ácidos húmicos (Kabe *et al.* 2005). Se descubrió que macromoléculas solubilizadas de carbón moreno Morwell fueron despolimerizadas por MnP cuando eran incubadas bajo O<sub>2</sub> hiperbárico, sin embargo bajo nitrógeno o aire fueron polimerizadas; esto sugería que una neta despolimerización por Mn<sup>3+</sup> requiere oxígeno molecular para inhibir el acoplamiento de radicales del carbón. Por el contrario encontraron que solubilizados de carbón moreno inhibieron la actividad de las dos enzimas LiP y MnP. El acetato de Mn<sup>3+</sup> sólo mostró que decoloraba ácidos húmicos extractados del suelo de bosque.

Aparte de estas enzimas hay otras enzimas involucradas en la degradación de la lignina: como la glyosal oxidasa o la celobiosa deshidrogenada. Recientemente se ha aislado una nueva enzima oxidante en *Agrocybe aegerita*, la peroxigenasa.

#### **1.3.5.2.5. Cambios físicos y químicos en las sustancias húmicas por hongos de podredumbre blanca y degradadores de materia vegetal**

Hay poca información de los cambios físicos y químicos sufridos por estas sustancias porque su compleja estructura hace que la detección analítica sea difícil. Además la secreción de enzimas y otros compuestos, y la posible absorción de sustancias húmicas por el micelio es posible que cause dificultades de interpretación. Se han utilizado diferentes métodos de cromatografía de exclusión por tamaño para mostrar que la decoloración de sustancias húmicas está asociada con la degradación. Sin embargo, la precisión del peso molecular de las sustancias húmicas y las determinaciones del tamaño han sido criticadas debido a los cambios que suceden con los diferentes métodos y condiciones. La mineralización de ácidos húmicos ha sido demostrada usando <sup>14</sup>C marcado en ácidos húmicos sintéticos; lamentablemente estos ácidos húmicos no son representativos de los naturales (Grinhut *et al.*, 2007).

Con un método más representativo se detectó mineralización de ácidos húmicos originarios de paja de trigo marcado con <sup>14</sup>C. En un ensayo, Dehorter *et al.* (1992) incubaron *Phanerochaete chrysosporium* y *Trametes versicolor* con ácidos húmicos que

provenían de un suelo forestal no observaron ningún cambio en las propiedades de estos compuestos. Sin embargo, en un estudio contradictorio, la incubación de un tipo de hongo de podredumbre blanca junto con ácidos húmicos originarios de lignito dió como resultado un incremento de grupos carboxílico y de hidroxilados y metoxilados sobre compuestos alifáticos, junto con una disminución de los aromáticos. Un análisis elemental mostró un incremento del contenido de oxígeno y disminución del hidrógeno. Estudiada la influencia de las diferentes propiedades de los ácidos húmicos en la biodegradación, se halló que los ratios H/C y O/C y la aromaticidad estaban fuertemente correlacionados con el grado de degradación de los ácidos húmicos del suelo por el hongo *Coriolus consors*.

#### **1.3.5.2.6. Degradación y transformación de las sustancias húmicas por Ascomicetos**

Aunque en el suelo son frecuentes los ascomicetos, su utilización en los procesos que afectan a las sustancias húmicas ha sido menos estudiada que en el caso de los hongos de podredumbre blanca. Su capacidad para degradar compuestos estables como los ácidos húmicos es limitada en comparación con esos otros hongos (Kluczek-Turpeinen *et al.* 2005), sin embargo son hongos comunes en entornos como bosques, praderas, suelos y compost y contribuyen a activar el ciclo de las sustancias húmicas.

De la misma manera que algunas especies de basidiomicetos, se ha investigado la capacidad de los ascomicetos para producir combustibles limpios y reservas de nutrientes a partir del carbón. Dos ascomicetos, *Fusarium oxysporum* y *Trichoderma atroviride*, se vió que eran capaces de solubilizar carbón a través de efectos sinérgicos de un gran número de mecanismos celulares. Parece que *Fusarium oxysporum* solubiliza carbón incrementando el pH y con ayuda de sustancias quelantes inducidas durante el crecimiento. Parece que *Trichoderma atroviride*, en un pH alcalino y con alta actividad de quelación, usa al menos dos clases de actividad enzimática para atacar al carbón: La hidrolítica para solubilizar y la lignolítica para degradar a los HA (ácidos húmicos).

Numerosos estudios se han centrado en el papel de los ascomicetos en la formación del humus. En *Epicorom nigrum*, *Eurotium echinulatum*, *Hendersonula turolidea* y *Aspergillus sydowi* se observó que sintetizaban ácidos húmicos a partir de diferentes materiales fenólicos. La polimerización estaba asociada con enzimas fenoloxidasas. La

adición de diferentes fuentes de nitrógeno, además de los minerales de las arcillas realza el crecimiento, la síntesis de fenoles y la formación de polímeros fenólicos. Durante el proceso de compostaje la humificación se produce de una forma acelerada si lo comparamos con lo que ocurre en el suelo; los productos intermedios y finales formados se parecen a los compuestos originados en la descomposición de la materia orgánica en un medio aerobio como puede ser la capa vegetal muerta en la superficie del suelo o el horizonte superficial. Por lo tanto el compostaje puede usarse como una infraestructura para investigar la transformación de HS (sustancias húmicas).

La degradación y transformación de sustancias húmicas por hongos de podredumbre blanca tiene lugar solamente en presencia de otras fuentes de carbono fácilmente degradables. Los procesos son distintos de unos hongos a otros, cambian en diversos entornos y dependen del substrato. Quedan muchos aspectos por conocer todavía, tales como los subproductos del proceso, el papel de las enzimas que intervienen y otros. Por ejemplo, parece que hidrolasas y otras enzimas desconocidas estarían también implicadas.

Sin embargo un modelo básico ha quedado manifiesto, que tiene lugar la oxidación de sustancias húmicas y la formación de radicales inestables por enzimas oxidantes, esto lo que puede provocar es la degradación y mineralización parcial de sustancias húmicas o bien la transformación y polimerización de las sustancias húmicas. La aireación de nutrientes y, probablemente, el pH y la humedad están asociados en gran medida con estos procesos que parecen más complejos de lo que inicialmente se pensaba. Parece que los hongos de podredumbre blanca y los implicados en descomposición de la materia vegetal son mucho más activos en la degradación y mineralización de las sustancias húmicas, mientras que los ascomicetos influyen principalmente en la modificación y polimerización de materiales húmicos.

#### **1.3.5.2.7. Acción lignolítica de los basidiomicetos en los suelos**

La caracterización del sistema lignolítico de los basidiomicetos que causan podredumbre de la madera y el hallazgo de que las enzimas lignolíticas son capaces de transformar una amplia serie de compuestos orgánicos con estructuras similares a la lignina, han puesto en marcha las investigaciones orientadas hacia la aplicación de los basidiomicetos lignolíticos

que viven sobre la madera en la biorremediación. El último objetivo de los estudios de biorremediación, dirigidos al uso de estos basidiomicetos para biorremediación in situ en entornos contaminados, lleva a la investigación sobre su crecimiento en el suelo (Baldrian, 2008).

Aunque la mayor parte de los estudios se han centrado en la metabolización de contaminantes orgánicos, la investigación sobre la biodegradación también ha enriquecido significativamente nuestro conocimiento de la ecología de los basidiomicetos saprofitos en los suelos. Esto ha ayudado a identificar la mayor parte de los factores ambientales relevantes que afectan a la colonización del suelo, los requerimientos nutricionales de los basidiomicetos lignolíticos, la fisiología de su producción de enzimas y la interacción con la microflora propia del suelo. Esto también ha tocado las cuestiones acerca del éxito de los hongos colonizadores de la madera en el suelo, que no es su ambiente propio, lo cual señala hacia sus diferencias fisiológicas con los basidiomicetos que viven en el suelo y/o descomponen la materia vegetal (Baldrian, 2008).

Recientes estudios sobre los basidiomicetos lignolíticos (WLB) y su papel en la biodegradación se han centrado sobre los aspectos aplicables de la degradación biológica (Cabana *et al*, 2007). Vamos a ver la ecología de los WLB en los suelos.

#### **1.3.5.2.8. Crecimiento en el suelo de basidiomicetos lignolíticos que viven sobre la madera.**

Cuando se introducen en el suelo estos hongos se encuentran con un entorno diferente de la madera en muchos aspectos. Los suelos generalmente contienen menos nutrientes que la madera, los nutrientes están presentes en diferentes formas y además el suelo es mucho más heterogéneo físicamente. Diferentes tipos de suelos difieren grandemente en sus propiedades físico-químicas, en el contenido de materia orgánica y de nutrientes inorgánicos, en la textura y en la cantidad de biomasa de origen microbiano.

El crecimiento de WLB en la mayor parte de los suelos es limitado debido a la baja cantidad de carbono y nitrógeno disponibles. Aunque los suelos ricos en compuestos orgánicos contienen suficientes nutrientes para sustentar el crecimiento de los WLB, es



necesaria habitualmente la adición de sustrato traído de otro sitio. La adición de nutrientes inorgánicos habitualmente no es necesaria, pero si lo es la aportación de fuentes de C y N, preferiblemente en forma de lignocelulosa. Panojas de maíz, trigo, extracto de alfalfa, cortezas de madera o turba han sido utilizados con éxito para la introducción en el suelo de WLB inoculados en ese material (Steffen *et al.*, 2007). Generalmente cuanto más grande es el inóculo de biomasa, más rápido y mejor es el establecimiento del hongo en el suelo.

Si está presente el sustrato adecuado, el crecimiento de los filamentos de los basidiomicetos formando cordones de micelios representa una ventaja significativa para su crecimiento en el suelo. A diferencia de las bacterias, los basidiomicetos saprofitos son capaces de proliferar a través de zonas de terreno pobres en nutrientes alimentándose en estas zonas a través de nutrientes transportados por el micelio (Wells *et al.*, 1995). En basidiomicetos degradadores de madera y de hojas muertas, el crecimiento micelial en el suelo representa una búsqueda de recursos basados en lignocelulosa y en la creación de una red interconectada que distribuya los recursos (Fricker *et al.*, 2008).

Con la adición del apropiado inóculo o sustrato al suelo el problema del bajo contenido de nutrientes del suelo puede ser superado y entonces la mayor parte de los WLB son capaces de colonizar el suelo estéril. Esta colonización está influida por la textura del suelo, el contenido relativo de arena, limo y arcilla, y el pH. La temperatura generalmente aumenta el grado de crecimiento, a temperaturas por debajo de 10°C el crecimiento es muy lento o no hay crecimiento. Aunque la presencia de componentes inhibidores parece ser un problema particular de los suelos contaminados que contienen usualmente un amplio espectro de compuestos potencialmente tóxicos, varias especies de WLB son tolerantes a altas concentraciones de metales pesados, hidrocarburos aromáticos policíclicos, pentaclorofenol y otros contaminantes orgánicos.

El principal factor que afecta a la colonización del suelo por los WLB es la presencia de organismos propios del suelo; apareció una gran diferencia en la colonización entre suelos estériles y no estériles, en el suelo no estéril el hongo tiene que pagar un coste adicional de interacciones las cuales traen como resultado una mayor demanda de sustrato. Esto se confirmó en un estudio sobre *Pleurotus ostreatus* que mostraba que es requerida una cantidad adicional de sustrato para la colonización de un suelo no estéril en comparación

con el suelo estéril. Más aun, cuando la misma cantidad de substrato colonizado por hongo fue añadida a suelos con diferente contenido de compuestos húmicos, la densidad de micelio decreció cuando se incrementaba el contenido de materia orgánica (cuando se incrementaba la biomasa de microflora autóctona).

Los resultados de los experimentos de la investigación han demostrado que diferentes especies de WLB difieren significativamente en su capacidad para colonizar suelo no estéril y todo un abanico de respuestas pueden presentarse, desde no crecimiento hasta crecimiento masivo (Machado *et al.*, 2005; Steffen *et al.* 2007). La incapacidad para colonizar suelo no estéril ha sido frecuentemente expuesta en informes como resultado de la débil capacidad competitiva de algunas especies de hongos. Así algunos WLB pueden clasificarse como fuertemente competitivos como *Pleurotus* sp., *Phanerochaete* sp. o *Trametes versicolor* y otros como débilmente competitivos como *Ganoderma applanatum* y *Dichomitus squalens*. A veces incluso especies que habitualmente colonizan bien el suelo pueden fracasar, la capacidad de colonizar es variable para una misma especie, en parte dependiendo del tipo de suelo.

Las especies de WLB también difieren en la cantidad de biomasa que forman en el suelo. A medida que nos introducimos en el suelo la biomasa generada por los hongos habitualmente aumenta. La densidad de micelio en el suelo de WLB comprobado por Gramss *et al.* (1999) oscila entre 18 y 88 hifas por mm, cantidad menor que la que presentan la mayor parte de las especies que crecen sobre restos vegetales. La introducción del hongo *Phanerochaete chrysosporium* incrementó la biomasa del suelo de origen fúngico en un 100 %, mientras que los hongos degradadores de materia vegetal la incrementaron más de un 800%. Curiosamente la introducción de dos especies degradadoras de restos vegetales en un suelo forestal ya rico en biomasa de origen fúngico no originó un nuevo incremento de esta biomasa, a pesar de la masiva colonización de hifas por parte de los basidiomicetos introducidos (Snajdr *et al.*, 2007).

Una vez establecidos en un suelo no estéril suplementado con el apropiado substrato, los WLB pueden sobrevivir largos periodos. *Phanerochaete* sp., *Pleurotus ostreatus* y *Trametes versicolor* sobrevivieron en el suelo durante todo el tiempo que duraron experimentos de biorremediación, mas de 200 días. En el estudio sobre la biodegradación de explosivos, la biomasa de origen fúngico en *Pleurotus ostreatus* suplementado con

tratamientos fue varias veces mayor que en los controles y duró los 140 días del experimento.

#### **1.3.5.2.9. Interacciones entre los basidiomicetos lignolíticos que viven sobre la madera y los organismos del suelo**

Como se ha mencionado antes, la interacción con la microflora del suelo es el principal factor que afecta al establecimiento de los WLB en el suelo. Los hongos, y sobre todo los basidiomicetos saprofitos son degradadores eficientes de compuestos orgánicos resistentes (lignina y polisacáridos de la pared celular de las plantas) mientras que las bacterias en el suelo tienen más éxito en la descomposición de sustratos simples. Debido a estas preferencias diferentes, las bacterias y los hongos ocupan diferentes nichos ecológicos. Por otra parte la presencia de hongos en el suelo origina una serie de nichos de bacterias que consumen los productos secretados o producidos por los hongos.

Las interacciones entre los WLB y las bacterias del suelo son muy combativas (la inhibición del crecimiento de WLB por los hongos del suelo y las bacterias es un fenómeno común en los cultivos en laboratorio y en el suelo). Los agentes más inhibidores fueron las *Pseudomonas fluorescens*, la inhibición del crecimiento se produce por la fabricación de derivados de la fenacina, un antibiótico antifúngico, o por micofagia (Baldrian, 2008).

El efecto de los WLB sobre las bacterias del suelo es específico, *Pleurotus ostreatus*, uno de los hongos competidores de más éxito, rompe las colonias de bacterias e impide a los microbios del suelo utilizar el sustrato de lignocelulosa añadido al suelo. Es también frecuente que disminuya el número de bacterias heterótrofas, en suelos colonizados por WLB, a la mitad o a la tercera parte. El nivel de inhibición depende del tipo de suelo y también de la composición de la comunidad de bacterias; en tres tipos de suelos la reducción varió entre el 10 % y el 90 %, y mientras estos hongos redujeron las colonias bacterianas en suelos agrícolas a los que se había añadido sustrato con lignocelulosa, no se produjo esta reducción en suelos a los que no se añadió este sustrato. El efecto de los WLB sobre las bacterias del suelo no está directamente relacionado con la capacidad de

colonizar el suelo, *Pleurotus ostreatus* incrementa el número de bacterias en suelos contaminados desde hace mucho tiempo.

Este efecto sobre las bacterias es confirmado por análisis PLFA (de fosfolípidos ácidos grasos) de bacterias totales: *Pleurotus ostreatus* y *Phanerochaete chrysosporium* hacen disminuir el número de bacterias en el suelo en un 50-70 %; pero curiosamente basidiomicetos que crecen naturalmente en el suelo y sobre materia vegetal como *Hypholoma fasciculare*, *Stropharia rugosoannulata* y *Resinicium bicolor* incrementan su número en el suelo. Los WLB también afectan a la composición de las comunidades de bacterias; este efecto es probable que vaya a favor de las bacterias micoparásitas y oportunistas al incrementar los WLB a su alrededor la cantidad de compuestos orgánicos asimilables. Un estudio mostró que *Pseudomonas stutzeri* y *Paenibacillus lautus* crecieron en un suelo colonizado por *Pleurotus ostreatus*.

No se conocen los mecanismos de supresión de bacterias por los hongos, ni lo que hace a una especie, competidora fuerte o débil. Sin embargo se sabe que los hongos lignolíticos responden habitualmente a la presencia de otros hongos y bacterias del suelo, con un incremento de la actividad de la laccasa (Baldrian, 2008), y esta enzima cataliza la formación de componentes antibacterianos en *Pycnoporus cinnabarinus*; los efectos directos de la laccasa sobre las bacterias del suelo no se han comprobado. Algunos hongos que colonizan madera producen radicales fenólicos, cuyos grupos hidroxilo son tóxicos para con la bacteria antagónica *Pseudomonas fluorescens* o con *Bacillus subtilis*; la producción de algún compuesto antibiótico por parte del hongo es otro mecanismo posible.

Las consecuencias de las interacciones entre hongos en el medio natural son diversas, desde cohabitación hasta sustitución. Aunque estas interacciones producen cambios en la actividad de las enzimas y son probablemente responsables de la liberación de nutrientes en los suelos (Woodward and Boddy, 2008), estas interacciones han atraído poca atención. Puesto que el volumen de suelo ocupado por una especie de hongo depende del reparto de recursos con sus competidores, los WLB introducidos en el suelo tienen una ventaja al ser introducidos sobre un substrato ya colonizado por el hongo. Es probable que estos hongos añadidos sean competidores débiles y serán derrotados por hongos saprofitos del suelo; esto es además confirmado por el descubrimiento de que la adición del antibiótico

benomyl al suelo (antifúngico) estimula el crecimiento de WLB resistentes al “benomyl” en un suelo contaminado. Probablemente la interacción se produce en parte a través de los compuestos que segregan los hongos que se añaden al suelo y que pueden estimular o inhibir a otras especies de hongos. Por otra parte los ensayos introduciendo a la vez varios WLB en el suelo no afectaron a la actividad total, mostrando que los costes de la interacción no son necesariamente altos.

Hay algunas interacciones entre WLB y los invertebrados del suelo; *Pleurotus ostreatus* ataca a los nematodos del suelo “*in vitro*”, pero los nematodos del género *Filenchus* fueron capaces de comerse el hongo y reproducirse en su micelio.

#### **1.3.5.2.10. Producción de enzimas extracelulares.**

Una de las características más específicas de los basidiomicetos saprofitos es su producción de una amplia colección de enzimas extracelulares para el aprovechamiento de nutrientes complejos. La producción de enzimas lignolíticas y su uso en biorremediación ha atraído la atención en el pasado. Los principales factores que afectan a la producción de enzimas lignolíticas son la disponibilidad y la forma química de los nutrientes, la temperatura, la presencia de inhibidores o de inductores y el efecto de interacciones específicas.

La síntesis de enzimas lignolíticas “*in vitro*” está regulada por el contenido en nitrógeno, pero mientras algunos hongos, incluyendo la especie más popular *Phanerochaete chrysosporium*, producen más Mn-peroxidasa y lignín-peroxidasas, cuando hay poco N, otras especies responden de manera opuesta. La síntesis de Mn-peroxidasa es inducida por la presencia de manganeso, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y lignina; la síntesis de laccasa se induce por una gran variedad de compuestos fenólicos simples y por ciertos iones metálicos (Baldrian, 2008). La regulación en el suelo es muy compleja, pero un concepto básico es válido: la descomposición de materia vegetal muerta se incrementa con el contenido de manganeso en los suelos (Berg *et al.*, 2007).

La temperatura regula la producción, actividad y estabilidad de las enzimas lignolíticas *in vitro* y también en los suelos. Generalmente se incrementa la actividad al aumentar la

temperatura e incluso un pequeño cambio de temperatura puede tener un efecto considerable en la producción y actividad de estas enzimas. Otro factor del que dependen estas síntesis enzimáticas. La producción de enzimas varía dependiendo del agua disponible (Fragoero, 2005). Estos dos factores tienen como resultado la estacionalidad de los procesos de descomposición y biodegradación en las regiones templadas.

En suelos contaminados los compuestos orgánicos liberados y los metales pesados con capacidad tóxica pueden afectar a sus actividades enzimáticas. Habitualmente los metales pesados reducen la actividad de las enzimas lignolíticas. Así concentraciones suficientes de mercurio, cadmio y plomo disminuyen la síntesis de éstos enzimas en suelos contaminados y llevan a la disminución de la eficiencia de biodegradación (Tuomela *et al.*, 2005). Curiosamente algunos compuestos xenobióticos orgánicos aumentan dramáticamente la actividad de la laccasa al inducir una respuesta de estrés (debido a su semejanza estructural con los inductores orgánicos naturales). Por lo tanto a menudo se afirma que la laccasa es una enzima de respuesta al estrés y otra evidencia de esto es que su producción se incrementa en las interacciones de los basidiomicetos con diferentes hongos y bacterias del suelo como consecuencia de la ocupación de un espacio común. Probablemente este fenómeno es general para la mayoría de los basidiomicetos productores de laccasa (Ferreira Gregorio *et al.*, 2006). Puesto que la laccasa y sus productos no tienen un efecto directo sobre los hongos o sobre las bacterias del suelo, pero se liberan en éste, probablemente debe constituir una forma de defensa pasiva, por la formación de melaninas o compuestos similares o en la desintoxicación de los xenobióticos.

La colonización del suelo por WLB está habitualmente acompañada por la aparición o el incremento de las actividades de enzimas lignolíticas, y la transcripción de los correspondientes genes. Además de las comúnmente producidas laccasa y Mn-peroxidasas también han sido detectadas en suelos colonizados por WLB la lignina peroxidasa y el enzima generador de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la aril-alcohol oxidasa. La producción de Mn-peroxidasas en suelos está regulada por la disponibilidad del sustrato, puesto que la adición de lignocelulosas al suelo incrementa su actividad en comparación con un suelo no aportado. La inducción de laccasa durante las interacciones inter-específicas en el suelo es difícil de evaluar, pero casi con toda seguridad ocurre, ya que la adición de suelo no estéril

in vitro incrementa la actividad de este enzima, y su pico de actividad aparece al comienzo de la colonización del suelo por *Pleurotus ostreatus* (Baldrian, 2008).

De modo similar a la situación en otros substratos que contienen lignocelulosa, las enzimas lignolíticas presumiblemente participan en la transformación de lignina en el suelo. El significado de este proceso no hay que buscarlo tanto en la captura de carbono sino en la de electrones (precisos para su metabolismo) que se liberan al romper los enlaces de anillos poliaromáticos. Las estructuras orgánicas liberadas pueden servir para bloquear altas concentraciones de metales de transición, formando fulvatos que enriquecen el suelo. Además la polimerización de los mismos produce melaninas fúngicas, cuya capacidad de protección frente a las radiaciones UV son vitales, para la estabilidad de sus genes. La Mn peroxidasa es conocida por degradar sustancias húmicas del suelo y las laccasas son también capaces de reaccionar con sustancias húmicas del suelo. Esto está basado en el hecho de que los ácidos húmicos inducen la actividad de la lacasa y la expresión del mRNA. La interacción de las laccasas con las sustancias húmicas lleva probablemente a la despolimerización de estas y a su síntesis a partir de precursores monoméricos, y el balance de estos dos procesos puede estar influenciado por la naturaleza de los compuestos húmicos (Zavarzina *et al.* 2004). Otra opinión se basa en la capacidad hormonal que poseen los ácidos húmicos en relación con los vegetales a los que se asocia. Puesto que el suelo contiene una gran variedad de compuestos fenólicos, la actividad de las enzimas lignolíticas en los suelos puede también en parte ser resultado de la inducción por compuestos que son estructuralmente similares a sus inductores que se encuentran en madera en descomposición.

La celulosa y hemicelulosas son habitualmente los principales recursos para el crecimiento de los WLB; la actividad de las enzimas celulolíticas extracelulares es por tanto esencial para el crecimiento. Por desgracia, sólo unos pocos estudios han tratado sobre la actividad de las celulasas en suelos colonizados por WLB (Snajdr *et al.*, 2007). En microcosmos con compartimentos separados de lignocelulosa y suelo, *Pleurotus ostreatus* produjo celulasa casi exclusivamente en el compartimento de la lignocelulosa. La actividad de polisacárido-hidrolasas creció ligeramente solo cuando fue añadida al suelo lignocelulosa extra. Incluso entonces la actividad fue mayor en el microcosmos con microflora nativa donde *Pleurotus ostreatus* estaba ausente. Esto no es sorprendente puesto que la producción de hidrolasas por WLB es estrictamente regulada por la disponibilidad del

substrato (Baldrian, 2008). En suelos forestales ricos en lignocelulosa, la producción de polisacárido-hidrolasas se incrementa durante el crecimiento de basidiomicetos descomponedores de restos vegetales, mientras que el crecimiento en suelos con bajo contenido en carbono probablemente se basó en su mayor parte en la translocación de nutrientes desde suelos colonizados con lignocelulosa.

## **1.4 INTERACCIONES ENTRE MINERALES DEL SUELO Y HONGOS**

### **1.4.1. INTERACCIÓN DE LOS MINERALES DEL SUELO CON ORGANISMOS VIVOS**

Los procesos de alteración de la roca madre formadora de suelos (magmática, sedimentaria o metamórfica) condicionan fenómenos de toxicidad tanto en aguas como en plantas, animales y hombre. Como respuesta, los seres vivos han encontrado variadas formulas de adaptación que limitan el daño potencial, a la vez que regulan, de forma equilibrada la necesidad metabólica o estructural de cada uno de ellos, llamándose a estos sistemas “de regulación homeostásica” (Cano, 1993).

Este hecho ha generado el criterio toxicológico de que para cada elemento y cada ser vivo existan los denominados “umbrales” de necesidad (si no se alcanza en el ser vivo aparecen un problema metabólico de carencia) y de toxicidad (si se supera se producen alteraciones metabólicas que generan cuadros anormales de funcionalismo bioquímico que se manifiestan en otros niveles como el morfológico o el funcional, localizado o generalizado).

En el caso de las rocas ígneas tendremos, que el principio que va a regir la distribución de elementos traza es el de las sustituciones isomorficas, en base a la proximidad de valor del radio iónico de los elementos mayores y de determinados elementos traza, nos encontramos que en los suelos derivados de rocas máficas (ígneas, básicas) se generan fenómenos de toxicidad vegetal originado por la excesiva presencia de Ni en la solución del suelos. Este elemento, que sustituye al Fe y Mg en olivino y piroxenos, componentes principales de estas rocas. Por el contrario en rocas como el granito (ácidas), pueden darse



enfermedades carenciales en plantas por deficiencia de ciertos elementos esenciales (Cano, 1993).

La mayoría de los elementos trazas que generan problemas de toxicidad son, según la clasificación de Goldich (1938), los calcófilos (níquel, cobre, cinc, rubidio, arsénico, mercurio) que por lo tanto forman sulfuros, los cuales son muy escasos y solo originan contaminación natural en áreas pequeñas donde hubiera sulfuros subyacentes.

Las rocas sedimentarias (resultado del transporte y sedimentación o precipitación de material en unas condiciones fisicoquímicas específicas), pueden dar lugar a suelos donde exista exceso de algunos de estos elementos metálicos, que, como en el caso de las pizarras negras, estén enriquecidas en elementos como el cromo, molibdeno, níquel, plomo, cinc y cadmio (Cano, 1993).

Las ganancias y pérdidas de elementos metálicos pueden ser examinadas en función de la estructura y movilidad relativa de dichos elementos bajo condiciones ambientales.

Se puede hacer una ordenación de la movilidad relativa de los elementos metálicos bajo diferentes condiciones de actividad electrónica y protónica. Algunos elementos metálicos son nutrientes esenciales para las plantas, ó bien elementos metálicos que pueden acumularse en ellas siendo fitotóxicos o constituyendo un peligro para los organismos que las consuman.

Los elementos alcalinos y alcalinoterreos, tienen alta movilidad bajo todas las condiciones ambientales, por lo tanto estos metales podrían disminuir en los suelos en relación con los contenidos en los materiales originales. El hierro, manganeso, aluminio, cromo, cadmio y plomo tienen baja ó muy baja movilidad y podrían originar acumulaciones en suelos (Thornton and Webb, 1980). Elementos de transición, y cobalto, níquel, cobre y cinc tienen una movilidad variable que depende de las condiciones ambientales, alta movilidad bajo condiciones ácidas y muy baja movilidad en condiciones reductoras. No obstante los metales de transición pueden sufrir en suelos enriquecimientos o pérdidas en relación con el material original, dependiendo de los factores físicos-químicos que existan en el medio.

La distribución de los metales en los perfiles del suelo está controlada por los procesos edáficos y los ciclos elementales de las plantas, originándose una distribución heterogénea de los elementos en los horizontes del suelo. Los ciclos elementales de la vegetación también pueden generar traslocaciones y edafoacumulación de metales en las partes más altas del epipedón (Hawkes and Webb, 1962).

También pueden existir elevadas concentraciones de algunos metales en los suelos naturales, como consecuencia de una mineralización muy intensa de la materia orgánica (aportes orgánicos como los compost o las turbas) ó a una dispersión secundaria de los elementos (Mattigod and Page, 1983) como en el caso de los suelos de Normandía, que están altamente contaminados con metales pesados bajo condiciones naturales.

La biodisponibilidad biológica de los elementos traza, en la solución del suelo está gobernada por las concentraciones totales en la matriz sólida de suelo, y que en principio proceden de la roca madre, y por la especiación química que adoptan en los edafosistemas. Entre los factores que gobiernan su presencia aparece la solubilidad, que a su vez depende del pH (Gárate *et al.*, 1982), la presencia de otros elementos (Lobersli *et al.*, 1991), el contenido en formas orgánicas específicas y la tasa de reposición, entre otras, por lo que además no es suficiente conocer la concentración de los elementos traza, en roca y suelo, sino que hay que realizar el estudio de los parámetros edáficos.

No todos los metales presentan el mismo riesgo para la salud. Pueden considerarse que el cadmio, el plomo y el cobre con un potencial de toxicidad elevado (umbral de toxicidad bajo), mientras que el cinc lo es menos. El plomo y el cobre pueden ser tóxicos para el hombre y la ganadería, el cadmio también para las plantas.

El cobre es un micronutriente, no tóxico para los seres superiores, (no así para los hongos), que puede dar lugar a alteraciones por carencia: así, son deficientes en cobre suelos derivados de materiales arenosos o calcáreos; ello afecta a la producción de grano en la cosecha de cereales y a los frutales. La hipocuprosis afecta a la ganadería originando una reducción en su rendimiento.

El cinc es un micronutriente, cuyo nivel de toxicidad muy variable dentro de la escala biológica. Los suelos con carencia de este elemento son, en general, raros, pero cuando existe, afecta tanto a los vegetales como a la ganadería.

La disponibilidad de los metales con potencialidad tóxica para con el conjunto biológico esta regulada por una serie de factores edáficos entre los que podemos citar los siguientes (Peris, 2005):

- Capacidad de intercambio catiónico. En líneas generales, cuanto mayor sea la capacidad de intercambio catiónico del suelo (función de la cantidad y tipos de materia orgánica y de arcilla que posea el suelo), mayor será la inmovilización ejercida sobre los metales.
- pH. Para la mayor parte de los metales pesados, una disminución de pH aumenta el riesgo de paso a la solución del suelo. Se indica que una unidad de incremento en el pH hace descender 100 veces los niveles de cadmio, cobre, níquel y cinc en la solución del suelo.
- Potencial redox.
- Tipo de materia orgánica: cantidades de ácidos húmicos y fúlvicos.
- Efectos sinérgicos y antagónicos entre elementos. Dos elementos pueden producir acciones superiores a las que se obtendrían sumando las acciones de cada uno por separado. También pueden darse efectos antagónicos que, orientados de forma adecuada, pueden resultar útiles para limitar los riesgos originados por la presencia de un cierto elemento; así, se indica que el problema del cadmio puede ser regulada por el cinc, con una relación cinc/cadmio elevada.
- No obstante, cada elemento se comportará en cada suelo concreto de una manera determinada, pues son muchas las interrelaciones existentes e influyentes en el sistema suelo-organismos vivos.

#### 1.4.2. DISPONIBILIDAD DE LOS METALES CON POTENCIALIDAD TÓXICA, EN EL SISTEMA SUELO-PLANTA

El contenido de metales y elementos en los cultivos depende de una gran variedad de factores, se pueden destacar la especie vegetal, el tipo de suelo y sus características físico-químicas, y las condiciones climáticas (Chojnacka *et al.*, 2005), ya que influyen tanto en la toma de los metales por el hongo o la planta como en su distribución entre los diferentes órganos (López Errasquin, 2000).

El contenido total de los metales en los suelos proporciona una información incompleta sobre la peligrosidad de la contaminación por metales pesados. Por lo tanto, es necesario conocer qué formas químicas de los metales son bio(fito)disponibles y de qué manera se puede conocer el contenido bio(fito)disponible de los mismos.

Habitualmente las fracciones bio(fito)disponibles se han hecho corresponder con algunas extracciones que utilizan diversas sustancias químicas entre las que destacan agentes quelantes, como el ácido etilen-diamino-tetracético (EDTA) o el ácido dietilen-triamino-pentaacético (DTPA), o soluciones salinas, como el cloruro cálcico ( $\text{CaCl}_2$ ). Sin embargo, aunque se acercan más a la realidad, muchas de las extracciones sobreestiman la biodisponibilidad de los metales por las plantas y, a pesar de las múltiples investigaciones realizadas, todavía no se ha encontrado un método que realice predicciones exactas sobre la disponibilidad de los metales por los cultivos (Kabata-Pendias, 2001).

En algunos casos, se ha optado por la determinación del contenido total de metales disueltos y su especiación química, ya que proporciona una información útil de la biodisponibilidad y toxicidad de los metales (Ge *et al.*, 2000). Esta metodología, facilita la obtención de conocimiento para comprender el comportamiento y movilidad de los metales de transición en los suelos. Otros autores realizan extracciones secuenciales (Kaasalainen and Yli-Halla, 2003). Estas extracciones permiten identificar la concentración de metal asociada a diferentes componentes del suelo, que indican su mayor o menor disponibilidad para vegetales, pero hay que tener presente aspectos bioquímicos adaptativos de la acumulación (Navarro-Aviñó *et al.*, 2005) que condicionan su biotoxicidad.

De forma paralela, en los ecosistemas agrícolas, aparecen interferencias antrópicas en los ciclo biogeoquímico de cada uno de los elementos de transición, que afectan profundamente al sistema suelo- planta. Por una parte, los aportes llegan al suelo por vía aérea (aerosoles, partículas minerales, polvos suspendidos y transportados por el aire) y terrestre (fertilizantes, plaguicidas y residuos sólidos) y, por otra, las pérdidas atribuibles a la exportación (cosecha), lixiviación y erosión. Todo ello genera actuaciones específicas que modifican puntualmente cada equilibrio iónico específico entre las fracciones disponible y no disponible de estos elementos en el suelo.

La importancia de las distintas vías de transferencia de estos elementos varia considerablemente; depende del tipo de elemento, especie vegetal, tipo de suelo y las prácticas agrícolas. Con frecuencia se producen alteraciones en los aportes o pérdidas de dichos elementos, que modifican su ciclo y dan lugar a que se encuentren en proporciones tóxicas o deficientes. La vía primaria de entrada de metales pesados en el hombre es la ingestión de alimentos (plantas y animales). Los elementos que pueden considerarse no indispensables para las plantas, animales y el hombre son arsénico, boro, cadmio, mercurio, molibdeno, níquel y plomo.

No todas las plantas presentan ni la misma sensibilidad ni la misma capacidad de absorción frente a una concreta concentración de metal disponible; existe una gran disparidad en las relaciones de disponibilidad, toxicidad y respuestas de las plantas al estrés por metales.

El comportamiento de las plantas superiores frente a los metales no es uniforme. Las especies vegetales e, incluso, las variedades difieren, entre sí, en su capacidad para absorber metales, acumularlos y tolerarlos (Angelova *et al.*, 2004). Los mecanismos para tolerar mayores contenidos de metales son diversos. Así, algunas especies son capaces de ligar los metales a las paredes celulares o introducirlos en las vacuolas o complejarlos con ácidos orgánicos o sufren adaptaciones enzimáticas que les permiten realizar sus funciones en presencia de cantidades elevadas de metales pesados.

Las plantas se han clasificado en tres tipos, excluyentes, indicadoras y acumuladoras, en función de su comportamiento ante la presencia de metales en el ambiente. Así, las excluyentes restringen la entrada o la translocación de metales tóxicos. Esto les permite

vivir en ambientes con elevadas concentraciones de metales. Las indicatoras reflejan el incremento de metal producido en el entorno. Por último, las acumuladoras incrementan activamente metales en sus tejidos.

La diferenciada capacidad de acumular metales pesados por las especies vegetales, ha hecho que se desarrolle una importante línea de investigación. Así, se compara el contenido de metales de varias especies y/o variedades en las mismas condiciones. Algunos de estos trabajos se realizan en el laboratorio y otros en el campo (Zurera *et al.*, 1988). La aplicación de estos estudios a procesos de descontaminación es de gran importancia, ya que aquellas plantas con mayor capacidad para acumular metales pueden ser utilizadas como fitorremediadoras. Estas plantas se cultivan sobre suelos contaminados para recogerlas una vez han acumulado los metales en sus tejidos (Arroyo Méndez, 2000).

Otra línea de investigación posible es la que analiza las diferencias en la concentración de metales entre las distintas partes de las plantas cultivadas (Angelova *et al.*, 2004). Esta línea es importante para conocer la posible entrada de metales a la cadena trófica, ya que la entrada de metales dependerá de si los metales se acumulan en la parte comestible o no de la planta.

Otros trabajos analizan las relaciones entre las fracciones de los metales en el suelo y su contenido en los cultivos (Chojnacka *et al.*, 2005) o también se analiza cómo influyen las características edáficas en la absorción de los metales pesados por las plantas (McLaughlin *et al.*, 1999).

#### 1.4.3 CAPACIDAD TOXICA DE LOS METALES EN LOS HONGOS

Los metales de transición y el grupo de los calcófilos, pueden producir efectos tóxicos de muchos modos, pero principalmente como resultado de su fuerte capacidades de coordinación. Los efectos tóxicos incluyen (Ochiai, 1987):

- bloqueo de grupos funcionales o de moléculas biológicamente funcionales (como enzimas o sistemas de transporte de iones o nutrientes esenciales),
- desplazamiento o sustitución de iones metálicos esenciales que forman parte de biomoléculas y unidades funcionales,

- modificaciones de la conformación, desnaturalización e inactivación de enzimas  
interrupción de la integridad de la membrana celular y orgánica.

A causa del amplio espectro de interacciones potencialmente tóxicas entre metales y hongos, casi todos los aspectos de su metabolismo, crecimiento y diferenciación pueden ser afectados, dependiendo del espécimen, del compuesto metálico y de la concentración y factores fisicoquímicos (Gadd, 1986; Gadd and White, 1989b), y según la forma química en la que aparezca el metal. Por tanto los síntomas tóxicos pueden variar mucho entre unos hongos y otros. El prerequisite común para las interacciones tóxicas es el contacto directo entre los compuestos metálicos activos y los componentes celulares (Gadd and White, 1989b).

Los componentes organometálicos tienen una creciente importancia medioambiental a causa de su uso en industrias químicas y del petróleo. De hecho mutantes de *Sacharomicces cerevisiae* resistentes a compuestos orgánicos de estaño muestran índices respirométricos más elevados y, en el interior de la membrana mitocondrial, modificación de los lugares de fijación de estos compuestos.

#### 1.4.4. REGULACIÓN DE LA DISPONIBILIDAD DE LOS IONES DE LA SOLUCIÓN IÓNICA DEL SUELO EN EL SENO DE LOS HONGOS.

Todos los seres vivos, incluidos los hongos, dependen de los iones metálicos de la solución del suelo para el funcionalismo de sus órganos, tejidos y metabolismos en cantidades variables. Esta dependencia viene regida por un valor umbral denominado de necesidad y su falta genera una un cuadro carencial. Sin embargo, sobrepasar un nuevo valor (generalmente próximo en concentración, y denominado de toxicidad) genera efectos nocivos para el individuo (<http://www.madrimasd.org/blogs/universo/2007/03/28/62501>).

Sin embargo, los seres vivos se han ido dotando, desde el comienzo de la vida, de sistemas homeostáticos que condicionan la “libre actuación” de estos iones dentro de cada individualidad celular, naciendo toda una gama de especies organo-metálicas, que condicionan su libertad de movimiento y de actuación dentro de cada ser vivo, regulándose de esta forma la satisfacción de la necesidad, la ordenación de la

disponibilidad, la manera de acumularse como forma de reserva o de bioacumularse sin dañar al ser vivo y finalmente a excretarse al entorno natural en el que la individualidad biológica se desenvuelve, cuando no puede quedar retenido bajo ninguna circunstancia.

De esta forma, los primeros colonizadores de la tierra (bacterias y hongos) pudieron sobrevivir a la ocupación de un nuevo ámbito (el terrestre) fuertemente impregnado de iones contaminantes que enriquecían el medio acuático. (<http://www.madrimasd.org/blogs/universo/2007/03/28/62501>).

Actualmente, la presencia de iones en la solución del suelo previa a su entrada en el ámbito biológico de cada ciclo biogeoquímico, es consecuencia de una variada gama de procesos que incluyen procesos de:

- alteración física, química, fisicoquímica, biológica y enzimática de los componentes minerales de la matriz sólida del suelo.
- degradación de los componentes orgánicos de la copromasa, biomasa, necromasa y neomasa, a los procesos de impregnación del suelo por aguas contaminadas en otros ámbitos superficiales o subsuperficiales.
- deposición de componentes inorgánicos desde la atmósfera y regiones superiores, procedentes de la actividad volcánica, el roce o la penetración de meteoritos y de las actividades antrópicas.

#### **1.4.4.1 Tolerancia y resistencia fúngica a los metales con potencialidad tóxica.**

La supervivencia del hongo en presencia de metales tóxicos depende principalmente de propiedades bioquímicas intrínsecas y estructurales, de su adaptación fisiológica y genética, incluyendo cambios morfológicos y modificaciones medioambientales de la especiación química del metal, de la disponibilidad del metal y de su toxicidad; siendo a menudo difícil de determinar la importancia relativa de cada uno de estos factores (Gadd, 1992).

Términos arbitrarios como resistencia o tolerancia, que son usados con bastante flexibilidad y a menudo de modo intercambiable, están basados generalmente en la capacidad de crecer en un medio de laboratorio con cierta concentración del metal.



Probablemente es más apropiado definir resistencia como la capacidad de un organismo para sobrevivir a la toxicidad de un metal a través de un mecanismo producido como respuesta directa al compuesto metálico que le afecta, por ejemplo síntesis de metalotioninas o de  $\gamma$ -glutamil péptidos (Mehra and Winge, 1991).

Tolerancia puede ser definida como la capacidad de un organismo para sobrevivir a la toxicidad de un metal por medio de propiedades intrínsecas o por modificación medioambiental de la toxicidad. Esas propiedades intrínsecas se refieren por ejemplo a la posesión de paredes celulares pigmentadas e impermeables, a la excreción extracelular de polisacáridos y metabolitos, especialmente cuando esto lleva a la destoxificación del compuesto metálico, entre otros medios por precipitación y ligado (Gadd, 1990a). Sin embargo, en muchos casos, la distinción es difícil al darse juntos varios mecanismos fisicoquímicos y biológicos en la supervivencia, tanto en campo como en laboratorio.

Los mecanismos biológicos implicados en la supervivencia del hongo (distinto de la modificación medioambiental de la toxicidad) incluyen precipitación extracelular, complejación y cristalización, transformación de los compuestos metálicos mediante procesos de oxidación, reducción, metilación o dealquilación, bioadsorción por las paredes celulares, pigmentos y polisacáridos extracelulares, disminución del transporte o impermeabilidad, expulsión al exterior, compartimentación intracelular y precipitación y/o secuestro (Mehra and Winge, 1991).

Un organismo particular puede, directa o indirectamente, contar con varias estrategias de supervivencia. Por ejemplo, la síntesis de metalotioneínas es un mecanismo de resistencia a  $\text{Cu}^{2+}$  en *Saccharomyces cerevisiae*, el cobre ligado o precipitado alrededor de la pared celular y el transporte intracelular son también componentes de la respuesta total de la célula.

#### **1.4.4.2. Influencia medioambiental en la toxicidad de los metales para con los hongos**

Las propiedades físico-químicas de un entorno dado o de un medio de crecimiento determinan la especiación de un metal y por tanto su disponibilidad biológica y su toxicidad, además de otras interacciones esenciales y no esenciales. La toxicidad de

metales se reduce por factores tales como el pH, el Eh, la presencia de otros aniones y cationes, la presencia de materia orgánica soluble y la presencia de arcillas que disminuyen la disponibilidad biológica de dichos metales (Gadd, 1992).

Es claro por tanto que la concentración de ión metálico libre, definida (Hughes & Poole, 1991) como:  $pM = -\log [M]$ , puede ser una importante consideración en muchos casos, aunque la toxicidad puede todavía ser ejercida por muchos complejos metálicos inorgánicos y orgánicos en ausencia de cationes metálicos libres. Puede estar una parte en forma de metal libre y otra fijada a un ligante protonado o no protonado.

Hay una gran variación en los contenidos de metales de unas especies de hongos a otras. Para Thomet *et al.* (1999), las elevadas concentraciones de algunos metales en setas, por ejemplo en el género *Agaricus* parecen indicar que la acumulación es un fenómeno biológico más que de contaminación ambiental.

#### **1.4.4.3. Distintos modos fúngicos de acumular metales. Influencia de factores externos.**

##### **1.4.4.3.1. Desplazamiento o sustitución de iones metálicos esenciales que forman parte de biomoléculas, o fijación a biomoléculas. Secuestro**

Kojo y Lodenius (1989) midieron el contenido en metilmercurio por cromatografía de gases en ejemplares de *Agaricus*. Sólo una pequeña parte del contenido en metilmercurio, un 5 %, pudo ser detectado, la fijación del mercurio parece concentrada en compuestos de gran peso molecular.

Al estudiar la fijación de mercurio en *Langemannia gigantea* mediante ultrafiltración en gel y medir actividades enzimáticas, se encontró una alta correlación entre la actividad catalásica y el contenido de mercurio de las setas. Si estas crecían en praderas mostraron más actividad catalásica y mayor contenido en mercurio que las que crecían en los bosques. Siguiendo con la investigación, en las especies pratenses el contenido de grupos sulfhidrilo totales fue mayor que el de las especies de los bosques. De media el 83% de grupos sulfhidrilo estaban fijados a proteínas. Hay una fuerte correlación entre contenido de grupos sulfhidrilo y contenido en mercurio en hongos micorrícicos, esta correlación es

débil para el cadmio y no existe para aluminio, cobre, manganeso, hierro y cinc (Sedlak and Lindsay, 1968).

Midiendo el contenido de grupos sulfhidrilo en 36 especies se hicieron dos medidas “grupos sulfhidrilo totales” y “grupos sulfhidrilo fijados a proteínas”, y por diferencia el grupo de los sulfhidrilo libres. Los resultados mostraron una gran variación en los contenidos de cadmio y mercurio entre las diversas especies de *Agaricus*. Ello condujo a pensar que en el género *Agaricus* mercurio y cadmio se acumulan por dos mecanismos diferentes. Además, el cinc compite con el cadmio en cuanto a su asimilación por las setas, pero no con el mercurio.

Byrne *et al.* (1991) estudiaron el arsénico acumulado en la *Laccaria amethystina*. La cromatografía en gel por sephadex mostró, en sus extractos, que los compuestos de arsénico no estaban asociados con proteínas ni con compuestos orgánicos de masa molecular mayor de 4.000 Dal. Así se descubrió que el ácido dimetilarsénico era el compuesto fundamental, y la cantidad de ácido metilarsénico suponía menos de un 10 % del arsénico total. En otro trabajo publicado en 1995 por este grupo, en *Sarcosphaera coronaria* se encontró sólo ácido metilarsénico, en *Entoloma lividum* arsenitos y arsenatos, en *Laccaria amethystina* el principal compuesto era ácido dimetilarsénico, y en el resto de especies el compuesto de arsénico más importante fue arsenobetaína, una forma que antes sólo se había encontrado en seres vivos marinos.

Michelot *et al.* (1995) sugirieron la existencia de diversos mecanismos y modos de transporte, incluso algunos elementos pueden ser acumulados por diferentes procedimientos. En el mismo año, Fischer *et al.* (1995) indicaron en macromicetos altos niveles de asimilación de metilmercurio y la posibilidad de que estos hongos transformasen el mercurio inorgánico en metilmercurio. Aunque por otro lado, es conocido que sólo una pequeña parte del mercurio total que se encuentra en las setas está en forma de metilmercurio.

También Michelot *et al.* (1998) expusieron que el secuestro del mercurio se lleva a cabo por quelatos (fuertes sistemas de fijación) en el que participan grupos funcionales específicos (sulfhidrilo, carboxílico o radicales de aminoácidos) pertenecientes a moléculas de tamaño medio, o incluso proteínas como la proteína de fijación del cadmio

en el caso de *Agaricus arvensis*, o proteínas sin thiolato como han sido descritas en *Agaricus bisporus*.

Según Thomet *et al* (1999) en el caso de acumulación de cadmio, una posible hipótesis para explicarlo, es la sustitución del cinc por el cadmio. Brunnert and Zadrazil (1983) demostraron que en *Agrocybe aegerita* el cinc competía con el cadmio en la asimilación. Para estos autores la acumulación del cadmio y su distribución dentro de la seta parece llevarse a cabo por dos mecanismos diferentes.

Para Demirbas (2000) la acumulación de metales pesados suelos (previamente enriquecidos con metales) se asocia a su presencia en las setas. Así, las concentraciones de mercurio y de cadmio en las setas se incrementan bruscamente al incrementarse la concentración de estos en los suelos.

Aunque algunos autores dicen que la acumulación de metales en las setas puede tener relación con los grupos sulfhidrilo de las proteínas y especialmente con la metionina, los mismos autores cultivaron *Agaricus bisporus* con altos contenidos de metionina y en los análisis de las muestras se encontró bajo contenido de plomo, cadmio y mercurio.

El contenido de mercurio en las setas se incrementa al incrementarse el presente en el suelo, pero su aumento es menos brusco que en el caso del cadmio. Respecto plomo los aumentos son muy pequeños en la mayor parte de las muestras y los de cobre llegan a un punto límite, que no se supera aunque siga aumentando su presencia en el suelo.

En el cultivo de *Agaricus bisporus* el mercurio está fijado en su mayor parte a proteínas de alto peso molecular; en *Pleurotus ostreatus* es al revés, la mayor parte está fijado a moléculas más pequeñas. Según algunos autores sólo un 16 % del total de mercurio está en forma de metilmercurio (muy tóxico) en *Agaricus* y *Collybia* sp (Kalac and Svoboda, 2000). Para Falandysz *et al.* (2002) al añadir mercurio inorgánico a un substrato de crecimiento, en cultivos de *Agaricus bisporus* y *Pleurotus ostreatus*, este elemento era fijado principalmente por la fracción de proteínas de alto peso molecular. Kojima and Lodenius (1989) ya indicaban que la acumulación de mercurio en las setas podría depender de su contenido en grupos sulfhidrilo, disulfido y grupos metionina de sus proteínas. En las setas se estima que menos del 15 % del total de mercurio está en forma

de metilmercurio, incluso algunas setas transforman el mercurio inorgánico en metilmercurio y pueden acumularlo; esto ha sugerido que los hongos micorrícicos pueden acumular mercurio sólo a partir del humus del suelo o a partir de las plantas con las que están en simbiosis. En todo caso, para estos autores, la asimilación de metales pesados se ve facilitada por la gran superficie del micelio de las setas, muy extenso, además produce sustancias como los ácidos oxálico, fumárico y cítrico que solubilizan, fijan por quelación o precipitan iones metálicos. Influyen en esta asimilación el grado de descomposición del substrato y el grado de contaminación ambiental. Puesto que el metilmercurio puede ser acumulado más fácilmente que el mercurio inorgánico otro factor que influye es la cantidad de mercurio que está en el humus del suelo en forma de metilmercurio y la capacidad de una especie de seta de asimilarlo en forma de metilmercurio, o la capacidad de una especie de seta en transformar el Hg inorgánico en metilmercurio dentro del micelio.

Alonso *et al.*, (2000) determinaron la influencia de algunos factores en la acumulación de mercurio. Los contenidos medios de mercurio eran más altos en las especies saprofitas que en las micorrícicas con excepción de *Boletus pinícola*, posiblemente debida a la gran actividad de la catalasa en las especies saprofitas. También mostraron que el himenóforo contiene siempre más mercurio que el resto de la seta, probablemente porque la parte funcional del himenóforo contiene más fijadores de mercurio y más actividad enzimática que el resto de la seta.

Respecto al plomo su acumulación parece asociarse con la quelación con grupos sulfhidrilo de proteínas y especialmente con metionina (Demirbas, 2001a).

Según Alonso *et al.*, (2004), inicialmente los metales son fijados por grupos funcionales (fosfato, carboxil, amino, entre otros) propios de los componentes de la pared celular de los hongos, sobre todo polisacáridos como la quitina. Parte de ellos serán transportados al interior de la célula y su traslocación a los carpóforos se ve favorecida por la comunicación orgánica que existe en todo el micelio. La existencia de proteínas, polipéptidos y otras macromoléculas implicadas en la captación de algunos metales será el principal factor que determine la gran capacidad de acumulación que muestran algunas especies. La edad, el grado de expansión y la distribución del micelio en el substrato, así

como el tamaño, edad, y región anatómica del carpóforo, también influyen significativamente en la presencia de metales pesados.

La elevada acumulación de cadmio en *Agaricus macrosporus* se debe a la presencia de ciertas macromoléculas implicadas en la captación de este metal, como la fosfoglucoproteína cadmio-micofosfotina y otras proteínas de bajo peso molecular identificadas en esta seta. Además se ha observado en estos hongos que el crecimiento miceliar se ve estimulado por la presencia de cadmio hasta un valor crítico, planteando la posibilidad de que este elemento pudiera ser un factor de crecimiento para estos organismos. Para todos los metales, excepto para el plomo, las mayores concentraciones se han encontrado en el sombrero, siempre mayores que en el pie; las razones pueden relacionarse con el mayor contenido proteico que algunos autores han observado en el himenóforo por su mayor actividad biológica.

Wuilloud *et al.* (2004) investigaron en la especiación de algunos elementos en setas, separando fracciones por su peso molecular y analizando el contenido de dichos elementos en cada fracción, el método de separación fue cromatografía de exclusión por tamaño con el fin de conocer de cada elemento si se fija a moléculas de alto, medio o bajo peso molecular, empleando muestras de tres especies: *Boletus edulis*, *Agaricus bisporus* y *Lentinus edodes*. Ello permitiría utilizar este fraccionamiento para distinguir una especie de otra, si los resultados fueran específicos. Las conclusiones fueron que la plata estaba asociada exclusivamente con moléculas de alto peso molecular, 49,1 – 49,8 kDa, en cualquiera de las especies de setas, esto parece asociar la Ag con las proteínas; en algún caso, otro estudio, una parte de la plata ha aparecido asociada a fracción de peso molecular intermedio. El arsénico apareció asociado principalmente con fracción de peso molecular intermedio, 4,4–4,9 kDa, en *Agaricus bisporus* y *Lentinus edodes*; sin embargo en *Boletus edulis* la distribución fue distinta, la mayor parte del arsénico apareció asociada a fracción de peso molecular menor de 1,3 kDa; el arsénico no estaba asociado con proteínas.

Para el estaño, en *Boletus edulis* una parte está asociado con la fracción de alto peso molecular, 51,5 kDa y otra parte con fracción de 3,9 kDa; en *Lentinus edodes* y *Agaricus bisporus* estaba asociado solamente con fracción de peso molecular alrededor de 50 kDa. El mercurio se encontró asociado principalmente con la fracción 49,2 – 49,8 kDa

particularmente en el caso de *Boletus edulis* y *Agaricus bisporus*. En el caso de *Lentinus edodes* apareció predominantemente asociado con la fracción de 2,4 kDa, aunque una parte también apareció en la franja de alto peso molecular; la fracción de menor peso molecular debe corresponder a metalotioneínas.

El plomo y el cadmio presentaban una distribución similar en las tres especies, el plomo aparece asociado fundamentalmente proteínas de 49,5 kDa, aunque hay también asociaciones a moléculas de 24,2 kDa y algo menos a 4,3 kDa. La distribución del cadmio es similar principalmente asociado a la fracción de peso 49,2 kDa y aparecen cantidades a 30,9 y 4,4 kDa. No se encontró mucha relación entre el cadmio acumulado en *Agaricus* y el contenido de grupos sulfhidrilo en este estudio.

Tuzen *et al* (2007) investigaron sobre el contenido de elementos traza en setas. Para estos autores era importante saber la forma en la que el selenio está presente en las setas, se ha comprobado que la mayor parte de los compuestos con selenio solubles corresponden a moléculas de bajo peso molecular: selenocistina, selenometionina y metilselenocisteína. En *Agaricus macrosporus* se aisló cadmio-micofosfatina de peso molecular 12.000 Da y sin sulfuro, se aislaron también cuatro glicoproteínas, con sulfuro, y con cadmio fijado.

#### **1.4.4.3.2 Ruptura de la integridad o interrupción de la continuidad de la membrana celular.**

Los organometales son generalmente más tóxicos con los hongos que sus correspondientes iones metálicos libres y la toxicidad de sus compuestos varía con el número y la identidad de los grupos orgánicos (Blunden, Hobbs and Smith, 1984). Los más importantes efectos de los compuestos orgánicos de estaño y de plomo son la interrupción de la membrana mitocondrial y su acción como excluidores Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup>. De este modo despolarizan gradientes electroquímicos y en consecuencia interfieren con la conservación de la energía (Cooney and Wuertz, 1989).

Los organometales pueden dañar también membranas por la producción de radicales libres, ya que el enlace metal-carbono fácilmente reacciona con radicales disponibles para

producir peroxialquil radicales, los cuales pueden terminar en peroxidación de lípidos. Además de la membrana mitocondrial, los compuestos organometálicos pueden también ejercer un efecto de alteración sobre las membranas de la célula y causar pérdidas de  $K^+$  o de solutos celulares (Cooney and Wuertz, 1989).

#### 1.4.4.3.3. Cambios en la permeabilidad de la membrana

En la variación de los parámetros cinéticos pueden influir diferencias entre cepas y protocolos experimentales, efectos de fijación a través de un enlace, complejación y otros incluyendo en todo esto materiales de la pared celular, componentes de amortiguación o medios de expulsión que pueden reducir la concentración de ión libre y sus efectos tóxicos. Esto último es probable que sea significativo para cationes como  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  y otros metales. Incluso, a bajas concentraciones pueden afectar a la integridad estructural de la membrana celular y pueden por tanto alterar la cinética de asimilación.

Una inhibición progresiva de la extrusión de  $H^+$  podría resultar en una pérdida de energización de la membrana citoplásmica, mientras una permeabilidad creciente de la membrana puede traer como consecuencia un flujo extrusivo de  $K^+$  (White and Gadd, 1987).

Para la asimilación de  $Zn^{2+}$  por *Saccharomyces cerevisiae* coincidió con estos efectos una aparente segunda fase de transporte de baja afinidad, lo que ha sugerido que las alteraciones en la cinética son el resultado de la incrementada permeabilidad de la membrana. De hecho si las constantes de afinidad son comparadas por el rango de toxicidad potencial de los cationes divalentes, por ej.  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Co^{2+}$  parece, que cuando el grado de concentración usado es alto, la aparente afinidad de sistema de transporte es baja (Gadd and White, 1989a). Por lo tanto los resultados de análisis cinético deben ser tratados con precaución, en particular donde se manifestaron los síntomas tóxicos. Sin embargo, a bajas, y no tóxicas, concentraciones, ahora parece claro que existe alta afinidad de sistemas de asimilación para por ej.  $Mn^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  en hongos filamentosos y levaduras (Starling and Ross, 1990; Pilz *et al.*, 1991).

Para cationes divalentes metálicos, potencialmente tóxicos, el mecanismo de resistencia observado frecuentemente fue la reducción del transporte hacia dentro de las células en



levaduras. Sin embargo, una cepa resistente al  $Mn^{2+}$  acumuló más  $Mn^{2+}$  que la cepa silvestre, posiblemente por un sistema de secuestación más eficiente (Bianchi *et al.*, 1981). Estos factores externos que pueden reducir la asimilación de cationes tóxicos pueden resultar también una protección. Por ejemplo un pH externo bajo reduce el flujo hacia dentro y la toxicidad de muchos iones metálicos, mientras que la protección de células de levaduras por  $Ca^{2+}$  contra la toxicidad de  $Cd^{2+}$  fue debida a una reducción en la asimilación de cadmio en presencia de calcio (Kessels, Belde and Borst-Pauwels, 1985). Para  $Li^+$  una entrada neta más baja en las células fue resultado de una competencia electrogénica por el sitio  $H^+/Li^+$ .

#### 1.4.4.3.4. Transformaciones de los metales

Los hongos, además de otros organismos, pueden realizar transformaciones químicas de los metales: oxidación, reducción, metilación y dealquilación, por ejemplo algunas transformaciones enzimáticas de metales pueden estar involucradas en la supervivencia, ya que algunos compuestos metálicos transformados son menos tóxicos y/o más volátiles que los compuestos originales.

De ello hay múltiples ejemplos: el ácido dimetilarsénico es el compuesto con arsénico mayoritario en extractos del sombrero de setas, proporcionando una provisional evidencia de la biometilación de este elemento. El ion plata  $Ag^+$  puede ser reducido a  $Ag^0$  que es depositado alrededor de las células (Kierans *et al.*, 1991). La enzima cobre-reductasa cataliza la reducción de Cu (II) a Cu (I) con NADH o NADPH como donante de electrones (Wakatsuki *et al.*, 1991). La ubicación de la cobre-reductasa en la pared celular, por lo que puede tener un papel en la regulación de la asimilación del Cu. La reducción de selenato a selenito, con formación de un precipitado de selenio amorfo se realiza, principalmente, en paredes y membranas, siendo la causa, en algunos casos del color rojo de algunas colonias fúngicas (Konetzka, 1977). La metilación del mercurio y de otros metales y metaloides puede ser catalizada por varios hongos, y puede ser examinada como un mecanismo de destoxificación ya que los compuestos metilados son usualmente más volátiles y pueden perderse en el entorno (Gadd, 1992). También han sido aislados complejos plata-proteínas en *Agaricus biporus*, los cuales posiblemente corresponden a metalotioninas o análogas proteínas fijadoras del metal. Schmitt and Meisch (1985)

aislaron una proteína fijadora de cadmio en la seta *Agaricus macrosporus*, la cadmio-micofosfatina de peso molecular 12.000 daltons, que contiene fósforo, glucosa y galactosa.

#### **1.4.4.3.5. Síntesis de metalotioneinas o de $\gamma$ -glutamil péptidos.**

Algunos hongos producen metalotioneinas, proteínas de masa molecular entre 10.000 y 13.800 Da, que forman complejos múltiples con metales y se comportan como entidades autónomas (Rauser, 1990). Sin embargo, estos complejos están agregados a grupos heterogéneos de polipéptidos. Las metalotioneinas son importantes para regular la concentración intracelular de los metales, pueden llevar a cabo esta función por fijación de iones metálicos a grupos cisteína-tiolato.

Las metalotioneinas son polipéptidos ricos en cisteína que pueden fijar metales esenciales como  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , además de metales no esenciales como el cadmio. La resistencia al cobre de *Saccharomyces cerevisiae* puede ser conseguida por la inducción de una proteína rica en cisteína de 6.573 Da, la cobre-metalotioneína (Welch *et al.*, 1989). Esta proteína normalmente funciona manteniendo bajas, concentraciones de iones cobre intracelular.

Aunque las metalotioninas de levaduras pueden también fijar cadmio y cinc “in vitro”, no son inducidas transcripcionalmente por estos iones y aparentemente no protegen contra ellos (Winge *et al.*, 1985).

Además de los polipéptidos ricos en cisteína de la familia de las metalotioninas, hay otro grupo de moléculas fijadoras de metales sintetizadas por hongos, los  $\gamma$ -glutamil péptidos que contienen cisteína, denominados también “fitoquelatinas” (Rauser, 1990), más escasas que las metalotioninas, constituyen un importante mecanismo detoxificador de metales en hongos filamentosos y levaduras. La similitud de la estructura entre el glutatión (precursor de las fitoquelatinas) y los  $\gamma$ -glutamil péptidos indica que la biosíntesis de los péptidos comparte características comunes con las del glutatión (Steffens, 1990), ambos están implicados en el bloqueo del Cd. El cadmio activa la enzima que sintetiza los  $\gamma$ -glutamil péptidos, también la pueden activar plata, bismuto y otros. El  $\gamma$ -glutamil péptido fija como quelato al ión metálico activante, terminando por tanto la reacción. La mayor cantidad de síntesis de péptidos tuvo lugar con cadmio y parece que los grandes péptidos fijan cadmio más fuertemente que los pequeños (Hayashi *et al.*, 1988). Hay otras

sustancias que pueden inducir la síntesis de  $\gamma$ -glutamil péptidos en levaduras, lo que hace pensar que estos compuestos pueden tener otras funciones, por ejemplo el transporte intracelular de iones metálicos esenciales como  $Zn^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  (Mutoh, Kawabata and Hayashi, 1991).

#### **1.4.4.3.6. Excreción extracelular de metabolitos.**

El ácido cítrico puede ser un eficiente formador de quelatos, y el oxálico puede interactuar con iones metálicos para formar cristales de oxalato insolubles en torno a la pared celular, en el exterior. La producción de  $SH_2$  por levaduras puede producir la precipitación de metales como sulfuros insolubles predominantemente dentro y alrededor de las paredes celulares.

Una gran variedad de hongos filamentosos y levaduras, secretan quelantes de hierro llamados sideróforos (elemento fundamental para la vida celular), los cuales extraen hierro a partir de formas férricas, insolubles en medios básicos y facilitan su transporte al interior de las células. Muchos hongos emiten al exterior estas moléculas fijadoras de Fe con alta afinidad llamadas sideróforos (Winkelmann, 1992). Los quelatos formados exteriormente pueden después ser absorbidos al interior. En algunos hongos la excreción de tales moléculas fijadoras de hierro es estimulada por la deficiencia ambiental de hierro disponible (Adjimani and Emery, 1987).

Otra estrategia complementaria, para el mantenimiento de hierro en forma soluble es la secreción de protones y/o agentes reductores. En *Saccharomyces cerevisiae* el  $Fe^{2+}$  es captado mucho más rápido que el  $Fe^{3+}$  y su asimilación es fuertemente inhibida por el agente atrapante de  $Fe^{2+}$  “ferrozina”. El hierro fue fisiológicamente reducido por un sistema redox hierro-inducido ubicado en la membrana citoplásmica, Parece que la asimilación de  $Fe^{2+}$  en *Saccharomyces cerevisiae* es un mecanismo similar al de otros cationes divalentes.

Las melaninas son importantes pigmentos fúngicos que aumentan la supervivencia de muchas especies en respuesta al estrés medioambiental (Bell and Wheeler, 1986). Están situadas en el exterior de la pared celular donde pueden aparecer como depósitos densos en electrones y gránulos; estos gránulos pueden ser liberados al medio externo y se

denomina “melanina extracelular” aunque su composición sea la misma que la melanina asociada a la pared. Estas melaninas extracelulares son más correctamente definidas como melaninas sintetizadas en el exterior de las células por secreción de fenol-oxidasas, que oxidan a los fenoles (Bell and Wheeler, 1986).

En los hongos existe una gran variedad de tipos de melanina. Aunque muchos hongos pueden formar DOPA-melanina extracelular via tirosinasa, actuando mediante la oxidación de la tirosina, esto todavía no es una evidencia firme de la existencia de DOPA-melanina en las paredes de los hongos. Melaninas de la pared celular de basidiomicetos son derivados de GDHB. Otros pigmentos extracelulares oscuros pueden ser mencionados como las melaninas heterogéneas (Bell and Wheeler, 1986).

Los polímeros fenólicos fúngicos y melaninas contienen unidades fenólicas, péptidos, carbohidratos, hidrocarburos alifáticos y ácidos grasos, y por lo tanto poseen muchos lugares para fijar metales (Sakaguchi and Nakajima, 1987). Grupos conteniendo oxígeno en estas sustancias, incluyendo carboxilo, fenol hidroxilo, alcohol hidroxilo, carbonilo y metoxilo, pueden ser particularmente importantes en la fijación de metales. El orden de capacidad de fijación de los polímeros fenólicos fúngicos y melaninas siguen la secuencia  $Cu > Ca > Mg > Zn$ . Muchos metales pesados inducen o aceleran la producción de melaninas en hongos y generan formas celulares melanizadas.

Según Stijve (2002), los niveles escalonados de lantánidos y otros metales en *Podaxix pistillaris* no pueden ser explicados por simple absorción, es probable que este hongo solubilice metales por exudación de ácidos orgánicos que podrían incluso disolver rocas graníticas.

#### **1.4.4.3.4.7. Biosorción por las paredes celulares**

Biosorción o bioadsorción es un término usado para describir interacciones físico-químicas entre metales (compuestos metálicos) y biomasa microbiana o vegetal, particularmente en un contexto tecnológico.

Dado que la pared está compuesta principalmente por polisacáridos, algunos de los cuales pueden tener asociados proteínas y otros componentes, incluidos quitina, lípidos y melaninas, este es el primer lugar de interacción con los metales de la solución. Su traslado al interior, dependerá de factores como el tipo de ión metálico, la biomasa, la concentración del metal y factores del entorno. La asociación de especies metálicas a las paredes puede incluir procesos de intercambio iónico, adsorción, complejación, precipitación y cristalización (Peberdy, 1990; Mullen *et al.*, 1992). Indirectamente también afecta a la composición iónica intracelular por restricción del agua celular.

El mecanismo de biosorción en las paredes celulares del hongo es complejo y no siempre es el mismo, puede incluir diferentes componentes; depende de la estructura y composición de la pared y del tipo de metal (Venkateswerlu, Yoder and Stotzky, 1989).

En la “secuestación” de un metal se pueden ver envueltos una gran variedad de sitios potenciales, incluyendo grupos carboxilo, amino, hidroxilo, fosfato y sulfhidrilo, aunque su relativa importancia es habitualmente difícil de valorar. Las primeras interacciones probablemente incluyen fijación a los grupos carboxilo y grupos fosfato, los cuales pueden ser reforzados por atracción electrostática a otros grupos funcionales cargados negativamente (Tobin, *et al.*, 1990). El proceso de biosorción es frecuentemente rápido y no se ve afectado por la temperatura en un margen moderado entre 4 y 30° C.

En *Rizopus arrhizus* la biosorción se relacionó con el radio iónico de modo que se adsorben  $Mn^{2+}$ , cobre y cinc entre otros, pero no cromo y otros cationes alcalinos. Un pH externo bajo disminuye a menudo la biosorción de cobre, cadmio y cinc; mientras que para otros aniones y cationes puede tener el mismo efecto por precipitación con fosfatos y extracción del metal de la solución o por competencia por los lugares de fijación (Gadd, 1990b). La concentración de biomasa puede afectar a la biosorción, la adsorción de metales expresada en unidades de peso seco es generalmente mayor para bajas densidades celulares que para altas (Junghans & Straube, 1991).

La quitina y los quitosanos son moléculas de gran interés como adsorbentes de metales en las paredes del hongo. La quitina es un polímero de N-acetil-D-glucosamina, los quitosanos son formas de quitina desacetilada. Una gran variedad de iones metálicos son

fácilmente fijados por la quitina, aunque no son fijados metales alcalinos  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , ni el ión  $\text{NH}_4^+$ .

La formación de productos de hidrólisis favorece la biosorción. El contenido de quitina y de quitosanos, en las paredes de los hongos varía entre especies, desde un 3% hasta un 53%. Los derivados de quitina purificados pueden tener también capacidad de biosorción aunque puede estar influido por el método de extracción empleado.

#### **1.4.4.3.8. Disminución de procesos de transporte.**

La membrana del citoplasma y la vacuolar son las principales estructuras funcionales fúngicas de transferencia de solutos (particularmente fuentes de carbono y/o nitrógeno), portadoras de la capacidad energética asociada al transporte (Sanders, 1990).

Los sistemas de transporte en las membranas celulares de los hongos son habitualmente clasificados o como transportador o como “sistema de canal” (pasillo) estando conformados por proteínas que funcionan como poros de entrada/salida, en la membrana plasmática y permitiendo el flujo de iones bajo gradientes eléctricos o químicos. Estos canales tienen el más alto grado de renovación de los sistemas transportadores (Sanders, 1990). Los transportadores incluyen todo el complejo metabólico y sistemas conductores del transporte basados en el gradiente de  $\text{H}^+$ .

El principal sistema de transporte primario que ha sido caracterizado en hongos obtiene energía de la hidrólisis del ATP y bombea  $\text{H}^+$  electrogénicos desde el interior de la célula (citosol, vacuola), creando un gradiente electroquímico  $\text{H}^+$  a través de la membrana, que es negativo y alcalino a la vez.

Un gradiente electroquímico como este tiene un componente eléctrico, el potencial de la membrana ( $\Delta\psi$ ) y un componente químico: el gradiente de pH, que son interconvertibles y que pueden conducir al transporte de sustancias ionizables a través de las membranas. Este gradiente secundario existe para una gran variedad de solutos inorgánicos y orgánicos, que son energizados por la unión con un reflujo pasivo de  $\text{H}^+$ ; el flujo de protones y soluto puede ir en la misma dirección (symporte) o en direcciones opuestas (antiporte) (Sanders, 1990).

La principal función de la ATPasa mitocondrial es la síntesis de ATP via cadena respiratoria mitocondrial. Son las ATPasas de la membrana citoplasmática y la vacuolar las que están asociadas con el transporte de iones, la compartimentación intracelular y la regulación del pH intracelular (Jones and Gadd, 1990). En hongos y levaduras se han identificado tres principales clases de ATPasas que bombean  $H^+$ , las que están en la membrana mitocondrial, las que están en la membrana vacuolar y las que están en la citoplasmática; se ha sugerido ahora que las ATPasas de transporte incluyen una  $Ca^{2+}$ -ATPasa situada en el retículo endoplasmático (Goffeau *et al.*, 1990).

El transporte de cationes monovalentes está conectado con la acción de la  $H^+$ -ATPasa de la membrana citoplasmática, que expelle protones creando el gradiente electroquímico de protones a través de la membrana ya descrito.

La actividad del canal fúngico de  $K^+$  aparece eléctricamente acoplado con el flujo de  $H^+$ . Bajo condiciones ambientales y usuales en la célula,  $H^+$  es extraído en aparente relación 1:1 para asimilar  $K^+$ ; aunque  $H^+$  podría ser expulsado con un gradiente de concentración en contra de 50:1 y  $K^+$  podría ser tomado con un gradiente en contra de 1.000 : 1.

Es conocido que en caso de deficiencia de  $K^+$  el influjo de este ión se puede juntar con el influjo de  $H^+$  en un sistema simporte  $H^+$ -  $K^+$  (en la misma dirección), aunque a la vez, hay una extrusión de  $H^+$  para mantener la electroneutralidad. En la membrana citoplasmática de *Saccharomyces cerevisiae* hay la menos dos clases de canales selectivos para la introducción de  $K^+$ , el primero de ellos sería entrada por voltaje y el segundo actuaría a través de segundos mensajeros y es sensible al bloqueo por cationes divalentes (Van der Mortel, *et al.*, 1990).

La asimilación por electroforesis de cationes monovalentes como  $K^+$ ,  $Na^+$  y  $Rb^+$ , se ha creído que era conducida por el componente selectivo del gradiente electroquímico de  $H^+$ , el potencial de la membrana; pero como ya se ha dicho, hay todavía la posibilidad de que estos cationes sean captados junto con protones que son consecuencia de la variación del pH. El ión  $K^+$  es adquirido preferiblemente por el sistema de transporte de catión monovalente, Borst-Pauwels (1981) describe este sistema como “el transportador de  $K^+$  fisiológico”, aunque otros iones monovalentes tales como  $Rb^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cs^+$  y  $Li^+$  pueden ser

transportados con menores afinidades, incluso  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  podrían ser tomados por esta vía aunque en estos casos la afinidad es muy baja.

Se debería resaltar que la cinética del transporte de potasio puede cambiar dependiendo del crecimiento y las condiciones del ensayo. En un medio conteniendo arginina y con ausencia de  $\text{Na}^+$  y  $\text{NH}_4^+$  *Saccharomyces cerevisiae* tuvo un crecimiento máximo a  $5 \mu\text{M}$  de  $\text{K}^+$ . Las células que crecen en estas condiciones absorben  $\text{K}^+$  con un aparente  $K_m$  de  $24 \mu\text{M}$ , mientras que en un medio con alta concentración de  $\text{K}^+$  el aparente  $K_m$  fue de  $2 \mu\text{M}$  de  $\text{K}^+$  (Rodríguez-Navarro and Ramos, 1984). Estos resultados pueden ser explicados por la existencia de 2 sistemas de transporte, o de un sistema operando por dos caminos diferentes. Además la  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  selectividad de las levaduras depende de la etapa de crecimiento, una mayor proporción de  $\text{K}^+$  es asimilado en la fase logarítmica, primera fase de crecimiento, que en la fase estacionaria (Jones and Gadd, 1990).

La cinética de transporte del catión monovalente es compleja, con más de un sitio de fijación involucrado en la traslocación, y puede estar afectada por la superficie y el potencial de la membrana. Las desviaciones cinéticas en la asimilación de  $\text{K}^+$  se dieron a bajo pH, y también a pH alto, pero en presencia de otros iones monovalentes y divalentes. Además puede haber efectos por potencial de superficie y el  $K_m$  por asimilación de catión puede incrementarse con el aumento de la concentración del sustrato, lo cual hará también aumentar las desviaciones de la cinética de Michaelis-Menten (Theuvenet and Borst-Pauwels, 1983). Este efecto es más probable que ocurra a pH bajo. Por otra parte, cuando la membrana celular es despolarizada (por ejemplo por dinitrofenol, protón symport o en altas concentraciones de catión sustrato) la disociación constante de cationes aumenta. De modo que las desviaciones de la cinética de Michaelis-Menten pueden ser resultado de una disminución en el potencial negativo de la membrana, una disminución en el potencial de superficie e interacciones con el sitio modificante.

Los dos componentes del gradiente de protones, el componente eléctrico y el componente químico, pueden variar con el pH externo y el intracelular y con la concentración externa de iones afectando de este modo al transporte (Jones and Gadd, 1990).

Iones metálicos potencialmente tóxicos como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , componentes mercuriales y organometálicos pueden inhibir la ATPasa de la membrana citoplásmica de



las levaduras por medio de varias interacciones en la fijación, tanto específicas como no específicas (Ochiai, 1987). Tales efectos dañinos conducen a una reducida capacidad para el mantenimiento de los gradientes electroquímicos descritos.

Para un flujo de  $H^+$  hacia fuera, la inhibición de metales pesados generalmente aumenta con el incremento de concentración del metal, con una secuencia de toxicidad  $Cd > Cu > Ni > Zn > Co, Mn$ . Estos metales también inhiben la asimilación de  $K^+$  con una secuencia de toxicidad  $Cd > Cu > Ni > Co, Mn > Zn$ . La asimilación de  $K^+$  fue considerablemente más afectada por estos metales que el flujo hacia el exterior de  $H^+$ , como ha sugerido el hecho de que la inhibición de la asimilación de  $K^+$  no fuese solamente resultado de la inhibición de la  $H^+$ -ATPasa, y pueden haber contribuido otros factores, tales como el incremento de la permeabilidad de la membrana al  $K^+$ .

Muchos cationes divalentes tales como  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Mn^{2+}$ , que son esenciales para el crecimiento y el metabolismo necesitan ser acumulados desde el ambiente exterior. Sin embargo, por encima de ciertas concentraciones, muchos son tóxicos y pueden causar daño al metabolismo celular, incluyendo la nutrición iónica, y al final causar muerte celular.

En hongos filamentosos y levaduras hay un cierto orden por afinidad en el transporte dependiente de energía de muchos cationes divalentes. Sin embargo, las diferencias en acumulación pueden no ser debidas a diferencias en afinidad por el mecanismo de transporte. Algunas reducciones en la asimilación de  $Ca^{2+}$  y  $Sr^{2+}$  por ejemplo pueden ser debidas al aumento del flujo hacia fuera de estos cationes (White and Gadd, 1987).

Como con cationes monovalentes, la asimilación de cationes divalentes es inhibida o detenida por inhibidores metabólicos, por las bajas temperaturas y por la ausencia de sustratos que suministren energía (Starling and Ross, 1990). Esta asimilación depende del estado metabólico de la célula y puede variar con diferentes medios de cultivo y con sus condiciones. Para grados de asimilación máximos las células requieren adecuado  $K^+$  y fosfato, el requerimiento de fosfato puede ser indirecto y relacionado con el estado de energía de la célula (Borst-Pauwels, 1981).

El transporte de cationes divalentes depende de la actividad de la H<sup>+</sup>-ATPasa de la membrana citoplásmica, y ha sido demostrada una similar secuencia de afinidad de cationes divalentes tanto para la estimulación de la ATPasa como para el transporte. El diethylstilboestrol es un inhibidor efectivo, de la H<sup>+</sup>-ATPasa de la membrana citoplásmica (Serrano, 1984) y también inhibe la asimilación de cationes divalentes. Sin embargo ha sido descartado un papel directo de la H<sup>+</sup>-ATPasa por varias razones. Los grados de transporte inicial de Mn<sup>2+</sup> y Sr<sup>2+</sup> en *Saccharomyces cerevisiae* fueron similares. Mn<sup>2+</sup> ha estimulado en gran medida la H<sup>+</sup>-ATPasa de la membrana, mientras que Sr<sup>2+</sup> no ha tenido ese efecto. Incluso aunque el grado de flujo hacia dentro de estos dos iones fuera similar, fue acumulado posteriormente mucho más Mn<sup>2+</sup> que Sr<sup>2+</sup> lo que sugirió un sistema de flujo hacia fuera y compartimentación del Mn<sup>2+</sup> vacuolar. Los iones calcio entran en las células via ligandos o canales con entrada por voltaje. Estos son proteínas de membrana que cuando están en posición abierta permiten flujo pasivo de Ca<sup>2+</sup> bajo gradiente electroquímico. El flujo de Ca<sup>2+</sup> puede ser difícil de distinguir a causa de su acumulación dependiente de energía en las vacuolas fúngicas (Eilam *et al.*, 1985).

Parece que el papel más importante de la H<sup>+</sup>-ATPasa de la membrana citoplásmica en la asimilación de cationes divalentes es el de energización de la membrana celular por la creación del gradiente electroquímico previamente mencionado (Budd, 1989). El transporte depende del potencial de membrana y la asimilación es inhibida por sustancias como “protonophoric desacopladores” y por altas concentraciones de K<sup>+</sup> externo que despolarizan la membrana celular.

A la inversa, la asimilación de cationes divalentes puede ser aumentada bajo condiciones en las que el potencial de membrana es incrementado (por mejora del flujo de K<sup>+</sup> hacia fuera por ejemplo) (Eilam and Chernichovsky, 1987). Para *Saccharomyces cerevisiae* tratado con altas concentraciones de inhibidores de la ATPasa (con DCCD) la hiperpolarización resultante de la membrana causa un aumento de la asimilación de Ca<sup>2+</sup>. El incremento en el potencial de membrana equilibra la disminución del pH hasta tal punto que todo valor del gradiente electroquímico de H<sup>+</sup> permanece en su mayor parte constante. Sin embargo, los cambios en el potencial de membrana sólo explican en parte el flujo hacia dentro del Ca<sup>2+</sup> estimulado por glucosa en esta levadura, juntándose también con acidificación intracelular (Eilam, Othman and Halachmi, 1990). Además debería hacerse hincapié en que el estudio de los inhibidores debería ser utilizado con cuidado, ya que la

mejora de la asimilación de  $Mn^{2+}$  en levaduras, inducida por varios inhibidores de la ATPasa de la membrana citoplásmica, fue debida al aumento de permeabilidad a los cationes de la membrana más que a la hiperpolarización. Condiciones similares pueden aplicarse a las interacciones de levaduras con estos cationes metálicos o xenobióticos, que son potencialmente tóxicos e inducen flujo hacia fuera de  $K^+$  (Borst-Pauwels, 1988; Belde *et al.*, 1988).

La asimilación de cationes divalentes, como se ha medido en experimentos a corto plazo, es frecuentemente acompañada por flujo hacia fuera de cationes monovalentes, usualmente  $K^+$ , pero también  $H^+$  por  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  ya que la asimilación puede darse por medio de un sistema de transporte de catión monovalente. Este flujo hacia fuera puede estar implicado en el mantenimiento de la electroneutralidad.

La asimilación de un catión metálico divalente unido por un enlace y el flujo hacia fuera de  $K^+$  pueden ocurrir sin la relación  $1 M_{in}^{2+} : 2 K_{out}^+$  en *Saccharomyces carlsbergensis* donde el flujo hacia fuera de  $K^+$  puede estar unido a otros procesos que utilizan energía tales como la síntesis de polifosfato (Okorokov *et al.*, 1983). El transporte de cationes divalentes en esta levadura está complicado con la asimilación de  $Mn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ , siendo acompañado por el flujo hacia fuera de  $K^+$ .

Sin embargo la asimilación de  $Co^{2+}$  o  $Ni^{2+}$  en esta levadura no produce un flujo de  $K^+$  hacia fuera, lo que puede indicar dos diferentes sistemas de transporte para estos cationes. Se ha sugerido que el primer grupo de cationes libera el gradiente de  $K^+$  a través de la membrana citoplásmica y usa su energía para el transporte, mientras que el sistema de transporte para  $Co^{2+}$  y  $Ni^{2+}$  es independiente del gradiente de  $K^+$  (Okorokov, 1985). La supresión del gradiente de  $K^+$  por "Candidicina" por ejemplo, inhibe la asimilación de  $Mn^{2+}$ . La inhibición de la asimilación de  $Mn^{2+}$  por reactivos que eliminan tanto el gradiente de  $H^+$  como el de  $K^+$  indica que esos dos gradientes intervienen juntos en la energización de la asimilación de  $Mn^{2+}$  ( $Mg^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ ). La asimilación de  $Co^{2+}$  y  $Ni^{2+}$  es comúnmente energizada por el gradiente de  $H^+$  y es insensible a los inhibidores de la  $H^+$ -ATPasa de la membrana tales como DES y DCCD ( a más de 200  $\mu M$ ) mientras que la asimilación de  $Mn^{2+}$  y el flujo de  $H^+$  al exterior son completamente bloqueados. Sin embargo 1 mM de DNP inhibe la asimilación de  $Co^{2+}$  en más de un 80 %. La insensibilidad del  $Co^{2+}$  a DES y DCCD, pero sensibilidad a DNP sugiere la existencia de

una bomba adicional de  $H^+$  en la membrana citoplásmica que energiza la asimilación de  $Co^{2+}$  cuando la  $H^+$ -ATPasa es bloqueada (Okorokov, 1985).

Según Kalac y Svoboda (2000) el mecanismo de transporte de metales desde el micelio hasta el cuerpo fructífero o seta no es bien conocido. Es probable que, en el caso del mercurio, influya el contenido de grupos sulfhidrilo de la proteína portadora, mientras que en el cadmio el mecanismo es distinto.

#### **1.4.4.3.9. Compartimentación intracelular**

La vacuola de los hongos es un órgano importante con funciones entre las que se incluyen: degradación macromolecular, almacenamiento de metabolitos y de iones del citoplasma y equilibrio de pH en todo el hongo (Jones and Gadd, 1990). A menudo es considerada análoga a los lisosomas de los mamíferos por contener enzimas hidrolíticas en un medio ácido. Probablemente esto tenga gran similitud con las vacuolas de las raíces vegetales. Ha sido identificada una ATPasa propia de vacuolas fúngicas, que se diferencia de ATPasas de las membranas citoplásmica y mitocondrial, por la composición y estructura internas y por su sensibilidad a inhibidores (Anraku *et al.*, 1989).

La ATPasa vacuolar fúngica, para introducir  $H^+$  utiliza la energía liberada por su actividad (hidrólisis de ATP), dando como resultado la generación de un gradiente electroquímico de protones de aproximadamente 180 mV a través de su membrana (Bowman and Bowman, 1986). En presencia de una fuente de energía, puede generar un gradiente de pH de 0,5 ó 1,5 unidades entre los dos lados de la membrana vacuolar (el pH dentro de la vacuola fúngica es aproximadamente 6) (Klionsky *et al.*, 1990).

El gradiente electroquímico de protones energiza el transporte, hacia dentro de la vacuola, de cationes monovalentes y divalentes, además de otras sustancias entre las que se incluyen aminoácidos básicos, (Klionsky *et al.*, 1990). El principal mecanismo de transporte parece ser “protón antiporte”, aunque hay evidencias de actividad de la pirofosfatasa en ciertos Sacaromicetos, la cual puede ser responsable del gradiente del pH pirofosfato dependiente (Klionsky *et al.*, 1990). La diferencia de gradiente de pH y de potencial eléctrico a lo largo de la membrana vacuolar puede ser regulada a través de

interacciones del canal de catión de la membrana dependiente del potencial y de la ATPasa vacuolar (Anraku *et al.*, 1989; Bertl and Slayman, 1990).

La vacuola fúngica tiene un importante papel en la regulación de la concentración de iones de los metales en el citoplasma, en orden a funciones metabólicas esenciales y para la destoxificación de iones metálicos potencialmente tóxicos. Muchos iones, incluyendo fosfato inorgánico y cationes monovalentes y divalentes, están preferiblemente ubicados en las vacuolas. Las relaciones ión total/ión en el citoplasma pueden variar entre 4, 10 y hasta 70 veces según el ion de que se trate. El mecanismo de transporte a través de la membrana vacuolar es por antiportes H<sup>+</sup>/ión.

La localización de iones metálicos en las vacuolas permite que se mantengan bajas las concentraciones de Ca<sup>2+</sup> en el citoplasma (Ohsumi *et al.*, 1988). Las concentraciones de Mg<sup>2+</sup> y Mn<sup>2+</sup> en el citoplasma pueden permanecer relativamente constantes, incluso bajo considerables perturbaciones medioambientales. Hay evidencias de la compartimentación de Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> y Fe<sup>2+</sup> en vacuolas de levaduras que pueden contribuir a un comportamiento tolerante (Raguzzi, 1988).

Se han encontrado polifosfatos de solo un anión inorgánico macromolecular en la vacuola, tienen un importante papel en el mantenimiento de la compartimentación iónica y su biosíntesis es acompañada de acumulación vacuolar de Mg<sup>2+</sup> ó Mn<sup>2+</sup> (Kihn *et al.*, 1988). Hace tiempo que se descubrió la importancia de los gránulos de polifosfato como almacén de cationes divalentes.

#### **1.4.4.3.10. Influencia del pH.**

El pH del medio puede afectar a las respuestas del hongo a los metales por efecto directo sobre la especiación del metal y su movilidad, e indirectamente influenciando otros aspectos de la fisiología celular y del metabolismo. Incrementos del pH pueden tener como consecuencia la formación y precipitación de hidróxidos metálicos o de óxidos.

En solución acuosa los cationes metálicos divalentes forman múltiples compuestos hidroxilados y se producen algunos precipitados (Hughes and Poole, 1991). A valores de pH más altos se redisuelven algunos precipitados dando complejos amónicos hidroxometalatos. Las diferentes especies hidroxiladas formadas por modificación del pH conllevan modificación de la toxicidad. La formación de productos de hidrólisis puede también favorecer la bioadsorción.

La bajada del pH (acidificación) aumenta, por solubilización, la concentración de iones metálicos libres en la solución del suelo, aunque, como se ha dicho, los  $H^+$  pueden competir con los iones metálicos por los lugares de fijación en la pared fúngica y reducir las potenciales interacciones con las células. El pH externo puede también afectar a la especiación de ligandos metal-fijantes y por tanto a la complejación de metales. Muchas interacciones tóxicas de metales pesados con células fúngicas pueden ser interpretadas en términos de efectos del pH sobre la especiación de los metales y su disponibilidad (Gadd, 1986).

Así, si el pH en el exterior sube, de 5 a 9, se posibilita la formación de  $Cd(OH)^+$ , que puede entrar en las células más fácilmente que  $Cd^{++}$ , habrá menos  $H^+$  para competir con  $Cd(OH)^+$  entre otros motivos. En el caso del níquel podrían formarse compuestos hidroxilados que fueran menos tóxicos que  $Ni^{2+}$ , también es posible que el pH alto facilite el transporte de esos compuestos al interior del hongo.

El *Penicillium ochro-cloron*, en un medio ácido (pH bajo) y con abundancia de cobre, es capaz de sobrevivir y acumular cantidades importantes de cobre. Sin embargo si el pH sube por encima de 6 no acumula y no sobrevive aunque en el exterior la concentración de cobre sea pequeña (Gadd and White, 1985).

Según Michelot *et al* (1998), en un primer escalón, el pH alrededor del micelio podría ser determinante en la asimilación de un elemento dado, la absorción óptima del plomo se daría a pH 5,0, mientras que para el níquel y el cinc lo ideal es un pH neutro: esto explicaría los patrones de comportamiento opuestos entre plomo por un lado y níquel y cinc por otro. El cadmio presenta una gran movilidad si el pH es ligeramente ácido, el suelo tiene poca capacidad de retención de cationes, lo que parece ser aprovechado por los *Agaricus* que crecen sobre el humus (ácido).

Para Thomet *et al* (1999) el cadmio y el cinc parecen estar disponibles en cantidades similares en el suelo. En condiciones edáficas oxidantes, los procesos de absorción dominan el comportamiento del cadmio; con pH neutro o mayor, la mayor parte del cadmio es absorbido específicamente, si baja el pH la absorción del cadmio es menos específica; si el pH está en torno a 5, un 30 % del cadmio total del suelo es movilizado y sólo una pequeña fracción del cinc estaría disponible. Por lo tanto cuando se habla de cantidades disponibles en el suelo de cinc y cadmio que son similares, estaríamos hablando de reducida movilidad del cinc comparada con la del cadmio. Entonces no es que algunas especies acumulen cadmio, sino que este elemento estaría más disponible en el suelo. La acumulación de cadmio estaría también afectada por las características del suelo. Una vez absorbidos por el micelio, la distribución del cadmio y del cinc dentro de la seta sería idéntica y no estaría afectada por el grado de acumulación de estos dos elementos.

En la concentración fúngica de los metales de transición influyen mucho el pH y el contenido en materia orgánica de los suelos. Así los suelos con pH más bajo y con más materia orgánica fueron los suelos de bosque, (Alonso *et al*, 2003).

Algunos autores publicaron que no han encontrado relación entre el contenido de cadmio y plomo en las setas y el pH de los suelos o su contenido en materia orgánica (Gast *et al*, 1988).

#### **1.4.4.3.11. Influencia del medio. Potencial redox.**

Influye también el potencial redox en la acumulación, afectando a la disponibilidad de un metal pesado y a su especiación. En ambiente reductor pueden formarse sulfuros metálicos insolubles que se pueden acumular dentro o fuera del hongo sin ser ya tóxicos. El potencial redox puede influir en que el cromo esté como  $\text{Cr}^{6+}$ , de gran toxicidad, o  $\text{Cr}^{3+}$  menos tóxico para el hongo. El  $\text{Cr}^{6+}$  muestra gran toxicidad hacia el crecimiento de las hifas y la esporulación de muchos hongos (Collins and Stotzky, 1989).

Aniones inorgánicos en el medio pueden formar complejos inorgánicos con el metal, o hacer que precipite, como es el caso de carbonatos o fosfatos.

El aumento del  $\text{Cl}^-$  en el exterior parece producir complejos negativos de coordinación  $\text{Cd-Cl}$ . La plata en presencia de  $\text{Cl}^-$  formaría  $\text{AgCl}$  altamente insoluble. La presencia de otros cationes en el exterior puede influir en que un metal se acumule o no, pueden entrar en competencia con el metal para ocupar los lugares de fijación en la superficie de las células, o competir por los mecanismos de transporte.

En general la población de hongos disminuye en suelos contaminados, aunque a veces no sea cierto como en *Geomyces* y *Paecilomyces* sp. En un suelo contaminado por cobre y cinc, estas especies aumentaron su número con la contaminación. Hay otros ejemplos, *Penicillium ochro-cloron* puede crecer en medios saturados de  $\text{CuSO}_4$  encontrándose en efluentes industriales y *Penicillium lilacinum* crece en suelos contaminados con drenajes de mina.

#### **1.4.4.3.12. Influencia de la materia orgánica, arcillas y otros componentes del suelo.**

Los componentes de la matriz del suelo con alta capacidad de intercambio catiónico y/o quelante evitan la acumulación del metal en la solución del suelo, al mismo tiempo protegen a los hongos contra la posible toxicidad del metal. Entre estos componentes cabe destacar la materia orgánica, las arcillas y los oxihidróxidos de hierro y aluminio entre otros. Sin embargo, para Tyler (1982b) estos parámetros del suelo no son determinantes en la asimilación de metales pesados por los hongos.

Para Alonso *et al.*, (2003), las especies saprofitas terrícolas mostraron las mayores concentraciones de elementos con potencialidad tóxica, seguido de las especies micorrízicas, las saprofitas sobre madera y por último las cultivadas. Esto puede deberse a la mayor actividad descomponedora que muestran las saprofitas terrícolas, ya que como indica Hoiland (1995) la degradación de las sustancias polifenólicas favorece la liberación y captación de los metales. Yoshida and Muramatsu (1998) indican que el micelio de los hongos saprofitos se localiza fundamentalmente en los horizontes más superficiales del suelo, en los cuales se concentran la mayor cantidad de los metales pesados, mientras que el micelio de las especies micorrízicas se encuentra normalmente en horizontes más profundos donde la concentración de metales pesados disminuye.



## 1.5 ASPECTOS GENERALES SOBRE LOS ELEMENTOS QUÍMICOS EVALUADOS EN EL PRESENTE ESTUDIO.

### ALUMINIO (Al)

Este metal, el más abundante de la corteza terrestre, fue considerado durante muchos años como inocuo para los seres humanos. Debido a esta suposición se fabricaron de forma masiva utensilios de aluminio para cocinar alimentos, envases para alimentos, y papel de aluminio para el embalaje de alimentos frescos. Sin embargo, su impacto sobre los sistemas biológicos ha sido objeto de mucha controversia en las décadas pasadas y una profusa investigación ha demostrado que puede producir efectos adversos en plantas, animales acuáticos y seres humanos. No tiene función biológica conocida, pero está presente en todos los alimentos y, por ende, en nuestro organismo. La insolubilidad de muchas de sus sales hace que por vía oral se absorba con mucha dificultad, lo que explica su aparente inocuidad.

([http://www.salutia.com.ar/Sitio\\_Pac/Toxicologia/Toxicologia\\_es\\_phs22.htm](http://www.salutia.com.ar/Sitio_Pac/Toxicologia/Toxicologia_es_phs22.htm)).

Sin embargo, el aluminio es tóxico si llega a absorberse, y prueba de ello es que es uno de los principales responsables de la desaparición de vida acuática en determinados ecosistemas acuáticos del planeta. El aluminio solubilizado es más absorbible, y es conocido que los metales se disuelven mejor en medio ácido, así que donde la lluvia es ácida, los metales (y el abundante aluminio el primero) que forman parte de los minerales del lecho de ríos y lagos se disuelven, incorporándose más fácilmente a las cadenas tróficas ([http://www.salutia.com.ar/Sitio\\_Pac/Toxicologia/Toxicologia\\_es\\_phs22.htm](http://www.salutia.com.ar/Sitio_Pac/Toxicologia/Toxicologia_es_phs22.htm)).

La exposición al aluminio se produce principalmente cuando:

- \* Se consumen medicamentos que contengan altos niveles de aluminio.
- \* Se inhala polvo de aluminio que esté en la zona de trabajo.
- \* Se vive donde se extrae o procesa aluminio.
- \* Se administran vacunas que contengan aluminio.
- \* Se consume agua corriente de suministro municipal contaminada.
- \* Se utilizan envases de aluminio en la cocina para los alimentos

Si bien la toxicidad del aluminio ha sido bien documentada, los mecanismos por los cuales actúa todavía no han sido totalmente esclarecidos. Se han demostrado acciones perjudiciales del catión en sistemas celulares y sobre distintos órganos tales como cerebro, hígado, hueso, músculo esquelético, corazón y médula ósea. Actualmente, se considera que el cerebro constituye un sitio importante de acumulación de aluminio, independientemente de la vía por la cual el mismo ingresa al organismo. Diversas manifestaciones neurológicas en el ser humano han sido atribuidas a la intoxicación por aluminio: pérdida de la memoria, temblores, depresión de la movilidad motora, pérdida de la curiosidad, ataxia, enfermedad de Alzheimer y convulsiones generalizadas con estado epiléptico. Por esta razón, el aluminio es considerado un elemento neurotóxico. En niños pequeños, la neurotoxicidad se manifiesta por regresión de las aptitudes verbales y motoras. Por todo ello se desaconseja emplear recipientes de aluminio para cocinar alimentos a la vinagreta, al limón, a la naranja o al escabeche debido a que el pH ácido favorece la solubilidad de este metal.

([http://www.mtin.es/es/publica/pub\\_electronicas/destacadas/enciclo/general/contenido/tomo2/63.pdf](http://www.mtin.es/es/publica/pub_electronicas/destacadas/enciclo/general/contenido/tomo2/63.pdf)).

## ANTIMONIO (Sb)

En el aire urbano las principales fuentes de antimonio son las combustiones de combustibles fósiles en vehículos automotores, centrales eléctricas, y las incineradoras.

Del antimonio lanzado al ambiente por industrias importantes, los fundidores de cobre primarios suponen cerca de 60%; fundidores primarios para otros metales no ferrosos, 20%; fundidores no ferrosos secundarios, 7% y refinerías de petróleo, 2%. El 11% restante se atribuye a la fabricación de varios productos del antimonio.

Si respiramos durante mucho tiempo aire con altos niveles de antimonio este elemento puede irritar los ojos y los pulmones causando problemas respiratorios, del corazón, y del estómago.

El límite de exposición ocupacional es 0,5 mg de antimonio por m<sup>3</sup> de aire por un día laborable de 8 h. El nivel máximo permitido del antimonio en agua potable en Europa es 0,006 ppm (López Domínguez, 2009).

## ARSENICO (As)

El arsénico es un elemento natural ampliamente distribuido en la corteza terrestre. En el medio ambiente, el arsénico se encuentra combinado con oxígeno, cloro y azufre formando compuestos inorgánicos de arsénico. Es un elemento que se encuentra comúnmente en aire, agua y suelo. No hay minas de arsénico, se genera en la fundición del cobre, plomo y zinc. El arsénico es un tóxico persistente cuya presencia en las zonas contaminadas se mantiene después de muchos años. Debido a la posibilidad de incorporación del arsénico a la cadena alimentaria, el uso de muchas sustancias que contienen arsénico está actualmente restringido o completamente prohibido. La toxicidad del arsénico para el hombre depende en gran medida de la forma química en que sea ingerido. Los compuestos orgánicos que se encuentran en concentraciones elevadas de forma natural en los pescados, moluscos y crustáceos son menos tóxicos que las formas inorgánicas. Dentro de las formas inorgánicas las formas pentavalentes son mucho menos tóxicas que las formas trivalentes (Carbonell, 1995).

La utilización de plaguicidas arsenicales ha sido considerada como la fuente principal de contaminación ambiental en las últimas décadas. En aguas naturales es importante mantenerlo en concentraciones bajas, porque puede producir un significativo daño para la salud. Su asimilación en el hombre produce bronquitis y otras enfermedades respiratorias (OMS, 1981).

El arsénico se distribuye por todo el organismo: hígado, riñones, bazo, piel, músculos, tejido óseo, tejido nervioso y útero entre otros. Ahora bien, las características toxicológicas varían mucho de una especie de arsénico a otra. El arsénico mineral ingerido sufre una metilación transformándose en ácido monometilarsónico y dimetilarsínico, los cuales se excretan con la orina. La metilación progresiva del arsénico mineral constituye pues una detoxificación puesto que el ácido dimetilarsínico es 25 veces menos tóxico que el As (III). Sin embargo, si se ingieren grandes cantidades de arsénico mineral, las posibilidades de metilación pueden ser desbordadas, con lo cual existe un mayor riesgo de toxicidad.

Mientras que el arseniato se excreta rápidamente en la orina y aparentemente no se acumula en los tejidos, el arsenito se acumula uniéndose a las proteínas tisulares en el hígado, músculos, pelo, uñas y piel y, sobre todo, en los leucocitos, con lo cual se producen alteraciones en varios sistemas enzimáticos, excretándose posteriormente a través de la bilis (Cervera, 1990). Por otra parte, los compuestos organoarsenicales, monometilarsónico, dimetilarsínico y la arsenobetaína, se excretan tal como son ingeridos y no son retenidos por el organismo (Cervera, 1990). La administración de 20 µg de As/g como trióxido de arsénico y de 41 µg de As/g de arseniato sódico causa el 50 % de mortalidad en ratas a las 96 h. Para alcanzar el mismo nivel de mortalidad en ratas son necesarias concentraciones de 1800 y 700 mg de As/g de ácido monometilarsónico y dimetilarsínico, respectivamente. Además hay que mencionar que el suministro de arsenobetaína y la arsenocolina a dosis elevadas no producen síntomas de toxicidad (Cervera, 1990).

En términos de contaminación de los alimentos, los arseniatos y los compuestos organoarsenicales son los que aparecen con mayor frecuencia y en concentraciones más altas. La arsina, el compuesto más tóxico de arsénico, tiene muy poca significación en toxicología de alimentos (Cervera, 1990). Los síntomas de envenenamiento por arsénico en el hombre pueden ser agudos o crónicos. Ambos producen alteraciones en el sistema respiratorio, gastrointestinal, cardiovascular y nervioso. Estos efectos pueden ser muy variables, reversibles, pueden desarrollar un cáncer y en caso agudo producir la muerte.

Pero el gran centro de atención actual, en la toxicología del arsénico mineral, se centra en sus potencialidades cancerígenas (Derache, 1990). Se sabe desde hace tiempo que la ingestión, a largo plazo, de agua de bebida rica en arsénico (del orden de ppm) puede inducir cáncer de piel, lo que se ha observado principalmente en países de América del Sur ricos en terrenos arseníferos (Argentina, Chile, México) así como en Taiwán, donde una encuesta epidemiológica mostró que una dosis de aproximadamente 20 g de arsénico en total, repartida a lo largo de toda una vida, se traduce en una predominancia del cáncer de piel del orden del 6 % . La Organización Mundial de la Salud (OMS), el Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS) y la EPA (la Agencia de Protección del Medio Ambiente de EEUU) han determinado que el arsénico inorgánico es carcinógeno en seres humanos.

## BARIO (Ba)

Debido a su uso extensivo en la industria, el bario ha sido liberado al ambiente en grandes cantidades. Como resultado las concentraciones de este elemento en el aire, agua y suelo pueden ser mayores que las concentraciones que aparecen de forma natural. El bario se libera al aire por las minas, proceso de refinado, y durante la producción de compuestos de bario. Puede pasar también al aire durante la combustión del carbón y aceites.

Debido a su solubilidad los compuestos del bario pueden alcanzar largas distancias desde sus puntos de emisión. Cuando los peces y otros organismos acuáticos absorben los compuestos del bario, este elemento se acumula en sus cuerpos. Los compuestos del bario que son persistentes normalmente permanecen en la superficie del suelo, o en el sedimento de las aguas. El bario se encuentra en la mayoría de los suelos en bajos niveles. Estos niveles pueden ser más altos en vertederos de residuos peligrosos (Lenntech.es, 2009).

Los niveles de Bario en el medio ambiente suelen ser bajos. Los suelos y algunos alimentos, como frutos secos, algas, pescados y ciertas plantas, pueden contener altas cantidades de Bario. La cantidad de Bario que se detecta en los alimentos y en el agua generalmente no es suficientemente alta como para llegar a ser preocupante para la salud. Los trabajadores de la industria del bario corren un gran riesgo de exposición con efectos nocivos para la salud. Los mayores riesgos proceden de respirar aire que contiene sulfato de bario o carbonato de bario.

Muchos vertederos de residuos peligrosos contienen bario. La población que vive cerca de estos vertederos posiblemente esté expuesta a niveles dañinos. Existe riesgo de asimilar cantidades excesivas de bario a través de la piel, o al consumir vegetales o agua contaminados.

Los efectos sobre la salud del bario dependen de la solubilidad de sus compuestos. Los compuestos del bario que se disuelven en agua pueden ser dañinos para la salud. La toma de gran cantidad de bario que es soluble puede causar parálisis y en algunos casos incluso la muerte. Pequeñas cantidades de bario soluble en agua puede causar en las personas

dificultad al respirar, incremento de la presión sanguínea, arritmia, dolor de estómago, debilidad en los músculos, cambios en los reflejos nerviosos, inflamación del cerebro y el hígado. Asimismo pueden producirse daños en los riñones y el corazón.

No se ha demostrado que el bario cause cáncer en los humanos. No hay prueba de que el bario pueda causar infertilidad o que tenga efectos teratógenos (Lenntech.es, 2009).

## BISMUTO (Bi)

El bismuto y sus sales pueden causar daños en el hígado, páncreas, vesícula biliar, y corazón, aunque la gravedad es variable. Al deprimir el sistema simpático suele causar pérdida de atención y dificultad para enfocar. Grandes dosis de bismuto pueden producir trastornos graves o ser mortales. Industrialmente es considerado como uno de los metales pesados menos tóxicos, aún así algunos operarios han sufrido daños por su inhalación manifestando efectos de pérdida de la atención.

La inhalación de grandes dosis en cavidades cerradas y la aplicación extensiva a quemaduras (en forma de compuestos solubles del bismuto) pueden causar envenenamientos graves y a veces ser mortales. Se ha informado que la administración de bismuto debe detenerse cuando aparezca gingivitis, ya que de no hacerlo es probable que resulte en estomatitis ulcerosa. Se pueden desarrollar otros resultados tóxicos, tales como sensación indefinida de malestar corporal, presencia de albúmina u otra sustancia proteica en la orina, diarrea, reacciones cutáneas y a veces exodermatitis grave. Puede causar tetania por hipocalcemia, inmunodeficiencia circulatoria opuesta, y en algunos casos dolor de cabeza. Las principales vías de entrada son por inhalación, a través de la piel e ingestión. Afortunadamente y a diferencia de otros metales pesados no es un carcinogénico reconocido. (<http://www.esacademic.com/dic.nsf/eswiki/175371>).

## BORO (B)

Respirar niveles moderados de boro puede producir irritación de la nariz, la garganta y los ojos. En trabajadores expuestos al boro durante largo tiempo se observó una disminución del número de espermatozoides. Los estudios en animales han demostrado que respirar

altos niveles de boro produce efectos sobre los pulmones. Ingerir grandes cantidades de boro durante un período breve puede dañar el estómago, los intestinos, el hígado, los riñones y el cerebro ([http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts26.pdf](http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts26.pdf)).

La EPA (La Agencia de Protección del Medio Ambiente de EEUU) no permite más de 30 partes por millón de boro en aceite de semilla de algodón (30 ppm) y 8 ppm en frutas cítricas. La EPA requiere que se le notifique en casos de descargas o derrames al ambiente de 45,359 kg o más de tricloruro de boro. El NIOSH (Instituto Nacional de Salud y Seguridad Ocupacional) también recomienda que el nivel de 25 ppm de trifluoruro de boro se considere como de peligro inmediato a la vida y la salud. Este es un nivel de una sustancia química que es probable que cause daño permanente a la salud o la muerte.

La Agencia de Alimentos y Medicamentos (FDA) no permite más de 310 ppm de boro como aditivo en los alimentos ([http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts26.pdf](http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts26.pdf)).

## BROMO (Br)

Se ha utilizado para producir un aditivo que se adicionaba a los combustibles que contenían tetraetilo de plomo. Se utiliza también en pozos de petróleo y como materia prima en la síntesis orgánica de plaguicidas, colorantes, medicamentos, emulsiones fotográficas y medios de contraste. A partir de estos productos se incorpora al medio ambiente.

Algunos de sus compuestos se han empleado en el tratamiento contra la epilepsia y como sedantes.

La toxicidad del bromo se debe a su reactividad, corroe muchas sustancias orgánicas. Sus iones bromuro negativos son poco tóxicos.

Sin embargo, el bromo elemental es altamente tóxico y a partir pequeñas trazas (10 ppm), tanto por vía dérmica como inhalado, puede causar problemas inmediatos de salud o en dosis mayores la muerte. Es muy irritante tanto para los ojos como para la garganta; en contacto con la piel produce quemaduras dolorosas. Un manejo inadecuado supone un serio riesgo para la salud, requiriendo máximas precauciones de seguridad.

(<http://ces.iisc.ernet.in/energy/HC270799/HDL/ENV/envsp/Vol314c.htm>).

## CADMIO (Cd)

El cadmio es un elemento poco abundante en la naturaleza que se obtiene como subproducto de la minería y de la extracción de zinc y de plomo. Es uno de los contaminantes metálicos de los alimentos más peligrosos debido no solo a su elevada toxicidad y capacidad de acumulación en la cadena alimentaria sino también a su amplia distribución derivada de sus numerosas aplicaciones industriales.

La incorporación de este elemento a la cadena alimentaria se hace a través de los residuos procedentes de la contaminación industrial de este metal en el suelo y aguas. Las plantas son capaces de absorberlo a través de la raíz, brotes y hojas. Posteriormente, los humanos y animales incorporan este metal a su organismo al ingerir los alimentos contaminados. De forma general, 2/3 de la cantidad de cadmio que incorpora el hombre tiene origen vegetal y 1/3 es de origen animal.

La ingesta de alimentos constituye la fuente más importante de exposición a cadmio de la población general. Sin embargo, en zonas no contaminadas, la absorción debida al consumo de tabaco en los fumadores de más de 1 cajetilla diaria puede igualar la ingesta de cadmio a partir de los alimentos. Sólo en caso de exposición laboral, la absorción pulmonar de cadmio por inhalación en el lugar de trabajo es la vía de exposición mayoritaria.

Aproximadamente se absorbe un 5% del cadmio presente en los alimentos. Este porcentaje puede alcanzar el 15% si hay deficiencia de hierro. Se deposita en el hígado y los riñones, donde puede concentrarse hasta un 85% de la carga corporal de este elemento, y en menor proporción en pulmones, páncreas, tiroides, testículos y glándulas salivares. ([http://www.euskadi.net/r33-2709/es/contenidos/informacion/sanidad\\_alimentaria/es\\_1247/adjuntos/vigila9508.pdf](http://www.euskadi.net/r33-2709/es/contenidos/informacion/sanidad_alimentaria/es_1247/adjuntos/vigila9508.pdf)).

En los líquidos intra y extracelulares, el cadmio se fija a la metalotioneína, una proteína sintetizada principalmente en el hígado y que, al ser de bajo peso molecular, es filtrada por el glomérulo y reabsorbida posteriormente por las células del tubo proximal, donde libera el metal. Este mecanismo justifica la nefrotoxicidad del cadmio.



La eliminación del cadmio acumulado en el organismo se realiza por la orina y heces de forma lenta y poco eficiente (30 microg/día), por ello el cadmio es un elemento acumulativo (McKenzie and Kay, 1973).

Toxicológicamente, inhibe los grupos sulfhidrilos (-SH) y altera el metabolismo de los aminoácidos azufrados y la acción de enzimas como la anhidrasa carbónica, la deshidrogenasa y la carboxipeptidasa.

Ejerce una acción competitiva con el cinc, desplazándolo como cofactor en ciertas reacciones enzimáticas; ello inhibe el papel preventivo que podría tener el cinc en las intoxicaciones crónicas de cadmio.

Los humos y el polvo de cadmio y sus compuestos son muy tóxicos, tanto por lo que concierne a intoxicaciones agudas como crónicas, ya que existe evidencia clínica de sus efectos acumulativos. Asimismo, son relativamente frecuentes las intoxicaciones por ingestión de alimentos contaminados, puesto que los ácidos orgánicos disueltos en ellos disuelven el cadmio, sin embargo la penetración por vía intradérmica es inapreciable.

Las intoxicaciones agudas se producen generalmente por inhalación de humos, polvo o vapores producidos por el calentamiento del metal, y como consecuencia de su volatilidad relativamente grande, incluso en estado sólido.

Es característico de la intoxicación por cadmio la falta de sintomatología al principio de la exposición, evidenciándose solamente ligera irritación de las vías altas respiratorias. La continuada exposición tiene como resultado la aparición de tos, dolor de tórax, sudoración, escalofríos, en general, síntomas parecidos a la gripe. Finalmente, entre las ocho o veinticuatro horas después de la exposición, se observa disnea, dolor torácico, tos y debilidad general, síntomas debidos a la neumonía, que a veces se asocia con enfisema pulmonar y que puede producir la muerte entre cuatro o siete días después de la exposición, con una incidencia de un 15% de casos mortales (Martínez Arroyo, 2006).

Las intoxicaciones crónicas se producen después de exposición prolongada a humos y polvo de metal como óxido o sulfuros principalmente observándose alteraciones dentarias.

Las lesiones producidas por la intoxicación del cadmio puede ser de dos tipos: locales o generales. En el primer caso, quedan afectadas las vías respiratorias altas. Las lesiones pulmonares suelen aparecer en forma de enfisema, después de exposición a polvos de óxidos de cadmio o a humos de cadmio, pudiendo desarrollarse lentamente, sin signos de bronquitis. Pueden producirse afecciones renales y alteraciones óseas.

En el segundo caso, se producen lesiones renales con proteinuria de bajo peso molecular, anemia con disminución de hemoglobina, aumento de la velocidad de sedimentación, trastornos hepático-digestivos con náuseas, vómitos y diarreas. También se ha mencionado ocasionalmente la aparición de fisuras óseas en el cuello del fémur, homóplato y costillas, precedida por violentos dolores. Dichas fisuras se pueden descubrir como consecuencia del examen radiológico sistemático del tórax, en sujetos con exposiciones superiores a los diez años.

Un síntoma frecuente de la intoxicación crónica es la pérdida o disminución del sentido del olfato, así como las lesiones renales, de las que el primer síntoma es la albuminuria de proteínas de bajo peso molecular. El cadmio se deposita en los riñones, mientras que la excreción urinaria suele ser pequeña aunque la exposición haya tenido lugar durante largo tiempo. El cadmio, se acumula en un 50% en el hígado y los riñones (Martínez Arroyo, 2006).

Las medidas de prevención irán encaminadas a evitar la inhalación de humos y polvos y la ingestión de alimentos contaminados, y a mantener las concentraciones de cadmio ambiental recomendadas por la OMS que en 1979 tenían como nivel límite 0,02 mg/m<sup>3</sup>.

La toxicidad del cadmio se deriva de la capacidad que tiene para unirse a ciertas especies reactivas o agentes complejantes, dando lugar a la inhibición enzimática, provocando disfunciones en el crecimiento y metabolismo tisular. El 55° informe del Comité mixto FAO/OMS de expertos en aditivos alimentarios (Ginebra junio 2000), en su evaluación de cadmio como contaminante, siguió manteniendo la Ingesta Semanal Tolerable Provisional (ISTP) del cadmio en 7 µg /kg de peso corporal (Martínez Arroyo, 2006).

## CALCIO (Ca)

El calcio es un elemento mineral esencial para el organismo humano. Participa en la función de transporte de las membranas celulares, actuando como un estabilizador de membrana. También influye en la transmisión de iones a través de las membranas, y la liberación de neurotransmisores. Este calcio actúa como mediador intracelular cumpliendo una función de segundo mensajero; por ejemplo, el ion  $\text{Ca}^{2+}$  interviene en la contracción de los músculos. También está implicado en la regulación de algunas enzimas quinasas que realizan funciones de fosforilación, por ejemplo la proteína quinasa C (PKC), y realiza unas funciones enzimáticas similares a las del magnesio en procesos de transferencia de fosfato. Se requiere calcio en la transmisión nerviosa y en la regulación de los latidos cardiacos. El equilibrio adecuado de los iones de calcio, sodio, potasio y magnesio mantiene el tono muscular y controla la irritabilidad nerviosa (Devlin, 2004).

Una ingesta excesivamente elevada de calcio y la presencia de un elevado nivel de vitamina D, puede constituir una fuente potencial de hipercalcemia, es posible que esto favorezca a la calcificación excesiva en huesos y tejidos blandos. También estas ingestas elevadas interfieren con la absorción de hierro y cinc; pueden aumentar la eliminación de potasio y pueden producir fatiga psíquica y física, debilidad muscular y somnolencia.

## CESIO (Cs)

El cesio puede presentarse en forma estable o en forma radiactiva. Los humanos pueden estar expuestos a las dos formas de cesio por respiración o al ingerirlo con alimentos, agua u otras bebidas. En el aire los niveles de cesio son generalmente bajos, pero se ha detectado cesio radiactivo en aguas superficiales y en muchos alimentos. También se puede estar expuesto al cesio radiactivo viviendo cerca de sitios de residuos radiactivos no controlados que contienen cesio ([http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs157.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs157.html)).

La cantidad de cesio en alimentos y agua depende de la emisión de cesio radiactivo de plantas de energía nuclear, mayoritariamente a través de accidentes. Estos accidentes no han ocurrido desde el desastre de Chernobyl en 1986, por lo que es poco probable que la

población experimente daños causados por el cesio radiactivo. Los trabajadores de plantas nucleares pueden exponerse a altos niveles de cesio, pero se toman muchas medidas de seguridad para prevenirlo. En cualquier caso es poco probable que la población que experimente el efecto del cesio sobre la salud pueda relacionarlo con éste.

Los síntomas de intoxicación por cesio radiactivo son daños en las células, vómitos, diarreas, y hemorragias. Sí la exposición es larga se puede incluso llegar a perder el conocimiento, entrar en coma o morir. La seriedad de los efectos depende de la resistencia de cada persona, el tiempo de exposición y la concentración a la que esté expuesta.

La Agencia de Protección del Medio Ambiente ha establecido un nivel máximo de contaminante para radionucleidos manufacturados (incluye al cesio radiactivo) de 4 milirems al año para partículas beta y radioactividad de fotones ([http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs157.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs157.html)).

## CINC (Zn)

Desde el punto de vista de la salud humana, el cinc metálico no es tóxico, pero si lo son sus sales solubles y el óxido de cinc. El óxido de cinc inhalado en forma de humos y su posterior condensación en finísimas partículas, causa la denominada “fiebre del cinc”. Las partículas penetran en el tracto respiratorio y quedan en las vías altas, no llegando a los pulmones.

La sintomatología cursa con fiebre irregular, sudoración, temblores, náuseas, sed, cefaleas y sensación de agotamiento. La fiebre comienza normalmente unas 5 horas después de la inhalación del humo y dura de 3 a 6 horas, con elevaciones y descensos de la temperatura, normalizándose posteriormente ésta y cediendo sin posteriores complicaciones y sin que presente efectos acumulativos. Por el contrario, esta incidencia confiere una cierta inmunidad a corto plazo para exposiciones posteriores, incluso a más altas concentraciones. Se ha comprobado que repetidas exposiciones a altas dosis pueden producir grave daño en los pulmones, con lesión en la mucosa bronquial, en la membrana bronquial y tejido bronquial y conduciendo finalmente a esclerosis interbronquial y deformaciones de los bronquios (Cano, 1993).

Las sales de cinc son, en general, higroscópicas, astringentes, antisépticas y corrosivas, ya que por su hidrólisis dejan en libertad el ácido correspondiente (Desoille et al., 1986). Sus propiedades astringentes y antisépticas son debidas a la acción coagulante sobre las proteínas. Se absorben bien por vía dérmica. Por vía oral las sales de cinc son irritantes del aparato digestivo a concentraciones de 675 a 2280 ppm.

### COBALTO (Co)

El cobalto se emplea para producir aleaciones usadas en la manufactura de motores de aviones, imanes, herramientas para triturar y cortar y articulaciones artificiales para la rodilla y la cadera. Los compuestos de cobalto se usan también para colorear vidrio, cerámicas y pinturas y como secador de esmaltes y pinturas para porcelana (Lenntech.es, 2009).

El cobalto metálico en polvo finamente dividido es inflamable. Los compuestos de cobalto en general deben manipularse con precaución por la toxicidad de este metal.

El cobalto se vierte al medio ambiente desde fuentes naturales y al quemar carbón o petróleo o durante la producción de aleaciones de cobalto. El cobalto en el aire se asociará con partículas que se depositarán en el suelo en unos pocos días. El cobalto liberado al agua o al suelo se adherirá a partículas. Algunos compuestos de cobalto se pueden disolver en el agua.

La población general está expuesta a bajos niveles de cobalto en el aire, el agua y los alimentos. En niveles muy bajos, el cobalto es parte de la vitamina B<sub>12</sub>, sustancia que es esencial para la salud. En niveles altos, puede dañar los pulmones y el corazón.

Hay riesgo de exposición al cobalto a través de los alimentos o el agua potable principalmente, en menor medida al respirar aire porque el contenido en cobalto del aire suele ser muy bajo. También por el trabajo en industrias que fabrican o utilizan herramientas para cortar o triturar materiales; empresas que extraen, funden, refinan o procesan cobalto metálico o minerales de cobalto; o que producen aleaciones de cobalto o

usan cobalto. La exposición humana al cobalto radiactivo es muy esporádica; tan solo resulta significativa para los pacientes que reciben quimioterapia.

En la década de los 60, las cerveceras añadían sales de cobalto a la cerveza para estabilizar la espuma (lo que resultó en exposiciones de 0.04 a 0.14 mg de cobalto/kg). Algunas personas que bebieron cantidades excesivas de cerveza (8 a 25 pintas/día) sufrieron efectos serios del corazón y algunas fallecieron a causa de estos efectos. Generalmente se observaron náusea y vómitos antes de que se manifestaran los efectos del corazón ([http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs33.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs33.html)).

El  $^{60}\text{Co}$  es radiactivo y la exposición a su radiación puede provocar cáncer. La ingestión de  $^{60}\text{Co}$  conlleva la acumulación en los tejidos, siendo eliminado muy lentamente.

El cobalto radiactivo tiene usos comerciales y en medicina. El  $^{60}\text{Co}$  se utiliza para fabricar plásticos e irradiar alimentos y artículos de consumo; en medicina se emplea para esterilizar equipo médico, en radioterapia para pacientes con cáncer. El  $^{57}\text{Co}$  se emplea en investigación clínica y científica. La vida media del  $^{60}\text{Co}$  es 5,27 años y para el  $^{57}\text{Co}$  es de 272 días.

No se ha demostrado que el cobalto no radiactivo produzca cáncer en seres humanos o en animales después de exposición a través de los alimentos o el agua. La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) ha determinado que el cobalto y los compuestos de cobalto son posiblemente carcinogénicos en seres humanos.

La Comisión de Reglamentación Nuclear (NRC) limita la cantidad de cobalto radiactivo en el aire del trabajo a  $1 \times 10^{-5}$  microcuries por mililitro ( $\mu\text{Ci/mL}$ ) para  $^{57}\text{Co}$  y a  $7 \times 10^{-8}$   $\mu\text{Ci/mL}$  para  $^{60}\text{Co}$ . La EPA ha establecido un límite promedio anual en el agua potable de 1000 picocuries por litro ( $\text{pCi/L}$ ) para  $^{57}\text{Co}$  o 100  $\text{pCi/L}$  para  $^{60}\text{Co}$  para que la dosis de radiación a que se expone el público no exceda 4 milirems (Lenntech.es, 2009).

## COBRE (Cu)

El cobre se utiliza mucho para usos industriales y sus sales se emplean como fungicidas, algicidas, insecticidas y pinturas anticorrosión. Por lo tanto existe un riesgo de ingestión

de cobre en cantidades tóxicas por procesos de contaminación de alimentos, de bebidas y en trabajos profesionales. Sin embargo la acción emética del ión cúprico evita su absorción por vía intestinal. Una dieta equilibrada proporciona de 3 a 5 mg de cobre de los que se absorben un 5-10%.

Existe un antagonismo del cobre con molibdeno y cinc, de tal manera que un exceso de cinc o molibdeno en la dieta evita la absorción del cobre, llegando a producirse un defecto de este elemento.

En los seres humanos no es frecuente el déficit de cobre con producción de anemia, en cambio si lo es para el ganado que pasta en algunas zonas cuyo terreno presenta bajo contenido en este elemento (Cano, 1993).

Un ser humano adulto contiene 100 - 150 mg de cobre (20 mg/kg), distribuido en los órganos con el siguiente orden: hígado > cerebro > corazón > riñón. En los músculos aparece una tercera parte del cobre presente en el organismo. Los niveles de este elemento en tejidos descienden gradualmente con la edad, para mantenerse después relativamente constante.

La bilis es la vía normal de excreción, y por la orina solo se elimina un 1% de la excreción diaria. El cobre en el organismo se regula por la absorción intestinal y la secreción biliar, y por su almacenamiento en el hígado en forma de ceruloplasmina. Existen dos enfermedades de origen genético en el hombre relacionadas con su exceso o carencia:

A).- El síndrome de Menkes.- Debida a un defecto de cobre, y se caracteriza por una degeneración cerebral progresiva y anormalidades en los huesos. En estos enfermos el nivel de cobre en plasma es muy bajo, también en hígado y cerebro. Ello se debe a que está disminuida la absorción de cobre por la pared intestinal, y por el contrario está muy aumentada su excreción en la orina. El tratamiento que se sigue, es la administración por vía parenteral o intravenosa de sales de cobre.

B).- La enfermedad de Wilson.- Se caracteriza por una excesiva acumulación de cobre en hígado, cerebro y córnea, originando una cirrosis hepática, así como daños cerebrales y

renales. Se caracteriza por un nivel muy bajo en ceruloplasmina, un descenso de cobre en sangre seguido de un fuerte aumento de la secreción urinaria (Cano, 1993).

## CROMO (Cr)

El cromo puede presentarse como cromo metálico (0), cromo (II), cromo (III) y cromo (VI) principalmente; el cromo (VI) es altamente peligroso, muy tóxico. El cromo (II) es inestable. El cromo metálico se emplea en aleaciones con acero. El cromo (VI) y el cromo (III) se usan en cromado, en tinturas y pigmentos, curtido de cuero y para conservar madera; sobre todo se emplea industrialmente el cromo (VI).

El cromo entra en el aire, agua y suelo en forma de cromo (III) y cromo (VI) a través de procesos naturales y actividades humanas. El cromo (VI) del entorno industrial pasa al medio ambiente. La combustión del carbón supone también una fuente de emisión de cromo al aire y al agua.

Las plantas usualmente absorben sólo cromo (III), esta clase de cromo probablemente es esencial para plantas y animales. La acidificación del suelo puede aumentar la captación del cromo por las plantas. No parece que el cromo se acumule en los peces.

El cromo (III) parece también esencial para el ser humano, interviene en el metabolismo, ayuda al organismo a utilizar azúcar, proteínas y grasa. Potencia la actividad de la insulina, su falta puede producir diabetes. Cuando las concentraciones de cromo (III) en el organismo exceden de cierto valor puede llegar a ser tóxico; se debe evitar el uso excesivo de suplementos dietéticos que contienen este tipo de cromo. La toxicidad por este tipo de cromo es muy poco frecuente por su baja absorción y a la alta tasa de excreción (Cano, 1993).

Hay riesgo de exposición excesiva al cromo al consumir alimentos que contengan mucho cromo (III), al beber agua con exceso de cromo, al respirar aire contaminado en el área de trabajo, o por contacto con la piel si se utilizan materiales con cromo en el trabajo. Asimismo se puede ingerir cromo en exceso si se vive cerca de vertederos de desechos peligrosos no controlados que contienen cromo o se vive cerca de industrias que usan cromo. Parece ser que almacenar alimentos en recipientes de acero podría incrementar sus niveles de cromo.



Respirar niveles altos de cromo (VI) puede causar irritación de la nariz, hemorragias nasales, y úlceras y perforaciones en el tabique nasal. Ingerir grandes cantidades de cromo (VI) puede producir malestar estomacal y úlceras, convulsiones, alteraciones del material genético, daño del hígado y el riñón, y en casos extremos la muerte. El contacto de la piel con ciertos compuestos de cromo (VI) puede causar erupciones cutáneas.

Diversos estudios han demostrado que los compuestos de cromo (VI) pueden aumentar el riesgo de contraer cáncer, especialmente de pulmón. Estudios en animales también han demostrado aumentos en el riesgo de cáncer. La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha determinado que el cromo (VI) es carcinógeno en seres humanos (Cano, 1993).

La Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda desde 1958 una concentración máxima de 0,05 mg/litro de cromo (VI) en el agua de consumo. Este valor ha sido revisado haciendo nuevos estudios sobre sus efectos en la salud, pero ha permanecido constante (Guías para la calidad del agua potable. OMS, 1997).

## ESTAÑO (Sn)

El estaño puede encontrarse en forma inorgánica o en forma orgánica, la forma orgánica es producida por el hombre y se aplica en procesos industriales.

El estaño es liberado al ambiente por procesos naturales y por actividades humanas, tales como la minería, fundiciones, al quemar basura, por la combustión de petróleo y carbón, y la producción y el uso de compuestos de estaño. El estaño metálico que se libera al ambiente rápidamente forma compuestos inorgánicos de estaño. El estaño inorgánico no puede ser destruido en el ambiente, sólo puede cambiar de forma. Los compuestos orgánicos de estaño pueden ser degradados a compuestos inorgánicos por la luz solar o bacterias (Lenntech.es, 2009).

En la atmósfera, el estaño existe en forma de gas o vapor y se adhiere a partículas de polvo. Estas partículas pueden ser movilizadas por el viento o eliminadas del aire por la

lluvia o la nieve. El estaño inorgánico se adhiere al suelo y a sedimentos en el agua. Ciertos compuestos inorgánicos de estaño se disuelven en agua.

Los compuestos orgánicos de estaño se adhieren al sedimento en el suelo y a partículas en el agua. El tiempo que los compuestos orgánicos de estaño permanecen en el agua y en el suelo es diferente para cada compuesto. En el agua puede ser desde días hasta meses y en el suelo puede ser años, se le considera relativamente inmóvil en el ambiente. Los compuestos orgánicos de estaño pueden acumularse en peces, en otros animales y en plantas ([http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts55.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts55.html)).

Los compuestos orgánicos pueden dispersarse a través de los sistemas acuáticos cuando son absorbidos por partículas residuales. Se sabe que causan mucho daño en los ecosistemas acuáticos, ya que son muy tóxicos para los hongos, las algas y el fitoplancton. El fitoplancton es un eslabón muy importante en el ecosistema acuático, ya que proporciona oxígeno al resto de los organismos acuáticos. También es una parte importante de la cadena alimentaria acuática.

La forma inorgánica del estaño no se considera tóxica para el organismo; los enlaces orgánicos de estaño son las formas más peligrosas del estaño para los humanos; son aplicadas en gran número de industrias, tales como la industria de la pintura, cerámica y del plástico, y en la agricultura en los pesticidas.

Los compuestos orgánicos del estaño pueden mantenerse en el medio ambiente durante largos periodos de tiempo. Son muy persistentes y no fácilmente biodegradables. Los microorganismos tienen muchas dificultades en romper compuestos orgánicos del estaño que se han acumulado en aguas del suelo a lo largo de los años por lo que las concentraciones de estaño orgánico siguen aumentando en el ambiente.

Hay muchos tipos diferentes de estaño orgánico que pueden variar mucho en su toxicidad. Los estaños tributílicos son los compuestos del estaño más tóxicos para los peces y los hongos, mientras que el estaño trifenólico es mucho más tóxico para el fitoplancton. El estaño trietilico, producto de origen industrial, es la sustancia orgánica del estaño más peligrosa para los humanos. Tiene enlaces de hidrógeno relativamente cortos. Cuanto más largos sean los enlaces de hidrógeno, menos peligrosa para la salud humana será la sustancia del estaño.

Los efectos agudos de la exposición a formas orgánicas son: Irritaciones de ojos y piel, dolores de cabeza, dolores de estómago, vómitos, mareos, sudoración severa y problemas neurológicos.

Los efectos a largo plazo son: Depresión, daños hepáticos, disfunción del sistema inmunitario, daños cromosómico, escasez de glóbulos rojos y diversos daños cerebrales que incluyen aumento de la irascibilidad, trastornos del sueño, olvidos y dolores de cabeza (Lenntech.es).

Los alimentos en latas revestidas con estaño, pero sin barniz de laca protectora, contienen hasta 100 ppm de estaño porque la reacción del alimento con la lata hace que cierta cantidad de estaño se disuelva en el contenido. Este estaño es inorgánico. Hoy en día, más del 90% de las latas revestidas con estaño están protegidas con laca. Solamente frutas y zumos de colores vivos se envasan en latas revestidas con estaño sin laca, debido a que el estaño ayuda a mantener el color de la fruta. . El difluoruro de estaño es un aditivo que se agrega a pastas dentales. Del estaño inorgánico ingerido por los alimentos sólo una pequeña parte es absorbida, la mayor parte se elimina.

La Agencia de Alimentos y Medicamentos (FDA) reglamenta el uso de algunos compuestos orgánicos de estaño en materiales para revestir envases y envasar alimentos. La FDA también ha establecido límites para el empleo de un compuesto inorgánico de estaño, el cloruro de estaño, que se utiliza como aditivo en alimentos ([http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts55.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts55.html)).

## ESTRONCIO (Sr)

El estroncio se encuentra de forma natural en rocas, suelo, agua y aire. La concentración de estroncio en el aire se incrementa por las actividades humanas, como la combustión de carbón y aceite.

Los compuestos solubles en agua constituyen una importante amenaza para la salud humana, mayor que los compuestos insolubles en agua, porque las formas solubles del estroncio contaminan el agua. Afortunadamente las concentraciones en agua potable son a

menudo bastante bajas. Debido a la similitud química con el calcio el cuerpo humano absorbe estroncio por los mismos mecanismos que el calcio.

Un estudio reciente in-vitro conducido por el "NY College of Dental Sciences" empleó estroncio en osteoblastos, células que facilitan el crecimiento de los huesos, mostrando una clara mejora en estas células (Beuttenmuller & Dziak, 2007).

El ranelato de estroncio es un medicamento innovador, se obtiene de la combinación de estroncio con ácido ranélico y ha mostrado efectos positivos en el crecimiento óseo, con ganancias en la densidad ósea, en vértebras debilitadas y en fracturas. El ranelato de estroncio está registrado como medicamento de prescripción médica en Europa y muchos otros países (Meunier *et al*, 2004).

El único compuesto del estroncio que es considerado peligroso para la salud humana, incluso en pequeñas cantidades, es el cromato de estroncio, que es conocido por causar cáncer de pulmón.

Cuando el estroncio estable es ingerido en concentraciones del orden de g/kg puede causar problemas en el desarrollo de huesos. Las formas estables (no radiactivas) de estroncio no provocan normalmente efectos adversos significativos en la salud. Las concentraciones de estroncio en los alimentos contribuyen a que el estroncio se acumule en el cuerpo humano. Los cereales, vegetales de hojas y productos lácteos son alimentos que pueden contener concentraciones elevadas de estroncio (Lenntech.es, 2009).

El estroncio radiactivo tiene un mayor riesgo para la salud que el estroncio estable. Cuando es consumido en grandes concentraciones puede producir anemia y falta de oxígeno, y en concentraciones extremadamente altas puede incluso causar cáncer como resultado del daño del material genético de las células.

El  $^{90}\text{Sr}$  radiactivo se acumula en el organismo prolongando la exposición a la radiación y provocando diversos desórdenes incluido el cáncer de huesos. La forma radioactiva  $^{90}\text{Sr}$  puede ser utilizada en varias enfermedades de los huesos. La unidad Sr se usa para medir la radioactividad del  $^{90}\text{Sr}$  absorbido (<http://laschepynasdelaquinica.blogspot.com/>).

La población puede estar expuesta a pequeños niveles de estroncio radiactivo al respirar aire o polvo, consumo de alimentos o agua, o por contacto con el suelo que contiene estroncio.

El decaimiento radiactivo y la descontaminación son las únicas maneras a través de las cuales se puede reducir la cantidad de  $^{90}\text{Sr}$  en el ambiente. Hay riesgo de exposición a estroncio radiactivo si se consumen alimentos cultivados en suelo contaminado o por aproximación a una fuente de estroncio radiactivo (Lenntech.es).

## GALIO (Ga)

Los trabajadores de la industria electrónica que emplean arseniuro de galio pueden sufrir exposiciones a derivados del arsénico potencialmente peligrosos. Existe la posibilidad de exposiciones por inhalación de polvo durante la producción de óxidos y sales en polvo ( $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Ga}_3\text{Cl}$ ) y durante la producción y proceso de monocristales de los compuestos semiconductores. Las salpicaduras y derrames de soluciones del metal y sus sales pueden actuar sobre la piel y las mucosas de los trabajadores. La pulverización de fosfuro de galio en agua produce cantidades considerables de fosfina, que hace necesaria la adopción de medidas preventivas. Los compuestos de galio pueden ingerirse a través de las manos contaminadas o cuando se come, se bebe o se fuma en el lugar de trabajo.

Presenta baja toxicidad si se incorpora al organismo por vía oral, lo que se explica por la absorción relativamente baja del galio en el tracto digestivo. El polvo de óxido, nitruro y arseniuro de galio son tóxicos por inhalación y producen distrofia del hígado y los riñones. En los pulmones se produjeron alteraciones escleróticas e inflamatorias.

La elevada toxicidad del acetato, del citrato y del cloruro de galio se puso de manifiesto mediante inyección intraperitoneal, que produjo la muerte de los animales por parálisis de los centros respiratorios.

Se recomienda controlar la exposición de los trabajadores al arseniuro de galio mediante la observación de los límites de exposición recomendados para el arsénico inorgánico

aconsejándose calcular la concentración de arseniuro de galio en el aire mediante la determinación del arsénico (Lenntech.es).

## GERMANIO (Ge)

El germanio se encuentra comúnmente en la naturaleza como un contaminante de diversos minerales y es obtenido de los residuos de cadmio remanentes del procesado de los minerales de zinc. El germanio y sus derivados parecen tener una toxicidad menor en los mamíferos que los compuestos de estaño o plomo.

Algunos compuestos de germanio (tetrahidruro de germanio o germano) tienen escasa toxicidad en los mamíferos, sin embargo son letales para algunas bacterias. También es letal para la *Taenia* sp.

Las investigaciones toxicológicas han demostrado que el germanio no se deposita en ningún tejido sino que se excreta rápidamente, principalmente por la orina. Las dosis excesivas de germanio lesionan los capilares de los pulmones. A dosis muy elevadas produce una diarrea muy marcada que provoca una deshidratación, hemoconcentración, caída de la presión arterial e hipotermia (Lenntech.es).

El hidruro de germanio y el tetrahidruro de germanio son extremadamente inflamables e incluso explosivos cuando se mezclan con el aire. A corto plazo los compuestos de germanio irritan los ojos, la piel y el tracto respiratorio, pudiendo tener efectos perjudiciales en la sangre.

## HAFNIO (Hf)

Es necesario tener cuidado al trabajar el hafnio pues cuando se divide en partículas pequeñas es pirofórico y puede arder espontáneamente en contacto con el aire.

El hafnio metálico normalmente no causa problemas pero todos los compuestos del hafnio deben ser considerados como potencialmente tóxicos aunque evidencias iniciales parecen sugerir que el peligro es limitado.

El hafnio es completamente insoluble en agua, soluciones salinas o productos químicos corporales. La exposición al hafnio puede ocurrir a través de la inhalación, ingestión, y contacto con los ojos o la piel.

La sobrexposición al hafnio y sus compuestos puede provocar leve irritación de los ojos, piel y membranas mucosas. No se ha informado de signos y síntomas de la exposición crónica al hafnio (Lenntech.es).

## **HIERRO (Fe)**

Aunque solo existe en pequeñas cantidades en los seres vivos, el hierro desempeña un papel vital en el crecimiento y en la supervivencia de los mismos y es necesario no solo para lograr una adecuada oxigenación tisular sino también para el metabolismo de la mayor parte de las células.

El hierro entra en el organismo al ser absorbido en el intestino delgado y es transportado o almacenado por esas proteínas. La mayor parte del hierro se reutiliza y se excreta muy poca cantidad.

Tanto el exceso como el defecto de hierro, pueden provocar problemas en el organismo. El hierro en exceso es tóxico. El envenenamiento por hierro ocurre debido a la ingesta exagerada de este (como suplemento en el tratamiento de anemias).

La hemocromatosis corresponde a una enfermedad de origen genético, en la cual ocurre una excesiva absorción del hierro, el cual se deposita en el hígado, causando disfunción de éste y finalmente llegando a la cirrosis hepática. En las transfusiones de sangre, se emplean ligandos que forman con el hierro complejos de una alta estabilidad para evitar que quede demasiado hierro libre (<http://ninlab.es/ortomoleculat.html>).

Estos ligandos se conocen como sideróforos. Muchos microorganismos emplean estos sideróforos para captar el hierro que necesitan. También se pueden emplear como antibióticos, pues no dejan hierro libre disponible.

El hierro reacciona con peróxido y produce radicales hidroxilo; la reacción más importante es:



Cuando el hierro se encuentra dentro de unos niveles normales, los mecanismos antioxidantes del organismo pueden controlar este proceso.

La dosis letal de hierro en un niño de 2 años es de unos 3g, un gramo puede provocar un envenenamiento importante (<http://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/Fe.html>).

## INDIO (In)

El indio es un elemento escaso, no desempeña ningún papel biológico. Parece ser que en pequeñas dosis estimula el metabolismo.

Se tienen pocos datos sobre su toxicidad para la salud humana, por lo que se deben tomar precauciones en su manejo. Parece ser que el metal puro presenta una toxicidad baja; en la industria de semiconductores y de soldadura, en donde las exposiciones al indio son relativamente altas, no ha habido noticias de efectos adversos. Sin embargo todos los compuestos del indio deben ser considerados como altamente tóxicos. Los compuestos del indio provocan daños en el corazón, riñones e hígado y pueden ser teratógenos (Lenntech.es, 2009).



## IRIDIO (Ir)

Se sabe muy poco sobre la toxicidad del iridio y sus compuestos. Dado que se utiliza en cantidades reducidas, no se conocen bien sus efectos adversos en humanos.

En los ojos puede provocar irritación ocular; por ingestión puede provocar irritación del tracto digestivo. Por inhalación y penetración dérmica el riesgo es bajo si se maneja correctamente. Los compuestos solubles de iridio, como el tribromuro y el tetrabromuro de iridio y el tricloruro de iridio producen los efectos tóxicos tanto del iridio como del halógeno, pero no existen datos sobre la toxicidad crónica.

Todos los radioisótopos son potencialmente dañinos y deben aplicarse las medidas de seguridad adecuadas para la manipulación de material radiactivo (Lenntech.es, 2009).

## LITIO (Li)

Al igual que otros metales alcalinos, el litio puro es altamente inflamable y ligeramente explosivo cuando se expone al aire y especialmente al agua. Es además corrosivo por lo que requiere el empleo de medios adecuados de manipulación para evitar el contacto con la piel. Se debe almacenar en un hidrocarburo inflamable como tolueno o nafta. El litio se considera de una toxicidad moderada.

Por inhalación produce sensación de quemazón, tos y dificultad respiratoria, puede originar edema pulmonar. Por contacto con la piel o los ojos produce enrojecimiento y quemaduras graves. Si se ingiere produce calambres abdominales, dolor abdominal, sensación de quemazón, náuseas, vómitos y debilidad.

(<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/701a800/nspn0710.pdf>)

Las sales de litio se emplean en el tratamiento del trastorno bipolar y aunque se desconoce el mecanismo concreto de actuación se cree que es por desplazamiento del sodio; parece ser que incrementa la permeabilidad celular y actúa sobre los neurotransmisores,

favoreciendo la estabilidad del estado anímico. El papel biológico del litio no está claro y no existe acuerdo sobre su potencial consideración como elemento esencial (<http://www.forumclinic.org/enfermedades/trastorno-bipolar/informacion/bases-del-tratamiento>).

## MAGNESIO (Mg)

El magnesio es un elemento químico esencial para el ser humano; la mayor parte del magnesio se encuentra en los huesos y sus iones desempeñan papeles de importancia en la actividad de muchas coenzimas y en reacciones que dependen del ATP. También ejerce un papel estructural, ya que el ion de  $Mg^{2+}$  tiene una función estabilizadora de la estructura de cadenas de ADN y ARN. Interviene en la formación de neurotransmisores y neuromoduladores, repolarización de las neuronas y relajación muscular (siendo muy importante su acción en el músculo cardíaco). El magnesio actúa como energizante y calmante en el organismo. La pérdida de magnesio se debe a diversas causas, en especial cuando el individuo se encuentra en circunstancias de estrés físico o mental. El magnesio que se encuentra en la célula es liberado al torrente sanguíneo, en donde posteriormente es eliminado por la orina y/o las heces. A mayor estrés, mayor es la pérdida de magnesio en el organismo. En función del peso y la altura, la cantidad diaria recomendada es de 300 a 350 mg, cantidad que puede obtenerse fácilmente ya que se encuentra en la mayoría de los alimentos, siendo las semillas las más ricas en magnesio como el cacao, las almendras, harina de soja, cacahuates, judías blancas, legumbres, avellanas, nueces y las hojas verdes de las hortalizas (<http://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/Mg.html>).

Una dieta que aporte menos de 2.000 calorías provoca la insuficiencia de magnesio. Los síntomas se pueden detectar a través de la irritabilidad y la inestabilidad emocional y con el aumento y disminución de los reflejos, descoordinación muscular, apatía y debilidad, estreñimiento, trastornos premenstruales, falta de apetito, náuseas, vómitos, diarreas, confusión, temblores. El déficit provoca y mantiene la osteoporosis y las caries así como la hipocalcemia (reducción de calcio en sangre) y la eliminación renal de magnesio. Enfermedades como las diarreas graves, la insuficiencia renal crónica, el alcoholismo, la desnutrición proteica y calórica, diabetes y el abuso de diuréticos aumentan la excreción

de magnesio. El exceso de calcio disminuye la absorción de magnesio por lo que no hay que abusar de la leche. El exceso de fósforo también produce la mala absorción de magnesio así como también los polifosfatos empleados como aditivos en algunos tipos de salchichas, quesos, helados y las bebidas de cola.

## MANGANESO (Mn)

Es un elemento imprescindible en baja proporción. Se consume a través del agua o alimentos. La exposición a niveles elevados de manganeso suele tener lugar al respirar, especialmente donde se manipula manganeso, también al tomar agua y consumir alimentos. En altos niveles, puede causar daño al cerebro.

El manganeso puede entrar al aire desde plantas de acero, y de centrales eléctricas, hornos de coque, y de polvo generado por operaciones de minería. Puede entrar al agua y al suelo desde depósitos naturales, a través de la disposición de residuos o por deposición desde el aire (<http://www.cvs.saude.sp.gov.br/pdf/toxfaq128.pdf>).

La población está expuesta a pequeñas cantidades de manganeso en el aire, el agua y los alimentos. Las personas que emplean incorrectamente pesticidas como maneb y mancozeb, pueden estar expuestas a niveles excesivos.

Algunos individuos expuestos a niveles de manganeso muy altos durante largos periodos de tiempo en el trabajo sufrieron perturbaciones mentales y emocionales mostrando movimientos lentos y faltos de coordinación. Esta combinación de síntomas constituye una enfermedad llamada "manganismo". Los trabajadores generalmente no manifiestan síntomas de manganismo a menos que hayan estado expuestos a manganeso durante meses o incluso años. En la mayoría de los casos, no hay necesidad de reducir la exposición al manganeso porque es un elemento esencial para la salud.

La EPA ha establecido un nivel de manganeso máximo recomendable en agua potable de 0,05 miligramos por litro. Esta agencia ha recomendado una ingesta diaria segura y adecuada de manganeso que fluctúa de 0,3 a 1 mg al día para niños de hasta 1 año, 1 a 2

mg al día para niños de hasta 10 años, y 2 a 5 mg al día para niños de 10 años y mayores ([http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts151.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts151.html)).

## MERCURIO (Hg)

El mercurio metálico es un líquido inodoro, de color blanco-plateado brillante. Al calentarlo se transforma en un gas inodoro e incoloro. Las principales fuentes naturales de mercurio son las emisiones volcánicas y la evaporación de los océanos. Fuentes artificiales son la extracción minera del mercurio y los productos de la industria de pinturas, de la fabricación de equipos eléctricos e instrumentos de precisión. El mercurio inorgánico pasa al aire durante la extracción de depósitos minerales, al quemar carbón y basura y de plantas industriales. El mercurio pasa al agua o a la tierra de depósitos naturales, de basurales y de actividad volcánica.

También son fuente de contaminación actividades como la producción de acero, cemento y fosfatos y la fundición de minerales con sulfuro. La utilización de fungicidas alquimercuriales para el tratamiento de semillas fue también, hasta su prohibición, una fuente importante de este elemento.

El mercurio presente en la atmósfera puede ser arrastrado por la lluvia o la nieve hasta alcanzar ríos, lagos y océanos. El mercurio en compuestos inorgánicos, tal y como llega a las aguas carece de toxicidad; sin embargo, es en este medio acuático en el cual el mercurio inorgánico es transformado a través de determinadas bacterias en metilmercurio, una de las formas orgánicas del mercurio que los peces absorben hasta en un 99% de la concentración presente en el agua, y a través de ellos es incorporado a la cadena alimentaria.

El mercurio sufre una bioacumulación a través de la cadena alimentaria acuática, presentándose los niveles más altos en los peces carnívoros de gran tamaño tanto de agua dulce como de agua salada; no es posible eliminarlo lavándolos o cocinándolos. El metilmercurio constituye aproximadamente un 75% del mercurio total de los pescados de agua marina y cerca de un 90% de los de agua dulce. Por el contrario, el mercurio inorgánico es la forma predominante en moluscos y crustáceos (PNUMA, 2002).

El mercurio se combina con otros elementos, por ejemplo cloro, azufre u oxígeno para formar compuestos de mercurio inorgánicos o "sales," las que son generalmente polvos o cristales blancos. El mercurio también se combina con carbono para formar compuestos de mercurio orgánicos.

El mercurio entra en el organismo por consumo de pescados o mariscos, así como otros alimentos contaminados con metilmercurio, o por ingerir agua contaminada; actualmente la fuente principal es el consumo de pescado. También al respirar los vapores de mercurio generados por incineradores, industrias que queman combustibles que contienen mercurio o cerca de donde se ha derramado mercurio. Se pueden considerar como otras fuentes menos importantes de entrada de mercurio en el organismo los tratamientos médicos o dentales, respirar aire contaminado en el trabajo o el contacto con la piel en trabajos como servicios dentales y de salud y otras industrias que usan mercurio (PNUMA, 2002).

El hombre es capaz de eliminar el mercurio por diferentes vías, aunque si la ingestión es superior a la capacidad de eliminación se comienza a acumular. La absorción en el hombre del metilmercurio contenido en el pescado es del 95% de lo ingerido.

Una vez absorbido por el organismo es distribuido uniformemente, localizándose la mayor parte en el cerebro, hígado y riñón. Los principales efectos tóxicos se producen sobre el sistema nervioso, especialmente en el sistema nervioso central, pudiendo producir alteraciones neurológicas. Hay que destacar la especial sensibilidad que presentan los niños y las mujeres embarazadas, que se ven afectados por los mismos efectos cuando sufren una dosis cinco veces menor, especialmente sensible es el cerebro de los lactantes. Los efectos sobre la función cerebral pueden manifestarse como irritabilidad, timidez, temblores, alteraciones a la vista o la audición y problemas de la memoria.

La toxicidad del mercurio depende de la forma química en la que se encuentra. El mercurio elemental apenas es tóxico por vía oral porque se absorbe muy poco y se elimina con mucha rapidez. En cambio, en forma de vapor es absorbido rápidamente por los pulmones pudiendo dar lugar a intoxicaciones tanto agudas como crónicas. Los compuestos inorgánicos del mercurio son más tóxicos que el propio metal pero los efectos biológicos más severos son los de algunos compuestos orgánicos y, de hecho, el metilmercurio está entre los 6 compuestos químicos más peligrosos en el medio ambiente según el Programa Internacional de Seguridad Química (IPCS).

El metilmercurio se absorbe con facilidad en el intestino (aproximadamente un 95% de la cantidad ingerida) y tiene tendencia a acumularse en cerebro así como en hígado y riñones. Los efectos clínicos de una intoxicación por metilmercurio se deben fundamentalmente a alteraciones del sistema nervioso que se manifiestan con trastornos sensitivos y motores.

La exposición por corto tiempo a altos niveles de vapores de mercurio metálico puede causar lesiones al pulmón, así como náuseas, vómitos, diarrea, aumento de la presión sanguínea o del pulso, salpullidos e irritación a los ojos.

Utilizando la estimación más desfavorable, es decir, suponiendo que en los grupos de la dieta donde no se ha detectado mercurio éste se encuentra al nivel del límite de determinación, la ingesta media del periodo 1990-95 sería de 18  $\mu\text{g}/\text{día}$  lo que representa un 37% de la ISTP (ingesta semanal tolerable provisional 5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  peso) establecida por la OMS. La ingesta teórica de metilmercurio sería de 9  $\mu\text{g}$  metilmercurio/día, lo que supondría un 28% de la ISTP para el metilmercurio (3,3  $\mu\text{g}/\text{kg}$  peso).

Muchos países han establecido niveles máximos permitidos de mercurio en pescados que oscilan entre 0,5 y 1 mg/kg según las diferentes legislaciones. En España es de aplicación la normativa comunitaria donde se establece que el contenido de mercurio en la parte comestible de los productos de la pesca no podrá superar 0,5 mg/kg de producto fresco en todas las especies excepto las consignadas específicamente en un anexo (incluye atún, bonito, mero y rape entre otros) para las que se permite hasta 1 mg/kg.

La EPA ha determinado que el cloruro mercúrico y el metilmercurio son posiblemente carcinogénicos en seres humanos. La EPA ha establecido un límite de 2 partes de mercurio por mil millones partes de agua potable (2 ppm). La Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA) ha establecido un nivel permisible máximo de 1 parte de metilmercurio por cada millón de partes de mariscos (1 ppm) (PNUMA, 2002).

## MOLIBDENO (Mo)

Es el único elemento de la segunda serie de transición al que se le ha reconocido su esencialidad. El molibdeno se encuentra en la naturaleza en el rango de las partes por millón (ppm). Existe molibdeno en el agua de mar en una cantidad importante en forma de molibdatos ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ), y los seres vivos pueden absorberlo fácilmente de esta forma.

El molibdeno procede de la descomposición de las rocas que lo contienen. Normalmente, la mayor parte del molibdeno se encuentra en formas no disponibles para la planta. La mayor o menor disponibilidad está determinada por el pH del suelo y los contenidos en óxidos de hierro, aluminio y titanio. La materia orgánica o las cantidades de fosfatos o sulfatos tienen menor influencia en su disponibilidad (<http://www.mineralesdelrecreo.com.ar/pdf/molibdeno.pdf>).

A diferencia de otros microelementos (hierro, manganeso, cobre, cinc), su disponibilidad aumenta al hacerle el pH. De esta forma se explica que no existan deficiencias en suelos básicos, así como que en los suelos ácidos al encalarse aumente la cantidad de molibdeno disponible.

El molibdeno en los seres vivos es un heteroátomo de metal en el sitio activo en ciertas enzimas. En la fijación de nitrógeno en algunas bacterias, la enzima nitrogenasa participa en la etapa terminal de la reducción de nitrógeno molecular, por lo general contiene molibdeno en su sitio activo (aunque la sustitución de molibdeno con hierro o vanadio también es conocida). La estructura del centro catalítico de la enzima es similar a la de las proteínas hierro-azufre, que incorpora 2 moléculas ( $\text{Fe}_4\text{S}_3$  y  $\text{MoFe}_3\text{S}_3$ ).

En los animales y las plantas, estas enzimas emplean el molibdeno como un cofactor. Todos los seres vivos que utilizan enzimas de molibdeno hasta ahora identificadas en la naturaleza, utilizan este cofactor, salvo la nitrogenasa, que fija el nitrógeno en algunas bacterias y cianobacterias. El molibdeno también es constituyente de la nitrogenasa en plantas, su presencia influye en el rendimiento y velocidad de fijación del nitrógeno atmosférico. Las enzimas de molibdeno en las plantas y animales catalizan la oxidación y la reducción a veces de ciertas moléculas pequeñas, como parte de la regulación de nitrógeno, azufre y los ciclos del carbono.

El molibdeno forma parte de la enzima nitrato reductasa en plantas, catalizadora de la reducción de nitratos, por lo que las plantas con carencia de molibdeno tienen una acumulación de nitratos, mientras que faltan aminoácidos. Las plantas requieren pequeñas cantidades, menos de 1 mg de Mo/Kg de materia seca. (<http://www.uam.es/docencia/museovir/web/Museovirtual/fundamentos/nutricion%20ineral/micro/molibdeno.htm>).

El molibdeno se encuentra en el llamado cofactor de molibdeno (coMo) en distintas oxotransferasas, con la función de transferir átomos de oxígeno del agua a la vez que se produce la transferencia de dos electrones. Algunas de las enzimas que contienen este cofactor son la xantina oxidasa que oxida la xantina a ácido úrico, la aldehído oxidasa que oxida aldehídos, así como aminas y sulfuros en el hígado y la sulfito oxidasa que oxida sulfitos en el hígado, la nitrato reductasa, importante en el ciclo del nitrógeno en las plantas (<http://ninlab.es/ortomoleculat.html>).

El molibdeno se transporta a través del cuerpo humano como  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Se conocen al menos 50 enzimas que contienen molibdeno, principalmente en las bacterias, y su número aumenta cada año; entre estas enzimas se incluyen la aldehído oxidasa, la sulfito oxidasa y la xantina oxidasa. En algunos animales y en humanos, se cataliza la oxidación de la xantina a ácido úrico; es un proceso de catabolismo de las purinas, por la xantina oxidasa, una enzima que contiene molibdeno. La actividad de la xantina oxidasa es directamente proporcional a la cantidad de molibdeno en el organismo. Sin embargo, una alta concentración de molibdeno invierte la tendencia y puede actuar como un inhibidor, tanto en el catabolismo de las purinas como en otros procesos. Las concentraciones de molibdeno también afectan a la síntesis de proteínas, el metabolismo y el crecimiento (<http://www.laboratoriocn.com/es/nutrientes/minerales/molibdeno>).

La minería y la metalurgia pueden generar humo o polvo con molibdeno que pueden ser tóxicos si se ingieren. Los niveles de exposición bajos pero prolongados pueden causar irritación en los ojos y la piel. Se debe evitar la inhalación o ingestión directa de molibdeno y sus óxidos. La OSHA (Agencia para la Seguridad y Salud ocupacional) especifica la cantidad máxima admisible de exposición de molibdeno, en una jornada de 8 horas sería de 5 mg/m<sup>3</sup>. La exposición crónica a 60 a 600 mg/m<sup>3</sup> puede causar síntomas como fatiga, dolores de cabeza y dolores en las articulaciones.



## NIOBIO (Nb)

El metal puro no es considerado tóxico. El niobio, cuando es inhalado, es retenido principalmente en los pulmones, y en segundo lugar en los huesos. Interfiere con el calcio como activador del sistema enzimático. En los animales de laboratorio, la inhalación de nitruro o pentóxido de niobio resulta en daños pulmonares a niveles de exposición superiores a los 40 mg/m<sup>3</sup> (Lenntech.es, 2009).

El niobio es uno de los pocos metales puros biocompatibles que existen y tiene un comportamiento similar al tántalo. Las ventajas que presenta frente a éste último son en primer lugar su precio, pero además el niobio tiene un módulo elástico inferior, por lo tanto, la utilización de niobio para reforzar materiales cerámicos hace que el módulo elástico del compuesto final disminuya, aproximándolo, al módulo elástico de los huesos. Por este motivo se estudia su posible utilización en implantes de caderas.

El niobio se utiliza como biomaterial en aleaciones metálicas de titanio combinado con hidroxiapatito en implantes dentales. Incluso, con tratamientos adecuados, puede mostrar capacidad osteoinductora. Por otro lado, el niobio no presenta los problemas de diagnóstico asociados a la resonancia magnética nuclear. Se han obtenido imágenes de gran calidad por esta técnica, en análisis de implantes de este metal (Gutierrez, 2009).

## NIQUEL (Ni)

El níquel es un elemento que aparece en el ambiente sólo en muy pequeñas concentraciones. Los alimentos naturalmente contienen pequeñas cantidades de níquel. Es conocido que las plantas acumulan níquel. Los fumadores tienen un alto grado de exposición al níquel. El níquel forma parte de algunos detergentes. Los humanos se exponen al níquel por inhalación, por ingestión de agua o alimentos o al fumar. La exposición al níquel también puede producirse por el contacto de la piel con suelo o con agua contaminados por níquel. En pequeñas cantidades el níquel es esencial, pero cuando es tomado en muy altas cantidades este puede ser peligroso para la salud humana (Lenntech.es, 2009).

La exposición al níquel metal y sus compuestos solubles no debe superar los 0,05 mg/cm<sup>3</sup> medidos en niveles de níquel equivalente para una exposición laboral de 8 horas diarias y 40 semanales. Los vapores y el polvo de sulfuro de níquel son potencialmente cancerígenos.

El carbonilo de níquel (Ni(CO)<sub>4</sub>), generado durante el proceso de obtención del metal, es un gas extremadamente tóxico. El níquel es alergénico. La Unión Europea regula la cantidad de níquel admisible en productos que puedan entrar en contacto con la piel; a pesar de ello, la revista Nature publicó en 2002 un artículo en el que diversos investigadores afirmaban haber encontrado en monedas de 1 y 2 euros niveles superiores a los permitidos, se cree que debido a una reacción galvánica ([http://www.infomed.es/cmálaga/rev\\_8\\_1/niquel.html](http://www.infomed.es/cmálaga/rev_8_1/niquel.html)).

El consumo de altas cantidades de níquel tiene las siguientes consecuencias:

- Elevadas probabilidades de desarrollar cáncer de pulmón, nariz, laringe y próstata.
- Cuadros patológicos y mareos después de la exposición al gas de níquel.
- Embolia pulmonar.
- Fallos respiratorios.
- Defectos de nacimiento.
- Asma y bronquitis crónica.
- Reacciones alérgicas como son erupciones cutáneas, a causa de las joyas.
- Desordenes del corazón.

El níquel es liberado al aire por las plantas de energía y las incineradoras de basuras. Depositándose en el suelo generalmente arrastrado por las gotas de lluvia. Normalmente el níquel se elimina del aire después de un largo periodo de tiempo. El níquel puede también contaminar el agua cuando forma parte de las aguas residuales. La mayor parte de todos los compuestos del níquel que son liberados al ambiente los absorben los sedimentos o partículas del suelo y llegan a inmovilizarse. En suelos ácidos, el níquel se moviliza y a menudo alcanza el agua subterránea (Lenntech.es, 2009).

El níquel liberado en desagües industriales termina en el suelo o en el sedimento, en donde se adhiere fuertemente a partículas que contienen hierro o manganeso. El níquel no parece acumularse en peces o en otros animales comestibles.

Sabemos que altas concentraciones de níquel en suelos arenosos puede claramente dañar a las plantas y altas concentraciones de níquel en aguas superficiales pueden disminuir el crecimiento de las algas.

Muchas, aunque no todas, las hidrogenasas contienen níquel, especialmente en aquéllas cuya función es oxidar el hidrógeno. Parece que el níquel sufre cambios en su estado de oxidación lo que parece indicar que el núcleo de níquel es la parte activa de la enzima.

El níquel está también presente en la enzima metil CoM reductasa y en bacterias metanogénicas.

La EPA recomienda que el agua potable contenga no más de 0,1 miligramos de níquel por litro de agua (0,1 mg/L) ([http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts15.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts15.html)).

#### OSMIO (Os)

El tetróxido de osmio, OsO<sub>4</sub>, es altamente tóxico. Concentraciones en el aire tan bajas como 10<sup>-7</sup> g/m<sup>3</sup> pueden provocar congestión pulmonar, daños cutáneos, y graves daños oculares. El óxido, en particular, debe ser manejado solamente por químicos debidamente cualificados.

El tetróxido de osmio se absorbe en el organismo por inhalación de su vapor, inhalación de su aerosol e ingestión. (<http://www.fotolog.com/cienciaeso/61620181>).

Riesgo de inhalación: Se puede alcanzar rápidamente una contaminación peligrosa en el aire por evaporación de esta sustancia a 20 °C.

La inhalación da lugar a sensación de quemazón, tos, dolor de cabeza, respiración sibilante, falta de aliento y alteraciones visuales. Los síntomas pueden aparecer con retraso. En la piel se producen quemaduras cutáneas, enrojecimiento, dolor, decoloración cutánea, ampollas. En los ojos enrojecimiento, dolor, visión borrosa, pérdida de visión,

graves quemaduras profundas. Por ingestión el osmio origina calambres abdominales, quemazón, conmoción o colapso.

El osmio se descompone en vapores de osmio productores de calor. El osmio es un fuerte oxidante y reacciona con combustibles y materiales reductores. Reacciona con el ácido clorhídrico para formar gas tóxico de cloro. Forma compuestos inestables con las bases.

A largo plazo la exposición a osmio produce lacrimo. El osmio es corrosivo para los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La inhalación del osmio puede provocar edema pulmonar. La exposición a elevadas concentraciones puede resultar en la muerte.

El contacto repetido o prolongado del osmio con la piel puede causar dermatitis y ser nefrotóxico.

No se conoce su efecto sobre el medio ambiente, pero se espera que su ecotoxicidad sea muy baja debido a su fuerza como oxidante, lo que le hace ser fácilmente convertible en su dióxido, una forma del metal que es razonablemente inocua (Lenntech.es, 2009).

## PALADIO (Pd)

El paladio puede provocar irritación de la piel, los ojos o el tracto respiratorio. En forma líquida puede provocar quemaduras en la piel y ojos. Si se ingiere accidentalmente no hay que provocar el vómito, sino administrar agua o leche si la persona está consciente. En caso de contacto, enjuagar los ojos o la piel con abundante agua.

Los compuestos del paladio son muy poco frecuentes. Todos ellos se consideran muy tóxicos y carcinógenos. El cloruro de paladio es tóxico por ingestión, inhalación y absorción cutánea. Provoca daños en la médula, hígado y riñones en los animales de laboratorio, es irritante. Sin embargo el cloruro de paladio se prescribió como tratamiento para la tuberculosis en la dosis de 0,065 g por día (aproximadamente 1 mg/kg) sin demasiados efectos secundarios negativos (Lenntech.es).

## PLATA (Ag)

Hay riesgo de exposición a la plata respirando bajos niveles en el aire, consumiéndola con alimentos o agua potable, practicando actividades tales como la fabricación de joyas, soldadura y laboratorio de fotografía, empleando pastillas para dejar de fumar u otros medicamentos que la contienen.

La plata no es tóxica. Los compuestos que contienen plata pueden ser absorbidos por el sistema circulatorio y depositarse en diversos tejidos provocando argiria, afección consistente en la coloración grisácea de piel y mucosas que si bien no es dañina, es antiestética y permanente. Algunas sales de plata son venenosas y pueden ser cancerígenas ([http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts146.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts146.html)).

Por contacto con los ojos puede causar graves daños en la córnea. Puede causar irritación de la piel. El contacto repetido y prolongado con la piel puede causar dermatitis alérgica. La exposición a altas concentraciones del vapor por inhalación puede causar mareos, dificultades para respirar, dolores de cabeza o irritación respiratoria. Concentraciones extremadamente altas pueden causar somnolencia, espasmos, confusión, inconsciencia, coma o muerte.

Si un compuesto de plata se traga y es aspirado en los pulmones o si se produce el vómito, puede causar neumonitis química, potencialmente letal. Las exposiciones a niveles de plata moderados también pueden producir depósitos de plata en la piel y en otros órganos y tejidos; sin embargo, este tipo de exposición no parece ser perjudicial.

La EPA recomienda que la concentración de la plata en el agua potable no exceda 0,10 miligramos por litro de agua (0,10 mg/L) para evitar la decoloración de la piel que puede producir ([http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts146.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts146.html)).

## PLATINO (Pt)

El platino como metal no es muy peligroso, pero las sales de platino pueden causar varios efectos perjudiciales sobre la salud, como son:

Alteración del ADN.

Cáncer

Reacciones alérgicas de la piel y mucosas

Daños en órganos tales como riñones, intestino y la médula.

Daños en la audición

Finalmente, un peligro del platino es que este puede causar la potenciación de toxicidad de otros productos químicos peligrosos en el cuerpo humano, como es el selenio.

En ocasiones el platino causa problemas de salud serios en el lugar de trabajo. El platino es emitido al aire a través de los escapes de los coches que utilizan gasolina. Consecuentemente, los niveles de platino en el aire pueden ser más altos en ciertas localizaciones, por ejemplo en garajes, en túneles y en terrenos de empresas de camiones. Los microorganismos pueden ser capaces de convertir los compuestos de platino en sustancias más peligrosas en suelos. Se emplea en algunos tratamientos contra el cáncer como “cisplatino” (Lenntech.es, 2009).

## PLOMO (Pb)

Las emisiones más importantes de plomo a la atmósfera proceden de la combustión de gasolinas con aditivos antidetonantes (tetraetilo de plomo), de las fundiciones de plomo y cobre y de las industrias del hierro y del acero. La deposición atmosférica de plomo en los vegetales es la vía principal de entrada de este metal en la cadena alimentaria, mientras que apenas existe incorporación desde el suelo a través de las raíces de las plantas. El plomo absorbido se distribuye en distintos órganos y tejidos como riñón, hígado, encéfalo y huesos. Dada su similitud con el calcio, el mayor depósito de plomo se localiza en el tejido óseo.

En la actualidad la caza es la mayor fuente de plomo contaminante y tóxico, pues el perdigón o la bala suele dejar un rastro de varios miligramos del metal en la herida del animal abatido.

En las exposiciones al plomo de origen profesional, existe el riesgo de intoxicación crónica, originando la enfermedad profesional denominada saturnismo. La acumulación de plomo en el organismo ocasiona la constricción del sistema periférico vascular y afecta a la sangre y a los tejidos hematopoyéticos (médula ósea). Los efectos hematopoyéticos aparecen precozmente, antes que cualquier otro síntoma, por lo que constituyen un dato de gran importancia para el diagnóstico. Este metal no solo dificulta la síntesis de hemoglobina, sino que acorta la vida de los eritrocitos, entre otras alteraciones que sirven para el diagnóstico de la enfermedad (Cano, 1993).

Los síntomas que se presentan en la intoxicación por plomo son: fatiga, disminución de la capacidad física, alteraciones del sueño, cefalalgias, dolores de huesos, gástricos, estreñimiento, inapetencia, palidez de la piel debido a la vasoconstricción. Si continua la absorción de plomo, la enfermedad evoluciona normalmente hacia una mayor gravedad, que se manifiesta por anomalías en el aparato digestivo y sistema nervioso (Desoille *et al.*, 1986). La absorción de plomo puede provocar un retraso en el desarrollo mental de los niños.

Se ha visto que el cinc desempeña un papel protector en los casos de intoxicación por plomo, invirtiendo los efectos inhibitorios enzimáticos del plomo, y de esta manera, constituye un elemento útil para su uso conjunto con la terapia de quelación en los casos de intoxicación por plomo. Según la directiva del Consejo de las Comunidades Europeas de 28 de julio de 1982, se establecen unas normas, ante los riesgos ocasionados a personas con una exposición al plomo metálico y a sus compuestos iónicos y se establecen unos valores límite.

La absorción cutánea es nula para el plomo y sus compuestos inorgánicos, siendo la principal vía de entrada en el organismo la inhalación de humos y polvos, principalmente en labores en las que se trabaja con plomo a temperaturas superiores a 5.000 °C, como en las de soldadura, fundición y recubrimiento de metales o también las de desguaces de estructuras metálicas pintadas con pigmentos a base de plomo. Durante la inhalación de humos y vapores de plomo, este metal empieza a absorberse en las vías respiratorias altas, pero la mayor cantidad pasa a la sangre a través de los pulmones. La proporción de plomo absorbida depende de la cantidad de polvo, referida a partículas menores de 5 micras y del caudal del aire respirado por la persona (Cano, 1993).

La mayor parte del plomo insoluble ingerido se excreta con las heces, aunque el ácido clorhídrico del jugo gástrico favorece la absorción intestinal. La ingestión de sales de plomo solubles hace que éstas sean absorbidas masivamente y pasen al torrente circulatorio. La mayor parte del plomo existente en la sangre es retenido por los eritrocitos, pero otra gran parte es acumulada en el tejido óseo.

La eliminación de este metal se realiza por la orina y las heces. Sin embargo, el plomo en orina indica mucho mejor el nivel de absorción, ya que el plomo de las heces proviene la mayoría de los casos del metal no absorbido. No se conoce, para el plomo y sus compuestos inorgánicos, ningún caso de intoxicación mortal por inhalación, y también es difícil que se presente por ingestión.

Por el desarrollo industrial en los últimos siglos y la urbanización acelerada, actualmente la intoxicación por plomo es crónica. De hecho, el 90% del plomo presente en la atmósfera en las zonas urbanas proviene de procesos industriales y combustión de gasolina. En los últimos diez años los contenidos de plomo de los productos alimentarios se han reducido debido a los esfuerzos realizados para reducir la emisión del plomo en su origen. La OMS establece la ISTP de Pb en 25 µg/kg peso. La principal vía de ingestión de la población que no padece exposición laboral a este elemento es la alimentación. Cuando la cantidad de plomo ingerida es superior a la que se elimina, el plomo se deposita en distintos órganos, especialmente en huesos, hígado, riñón y cerebro (Cano, 1993).

## RENIO (Re)

El renio puede causar irritación en los ojos y en la piel. Los compuestos líquidos de renio pueden provocar quemaduras en piel y ojos. La ingestión puede causar irritación del tracto respiratorio.

Las propiedades toxicológicas de esta sustancia no han sido totalmente investigadas. Los vapores pueden provocar mareos o asfixia. No se ha encontrado información relativa a la toxicidad ambiental del renio (Lenntech.es, 2009).



## RODIO (Rh)

Como metal puro, el rodio es completamente inerte y no representa riesgo para la salud humana. Es inflamable, sobre todo si se encuentra en forma de polvo o granular, o mezclado con agua; en estos casos es fundamental mantenerlo alejado de chispas o llamas, por su riesgo de explosión. Reacciona con difluoruro de oxígeno provocando peligro de fuego.

Es un elemento poco abundante, los compuestos de rodio se encuentran muy raramente y sus aplicaciones son pocas y recientes; por estos motivos no se dispone de datos suficientes acerca del efecto de esta sustancia en la salud humana, por lo tanto se debe tener la máxima precaución en su manejo y evitar la inhalación de polvo de rodio. Se ha descrito algún caso de dermatitis por contacto.

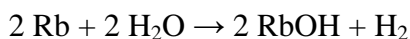
([http://www.mtin.es/es/publica/pub\\_electronicas/destacadas/enciclo/general/contenido/tomo2/63.pdf](http://www.mtin.es/es/publica/pub_electronicas/destacadas/enciclo/general/contenido/tomo2/63.pdf)).

Se sabe que todos los compuestos del rodio deben ser considerados en principio como altamente tóxicos y cancerígenos, además producen manchas en la piel (lenntech.es, 2009).

## RUBIDIO (Rb)

El rubidio es un elemento bastante abundante en la corteza terrestre. El agua de mar contiene 0,2 ppm de rubidio, concentración baja, pero es el doble de la concentración de litio. Es muy reactivo. No existen minerales en los que el rubidio sea predominante.

El rubidio reacciona violentamente con el agua pudiendo provocar la combustión del hidrógeno desprendido en la reacción:



Para asegurar la pureza del metal y la seguridad en su manipulación se almacena bajo aceite mineral seco, en vacío o en atmósfera inerte (Lenntech.es, 2009).

El rubidio es moderadamente tóxico por ingestión. Reacciona rápidamente con la humedad de la piel para formar hidróxido de rubidio, que provoca quemaduras en los ojos

y piel. Entre los síntomas de sobre-exposición, además de las quemaduras se pueden señalar: problemas para ganar peso, ataxia, hiper-irritación, úlceras en la piel, y nerviosismo extremo. En los enfermos del corazón puede producir desequilibrios del potasio.

Primeros auxilios: Ojos: Enjuagar inmediatamente con agua corriente durante 15 minutos sujetando el párpado. Conseguir atención médica inmediata. Piel: Retirar el material y enjuagar con agua y jabón. Deshacerse de las ropas contaminadas. Conseguir atención médica rápidamente. Inhalación: Salir al aire libre inmediatamente. Si la irritación persiste, conseguir atención médica. Ingestión: No provocar el vómito. Conseguir atención médica inmediatamente (Lenntech.es, 2009).

No se han documentado efectos ambientales negativos del rubidio.

## RUTENIO (Ru)

El tetraóxido de rutenio,  $\text{RuO}_4$ , similar al tetraóxido de osmio, es altamente tóxico y explosivo. El rutenio no desempeña ningún papel biológico, siendo carcinógeno y acumulativo en el tejido óseo.

Los compuestos del rutenio son escasos, todos ellos deben ser considerados como altamente tóxicos y potencialmente carcinógenos; producen manchas en la piel. Parece que el rutenio ingerido es retenido fuertemente en los huesos. El tetraóxido de rutenio,  $\text{RuO}_4$ , es volátil, y debe evitarse ya que es irritante para el tracto respiratorio. Debido a que el rutenio puede transformarse en compuestos volátiles, la posibilidad de su presencia en el medio ambiente ha sido causa de preocupación.

([http://www.mtin.es/es/publica/pub\\_electronicas/destacadas/enciclo/general/contenido/tomo2/63.pdf](http://www.mtin.es/es/publica/pub_electronicas/destacadas/enciclo/general/contenido/tomo2/63.pdf)).

El  $\text{Ru}^{106}$  es uno de los radionucleidos implicados en las pruebas atmosféricas de armas nucleares, su utilización se inició en 1945, con una prueba estadounidense, y terminó en

1980 con una prueba China. Está entre los radionucleidos de larga vida media que son cancerígenos durante largos periodos de tiempo.

## SELENIO (Se)

El selenio es un elemento común en el medio ambiente. A través de la erosión de las rocas puede terminar en los suelos o en el agua. Cuando el selenio en los suelos no reacciona con el oxígeno permanece bastante inmóvil. El selenio que es inmóvil y no se disuelve en el agua representa menor riesgo para los organismos. Los niveles de oxígeno en el aire y la acidez del suelo aumentarán las formas móviles del selenio. Las actividades humanas tales como los procesos industriales y agrícolas incrementan los niveles de oxígeno y la acidez de los suelos. El selenio está considerado un elemento peligroso para el medio ambiente por lo que sus compuestos deben almacenarse en áreas secas evitando filtraciones que contaminen las aguas (Lenntech.es, 2009).

Es un micronutriente para todas las formas de vida conocidas que se encuentra en el pan, los cereales, el pescado, las carnes y los huevos. Está presente en el aminoácido selenocisteína y también se puede encontrar como selenometionina, reemplazando al azufre de la cisteína y la metionina respectivamente. Forma parte de las enzimas glutatión peroxidasa y tiorredoxina reductasa (<http://www.news-medical.net/health/Selenium-Evolution-%28Spanish%29.aspx> ).

Es antioxidante, ayuda a neutralizar los radicales libres, induce la apoptosis, estimula el sistema inmunológico e interviene en el funcionamiento de la glándula tiroides. Las investigaciones realizadas sugieren la existencia de una correlación entre el consumo de suplementos de selenio y la prevención del cáncer en humanos. El selenio es un elemento que actualmente se sigue investigando. La forma química en la que se encuentra el selenio (selenito, selenato o selenoaminoácidos) afecta a su absorción y a su posible toxicidad. Los datos actuales apuntan a que la forma orgánica (formando parte de proteínas como selenoaminoácidos) es la más beneficiosa para los animales. Además potencia el buen humor (ATSDR en Español - Resumen de Salud Pública: Selenio Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU).

El ser humano necesita absorber ciertas cantidades de selenio diariamente, con el objeto de mantener una buena salud. Los alimentos normalmente contienen suficiente selenio para prevenir las enfermedades causadas por su carencia.

La toma de selenio a través de los alimentos puede ser más elevada de lo normal en muchos casos, porque en el pasado se aplicaron muchos fertilizantes ricos en selenio en los cultivos.

La deficiencia de selenio es relativamente rara, pero puede darse en pacientes con disfunciones intestinales severas o con nutrición exclusivamente parenteral, así como en poblaciones que dependan de alimentos cultivados en suelos pobres en selenio. La ingesta diaria recomendada para adultos es de 55-70  $\mu\text{g}$ ; más de 400  $\mu\text{g}$  puede provocar efectos tóxicos (selenosis).

La exposición humana al selenio puede tener lugar bien a través de los alimentos, agua, o cuando nos ponemos en contacto con polvo o aire que contiene altas concentraciones de selenio. La exposición tiene lugar principalmente a través de los alimentos, porque el selenio está presente naturalmente en los cereales y la carne (Lenntech.es, 2009).

Las personas que viven cerca de lugares donde hay residuos peligrosos experimentarán una mayor exposición a través del suelo y del aire. El selenio procedente de cultivos y de lugares donde hay residuos peligrosos acabará en las aguas subterráneas o superficiales por irrigación. Este fenómeno hace que el selenio acabe en el agua potable local, de forma que la exposición al selenio a través del agua aumentará temporalmente.

Las personas que trabajan en las industrias del metal, industrias recuperadoras de selenio e industrias de pintura también tienden a experimentar una mayor exposición al selenio, principalmente a través de la respiración. El selenio es liberado al aire a través de la combustión de carbón y aceite.

Cuando hay escasez de selenio en el organismo puede que las personas experimenten problemas de corazón y musculares. Cuando la ingesta de selenio es demasiado grande es probable que se presenten efectos adversos sobre la salud. La gravedad de estos efectos depende de las concentraciones de selenio en los alimentos y de la frecuencia de consumo.

Entre los efectos adversos del selenio sobre la salud se pueden citar pelo quebradizo y uñas deformadas, sarpullidos, calor, hinchamiento de la piel y dolores agudos. Cuando el selenio acaba en los ojos las personas experimentan sensación de quemazón, irritación y lagrimeo. El envenenamiento por selenio puede volverse tan agudo en algunos casos que puede incluso causar la muerte (Lenntech.es, 2009).

La exposición al selenio a través del aire suele ocurrir en el lugar de trabajo, la sobreexposición puede producir mal aliento, asma bronquítica, irritaciones de las mucosas, náuseas, escalofríos, fiebre, dolor de cabeza, dolor de garganta, falta de aliento, conjuntivitis, vómitos, dolores abdominales, diarrea y hepatomegalia. Cuando la exposición es extremadamente elevada puede producir acumulación de líquido en los pulmones, bronquitis y neumonía. El selenio es irritante y sensibilizador de los ojos y del sistema respiratorio superior.

La sobreexposición puede resultar en manchas rojas en las uñas, dientes y pelo. El dióxido de selenio reacciona con la humedad para formar ácido selénico, que es corrosivo para la piel y ojos.

Los estudios en seres humanos sugieren que niveles de selenio en la dieta más bajos que lo normal pueden aumentar el riesgo de desarrollar cáncer. La EPA ha determinado que una forma específica de selenio, el sulfuro de selenio, es probablemente carcinogénica en seres humanos. El sulfuro de selenio no está presente en alimentos y es una forma química muy diferente de los compuestos orgánicos e inorgánicos de selenio que se encuentran en los alimentos y en el ambiente. La EPA limita la cantidad de selenio que se permite en suministros de agua potable a 50 partes de selenio total por billón de partes de agua (50 ppb) (ATSDR en Español - Resumen de Salud Pública: Selenio Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU).

## SILICIO (Si)

El silicio es el elemento electropositivo más abundante de la corteza terrestre. La inhalación del polvo de sílice cristalina puede provocar silicosis. Puede generar también esterilidad.

Se han documentado lesiones pulmonares leves en animales de laboratorio sometidos a inyecciones intratraqueales de polvo de silicio. El silicio puede tener efectos crónicos en la respiración. El silicio cristalino (dióxido de silicio) es muy peligroso por inhalación. Su inhalación causa irritación de los pulmones y de la membrana mucosa. El silicio cristalino irrita la piel y los ojos por contacto. La irritación de los ojos provoca lagrimeo y enrojecimiento. La inflamación cutánea se caracteriza por enrojecimiento, formación de costras y picores.

El cáncer de pulmón está asociado con exposiciones a silicio cristalino (especialmente cuarzo y cristobalita) en lugares de trabajo. En estudios realizados a mineros, trabajadores con tierra de diatomeas, trabajadores del granito, trabajadores de cerámica, trabajadores de ladrillos refractarios y otros trabajadores se ha documentado una relación exposición-respuesta.

Diversos estudios epidemiológicos han informado de números estadísticamente significativos de exceso de muertes o casos de desorden inmunológico y enfermedades autoinmunes en trabajadores expuestos al silicio. Estas enfermedades y trastornos incluyen escleroderma, artritis reumatoide, eritematosis sistémica y sarcoidosis. Otros estudios epidemiológicos recientes han informado que se dan asociaciones estadísticamente significativas de exposiciones ocupacionales a silicio cristalino con enfermedades renales y cambios renales subclínicos (Lenntech.es, 2009).

## TALIO (Tl)

El talio se encuentra en la corteza terrestre en proporción baja, principalmente como compuesto minoritario en minerales de hierro, cobre, sulfuros y seleniuros. Los minerales de talio se consideran raros.

El talio entra al medio ambiente principalmente al quemar carbón y desde fundiciones; en ambos procesos el talio es un contaminante ambiental; permanece por largo tiempo sin degradarse en el aire, el agua o el suelo. Algunos compuestos de talio son eliminados de la atmósfera por la lluvia y la nieve. Es absorbido por plantas y entra a la cadena alimentaria. Se acumula en peces y mariscos.

El talio es soluble en agua en parte y consecuentemente este puede difundirse en el agua subterránea cuando los suelos contienen grandes cantidades de este. El talio también puede distribuirse por la absorción del lodo. Hay indicadores de que el talio es muy móvil en los suelos.

El talio es muy tóxico para las ratas, conejos y organismos vivos en general; también tiene efectos negativos sobre las plantas, como el cambio de color en las hojas y la disminución del crecimiento (Lenntech.es, 2009).

Su toxicidad para seres humanos es muy alta. Afecta al metabolismo de forma irreversible, y no hay antídoto. El envenenamiento por el talio puede ser fatal, provoca trastornos nerviosos, gastrointestinales y la pérdida rápida de pelo.

El cuerpo humano absorbe el talio de manera muy eficiente, especialmente a través de la piel, los órganos respiratorios y el tracto digestivo. En el pasado se puso de manifiesto un caso de envenenamiento accidental por talio debido a la ingesta de veneno de rata, que contiene sulfato de talio. Hoy está prohibido el empleo de sulfato de talio.

Si los humanos sobreviven al envenenamiento por talio sus secuelas generan perturbaciones del sistema nervioso, (temblores, parálisis y cambios en el comportamiento) que perduran para siempre.

En neonatos, el envenenamiento por talio puede causar desordenes congénitos. La acumulación de talio genera efectos crónicos, como son cansancio, dolores de cabeza, depresiones, pérdida del apetito, dolor de piernas, pérdida del pelo y problemas en la vista. Otro efecto que puede estar relacionado con el envenenamiento por talio es el dolor de las articulaciones (Lenntech.es, 2009).

#### TANTALO o TANTALIO (Ta)

Es un metal de transición, muy escaso, y se utiliza industrialmente desde hace poco tiempo. Es poco atacable por los ácidos. Se utiliza casi exclusivamente para dispositivos electrónicos.

Puede ser dañino por inhalación, ingestión o absorción cutánea. Provoca irritación de los ojos y la piel. Este elemento es irritante de las membranas mucosas y el tracto respiratorio superior.

No se han documentado efectos adversos sobre la salud de trabajadores expuestos industrialmente al tantalio. Dosis masivas de tantalio administradas a ratas por vía intratraqueal han producido lesiones en el tracto respiratorio. En contacto con el tejido, el tantalio metálico es inerte.

No se debe verter el material al medio ambiente sin los adecuados permisos gubernamentales. Se deben aislar los óxidos de tantalio para prevenir la polución del medio ambiente (Lenntech.es, 2009).

#### TELURO (Te)

Afortunadamente los compuestos del telurio son muy escasos. Son teratógenos y deben ser manejados solamente por químicos competentes. La ingestión, incluso en pequeñas cantidades, provoca un terrible mal aliento y un espantoso olor corporal.

Vías de exposición: La sustancia puede ser absorbida por el cuerpo por medio de la inhalación de su aerosol.

Riesgo de inhalación: La evaporación a 20°C es insignificante; sin embargo cuando se dispersa se puede alcanzar rápidamente una concentración dañina de partículas suspendidas en el aire. Efectos de la inhalación: Somnolencia. Boca seca. Gusto metálico. Dolor de cabeza. Olor a ajo. Náuseas.

Efectos de la exposición a corto plazo: El aerosol de esta sustancia irrita los ojos y el tracto respiratorio. La sustancia puede tener efectos en el hígado y el sistema nervioso central. La exposición puede resultar en aliento de ajo. Se recomienda observación médica. Ingestión: Dolores abdominales. Estreñimiento. Vómitos.

Peligros químicos: Cuando se calienta se forman vapores tóxicos. Reacciona vigorosamente con halógenos o interhalógenos provocando riesgo de incendio. Reacciona



con el zinc con incandescencia. El siluro de litio ataca al teluro con incandescencia. Combustible. Las partículas dispersas en el aire forman mezclas explosivas en el aire.

No es peligroso en el medio ambiente o es fácilmente transformado en inocuo por procesos naturales. Cuando es calentado para descomponerlo, el cloruro de teluro puede emitir vapores tóxicos de teluro y cloro (Lenntech.es, 2009).

#### TITANIO (Ti)

Debido a la biocompatibilidad del titanio no se han descubierto casos de toxicidad tanto en el titanio elemental como en el dióxido de titanio. Los tejidos del organismo toleran su presencia sin que se hayan observado reacciones alérgicas del sistema inmunitario.

Se han detectado algunos efectos de la sobreexposición al polvo de titanio por lo que la inhalación del polvo puede causar tirantez y dolor en el pecho, tos y dificultad para respirar. El contacto con la piel y los ojos puede provocar irritación. Vías de entrada: inhalación, contacto con la piel, contacto con los ojos. No es clasificable como elemento cancerígeno en los humanos

([edu.jccm.es/ies/losolmos/TECNOLOGIA/Tecno/Materiales/.../titanio.ppt](http://edu.jccm.es/ies/losolmos/TECNOLOGIA/Tecno/Materiales/.../titanio.ppt)).

#### TORIO (Th)

El torio si está pulverizado o se calienta en el aire se inflama espontáneamente, ardiendo con una llama blanca y brillante, por lo que debe manejarse con cuidado; cuando está puro, en forma metálica, es estable.

Las personas siempre estarán expuestas a pequeñas cantidades de torio a través del aire, la comida y el agua, porque se encuentra casi en cualquier lugar en la Tierra. Todo el mundo absorbemos algo de torio a través de la comida o el agua que bebemos, y las cantidades en el aire son tan pequeñas, que la absorción a través del aire normalmente puede ser ignorada.

Cerca de los vertederos en los que el torio no fue correctamente manipulado se encuentran cantidades incontroladas de torio. Las personas que viven cerca de estos lugares de vertidos peligrosos pueden estar expuestas a más torio de lo normal porque respiran polvo arrastrado por el viento y porque termina en los alimentos cultivados en las cercanías.

Las cantidades de torio en el medio ambiente pueden verse aumentadas accidentalmente debido a escapes accidentales de las plantas procesadoras de torio. El torio es radiactivo.

La respiración de grandes cantidades de torio puede ser letal. Respirar torio en el lugar de trabajo puede incrementar las posibilidades de desarrollar enfermedades de pulmón y cáncer de pulmón y páncreas muchos años después de la exposición. Puede almacenarse también en los huesos. El torio tiene capacidad para modificar el material genético. Las personas a las que les ha sido inyectado torio para los rayos X especiales pueden desarrollar enfermedades del hígado.

Efectos del torio en plantas y animales: debido a su forma y tamaño, no se esperan efectos ambientales perjudiciales, tampoco en la vida acuática (Lenntech.es, 2009).

## URANIO (U)

El uranio puede encontrarse en el medioambiente de forma natural en muy pequeñas cantidades en rocas, suelo, aire y agua. Para su aprovechamiento el uranio debe ser extraído y concentrado a partir de minerales que lo contienen. La actividad humana aporta al ambiente uranio y sus compuestos, porque son productos resultantes de los procesos de minería y textiles.

El uranio es un elemento radiactivo, muy reactivo. Por ello, no se encuentra en el medio ambiente en su forma elemental. Los compuestos del uranio que se han formado durante la reacción del uranio con otros elementos y sustancias se disuelven en el agua. La solubilidad en agua de un compuesto de uranio determina su movilidad en el medio ambiente, así como su toxicidad

( [http://www.alipso.com/monografias2/MINERALES\\_NUCLEARES/index.php](http://www.alipso.com/monografias2/MINERALES_NUCLEARES/index.php)).

En el aire las concentraciones de uranio son muy bajas. Incluso en concentraciones en el aire más altas de lo normal, hay tan poco uranio presente por metro cúbico que no suele presentar riesgo para la salud. El uranio en el aire existe como polvo que cae en el agua superficial, en plantas o en suelos a través de procesos de sedimentación o del agua de lluvia. Entonces se mezclará con los sedimentos o llegará a las capas de suelo inferiores, donde se mezclará con el uranio que ya está presente.

Solo una parte muy pequeña de uranio en agua proviene del aire. Las cantidades de uranio en el agua potable son generalmente muy bajas. El agua que contiene bajas cantidades de uranio es normalmente segura para beber. Debido a su naturaleza, no es probable que se acumule en peces o vegetales y el uranio que es absorbido será eliminado rápidamente a través de las heces.

Los compuestos de uranio en el suelo se combinan con otros compuestos y pueden permanecer en el suelo durante años sin moverse hacia el agua subterránea. Las concentraciones de uranio son normalmente más altas en suelo rico en fosfato, pero esto no tiene por qué ser un problema, porque las concentraciones normalmente no exceden los rangos normales de los suelos no contaminados (Lenntech.es).

Las plantas absorben uranio a través de sus raíces y lo almacenan allí. Los vegetales de raíz tales como los rábanos pueden contener por tanto concentraciones de uranio más altas de lo normal.

Si se inhala polvo de uranio en los pulmones, representan un riesgo de exposición más grave. Después de entrar en el torrente sanguíneo, el uranio absorbido tiende a la bioacumulación y la estancia durante muchos años en los tejidos óseos debido a la afinidad del uranio por los fosfatos.

El funcionamiento normal del riñón, cerebro, hígado, corazón, y otros sistemas pueden verse afectados por la exposición al uranio, porque, además de ser débilmente radiactivo, el uranio es un metal tóxico. El uranio también es tóxico para la reproducción (<http://www.un.org/spanish/ua.htm>).

## VANADIO (V)

El vanadio es un elemento esencial en algunos organismos. En humanos no está demostrada su esencialidad, aunque existen compuestos de vanadio que imitan y potencian la actividad de la insulina.

Se encuentra en algunas enzimas en distintos seres vivos. Por ejemplo, en las haloperoxidasas (generalmente bromoperoxidasas) de algunas algas, que reducen peróxidos y a la vez halogenan un sustrato orgánico.

También acumula altas concentraciones de vanadio el hongo *Amanita muscaria*. Se forma un complejo con un ligando ionóforo llamado amavadina.

El vanadio no se encuentra nunca en estado nativo. En el petróleo crudo se han descrito concentraciones de hasta 1200 ppm. La quema de combustibles fósiles se estima que libera 110.000 toneladas de vanadio por año a la atmósfera. ([http://www.mtin.es/es/publica/pub\\_electronicas/destacadas/enciclo/general/contenido/tomo2/63.pdf](http://www.mtin.es/es/publica/pub_electronicas/destacadas/enciclo/general/contenido/tomo2/63.pdf)).

El polvo metálico es pirofórico, y los compuestos de vanadio deberían de ser considerados como altamente tóxicos. Su inhalación puede causar cáncer de pulmón.

La Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA) ha establecido un límite de exposición para el polvo de pentóxido de vanadio de  $0,05 \text{ mg/m}^3$ , y de  $0,1 \text{ mg/m}^3$  para el gas de pentóxido de vanadio en el aire del lugar de trabajo para una jornada de 8 horas, 40 horas a la semana. El Instituto Nacional de Salud y Seguridad Ocupacional (NIOSH) recomienda que sea considerado peligroso para la salud y la vida un contenido de  $35 \text{ mg/m}^3$  de vanadio. Este nivel se corresponde al cual puede causar problemas permanentes de salud o muerte. El sulfato de vanadio puede actuar como tratamiento en la diabetes mellitus tipo 2 ([http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs58.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs58.html)).

## WOLFRAMIO (W)

Es escaso en la corteza terrestre. Dentro de los elementos químicos que utilizan los seres vivos el más pesado es el wolframio. Los eucariotas no lo emplean, pero es un nutriente esencial para algunas bacterias. Por ejemplo, las enzimas llamadas oxidorreductasas usan el wolframio en ocasiones ocupando el lugar del molibdeno (Strigul et al, 2005).

El wolframio actúa en los seres vivos antagonizando la acción del molibdeno, elemento esencial. Los datos relativos a la toxicidad del wolframio son limitados. Se conocen casos de intoxicación por compuestos de wolframio, la dosis letal se estima entre 500 mg/kg y 5 g/kg para los seres humanos. Del wolframio se sabe que genera convulsiones e insuficiencia renal con necrosis tubular aguda. Puede producir por contacto irritación de la piel y de los ojos con lagrimeo. La inhalación causa irritación de los pulmones y de la membrana mucosa. Todos los compuestos del wolframio están considerados como altamente tóxicos. El polvo del metal presenta un peligro de incendio y explosión.

Los efectos del wolframio en el medio ambiente son prácticamente desconocidos; una preocupación que ha surgido en respuesta al uso cada vez más generalizado como material del plomo de pesca, algunos de los cuales se pierden inevitablemente en el agua. En el suelo, se oxida convirtiéndose en un ion positivo. La química del suelo determina la forma de polimerización del wolframio; los suelos alcalinos causan wolframatos monoméricos, mientras que los suelos ácidos ocasionan wolframatos poliméricos.

([http://www.mtin.es/es/publica/pub\\_electronicas/destacadas/enciclo/general/contenido/romo2/63.pdf](http://www.mtin.es/es/publica/pub_electronicas/destacadas/enciclo/general/contenido/romo2/63.pdf)).

## YODO (I)

La Administración de alimentos y drogas de Estados Unidos (FDA) recomienda 150 microgramos de yodo por día tanto para hombres como mujeres. Esto es necesario para la producción propia de hormonas tiroideas. Las fuentes naturales de yodo incluyen productos del mar, como las algas y algunos peces, así como plantas que crecen en suelos ricos en yodo. Una de las algas más ricas en yodo es un alga parda, mientras que el

bacalao, la lubina, el abadejo y la perca de mar son ricos en este mineral. La sal para el consumo diario, es frecuentemente fortificada con yodo y se conoce como sal yodada (<http://www.saludconnutricion.com/Micronutrientes.pdf>).

En áreas donde hay poco yodo en la dieta (alejados del mar) la deficiencia de yodo puede causar hipotiroidismo, cuyos síntomas incluyen fatiga extrema, bocio, retraso mental, depresión, ganancia de peso, disminución del metabolismo basal y disminución de la temperatura basal (hipotermia). Existen dos enfermedades causadas por la deficiencia de yodo severa, estas son el cretinismo y el bocio.

\* Cretinismo: condición asociada a la deficiencia de yodo. Existen dos tipos de cretinismo: Cretinismo neurológico, en el que se observa retraso mental, retraso del crecimiento corporal, rigidez muscular, convulsiones y sordomudez. Cretinismo Mixedematoso: (puede observarse en zonas africanas), se caracteriza por enanismo, poco desarrollo mental, mixedema (acumulación de líquidos en los tejidos) y estrabismo.

\* Bocio: La ausencia o disminución de hormonas tiroideas en la sangre, conduce a una elevación en los niveles de TSH, la cual estimula anormalmente a la tiroides, causando aumento en la proliferación celular y vascularización lo que provoca una hipertrofia de la glándula tiroides conocida como bocio.

(<http://www.saludconnutricion.com/Micronutrientes.pdf>).

El yodo estimula el buen funcionamiento de las funciones metabólicas. Participa en el metabolismo de los hidratos de carbono y en la síntesis del colesterol. Regula nuestro nivel de energía y un buen funcionamiento celular. Facilita que nuestro cuerpo consuma el exceso de grasa.

El yodo también se emplea para la esterilización del agua en las piscinas porque es menos agresivo que el cloro.

En el caso de un accidente radiactivo en las cercanías de una central nuclear se puede prevenir la absorción de sustancias radiactivas mediante la ingesta de yoduro de potasio.

El exceso de yodo en el organismo puede deberse a una alteración inmunológica que conduce a una producción excesiva de hormonas tiroideas, las cuales no permiten el funcionamiento fisiológico de la glándula tiroides, o también por un consumo excesivo de

yodo a través de alimentos ricos en yodo como las algas o suplementos dietéticos utilizados para favorecer la pérdida de peso que son altos en yodo. Los síntomas incluyen: aumento de la tasa metabólica basal, apetito voraz, sed, pérdida de peso, debilidad general, intolerancia al calor, nerviosismo y problemas cardíacos entre otros. (<http://www.medicinayprevencion.com/tiroides.htm>).

El yodo es irritante, es necesario tener cuidado cuando se maneja yodo pues el contacto directo con la piel puede causar lesiones. El vapor de yodo es muy irritante para los ojos. Al mínimo contacto dar unas dosis de colirio al ojo/s. También es peligroso para las membranas mucosas. La concentración de yodo en el aire no debe exceder 1 mg/m<sup>3</sup>. Cuando se mezcla con amoníaco, puede formar triyoduro de nitrógeno el cual es extremadamente sensible y capaz de explotar espontáneamente.

En las aguas superficiales el yodo se evapora y vuelve al aire. Los humanos también liberamos yodo al aire al quemar carbón o fuel para producir energía. Pero la cantidad de yodo que entra en el aire debido a la actividad humana es bastante pequeña comparada a la cantidad que se evapora de los océanos.

El yodo puede ser radioactivo. Los isótopos radioactivos se forman de manera natural durante reacciones químicas en la atmósfera. La mayoría de los isótopos radioactivos del yodo tienen unas vidas medias muy cortas y se transformarán rápidamente en compuestos estables de yodo. Sin embargo, hay una forma radioactiva del yodo que tiene una vida media de millones de años y que es seriamente perjudicial para el medio ambiente. Este isótopo entra en el aire desde las plantas de energía nuclear, donde se forma durante el procesamiento del uranio y el plutonio. Los accidentes en las plantas nucleares han provocado la emisión de grandes cantidades de yodo radioactivo al aire (Lenntech.es, 2009).

## CIRCONIO (Zr)

No son muy comunes los compuestos que contengan circonio, y su toxicidad inherente es baja. El polvo metálico puede arder en contacto con el aire, por lo que hay que considerarlo como un agente de riesgo de fuego o explosión. No se conoce ningún papel biológico de este elemento.

El circonio y sus sales generalmente tienen baja toxicidad sistémica. Una exposición breve a concentraciones atmosféricas elevadas de lactato sódico de circonio produce abscesos y granulomas peribronquiales. El circonio 95 es uno de los radionucleidos implicados en las pruebas atmosféricas de armas nucleares. Está entre los radionucleidos que han producido y continuarán produciendo aumento de los casos de cáncer durante muchos años ([http://www.mtin.es/es/publica/pub\\_electronicas/destacadas/enciclo/general/contenido/tomo2/63.pdf](http://www.mtin.es/es/publica/pub_electronicas/destacadas/enciclo/general/contenido/tomo2/63.pdf)).

## TIERRAS RARAS

Con el nombre de tierras raras se agrupan una serie de elementos del bloque “f” de la tabla periódica e incluyen del lantano al lutecio, además de escandio e itrio. Estos elementos tienen radios iónicos muy parecidos y muestran comportamientos químicos similares, en la naturaleza suelen presentarse juntos y durante años ha sido difícil su separación, por este motivo solo recientemente se han comenzado a utilizar en la industria. Algunos de ellos son escasos en la corteza terrestre, pero otros como el cerio, el itrio y el neodimio son más abundantes que el plomo.

Las arenas de monacita son un mineral escaso en el que se encuentran juntos muchos de estos elementos: cerio, lantano, erbio, gadolinio, iterbio, lutecio, praseodimio, samario, terbio, tulio, torio, itrio y neodimio.

Estos elementos se utilizan cada vez más en la industria, de tal forma que muchos de ellos son considerados elementos estratégicos. Buena parte de ellos se utilizan en la fabricación de equipos tales como televisiones en color, lámparas fluorescentes, discos compactos, lámparas ahorradoras de energía, cristales y otros equipos domésticos.

Todos ellos son vertidos al medio ambiente por industrias productoras de petróleo; cuando se tiran sin control equipos domésticos pasan a los suelos y al agua de los suelos y se van acumulando; esto llevará consigo, si no se pone remedio, su acumulación en plantas, animales y seres humanos.

([http://www.threegold.ca/documents/1\\_RareEarths\\_FLX\\_02.pdf](http://www.threegold.ca/documents/1_RareEarths_FLX_02.pdf)).



Todos estos elementos tienen en general un moderado nivel de toxicidad. Son más peligrosos si se inhalan en forma gaseosa en ambientes de trabajo húmedos, las partículas o gases con estos elementos pueden ser inhalados y pueden causar embolias pulmonares, especialmente durante exposiciones a largo plazo. Pueden ser una amenaza para el hígado por acumulación.

En los animales acuáticos provocan daños a las membranas celulares, lo que tiene varias influencias negativas en la reproducción y en las funciones del sistema nervioso (Lenntech.es).

Las tierras raras analizadas en las setas han sido cerio, disprosio, erbio, escandio, europio, gadolinio, holmio, iterbio, lantano, lutecio, praseodimio, samario, terbio, tulio, itrio y neodimio. En general se sabe poco de la toxicidad de estos elementos, añadiremos solo algún comentario de aquellos de los que sabemos algo más.

#### CERIO (Ce)

El cerio se emplea como nitrato de cerio, asociado a sulfadiazina argéntica, en pomadas dado que potencia la acción antimicrobiana de la sulfamida y mejora la formación de la escara y epitelización (cicatrizantes de quemaduras de segundo y tercer grado).

El cerio es un fuerte agente reductor y arde espontáneamente al contacto con el aire a temperaturas entre 65 y 80°C. El humo desprendido es tóxico. No debe utilizarse agua para detener las llamas de cerio, dado que este reacciona con el agua produciendo gas hidrógeno. Trabajadores expuestos a cerio han experimentado picores, sensibilidad ante el calor y lesiones de la piel. Animales en los que se han inyectado grandes dosis de cerio han muerto debido a paro cardiovascular.

<http://www.uam.es/docencia/elementos/spV21/conmarcos/elementos/ce.html>

### DISPROSIO (Dy)

En Farmacia se emplea en áreas tales como desórdenes metabólicos, CNS, oncología, diabetes, malaria, como antibacteriano, como anti-inflamatorio, en enfermedades genéticas y esclerosis múltiple.

### GADOLINIO (Gd)

Se ha utilizado como contraste en la Resonancia Magnética Nuclear, su aplicación ha producido efectos nocivos, ya que produce fibrosis sistémica nefrótica, demostrándose la toxicidad de este elemento en forma libre, que en un principio se pensaba que era inocuo.  
<http://www.binasss.sa.cr/revistas/rmcc/586/art5.pdf>

### ERBIO (Er)

El erbio metálico en polvo presenta riesgo de incendio y explosión (<http://www.webelements.com/erbium/chemistry.html>).

### ITERBIO (Yb)

Aunque el iterbio es bastante estable, debe almacenarse en contenedores cerrados para protegerlo del aire y la humedad. Todos los compuestos del iterbio deben ser tratados como altamente tóxicos, aunque estudios preliminares parecen indicar que el peligro es limitado. Se sabe sin embargo que los compuestos de iterbio causan irritación en piel y ojos y pueden ser teratogénicos. El polvo de iterbio metálico supone un riesgo de incendio y explosión (<http://www.webelements.com/ytterbium/chemistry.html>).

### ITRIO (Y)

El itrio puede también causar cáncer en humanos, así como aumentar las posibilidades de cáncer de pulmón cuando es inhalado. La radioembolización con microesferas de Ytrio<sup>90</sup> controla localmente la progresión de de los casos de hepatocarcinoma en un 90 % .  
(<http://www.cun.es/nc/la-clinica/servicios-medicos/medicina-interna/al-dia/noticias-del-departamento>).

## 2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

### 2.1 Estudios sobre contenidos de metales en setas

Una de las primeras referencias sobre la acumulación de elementos metálicos y no metálicos en setas corresponde a Mayer and Gorham (1951) quienes encontraron en 10 especies de setas valores promedio de manganeso del orden de 25 mg/kg de y de hierro de 130 mg/kg.

Bertrand (1953) hizo mediciones en 15 especies de setas buscando su contenido en vanadio, obteniendo un valor medio de 0,66 mg/kg; en *Amanita muscaria* encontró valores mucho mayores, entre 60 y 180 mg/kg, valores que indicaban que esta especie acumulaba vanadio. Watkinson (1964) encontró un rango de valores más amplio para el vanadio (entre 30 y 205 mg/kg) y mostró que esta especie acumulaba también selenio, llegando a valores de 9 mg/kg; encontró una correlación entre vanadio y selenio en *Amanita muscaria*, pero al aumentar la acumulación de estos elementos la relación entre ellos cambiaba.

Kosta *et al* (1974) realizaron mediciones de la forma en la que está presente el mercurio en las setas, se estima que menos del 15 % del total de mercurio está en forma de metilmercurio.

Horovitz *et al.* (1974) encontraron un alto contenido de escandio y torio en algunos basidiomicetos, acompañados por cromo (entre 0,4 y 9 mg/kg), cobalto (entre 0,3 y 2,8 mg/kg) y cinc (entre 35 y 440 mg/kg), analizando diversas plantas y cinco especies de hongos en la zona de Tubinga (Alemania).

Stijve *et al.* (1974) publicaron un trabajo de interés para el laboratorio central de Nestlé en Vevey (Suiza) al descubrir en 12 muestras de hongos comestibles, una relación entre mercurio y selenio interesante ya que los resultados mostraron una disminución de la toxicidad del mercurio en presencia de selenio.

Woidich and Pfannhauser (1975) determinaron el contenido de mercurio en hongos comestibles frescos, secos y enlatados, observaron una gran oscilación en las

concentraciones, entre 0,01 y 10 mg/kg en peso seco. En este mismo sentido, Aichberger and Horak (1975) mostraron en el mismo año que el champiñón comercial *Agaricus bisporus* era capaz de acumular gran cantidad de mercurio (0,52 mg/kg; 3,7 y 27,5 mg/kg en peso seco) a partir de sustratos enriquecidos artificialmente con 0,1; 1,0 y 10 ppm de mercurio /peso seco de sustrato, respectivamente.

Aichberger y Horak (1975) observaron también que en *Pleurotus ostreatus* el factor de concentración (cociente entre la concentración de un elemento en la seta y su concentración en el suelo) no varía aunque cambie la concentración de mercurio en el sustrato.

Otros intentos de entender el papel de estos elementos en las setas fueron realizados en la época por Drbal and Kalac 1976; Seeger et al., 1976; Drbal et al., 1975 y Enke et al., 1977 entre otros.

En la Universidad de Ljubljana, Byrne *et al*, (1976) analizaron 10 elementos, cinc, arsenico, bromo, cadmio, cobre, mercurio, yodo, vanadio, manganeso y selenio, en 27 especies de hongos. Compararon los datos con las concentraciones de esos elementos en el suelo del lugar de la recolección, (se consideró que las especies de setas estudiadas no presentaban contaminación por el aire). En general los contenidos de mercurio fueron altos, *Collybia dryophila* alcanzó valores de 45,1 mg/kg, en *Agaricus campestris* el contenido de las muestras alcanzó solamente los 14,1 mg/kg, pero en *Lactarius deliciosus* alguna muestra llegó a 37,6 mg/kg, y aunque en *Boletus edulis* algunas muestras alcanzaron 3 mg/kg, el contenido medio fue 0,9 mg/kg. En algunas especies los autores analizaron por separado los sombreros de las setas y el pie, en la mayor parte de los casos los contenidos fueron mayores en el sombrero que en el pie de las setas, por ser pocas las muestras analizadas no presentaron este resultado como conclusión. Previamente en los años 1971-1972 este mismo equipo había estudiado el contenido de mercurio en setas, encontrando que una fracción del mercurio, en torno al 10 %, estaba en forma de metilmercurio. Describiendo los resultados por elementos, en el caso del cinc en el estudio de 1976 señalan que en todos los casos aparecen valores altos y con un estrecho abanico de variación, lo que para ellos sugiere que este elemento es esencial para los hongos. Algo parecido sucedía con el manganeso y tal vez con el vanadio. En la tabla nº 4 se resumen los contenidos máximos obtenidos en los análisis.

El *Lycoperdon perlatum* mostró ser acumulador de arsénico alcanzando valores de 6,83 mg/kg de peso seco.

En los resultados de cadmio se observa que la especie comestible *Hygrocybe punicea* presentó un contenido muy alto (39,9 mg/kg). La mayor parte de las muestras mostraban algún grado de acumulación del mismo.

metal	Mayor contenido		Otros contenidos		Otros contenidos	
	Especie	mg/kg	Especie	mg/kg	Especie	mg/kg
Hg	<i>Collybia dryophila</i>	45,1	<i>Lactarius deliciosus</i>	37,6	<i>Agaricus campestris</i>	14,1
Mn	<i>Calvatia utriformis</i>	166	<i>Boletus edulis</i>	77	<i>Lactarius piperatus</i>	45
Br	<i>Amanita muscaria</i>	196,5	<i>Amanita pantherina</i>	78,4	<i>Amanita phalloides</i>	34,2
I	<i>Sarcodon imbricatum</i>	11	<i>Coprinus comatus</i>	4,7		
As	<i>Lycoperdon perlatum</i>	6,83				
Cd	<i>Hygrocybe punicea</i>	39,9	<i>Amanita muscaria</i>	14	<i>Macrolepiota procera</i>	11
Cu	<i>Macrolepiota procera</i>	225	<i>Agaricus campestris</i>	221	<i>Lycoperdon perlatum</i>	127
Se	<i>Boletus edulis</i>	19,8	<i>Agaricus campestris</i>	7,7	<i>Lycoperdon perlatum</i>	7
Zn	<i>Lycoperdon perlatum</i>	227				

Tabla n° 4 Contenidos máximos de metales en las especies analizadas

Los contenidos más altos en cobre se presentaron en *Macrolepiota procera*, aunque con muchas variaciones porque en otras muestras el contenido fue 19 mg/kg. El contenido de cobre en *Lycoperdon perlatum* fue de 127 mg/kg (en un estudio anterior de los mismos autores, la concentración de cobre de esta especie fue 396 mg/kg).

Respecto al manganeso, el contenido medio fue de 20 mg/kg, que fue superado por *Calvatia utriformis* 166 mg/kg, por lo que esta especie fue calificada como un hongo acumulador.

El contenido medio de selenio en las muestras fue 1,5 mg/kg, el mayor contenido se presentó en *Boletus edulis*, por lo que según los autores *Boletus edulis* sería una especie acumuladora de selenio. Los análisis realizados en diversas partes de las setas revelan que en el himenio el contenido de selenio es de 2,5 a 3 veces mayor que en el resto del sombrero. En estudios anteriores de otros autores se había concluido que *Amanita muscaria* era acumuladora de selenio (Watkinson, 1964), en este trabajo se confirma cierta tendencia acumuladora de selenio, aunque los contenidos de selenio de *Amanita muscaria* solo lleguen a 4,21 mg/kg.

Al establecer una matriz de correlación entre los elementos en estudio en todas las especies estudiadas, observaron un alto grado de correlación entre Cu/Hg (factor 0,75); entre As/Se (factor 0,69); entre Hg/Se (factor 0,58); Cu/Se (factor 0,57) y entre Se/Zn (factor 0,54), un dato importante fue el alto valor de correlación entre cobre y mercurio y también la correlación que se presentó entre los contenidos de Hg/Se, ya descrita en atún y en las minas de mercurio. Ello les sugirió el uso de los hongos como monitores de contaminación en estudios medioambientales. No se encontró correlación entre vanadio y selenio.

El contenido más alto de cinc lo mostraba la especie *Lycoperdon perlatum* alcanzando valores de 227 mg/kg e incluso 262 mg/kg. En otro estudio previo, los mismos autores habían observado ya valores de 263 mg/kg para *Lycoperdon perlatum*, 434 mg/kg para *Scleroderma vulgare* y 381 mg/kg para *Macrolepiota procera*.

A estos autores les pareció claro que *Amanita muscaria* es también acumuladora de vanadio, y que el elemento se retiene sobre un compuesto orgánico que puede ser extraído con agua o con alcoholes: la amavadina ( $C_{12} H_{20} N_2 V O_{11}$ ).

Posteriormente, Seeger (1976a), del Instituto Farmacológico y Toxicológico de la Universidad de Würzburg (Alemania), estudió en el contenido de Hg en varias partes de *Boletus edulis*. Los resultados mostraron que el contenido de mercurio del sombrero de las setas, entre 4,19 y 6,97 mg/kg, era significativamente mayor que el del pie, y dentro del sombrero en el himenio el contenido era superior al del resto del sombrero. Extendiendo Seeger el trabajo sobre el mercurio a 236 especies mostraba que el contenido de mercurio dependerá de la especie; pero luego, dentro de la misma especie aparecían variaciones por factores desconocidos. Los mayores contenidos en mercurio se asociaron a la familia de las Tricholomataceas. Observaron que la capacidad de almacenamiento de mercurio no disminuía en setas que crecían sobre el suelo aunque pasaran varios años, mientras que las setas que crecían sobre madera mostraron un contenido menor de este elemento.

Esta investigadora (Seeger *et al*, 1976b), estudió el plomo en setas, en 222 especies recolectadas en zonas rurales, el contenido medio de plomo estaba en 10,6 mg/kg en peso seco.

Stijve and Benson (1976), después de analizar varias especies del género *Amanita* mostraron que solo una parte pequeña del mercurio en las setas está en forma de

metilmercurio (tóxico). También comprobaron definitivamente que no hay correlación entre los contenidos totales de mercurio y selenio como afirmaban Byrne y colaboradores. La especie con mayor contenido de mercurio fue *Agaricus macrosporus* con 80 mg/kg de peso seco y 16 mg/kg en *Agaricus campestris*. Se encontró mucho cadmio en *Agaricus campestris*, hasta 75 mg/kg, y en *Agaricus augustus* 32 mg/kg.

Observaron que las setas apenas acumulaban plomo, una muestra de *Agaricus campestris* presentó 22 mg/kg de plomo porque fue recolectada junto a una autopista y una muestra de *Agaricus bisporus* presentó un contenido de plomo de 40 mg/kg. Realizaron análisis de suelos y calcularon los factores de bioconcentración o de concentración (FBC) para mercurio, selenio y cadmio en la especie *Boletus edulis*. El factor de bioconcentración es el cociente entre la concentración de un elemento en la seta y su concentración en el suelo. El factor de concentración de selenio en esta especie fue 600, un valor muy alto. También fueron altos los factores de concentración de mercurio y cadmio por lo que estos autores indicaron que esta especie puede ser usada como monitor de contaminación de estos elementos.

Drbal and Kalac (1976) estudiaron en esa época el contenido de cobalto de 15 especies de setas comestibles, apareciendo los mayores contenidos en *Xerocomus submentosus*, *Agaricus campestris* e *Ixocomus variegatus*.

Trabajaron también con especies de *Agaricus* Laub *et al.*, (1977) del Instituto Químico de Treveris en Alemania; sobre 71 muestras de setas describieron que las especies *Agaricus bisporus* y *Agaricus campestris* acumulan mucho menos cadmio que *Agaricus arvensis* y *Agaricus silvícola*.

Stijve (1977) estudió el contenido de selenio en 83 especies de hongos silvestres, observó que la concentración de este elemento variaba con la especie, los resultados oscilaban entre 0,012 mg/kg y 20 mg/kg de peso seco; las concentraciones mas altas se encontraron en Agaricáceas y alguna Boletácea (*Boletus edulis*, 20 mg/kg). También observó que los hongos que crecen sobre la madera tenían poco Se, y que el contenido de Se en tres

especies (*Boletus edulis*, *Suillus luteus* y *Amanita muscaria*) era mayor en el sombrero que en el pie de cada seta.

Seeger (1978a) nos muestra por primera vez el contenido de potasio en 1.075 muestras correspondientes a 410 especies, indicando que su valor oscilaba entre 1,5 y 117 g/kg peso seco. Estos contenidos dependieron de la especie, siendo los más altos en Coprináceas y los más bajos en Poliporáceas. Esta investigadora observó una correlación positiva entre contenido en potasio y contenido de agua en las setas y que los contenidos de potasio eran mayores en el sombrero que en el pie de las setas. Como es normal en todos los seres vivos, la concentración de potasio fue entre 20 y 40 veces mayor en las setas que en los suelos correspondientes.

Seeger (1978b) publica un artículo sobre el contenido de cadmio en setas; estudió 1.049 muestras de 402 especies, del sur de Alemania. Sus contenidos de cadmio oscilaron entre 0,1 y 120 mg/kg peso seco, dependiendo de la especie. Predominaron las especies con bajo contenido en cadmio, el 68 % contenían menos de 2 mg/kg. Sin embargo, en 41 especies aparecieron muestras con contenidos mayores de 10 mg/kg. Muestras con más de 50 mg/kg en *Agaricus augustus*, *Agaricus perrarus*, *Agaricus silvícola*, *Agaricus macrosporus*, *Agaricus maleolens* e *Inocybe bongardii*. Dentro de cada seta el máximo contenido en cadmio se presentó en las laminillas y el menor en el pie. En las setas que acumularon cadmio su contenido fue mayor que el contenido en el suelo.

Byrne *et al.* (1979) se concentran en un nuevo elemento, la plata junto a otros 8 elementos. En 6 especies de *Agaricus* se encontraron altas concentraciones de plata con valores entre 10 y 133 mg/kg, siendo el contenido máximo en *Agaricus campestris*. En el otro extremo *Macrolepiota procera* y *Leucoagaricus pudicus* apenas la acumulaban. *Boletus edulis* se mostró acumuladora, específicamente en el himenio (41,4 mg/kg) y en la zona carnosa del sombrero (11,8 mg/kg). Las menores concentraciones de plata se dieron en *Scleroderma vulgare*. Según estos investigadores parecen existir coincidencias entre especies que acumulan plata y las especies conocidas como acumuladoras de cadmio y mercurio. Con respecto a la concentración de plata en el suelo el factor de concentración está entre 100 y 1.000 para las especies de *Agaricus*. Los niveles de oro tendieron a ser mayores en los



ejemplares con mayor contenido de plata, se encontró 0,78 mg/kg de oro en *Agaricus campestris*; podría ser interesante analizar esta seta como indicador de oro en suelos. La mayor concentración de arsénico se encontró en *Laccaria Amethystina*. Algunas setas acumularon hasta 150 mg/kg de cesio, en concreto la especie *Cortinarius traganus*.

Seeger and Beckert (1979) investigaron otro elemento en setas que es esencial en todos los seres vivos, el magnesio. El estudio se realizó sobre 1.047 muestras de 402 especies de setas silvestres recogidas en el sur de Alemania. La medida se realizó mediante espectrometría de absorción atómica con llama aire-acetileno. Los contenidos oscilaron entre 390 y 4.640 mg/kg peso seco; el nivel de magnesio dependía del género y la especie, se encontraron mayores contenidos en las Coprináceas y los menores en las Boletáceas. Como el contenido en los suelos de magnesio era similar no se puede hablar de bioacumulación, pero sí de condicionante del suelo a efectos de calidad alimentaria de la seta. Tampoco se encontraron diferencias significativas entre las setas jóvenes y las que tenían más tiempo.

Piepponen *et al.* (1983), del Laboratorio de Investigación Alimentaria de Espoo (Finlandia), estudiando el contenido en selenio de 142 muestras, correspondientes a 38 especies de hongos comestibles, la mayoría silvestres y algunos cultivados, observaron que el contenido de selenio varía mucho según la especie de hongo. El mayor contenido de selenio, se encontró en *Boletus edulis* (17 mg/kg peso seco); otras especies con mucho selenio fueron *Macrolepiota procera* 5 mg/kg y *Agaricus sp.* 2,7 mg/kg, *Lactarius torminosus* 1,9 mg/kg y *Marasmius oreades* 1,6 mg/kg. El contenido de selenio de las otras especies fue poco importante. Estas cantidades no presentan ningún riesgo alimentario.

Schmitt y Meisch (1985) en un artículo recogen su investigación durante varios años sobre la acumulación de cadmio en 28 especies de *Agaricus* y otras 52 especies de setas europeas, estudiaron también los contenidos de cinc y cobre. Diez especies de *Agaricus* y otras tres presentaron como característica específica la acumulación de cadmio, en algunos

casos el contenido de cadmio superó 100 mg/kg peso seco, y no mostró correlación con la asimilación de cinc y cobre. La máxima concentración fue 300 veces mayor que la del suelo, la acumulación fue independiente de la concentración de cadmio del suelo y del tipo de suelo. Estos autores aislaron una proteína fijadora de cadmio en *Agaricus macrosporus*, la cadmio-micofosfatina de peso molecular 12.000 daltons, que contiene fósforo, glucosa y galactosa.

La importancia bioquímica del cadmio para estas especies de *Agaricus* acumuladoras de este elemento se ha estudiado en un micelio de *Agaricus abruptibulbus*, que careciendo de Cd, incrementaba su crecimiento un 100 % en presencia de 0,5 mg Cd/l en el medio nutriente; repitiendo el mismo proceso con cinc no se produjo variación en el crecimiento, hay que pensar en un específico sistema de transporte de cadmio dentro del hongo.

Zurera Cosano *et al.* (1988), de la Universidad de Córdoba, estudiaron el contenido de plomo y cadmio en 89 muestras de setas correspondientes a 8 especies diferentes; el método empleado fue espectrometría de absorción atómica. El contenido en plomo osciló entre 0,058 mg/kg y 1,85 mg/kg, y el de cadmio entre 0,01 y 5,55 mg/kg; los más altos niveles se encontraron en *Agaricus campestris*.

Kojo and Lodenius (1989) del Departamento de Conservación del Medio Ambiente de la Universidad de Helsinki, publicaron un artículo en sobre los contenidos de cadmio y mercurio en setas y los mecanismos de transporte y acumulación. Investigadores anteriores asumieron que la acumulación de mercurio podría depender de proteínas ricas en radicales sulfhidrilo, disulfuro y de metionina. Se ha encontrado el cadmio fijado a proteínas de bajo peso molecular en hongos, sin embargo en proteínas ricas en cadmio no se han encontrado grupos sulfhidrilo; en este trabajo se quería analizar la presencia de siete metales en relación con algunos parámetros fisiológicos.

Se midió en primer lugar la variación de contenidos de cadmio y mercurio en el género *Agaricus*. En algunas especies se analizaron por separado ejemplares jóvenes y ejemplares totalmente desarrollados, y en algunos casos las diferencias de contenidos entre el sombrero de la seta, el pie y las laminillas.

Estos autores midieron el contenido en metilmercurio por cromatografía de gases en ejemplares de *Agaricus*; la fijación de mercurio en *Lagermannia gigantea* se estudió por filtración con gel y se midió la actividad de la catalasa. Se midió el contenido de grupos sulfhidrilo en 36 especies usando una modificación del método de Sedlak y Lindsay (1968), se hicieron dos medidas “grupos sulfhidrilo totales” y “grupos sulfhidrilo fijados a proteínas”, la diferencia es grupos sulfhidrilo libres. El análisis de metales se hizo por espectrometría de absorción atómica cámara de grafito en el caso del mercurio, y por espectrometría de absorción atómica de llama para los otros metales.

Los resultados mostraron una gran variación en los contenidos de cadmio y mercurio entre las diversas especies de *Agaricus*; incluso dentro de la misma especie las diferencias entre los contenidos de unas muestras y otras fueron grandes; no se apreciaron diferencias por el tamaño o la edad de las setas. En *Agaricus campestris* las laminillas contenían mucho más mercurio que el resto de la seta, con el cadmio no ocurría lo mismo.

Sólo una pequeña parte del contenido en metilmercurio, un 5 %, pudo ser detectado, la fijación del mercurio parece concentrada en compuestos de gran peso molecular.

Al medir la actividad de la catalasa apareció una correlación entre esta actividad y el contenido de mercurio de las setas, las setas que crecían en praderas mostraron más actividad de la catalasa y más contenido en mercurio que las que crecían en los bosques.

En las setas que crecían en las praderas el contenido de grupos sulfhidrilo totales fue mayor que el de las especies de los bosques. De media el 83% de grupos sulfhidrilo estaban fijados a proteínas. Hay una fuerte correlación entre contenido de grupos sulfhidrilo y contenido en mercurio en hongos micorrícicos, esta correlación es débil para el cadmio y no existe para aluminio, cobre, manganeso, hierro y cinc.

Dentro del género *Agaricus* aparece una fuerte correlación entre los contenidos de mercurio y los de cadmio aunque parece que, en los hongos, ambos metales usan distintos mecanismos de acumulación. Por otro lado, parece ser que el cinc compite con el cadmio en cuanto a su asimilación por las setas, pero no con el mercurio.

En un trabajo de Bem *et al.* (1990) se comprobó que si se añadía mercurio inorgánico al substrato de cultivo en las especies *Agaricus bisporus* y *Pleurotus ostreatus*, que tienen la capacidad de acumular mercurio en el cuerpo fructífero, el mercurio era fijado principalmente por la fracción de proteínas de alto peso molecular.

Byrne *et al* (1991), estudiando la capacidad de la *Laccaria amethystina* para acumular arsénico, encontraron concentraciones entre 109 mg/kg y 200 mg/kg peso seco. En procesos de extracción con agua hirviendo o con “extracción tri-tampón en frío- cold tris buffer a pH 7,6” se conseguía transferir un 60-70 % del arsénico a la fase acuosa y el fraccionamiento de los compuestos de arsénico por cromatografía gel sephadex se demostró que no estaban asociados con proteínas ni con compuestos orgánicos de masa molecular superior a 4.000 Da. El compuesto fundamental en el extracto fue el ácido dimetilarsénico y la cantidad de ácido metilarsénico suponía menos de un 10 % del arsénico total.

En un trabajo de Bem *et al.* (1990) se comprobó que si se añadía mercurio inorgánico al substrato de cultivo en las especies *Agaricus bisporus* y *Pleurotus ostreatus*, que tienen la capacidad de acumular mercurio en el cuerpo fructífero, el mercurio era fijado principalmente por la fracción de proteínas de alto peso molecular.

Vetter (1994a), del Departamento de Botánica de la Universidad de Budapest, publicó un estudio sobre el contenido en arsénico y cadmio de 88 muestras de setas. Se han encontrado especies de setas en otras investigaciones que acumulan mucho arsénico como *Laccaria amethystina* y cantidades excepcionalmente altas en *Sarcosphaera coronaria* (entre 360 y 2.130 mg/kg). El máximo contenido en arsénico en el trabajo de Janos Vetter se dio en *Macrolepiota rhacodes* (26,5 mg/kg), otras especies con alto contenido fueron *Clitocybe inversa* (14,69 mg/kg) y varias especies del género *Agaricus* como *Agaricus purpurellus* (14,96 mg/kg) y *Agaricus augustus* (11,96 mg/kg). Los habitats de las muestras de *Agaricus* fueron variados lo que excluye la posibilidad de que los contenidos de arsénico se deban a contaminación o a alto contenido del suelo. De acuerdo con Stijve, se conoce poco de la forma en la que se acumula el arsénico en las setas. Los máximos contenidos en cadmio se dieron en *Agaricus purpurellus* (86,2 mg/kg), *Agaricus silvaticus* (49,37 mg/kg), *Agaricus abruptibulbus* (45,00 mg/kg) y *Amanita muscaria* (22,20 mg/kg); algunas *Russulas* presentaron también apreciables contenidos de cadmio. El autor concluye que los contenidos en cadmio parece que se distribuyen por grupos taxonómicos, por géneros en este caso.

También Vetter (1994b) mostró que las setas comestibles no eran capaces de acumular potasio. El contenido medio encontrado (34,35 mg/kg peso seco), resulta interesante con vistas a la nutrición humana.

Byrne *et al* (1995) trabajando sobre los compuestos de arsénico presentes en las setas, estudiaron las especies *Sarcosphaera coronaria*, *Laccaria amethystina*, *Sarcodon imbricatum*, *Entoloma lividum*, *Agaricus haemorrhoidaius*, *Agaricus placomyces* y *Lycoperdon perlatum*. En *Sarcosphaera coronaria* se encontró sólo ácido metilarsénico, en *Entoloma lividum* arsenitos y arsenatos, en *Laccaria amethystina* el principal compuesto fue ácido dimetilarsénico, en el resto de especies el compuesto de arsénico más importante fue arsenobetaina, una forma que antes sólo se había encontrado en seres vivos marinos.

Yoshida y Muramatsu (1994) señalaron que el micelio de los hongos saprofitos se localiza fundamentalmente en los horizontes más superficiales del suelo, en los cuales se concentran la mayor cantidad de los metales pesados, mientras que el micelio de las especies micorrízicas se encuentra normalmente en horizontes más profundos; esto podría explicar que las setas saprofitas presentaran mayor contenido en metales que las micorrízicas.

Michelot *et al.*, (1995) del Laboratorio de Química de las Sustancias naturales de Paris, publicaron en un estudio sobre el contenido de metales en 92 muestras de setas, el método empleado fue ICP-espectrometría de emisión atómica; los resultados sugieren que hay diversos mecanismos y modos de transporte involucrados, incluso algunos elementos pueden ser acumulados por diferentes procedimientos.

Jorhem *et al.* (1995), del Departamento Nacional de Administración Alimentaria de Uppsala, estudiaron los niveles de nueve elementos traza en hongos comestibles, plomo, cadmio, cromo, níquel, cobalto, cinc, cobre, manganeso y selenio; encontraron altas concentraciones de algunos de estos elementos. *Rozites caperata* presentó altos contenidos de cadmio. En *Lycoperdon perlatum* y *Macrolepiota procera* los contenidos de plomo estaban por encima de 2,5 mg/Kg peso fresco. El contenido de níquel fue bajo en casi

todas las especies, por debajo de 0,1 mg/kg peso fresco, excepto en *Albatrellus ovinus* en la que la concentración media fue 0,72 mg/kg peso fresco. El máximo contenido en cromo se encontró en *Macrolepiota procera* 0,091 mg/kg peso fresco. En *Agaricus augustus* la concentración de cobalto fue excepcionalmente alta 0,28 mg/Kg peso fresco. Los contenidos de cobre y cinc fueron altos en *Lycoperdon perlatum* y *Macrolepiota procera*. El contenido de selenio fue muy alto en *Boletus edulis* (figura nº 8). Los resultados mostraron que en algunas especies aparecían diferencias apreciables en el contenido de un mismo metal (el plomo).



Figura nº 8. *Boletus edulis*

Fisher *et al.* (1995) observaron que algunas setas transforman el mercurio inorgánico en metilmercurio y pueden acumularlo; observaron también altos niveles de asimilación de metilmercurio en macromicetos. Según estos autores, para algunas especies el principal factor que determina el contenido de mercurio es el grado de contaminación del substrato con este elemento o la forma química en que se presenta.

Hoiland (1995) indicó que la degradación de las sustancias polifenólicas favorece la liberación y captación de los metales; como las especies de setas saprofitas terrícolas muestran mayor actividad descomponedora esto podría justificar que estas setas muestren mayor contenido en metales.

J. Falandysz *et al* (1994) publicaron un estudio sobre el contenido en plata de 527 muestras de setas pertenecientes a 25 especies distintas y a seis familias, comparando los contenidos de muestras de la misma especie, pero recolectadas en sitios diferentes. Se analizaron también los contenidos de plata del suelo sobre el que crecen. Cuando el

contenido es similar el cociente entre las dos concentraciones, de la seta y del suelo, (factor de concentración FBC) es próximo a uno. Sólo *Agaricus campestris* (35 mg/kg peso seco) y *Agaricus augustus* (entre 2 y 6,9 mg/kg) mostraron ser especies bioacumuladoras de plata. Concentraciones por encima de 1 mg/kg se dieron en *Boletus aestivalis*, *Lepista nuda* y *Lepista personata*.

Estos autores también estudiaron este mismo año la asimilación de plata por *Agaricus bisporus* desarrollado sobre un sustrato enriquecido con sales de plata a diferentes concentraciones. Las mayores concentraciones de plata se dieron sobre el sustrato más enriquecido alcanzando 150 mg/kg peso seco, sin embargo el factor de concentración se fue reduciendo al aumentar la concentración en el sustrato.

Otros investigadores han centrado sus trabajos en el estudio de los factores que pueden tener influencia en la distribución de minerales en las setas. El equipo de Latiff *et al* (1996), de la Universidad de Malasya, se propuso estudiar estos factores en siete especies de setas, analizaron la distribución de minerales en el sombrero y en el pie de siete especies de setas comestibles. Las especies fueron *Pleurotus sajor-caju*, *Agaricus bisporus*, *Auricularia aurícula*, *Lentinus eodes*, *Termitomyces sp.*, *Schizophyllum commune* y *Ganoderma sp.*; en 4 especies se separaron los sombreros y los pies de las setas como muestras distintas. El método de análisis empleado fue “Instrumental neutron Activation Analysis” y se analizaron 14 elementos.

En los resultados se observó que casi todos los elementos están preferentemente en el sombrero de las setas, es decir se da mayor concentración en el sombrero que en el pie, excepto el lantano y el antimonio.

Apareció un contenido excepcionalmente alto de sodio en *Agaricus bisporus* y de hierro en *Termitomyces sp.* En las 4 primeras especies se dio una relación inversa entre los contenidos de sodio y rubidio; si el contenido en hierro es bajo predomina el rubidio o el sodio, sin embargo si el contenido de hierro es alto entonces sodio y rubidio se encuentran en niveles comparables. Concluyen también que cuanto más metálico es un elemento, se encuentra en menor concentración en las setas. Las máximas concentraciones de manganeso se dieron en *Auricularia aurícula* 77 mg/kg y *Ganoderma sp.* 62 mg/kg. El mayor contenido de lantano en *Termitomyces sp.* 3,5 mg/kg; el mayor contenido de bromo en *Schizophyllum commune* 98,5 mg/kg; el mayor contenido en sodio en *Agaricus bisporus* 1.470 mg/kg; el mayor contenido en rubidio en *Pleurotus sajor-caju* 182 mg/kg;

el mayor contenido en hierro en *Termitomyces sp.* 1.091 mg/kg y el máximo contenido en Zn también en *Termitomyces sp.* 188 mg/kg.

Según Gabriel *et al.* (1997) los menores contenidos de metales encontrados en las especies cultivadas y saprofitas sobre madera pueden explicarse por el pequeño volumen de substrato sobre el que crecen, y por la baja concentración de metales que normalmente presentan estos substratos.

Otros autores se han centrado también en el estudio de los contenidos de mercurio; Vetter and Berta (1997a) analizaron el contenido de mercurio en 112 muestras de setas comestibles; el contenido medio de mercurio de todas las muestras fue 1,72 mg/kg de masa seca. Además de *Agaricus* y *Macrolepiota*, ya conocidos como acumuladores de mercurio, se encontraron altos niveles en *Lycoperdon perlatum*, con un promedio de 2,94 mg/kg y en las especies de *Lepista* con un promedio de 3,02 mg/kg. Estos datos confirman la necesidad de prestar atención a los contenidos de mercurio en setas comestibles.

Se han llevado a cabo varios trabajos sobre metales en setas en Turquía. Sesli and Tüzen (1999), de la Universidad de Trabzon (Turquía), en la tabla nº 5 se recogen los resultados de máximos contenidos de 9 elementos traza en 109 especies de setas analizadas y la especie en la que aparecieron esos contenidos.

cación	Máximo mg/kg peso seco	Especie	Máximo mg/kg peso seco	Especie
Hg	1,98	<i>Lepista inversa</i>	1,93	<i>Clitocybe houghtonii</i>
Pb	5,64 cerca de carretera	<i>Hypholoma fasciculare</i>	4,10	<i>Hypholoma capnoides</i>
Cd	3,61	<i>Hydnum repandum</i>	3,60	<i>Clitocybe houghtonii</i>
Fe	1.190	<i>Hygrophorus unicolor</i>	1.025	<i>Paxillus atromentosus</i>
Cu	145	<i>Hygrophorus unicolor</i>	133	<i>Lycoperdon sp.</i>
Mn	152	<i>Paxillus atromentosus</i>	140	<i>Polyporus squamosus</i>
Zn	252	<i>Paxillus atromentosus</i>	203	<i>Polyporus squamosus</i>
Co	0,62	<i>Amanita rubescens</i>	0,54	<i>Amanita muscaria</i>
As	2,36	<i>Amanita vaginata</i>	2,15	<i>Amanita rubescens</i>

Tabla 5. Resumen de los máximos contenidos de metales Sesli and Tuzen (1999)



El mínimo contenido en plomo se dio en *Pleurotus ostreatus* 0,17 mg/kg

Estos autores comprobaron que la concentración de metales pesados depende del pH del suelo y su contenido en materia orgánica; también depende de la capacidad de cada especie de extraer los elementos del sustrato. En este trabajo dentro de cada especie diferían considerablemente los contenidos de un mismo elemento. No aparecían diferencias en las concentraciones de elementos entre hongos saprofitos y micorrícicos. En general las mayores concentraciones de elementos se dieron en la familia de las Tricholomatáceas.

Otro aspecto de las investigaciones consistió en encontrar los compuestos a los que están asociados los metales dentro de las setas. Slejkovec *et al.* (1999) estudiaron las formas en las que se presentaba el arsénico en las setas, tanto compuestos de arsénico orgánicos como inorgánicos. Después de la separación de arsenito, ácido dimetilarsénico, ácido metilarsénico y arseniato en una columna, se analizó el contenido de arsénico utilizando tres métodos de espectrometría. Se aplicó a las especies *Laccaria amethystina*, *Laccaria laccata*, *Boletus cavipes* y *Thelephora terrestris* recolectadas en zona no contaminada; en *Laccaria amethystina* el 97 % del arsénico se encontró en forma de ácido dimetilarsénico y el 3 % en forma de arsenito. En *Laccaria laccata* el 80 % fue arseniato y un 14 % arsenito. En *Thelephora terrestris* el 70 % fue arsenito y el 30 % arseniato, es decir sólo compuestos inorgánicos. En *Boletus cavipes* el 50 % fue arseniato, el 40 % arsenito y el 10 % ácido dimetilarsénico.

Kalac & Svoboda (2000) recogieron datos de un análisis de la concentración de elementos traza en setas comestibles, revisando todos los resultados publicados hasta entonces en los que se investigaba a las setas como posibles bioindicadores de contaminación y se buscaban especies comestibles que acumularan altos niveles de algunos elementos traza. Se detectó que algunas especies de setas silvestres presentaban altas concentraciones de algunos elementos, especialmente cadmio, mercurio, plomo y cobre. Los autores estudiaron los artículos y los datos que se referían fundamentalmente a los aspectos toxicológicos y nutricionales sacando las siguientes conclusiones:

a) Las concentraciones de los elementos en las setas es un factor que depende de la especie de seta. La composición del substrato es un factor importante, pero existen grandes diferencias en la asimilación de metales individuales de una especie a otra aunque crezcan sobre el mismo substrato.

b) Las concentraciones de cinc y manganeso en las setas son comparables con las concentraciones de estos elementos en el substrato; las concentraciones de hierro y plomo son más bajas en las setas que en el substrato y las concentraciones de cadmio, mercurio y cromo suelen ser mayores en las setas que en el substrato, es decir estos elementos tienden a acumularse. Los factores de concentración que se dan en estos trabajos están entre 30- 500 en el caso del mercurio, entre 50 y 300 para el cadmio, mientras que para el plomo varían entre 0,1 y 0,01.

En la tabla nº 6 podemos ver los contenidos de mercurio más frecuentes en cada especie.

Nº especie	<0.5	0.5±1	1±2	2±5	5±10	10±20	Referencias
1 <i>Boletus aestivalis</i>			*	*			(Falandysz & Kryszewski, 1996; Kalac et al., 1989b; Kalac & Slapetová, 1997)
2 <i>Boletus edulis</i>					*		(Falandysz & Kryszewski, 1996; Kalac et al., 1989b; Kalac & Slapetová, 1997)
3 <i>Xerocomus badius</i>	*	*					(Bargagli & Baldi, 1984; Falandysz, Marcinowicz & Chwir, 1996; Falandysz, Marcinowicz, Danisiewicz & Galecka, 1997; Kalac et al., 1989b; Kalac & Slapetova, 1997; Sova et al., 1991)
4 <i>Xer. chrysenteron</i>	*	*					(Falandysz & Kryszewski, 1996; Falandysz et al., 1997; Kalac et al., 1989b; Kalac & Slapetova, 1997)
5 <i>Xer. subtomentosus</i>	*	*					(Falandysz et al., 1996; Kalac et al., 1989b; Kalac & Slapetova, 1997)
6 <i>Suillus variegatus</i>	*						(Kalac et al., 1989b; Kalac & Slapetova, 1997)
7 <i>Sui. luteus</i>							No data.
8 <i>Sui. grevillei</i>	*						(Kalac et al., 1989b; Sova et al., 1991)
9 <i>Leccinum scabrum</i>	*						(Cibulka et al., 1996; Falandysz & Kryszewski, 1996; Falandysz et al., 1997; Kalac & Slapetova, 1997)
10 <i>Cantharellus cibarius</i>	*						(Kalac et al., 1989b)
11 <i>Agaricus campestris</i>			*	*	*		(Andersen et al., 1982; Kalac et al., 1989b; Kalac & Stasiškova, 1994; Kalac & Slapetova, 1997; Sova et al., 1991; Zurera, Rincon, Arcos & Pozo-Lora, 1986)
12 <i>Ag. arvensis</i>				*	*	*	(Kalac & Stasiškova, 1994; Kalac & Slapetova, 1997; Sova et al., 1991; Wilcke, 1989)
13 <i>Ag. silvaticus</i>				*			(Andersen et al., 1982; Kalac & Stasiškova, 1994; Wilcke, 1989)
14 <i>Ag. silvicola</i>				*			(Kalac & Stasiškova, 1994; Sova et al., 1991)
15 <i>Macrolepiota rhacodes</i>				*	*		(Andersen et al., 1982; Kalac et al., 1989b; Kalac & Slapetova, 1997; Vetter & Berta, 1997)
16 <i>Mac. procera</i>				*	*	*	(Cibulka et al., 1996; Falandysz & Kryszewski, 1996; Falandysz et al., 1996; Kalac et al., 1989b; Kalac & Slapetova, 1997; Vetter & Berta, 1997; Zurera et al., 1986)
17 <i>Amanita rubescens</i>	*	*					(Cibulka et al., 1996; Falandysz & Kryszewski, 1996; Kalac et al., 1989b; Kalac & Slapetova, 1997; Sova et al., 1991)
18 <i>Lepista nuda</i>				*	*	*	(Andersen et al., 1982; Kalac et al., 1989b; Kalac & Slapetova, 1997; Sova et al., 1991; Vetter & Berta, 1997; Zurera et al., 1986)
19 <i>Calocybe gambosa</i>					*	*	(Kalac et al., 1989b; Kalac & Slapetova, 1997)
20 <i>Armillaria mellea</i>	*						(Cibulka et al., 1996; Falandysz et al., 1996; Kalac et al., 1989b; Vetter & Berta, 1997; Wilcke, 1989)
21 <i>Russula aeruginea</i>	*						(Falandysz & Kryszewski, 1996; Kalac et al., 1989b)
22 <i>Rus. cyanoxantha</i>		*					(Kalac et al., 1989b; Sova et al., 1991)
23 <i>Lactarius deliciosus</i>	*	*					(Falandysz et al., 1996; Falandysz et al., 1997; Vetter & Berta, 1997; Zurera et al., 1986)
24 <i>Lact. volemus</i>				*			Kalac et al., 1989b)
25 <i>Lycoperdon perlatum</i>			*	*			(Cibulka et al., 1996; Falandysz et al., 1996, 1997; Sova et al., 1991; Vetter & Berta, 1997)

Tabla nº 6: Concentraciones habituales de Hg (mg kg<sup>-1</sup> materia seca) en cuerpos fructíferos de setas (Kalac & L. Svoboda, 2000)

La edad de la seta o su tamaño son menos importantes, aunque algunos autores informan de altas concentraciones de metales en ejemplares jóvenes de setas; esto se explica porque

el transporte de metales desde el micelio a la seta es intenso en el comienzo de la fructificación, en el tiempo siguiente de aumento de la masa del carpóforo la concentración del metal decrece.

La proporción de la concentración del metal que corresponde a deposición atmosférica parece ser de poca importancia debido a la corta vida de la seta (ordinariamente entre 10 y 15 días). En opinión de los autores sí influye mucho la edad del micelio; si hay varias fructificaciones, las más altas concentraciones de metales se producen en la primera fructificación, esto se suele observar así en las setas cultivadas. Las concentraciones de metales encontradas en *Agaricus bisporus* silvestre fueron mayores que las de *Agaricus bisporus* cultivado, esto puede ser explicado, no sólo por las diferencias en la composición del substrato y en los niveles de contaminación, sino también por la edad del micelio, que puede ser de varios años en el silvestre y sólo de varios meses en el cultivado. Todos estos datos explican la variabilidad en la concentración de elementos en las setas.

Los elementos se distribuyen desigualmente dentro de la seta, las más altas concentraciones suelen corresponder al himenio, después en el resto del sombrero de la seta, y donde menor nivel hay en la mayor parte de los casos es en el pie de la seta. El mecanismo de transporte de metales desde el micelio hasta el cuerpo fructífero o seta no es bien conocido. Es probable que, en el caso del mercurio, influya el contenido de grupos sulfhidrilo de la proteína portadora, mientras que en el cadmio el mecanismo es distinto.

Sobre el potencial bioindicador la conclusión de muchos trabajos es que no hay especies que puedan ser consideradas como exacto indicador de contaminación ambiental, pero las setas pueden ser útiles para distinguir entre zonas contaminadas y no contaminadas. Por ejemplo *Mycena pura*, *Lepista nuda*, *Lycoperdon perlatum* y *Coprinus comatus* parecen tener alto valor informativo como bioindicadores para el plomo. Se observaron altas concentraciones de metales pesados en zonas contaminadas, tales como las próximas a vías de tráfico intenso, terrenos con vertidos de lodos de depuradora, o zonas próximas a áreas de emisión como es el caso de las fundiciones o factorías de metales.

Los resultados de más de 150 trabajos señalan que los metales más importantes desde el punto de vista toxicológico son el cadmio y el mercurio, y en menor medida el plomo; pero su valoración es difícil debido al limitado conocimiento sobre sus formas químicas y su biodisponibilidad para el ser humano.

Las máximas concentraciones de cadmio aparecen en el género *Agaricus* que parece ser un género altamente acumulador, puede alcanzar de 100 a 300 mg/kg de peso seco. No se conocen las formas químicas en las que se presenta el cadmio en las setas.

Mientras que la información inicial sobre la disponibilidad del cadmio en setas para el ser humano decía ser baja, se pensaba que sólo un 10 % del cadmio estaba en forma absorbible por el ser humano; estudios posteriores han observado mayor absorción de cadmio a partir de las setas que a partir de sales inorgánicas de cadmio, lo que supondría un alto riesgo para la salud.

Los datos de varios autores mostraron una muy alta acumulación de mercurio en *Calocybe gambosa* (figura nº 9), *Lepista nuda* y *Agaricus arvensis* (Kalac *et al* 1989; Kalac & Slapetova, 1997; Sova *et al* 1991); otras especies que mostraron altos niveles de acumulación fueron *Macrolepiota procera*, *Macrolepiota rhacodes*, otras especies del género *Agaricus* y, en menor medida, *Boletus edulis*.



Figura nº 9. *Calocybe gambosa*

El mercurio en la seta cultivada *Agaricus bisporus* está fijado en su mayor parte a proteínas de alto peso molecular; en *Pleurotus ostreatus* es al revés, la mayor parte está fijado a moléculas más pequeñas. Según algunos autores sólo un 16 % del total de mercurio está en forma de metilmercurio (muy tóxico) en *Agaricus sp.* y *Collybia sp.* (Kojo & Lodenius, 1989; Stjve & Besson, 1976; Minagawa *et al* 1980). *Agaricus bisporus* se ha mostrado muy sensible a los aumentos de contenido de mercurio en el substrato, mientras que *Pleurotus ostreatus* no se muestra muy afectado.

Tres especies mostraron ser acumuladoras de plomo en gran cantidad *Lycoperdon perlatum*, *Macrolepiota rhacodes* y *Lepista nuda*; en las proximidades de fundiciones de plomo se encontraron niveles de plomo extremadamente altos en muchas especies. Los datos mostraron también que algunas especies acumulaban cobre, pero en cantidades que no presentaban riesgos para la salud, de 100 a 300 mg/kg.

Los niveles de algunos metales perjudiciales fueron considerablemente más bajos en setas cultivadas que en los ejemplares silvestres de la misma especie. La asimilación de metales en *Agaricus bisporus* a partir del substrato decrece en el siguiente orden Hg > Zn > Cd y Pb; mientras que en *Pleurotus ostreatus* el orden es Cd > Hg y Zn. *Pleurotus ostreatus* disminuye su factor de concentración del cadmio si aumenta la concentración de cadmio en el substrato; esta seta tiene probablemente un mecanismo regulador de la asimilación de cadmio. Los contenidos de cadmio en *Pleurotus ostreatus* fueron del orden de 10 veces mayores que los de *Agaricus bisporus*.

En los procesos de conservación de las setas, tales como secado, lavado, congelado o pelado, pueden disminuir las concentraciones de cadmio, plomo, cobre y cinc hasta un 40%.

Falandysz and Bielawski (2001a), grupo de investigación de la Universidad de Gdansk, Departamento de Química medioambiental y Toxicología, estudiaron la presencia de mercurio en setas en la zona de Augustow, lugar sin fuentes de contaminación conocidas. Las especies con mayor concentración de mercurio fueron *Boletus pinophilus*  $2 \pm 0,8$  mg/kg, *Boletus edulis*  $2,3 \pm 1,1$  mg/kg, *Sarcodon imbricatus*  $2,3 \pm 0,5$  mg/kg y *Rozites caperata*  $0,72 \pm 0,38$  mg/kg, siendo mayor la concentración en los sombreros de estas setas que en el pie. El caso de *Boletus edulis* es ya ampliamente conocido, menos conocido como acumulador de mercurio es *Boletus pinophilus* y habrá que compararlo con otros análisis que se realicen. La menor concentración se dio en *Cantharellus cibarius*. Concluyen que el contenido de mercurio es un fenómeno que depende de la especie claramente, y no depende de las familias, sin embargo no se conocen las características que determinan su capacidad de asimilar y acumular mercurio. Es conocido que sólo una pequeña parte del mercurio total que se encuentra en las setas está en forma de metilmercurio. Una buena parte de las especies estudiadas exceden el límite de tolerancia de mercurio para alimentos de 0,02 mg/kg peso fresco.

Falandysz con otros investigadores (2001b) analizaron 38 elementos en 18 especies de hongos comestibles, recolectados todos en zonas libres de contaminación. Se emplearon dos métodos de análisis después de la digestión en microondas "Inductively Coupled Plasma Atomic Emisión Spectrometry" ICP-AES para determinar aluminio, calcio, potasio, magnesio, sodio, fósforo y silicio; y por otra parte "Double-focused High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry" ICP-HR-MS para determinar los otros 30 elementos.

El potasio fue el elemento más abundante con valores medios entre 26 y 70 mg/g de peso seco, las máximas concentraciones de potasio se encontraron en *Tricholoma flavovirens* entre 47 y 83 mg/g. Las mayores concentraciones de fósforo se dieron en *Agaricus campestris* 20 mg/g peso seco. Los contenidos de magnesio fueron similares en todas las especies analizadas, entre 0,6 y 2,5 mg/g. El cinc, elemento esencial en nutrición humana, fue abundante, *Tricholoma flavovirens* 460 mg/kg, *Boletus edulis* 290 mg/kg y *Leccinum scabrum* con 220 mg/kg fueron las especies que presentaron mayores concentraciones. *Suillus variegatus* es la seta con mayor concentración de hierro 3.600 mg/kg, también *Craterellus cornucopioides* 260 mg/kg, curiosamente estas dos setas presentaron bajo contenido en fósforo. Los contenidos más altos de cobre se dieron en *Agaricus campestris* 240 mg/kg y *Macrolepiota procera* 130 mg/kg. En el caso de *Boletus edulis* los contenidos de Cu en esta zona son bastante superiores a los obtenidos por otros investigadores. En lo que respecta al manganeso *Lepista saeva* presentó las mayores concentraciones 88 mg/kg y *Cratarellus cornucopioides* 56 mg/kg. El rubidio fue un elemento abundante en general en las muestras estudiadas, en *Tricholoma flavovirens* se detectaron 2.000 mg/kg y en *Suillus luteus* 880 mg/kg. Los contenidos de plomo fueron relativamente pequeños en las especies analizadas, pero fueron similares a los obtenidos en otros estudios para zonas no contaminadas. Los contenidos de cadmio y mercurio fueron importantes en *Boletus edulis*, pero similares a los de otros estudios. El contenido de plata fue alto en *Boletus edulis* 22 mg/kg, valor algo mayor al descrito por otros autores. El talio ha sido detectado en las muestras que crecen sobre el suelo, estas presentaron concentraciones mayores que las que crecen sobre madera, en *Tricholoma album* se obtuvo 1,7 mg/kg y en *Cortinarius alboviolaceus* 0,85 mg/kg. Las cantidades de estroncio fueron 1,4 mg/kg en *Cratarellus cornucopioides* y 3,5 en *Lactarius deliciosus*. La concentración de Al en *Cantharellus cibarius* fue 140 mg/kg y la misma concentración en *Armillaria mellea*. La concentración de Ba en *Suillus luteus* fue 0,4 mg/kg, en *Cortinarius alboviolaceus* fue 3,2 mg/kg.

Falandysz *et al.* (2002) se han centrado principalmente en el estudio de contenidos de mercurio, analizaron el mercurio en setas en una zona de Polonia, Borecka Forest (figura 10),



Figura 10. Borecka Forest

Analizaron 256 muestras correspondientes a 13 especies en una zona libre de contaminación; analizaron también muestras de suelo de los lugares donde fueron recogidas las setas. La concentración de mercurio en algunas setas podía ser elevada aunque la concentración de ese elemento en el suelo fuese baja. Ya se comprobó que *Agaricus bisporus* y *Pleurotus ostreatus* tienen la capacidad de acumular mercurio en el cuerpo fructífero.

Ya se había dicho algunas setas transforman el mercurio inorgánico en metilmercurio y pueden acumularlo; esto sugirió a Falandysz y colaboradores que los hongos micorrícicos pueden acumular mercurio sólo a partir del humus del suelo o a partir de las plantas con las que están en simbiosis.

En el presente trabajo se midieron los diámetros de los sombreros de las setas de todas las muestras y también la altura de cada muestra. Además de los análisis se estudió la relación entre los contenidos de mercurio en las setas y en el substrato, también la relación entre los contenidos de mercurio en las setas y el diámetro de los sombreros y la altura del pie de cada muestra. Sorprendentemente estos autores encontraron alta concentración de mercurio en los sombreros 9,9 mg/kg y en el pie 5,3 mg/kg de *Boletus edulis* en una zona no contaminada, concluyeron que esta especie tiene capacidad acumuladora de mercurio. Otras especies con alto contenido en mercurio fueron *Lycoperdon perlatum* 3,4 mg/kg en



el sombrero, *Leccinum rufum* 1,3 mg/kg y *Leccinum scabrum* 1,2 mg/kg. La especie con menor contenido fue *Russula xerampelina*.

La capacidad de acumular mercurio parece una característica taxonómica, porque todas las especies de la familia de las Boletáceas parecen presentar esta característica; lo mismo ocurre con los géneros *Agaricus*, *Macrolepiota*, *Lepiota* y *Calocybe* (Kalac y Svoboda, 2000). En la mayor parte de las especies la concentración de mercurio en el sombrero fue mayor que en el pie de la seta. La máxima concentración de mercurio en los suelos estuvo por debajo de 0,09 mg/kg.

Los valores máximos de factor de concentración se dieron en *Boletus edulis* 190 y en *Lycoperdon perlatum* 250, el valor más bajo se dio en *Paxillus involutus* 1,7; otras especies poco acumuladoras fueron *Russula xerampelina* y *Armillaria mellea*. Pero el factor de concentración puede variar de unas zonas a otras para la misma especie, podría influir el contenido de mercurio del suelo y quizás otros factores que no conocemos; esto dificulta que se pueda emplear *Boletus edulis* como bioindicador de mercurio. Varias especies mostraron una relación positiva entre el contenido de mercurio y el grado de contaminación del sustrato, sin embargo solamente *Leccinum griseum* y *Xerocomus badius*, debido a los altos valores del factor de concentración, podrían servir eventualmente como indicadores de contaminación de mercurio en el suelo. En una zona se encontró correlación entre el mercurio contenido en los sombreros de *Boletus edulis* y el mercurio en el sustrato, pero en otra zona distinta ya no se dio esa correlación, tampoco se dio en estudios anteriores sobre *Boletus edulis*. Si se dio fuerte correlación entre contenido de mercurio en la seta y contenido de mercurio en el suelo en *Macrolepiota procera*. Se podría incluir *Amanita muscaria* (figura nº 11) entre las setas acumuladoras de mercurio.



Figura nº 11. *Amanita muscaria*

Según estos autores la asimilación de metales pesados se ve facilitada por la gran superficie del micelio de las setas, además el micelio produce sustancias como los ácidos oxálico, fumárico y cítrico que solubilizan, fijan por quelación o precipitan iones metálicos. Influyen en esta asimilación el grado de descomposición del substrato y la contaminación ambiental entre otros factores.

También concluyen los autores que para que una seta pueda ser considerada como buen indicador de la contaminación del suelo hay varios puntos a tener en cuenta: 1) densidad y profundidad de penetración del micelio en el suelo 2) para los hongos micorrícicos, la relación entre micelio y planta simbiótica 3) el contenido de un elemento metálico en el suelo, su movilidad y disponibilidad pueden variar dependiendo de la composición, del contenido en humus y de los metales depositados 4) existen varios agentes posibles capaces de extraer elementos del suelo. Puesto que el metilmercurio puede ser acumulado más fácilmente que el mercurio inorgánico otro factor que influye es la cantidad de mercurio que está en el humus del suelo en forma de metilmercurio y la capacidad de una especie de seta de asimilarlo en forma de metilmercurio, o la capacidad de una especie de seta en transformar el mercurio inorgánico en metilmercurio dentro del micelio.

Para la mayor parte de las setas analizadas en este trabajo se comprobó una correlación entre el contenido de mercurio y el diámetro del sombrero o la altura del pie de la seta.

Respecto a la toxicidad del mercurio se considera que una persona no debería ingerir más de 300 microgramos de mercurio por semana. Según Malinowska *et al* (2004) *Xerocomus badius* podría ser empleada como bioindicador de contaminación de suelos, especialmente de plomo.

También en algunas zonas de España se ha trabajado sobre el contenido de metales en las setas, Alonso *et al* (2004), de la Facultad de Veterinaria de Lugo, estudiaron la acumulación de metales pesados en 28 especies comestibles en Lugo. Se analizaron al mismo tiempo 56 muestras de suelos. Los factores que intervienen en esta acumulación son muchos: la especie, la ecología del hongo y modo de alimentarse, la edad, el grado de desarrollo del micelio en el substrato, la existencia de proteínas y otras macromoléculas implicadas en la captación de metales entre otros.

Por especies *Agaricus macrosporus* es la especie con mayor contenido en cadmio 33,22 mg/kg peso seco de contenido medio, *Boletus pinophilus* la especie con mayor contenido en mercurio 5,2 mg/kg de contenido medio, *Coprinus comatus* y *Lepista nuda* con alto

contenido en plomo 2,34 mg/kg. *Macrolepiota procera* mostró el mayor contenido de cobre 212,5 mg/kg, por último *Calvatia utriformis* y *Lactarius deliciosus* los mayores contenidos de cinc 265,8 mg/kg y 199,5 mg/kg. La especie *Agaricus macrosporus* es la que presenta mayor acumulación de metales, para todos los metales se encuentra como una de las que más acumula, *Agaricus silvicola* muestra también concentraciones elevadas.

Los valores medios fueron especialmente elevados en el caso del mercurio. En general, analizando los FBC (factores de bioconcentración), estas especies se comportaron como bioacumuladores de todos los metales excepto del plomo. Las especies saprofitas terrícolas mostraron las mayores concentraciones de elementos metálicos, a continuación las especies micorrízicas, luego las saprofitas sobre madera y por último las cultivadas.

Inicialmente los metales son fijados por grupos funcionales (fosfato, carboxil, amino y otros) de los componentes de la pared celular de los hongos, sobre todo polisacáridos como la quitina. Parte de ellos serán transportados al interior de la célula y su traslocación a los carpóforos se ve favorecida por la comunicación orgánica que existe en todo el micelio. La existencia de proteínas, polipéptidos y otras macromoléculas implicadas en la captación de algunos metales será el principal factor que determine la gran capacidad de acumulación que muestran algunas especies. La edad, el grado de expansión y la distribución del micelio en el substrato, así como el tamaño, edad, y región anatómica del carpóforo, también influyen significativamente en la presencia de metales pesados.

La elevada acumulación de cadmio en *Agaricus macrosporus* se debe a la presencia de ciertas macromoléculas implicadas en la captación de este metal, como la fosfogluco proteína cadmio-micofosfotina y otras proteínas de bajo peso molecular identificadas en esta seta. Además se ha observado en estos hongos que el crecimiento miceliar se ve estimulado por la presencia de cadmio hasta un valor crítico, planteando la posibilidad de que este elemento pudiera ser un factor de crecimiento para estos organismos.

Para todos los metales, excepto para el plomo, las mayores concentraciones se han encontrado en el sombrero, siempre mayores que en el pie; las razones pueden relacionarse con el mayor contenido proteico que autores como Chang y Chan (1973) han observado en el himenóforo por su mayor actividad biológica.

Investigando en este ámbito de asociación (metal-compuesto orgánico) Wuilloud *et al.* (2004a), (USA), separaron fracciones por su peso molecular y analizaron el contenido de cada elemento en cada fracción, el método de separación fue cromatografía de exclusión molecular. Al final trataron de saber de cada elemento si está fijado por moléculas de alto peso molecular, de bajo peso, o de peso molecular medio. Se analizaron muestras de tres especies *Boletus edulis*, *Agaricus bisporus* y *Lentinus edodes*. También podría utilizarse este fraccionamiento para distinguir una especie de otra si los resultados fueran específicos de cada especie. Las conclusiones fueron que la plata estaba asociada exclusivamente con moléculas de alto peso molecular, 49,1 – 49,8 kDa, en cualquiera de las especies de setas, esto parece asociar la plata con las proteínas. En algún otro estudio, una parte de la plata ha aparecido asociada a fracción de peso molecular intermedio. El arsénico apareció asociado principalmente con fracción de peso molecular intermedio, 4,4 – 4,9 kDa, en *Agaricus bisporus* y *Lentinus edodes*; sin embargo en *Boletus edulis* la distribución fue distinta, la mayor parte del arsénico apareció asociada a fracción de peso molecular menor de 1,3 kDa; entonces el arsénico no estaría asociado con proteínas.

Para el estaño, en *Boletus edulis* una parte está asociado con la fracción de alto peso molecular, 51,5 kDa y otra parte con fracción de 3,9 kDa; en *Lentinus edodes* y *Agaricus bisporus* estaba asociado solamente con fracción de peso molecular alrededor de 50 kDa.

El mercurio se encontró asociado principalmente con la fracción 49,2 – 49,8 kDa particularmente en el caso de *Boletus edulis* y *Agaricus bisporus*. En el caso de *Lentinus edodes* apareció predominantemente asociado con la fracción de 2,4 kDa, aunque una parte también apareció en la franja de alto peso molecular; la fracción de menor peso molecular debe corresponder a metalotioneínas.

Para el plomo y el cadmio la distribución es similar en las tres especies, el plomo aparece asociado fundamentalmente a peso molecular 49,5 kDa, aunque aparecen algunas cantidades a 24,2 kDa y algo menos a 4,3 kDa. La distribución del cadmio es similar principalmente asociado a la fracción de peso 49,2 kDa y aparecen cantidades a 30,9 y 4,4 kDa. No se encontró mucha relación entre el cadmio acumulado en *Agaricus* y el contenido de grupos sulfhidrilo en este estudio.

En centroeuropa se han estudiado sobre todo los elementos más contaminantes: mercurio, cadmio y plomo; Kalac *et al.* (2004) analizaron los contenidos de estos elementos en setas silvestres comestibles teniendo en cuenta todo lo publicado hasta el momento. Según los autores el contenido en metales de las setas es algo propio de cada especie y tiene menos

que ver con el género y con la familia. Importa poco la forma de nutrición de la seta; la composición del substrato es importante, sin embargo hay grandes diferencias entre unas especies y otras en la asimilación de determinados metales. La edad y tamaño de la seta es poco importante, también lo es la sedimentación atmosférica; pero en su opinión influye mucho la edad del micelio y el intervalo entre fructificaciones, el máximo contenido se produce en la primera fructificación del año. El contenido en metales, dentro de una misma especie, es mayor en la especie silvestre que en la cultivada. No sirven las setas como indicador fiable de contaminación ambiental (Wondratschek and Röder, 1993), aunque algunas setas pueden servir para distinguir entre zonas contaminadas y no contaminadas. Se ha observado que aparecen contenidos muy altos de metales en setas que han crecido en zonas muy contaminadas. Se ha trabajado sobre su posible utilidad en biorremediación.

La valoración de los datos disponibles en relación con los riesgos para la salud humana es difícil, porque es muy limitado el conocimiento de las formas químicas en las que están los metales y si son asimilables por el ser humano. Algunos países han establecido límites máximos para metales en setas y FAO/OMS hace unas recomendaciones de máxima ingesta semanal admisible para algunos metales.

Las especies que más mercurio acumulan son *Calocybe gambosa*, *Lepista nuda* y *Agaricus arvensis* (más de 20 mg/kg). En zonas próximas a antiguas fundiciones de mercurio estos niveles se incrementan mucho.

Los datos de contenido de mercurio y factor de acumulación de más de 200 especies de setas menos frecuentemente analizadas mostraron que rara vez se sobrepasaron los 1,5 mg/kg de mercurio, solamente la especie *Calvatia excipuliformis* presentó valores más elevados 4,4 mg/kg. De todas formas los contenidos varían mucho dentro de la misma especie.

El contenido en cadmio en la mayoría de las especies recolectadas en zonas no contaminadas está por debajo de 2 mg/kg peso seco, aunque algunas especies como *Boletus aestivalis*, *Leccinum scabrum*, *Calocybe gambosa*, *Armillaria mellea* y *Russula cyanoxantha* pueden superar los 5 mg/kg; y alguna especie de *Agaricus* puede llegar a 50 mg/kg. En las muestras que crecen en zonas contaminadas estos valores aumentan. Las formas químicas del cadmio en las setas no son conocidas, únicamente se sabe que el contenido de cadmio en la sangre se incrementa considerablemente después de consumir setas.

En la mayoría de las especies de setas de zonas no contaminadas el contenido de plomo es inferior a 2 mg/kg; pero contenidos de más de 10 mg/kg son frecuentes en algunos *Agaricus*, en *Macrolepiota* y *Lepista nuda*, incluso mayores en *Lycoperdon perlatum*; estos valores pueden ser extremadamente altos en la proximidad de fundiciones de plomo. En las setas cultivadas los contenidos son muy inferiores a los valores citados, sólo *Agaricus bisporus* puede presentar cierta acumulación si aparecen estos metales en el substrato.

En algunos casos se ha observado reducción en los contenidos de metales pesados con el lavado de las muestras, o con el remojo o el hervido durante un tiempo breve; en algunos casos la reducción llega al 40 %. La mayor reducción parece producirse en general con el hervido. Se observa mayor reducción para el cadmio y muy poca en el caso del mercurio.

Cocchi *et al.* (2006), del Comité Científico de la Asociación Micológica de Trento en Italia, estudiaron el contenido de metales pesados en setas en Italia; analizaron 1.194 muestras de 60 especies, de forma que se recogieron al menos 10 muestras de cada especie. Se analizaron fundamentalmente los elementos: arsénico, cadmio, plomo, mercurio, selenio, rubidio y cinc. Se calcularon para cada especie valores estadísticos: media, máximo, mínimo y desviación estándar. La acumulación de arsénico en las muestras estudiadas fue en general pequeña, sin embargo *Sarcosphaera eximia* mostró concentraciones muy altas, 1.000 mg/kg de peso seco, también *Laccaria amethystina* mostró valores altos.

Los contenidos medios de cadmio en especies del género *Agaricus* fueron altos en su mayoría, en *Agaricus macrosporus* el contenido medio fue 101 mg/kg en peso fresco, también fueron altos en *Amanita cesárea* 7,05 mg/kg y en *Rozites caperata* 24,2 mg/kg peso fresco. Muchas de las muestras analizadas superaron la cantidad de cadmio permitida por la UE, 2 mg/kg peso seco.

En el caso del plomo el contenido de las muestras estaba en general por debajo del máximo permitido, las cantidades más altas se encontraron en *Calvatia utriformis* 10,6 mg/kg peso fresco y *Agaricus bitorquis* 5,90 mg/kg. Casi todas las muestras de *Calvatia utriformis* fueron recolectadas en praderas con escasa posibilidad de estar contaminadas, si a pesar de ello aparecen contenidos tan altos, esto hace dudar de que las setas puedan servir como bioindicadores.

El máximo contenido aceptable de mercurio hasta ahora no está bien establecido (según OMS el máximo consumo semanal recomendado no debe sobrepasar 0,3 mg), hay muchas

muestras que superan esa concentración como *Agaricus bitorquis*, *Boletus pinophilus*, *Lepista nuda* y *Macrolepiota rachodes*.

Aunque el selenio es importante para la nutrición humana, el consumo diario recomendado no debe exceder de 0,1 mg. Hay varias muestras con alto contenido en selenio y con las que fácilmente se superaría la ingesta permitida: *Boletus pinophilus* 94,4 mg/kg peso fresco, *Boletus edulis* 30,8 mg/kg y *Boletus aereus* 24,6 mg/kg. Para los autores las setas no parece que puedan servir de bioindicadores, quizás la acumulación de algunos elementos si podría servir de criterio taxonómico.

Tuzen *et al* (2007), del Departamento de Química de la Universidad de Tokat en Turquía, publicaron un trabajo sobre el contenido de elementos traza en setas en una zona de Turquía, se analizaron 6 elementos en 48 muestras de 16 especies diferentes. Consideran los autores que los contenidos de elementos traza están muy influenciados por la acidez del suelo y su contenido en materia orgánica, aunque se considera que lo fundamental es que este contenido depende de cada especie, porque sobre un mismo suelo distintas especies muestran diferentes concentraciones de un mismo elemento.

El mayor contenido medio de selenio se dio en *Amanita pantherina* 10,8 mg/kg en peso seco y *Boletus edulis* 9,89 mg/kg. Los contenidos en selenio oscilaron entre 0,54 y 10,8 mg/kg. Es importante saber la forma en la que el selenio está presente en las setas, se ha comprobado que la mayor parte de los compuestos con selenio solubles corresponden a moléculas de bajo peso molecular: selenocistina, selenometionina y metilselenocisteína.

Los contenidos de cadmio oscilaron entre 0,9- 2,5 mg/kg. Los mayores contenidos de cadmio se dieron en *Agaricus arvensis* 2,5 mg/kg y *Agaricus silvicola* 2,4 mg/kg, la forma química no se conoce bien; en *Agaricus macrosporus* se aisló cadmio-micofosfatina de peso molecular 12.000 Da y sin sulfuro, se aislaron también cuatro glicoproteínas, con sulfuro, y con cadmio fijado. La dosis máxima de cadmio permitida es 0,5 mg por semana, pero la dosis máxima recomendada es la quinta parte. Los contenidos de hierro oscilaron entre 187 y 985 mg/kg. El máximo contenido de hierro se dio en *Amanita pantherina* 985 mg/kg. Los contenidos de cobre oscilaron entre 18,9 y 64,8 mg/kg. Los máximos contenidos de cobre se dieron en *Entoloma sinuatum* 64,8 mg/kg y *Agaricus arvensis* 44,8 mg/kg.

Los mayores contenidos en manganeso se dieron en *Leucoagaricus leucothites* 130 mg/kg y en *Tricholoma terreum* 120 mg/kg, los contenidos de manganeso oscilaron entre 53,5 y 130 mg/kg. Los máximos contenidos en cinc se dieron en *Entoloma sinuatum* 198 mg/kg

y en *Boletus edulis* 158 mg/kg; los contenidos de cinc oscilaron entre 44,7 y 198 mg/kg. Las concentraciones más altas de elementos se dieron principalmente en setas venenosas, de todas formas la mayor parte de los resultados obtenidos son aceptables para el consumo humano.

Borovicka & Randa (2007), del Instituto de Geoquímica y Mineralogía de la Universidad Carlos de Praga, estudiaron la distribución en setas de hierro, cobalto, cinc y selenio. Se estudiaron 217 muestras correspondientes a 130 especies recogidas en una zona no contaminada; 87 especies eran micorrícicas y 43 saprofitas. En los contenidos de hierro no se observaron diferencias significativas entre las setas micorrícicas y las saprofitas, únicamente en las saprofitas los contenidos fueron algo mayores; se encontró un contenido muy elevado de hierro en *Suillus variegatus* 2.075 mg/kg, conocida como acumuladora de hierro, también es conocida como acumuladora *Hygrophoropsis aurantiaca* 2.762 mg/kg. Tampoco se vio diferencia apreciable en el contenido de cobalto entre un grupo y otro; el contenido de cobalto en las setas suele ser bajo (< 0,6 mg/kg), algunos valores que se han dado en algunos trabajos parecen excesivamente altos; en este trabajo el contenido en las setas parece ser menor que en el suelo; los máximos contenidos en cobalto se encontraron en *Agaricus arvensis* 5,83 mg/kg y *Agaricus urinascens* 5,85 mg/kg. Tampoco hay diferencias en el cinc entre setas micorrícicas y las saprofitas. La única especie que acumula notablemente cinc es *Russula atropurpurea* 1.062 mg/kg, aunque hay otras especies con alto contenido como *Russula claroflava* 347 mg/kg y *Russula ochroleuca* 305 mg/kg.

Parecen confirmarse las conclusiones de Vetter *et al* (2005) de que el genero *Amanita* presenta contenidos notables de cinc. Las especies saprofitas contenían más selenio que las micorrícicas, se encontró alto contenido de selenio en *Boletus pinophilus* 55 mg/kg y *Boletus edulis* 33 mg/kg, algunas especies de *Agaricus* mostraron contenidos elevados, son conocidos acumuladores junto con los *Boletus*, *Amanita strobiliformis* y *Albatrellus pes-caprae*.

Sesli *et al* (2008), del Departamento de Biología de la Universidad de Trabzon en Turquía, realizaron una evaluación del contenido de diversos elementos químicos en setas comestibles en Turquía. El mayor contenido en hierro se encontró en *Cantharellus cibarius* 1.741 mg/kg, las demás especies presentaron contenidos muy inferiores. El mayor contenido en cobre se encontró en *Craterellus cornucopioides* 73,8 mg/kg y



*Cantharellus tubaeformis* 63,4 mg/kg. El mayor contenido en manganeso se encontró en *Craterellus cornucopioides* 145 mg/kg, pero este valor está por debajo del límite tóxico. El mayor contenido de cinc se encontró en *Lycoperdon perlatum* 205 mg/kg y en *Xerula radicata* 190 mg/kg. El mayor contenido de aluminio se encontró en *Cantharellus tubaeformis* 42,7 mg/kg y *Lycoperdon perlatum* 42,2 mg/kg. El mayor contenido de plomo se dio en *Lepista nuda* 2,6 mg/kg y en *Xerula radicata* 2,5 mg/kg que se consideran contenidos ligeramente por encima de lo permisible. Por regresión lineal se encontró correlación entre los contenidos de cinc y cobre, y parece haber correlación entre aluminio y cinc.

## 2.2 El estado del suelo y la acumulación fungica de metales.

Meisch *et al*, (1977) de la Universidad de Saarlandes (Alemania), analizaron 190 muestras de setas (casi todas del género *Agaricus*), se fijaron en los contenidos de cadmio, cinc y cobre y los compararon con los contenidos presentes en el suelo. Algunas especies de *Agaricus* acumulan mucho cadmio (comportamiento similar aparece en el género *Leucoagaricus*), característica podría servir incluso como criterio taxonómico. Estos autores no apreciaron diferencias significativas en la distribución del cinc y del cobre, ni tampoco sinergias o antagonismos de cinc y cobre con el cadmio.

En el Instituto de Investigación para la Conservación de la Naturaleza de Arnhem (Holanda), Gast *et al* (1988), estudiaron en las setas cuatro metales pesados (cadmio, cobre, plomo y cinc) asociándolo con las características del suelo. Las conclusiones fueron que el cadmio podía ser acumulado en grandes cantidades, mientras que el plomo era excluido. La concentración de cobre y cinc dentro de las setas parecía estar regulada. No se encontró relación entre los contenidos de metales pesados y el pH, o con el contenido de materia orgánica del suelo.

En algunos estudios se compararon los contenidos de metales de la misma especie desarrollada sobre diferentes sustratos. Tüzen *et al* (1998) estudiaron metales pesados en 24 especies no cultivadas y una cultivada, *Agaricus bisporus*, sobre 16 tipos de sustrato

diferentes; se analizaron 7 metales. Los más altos niveles de plomo se encontraron en *Agaricus bitorquis* 2,35 mg/kg, *Hydnum repandum* 2,5 mg/kg e *Hypholoma fasciculare* 7 mg/kg, pero en este caso se recogió junto a una carretera con tráfico importante. Se observó que si se lavaban las muestras el contenido de plomo descendía un 68 % de media, la causa de esto debe ser una alta contaminación de plomo en el aire. Además se observó que el contenido de plomo en las setas no comestibles y en las venenosas era mayor que en las comestibles. En la seta cultivada se observó mayor contenido de plomo cuanto mayor proporción de perlita había en el sustrato, el máximo contenido de plomo, 0,87 mg/kg, se dio con 50 % de humus y 50 % de perlita.

El mayor contenido en cadmio lo presentaron *Hydnum repandum* 3,42 mg/kg y *Russula delicata* 2,01 mg/kg de cadmio. Los máximos contenidos en mercurio los presentaron *Hydnum repandum* 0,614 mg/kg y *Bovista plumbea* 0,618 mg/kg; *Bovista plumbea* presentó el mayor contenido en hierro 93,6 mg/kg; *Tricholoma terreum* el mayor contenido en cobre 51 mg/kg; *Laccaria laccata* el mayor contenido en manganeso 35,9 mg/kg y *Amanita excelsa* el mayor contenido en cinc 32,6 mg/kg.

Falandysz publicó numerosos trabajos sobre los contenidos de metales en setas, en algunos su objetivo fue comparar las concentraciones de los elementos en el suelo y las concentraciones en las setas. Estudió la concentración de mercurio y el factor de concentración en la zona de Mierzeja Wislana –Polonia- (Falandysz & Chwir, 1997). Se analizaron 15 especies de setas por espectrometría de absorción atómica, después de la digestión de las muestras con ácido nítrico concentrado. Se midieron también las concentraciones de mercurio en los suelos bajo las setas, en total 632 muestras de setas y 224 muestras de suelo. *Macrolepiota procera* presentó concentraciones de  $1.100 \pm 240$  ng/kg peso seco, la mayor concentración de mercurio (mayor concentración en el sombrero que en el pie), también presentaron altas concentraciones *Leccinum scabrum* ( $290 \pm 100$  ng/kg), *Amanita muscaria* ( $310 \pm 400$  ng/kg) y *Polyporus melanopsus* ( $240 \pm 53$  ng/kg); estas especies presentaron factores de concentración altos, entre 11 y 35. Sin embargo en *Amanita muscaria* se dio gran variación en los FBC (factor de bioconcentración) según el tipo de suelo, en suelos areno-limosos el factor de bioconcentración fue mucho más bajo. En casi todas las setas la concentración en el sombrero fue mayor que en el pie con excepción de *Lactarius rufus*. Se encontró una fuerte correlación entre la concentración de mercurio en *Macrolepiota procera* y la del

suelo bajo la seta, indicando que esta especie posee un potencial bioindicador respecto a Hg si las concentraciones de mercurio en el entorno son bajas. Otras especies de setas mostraron un débil potencial bioindicador de contaminación de mercurio.

Se observó poco contenido de mercurio en *Xerocomus badius*, *Paxillus involutus*, *Russula queletii*, *Scleroderma citrinum* y *Lactarius rufus*. El factor de bioconcentración para *Hygrophorius aurantiaca*, *Amanita citrina*, *Russula aeruginea*, *Armillaria mellea* y *Amanita vaginata* fue próximo a uno.

En ocasiones se ha recurrido a enriquecer los sustratos sobre los que se desarrollan las setas con disoluciones que contenían los metales estudiados. Thomet *et al* (1999), del Departamento de Química y Bioquímica de la Universidad de Berna, publicaron un trabajo sobre la absorción de cadmio y cinc por el micelio de algunos hongos y su acumulación. Las elevadas concentraciones de algunos metales en setas, por ejemplo en el género *Agaricus* parecen indicar que la acumulación es un fenómeno biológico más que de contaminación ambiental. En el caso de acumulación de cadmio una posible hipótesis para explicarlo es la sustitución del cinc por el cadmio; Brunnert and Zadrazil (1985) demostraron que en *Agrocybe aegerita* el cinc competía con el cadmio en la asimilación. En este trabajo se analizaron contenidos de cadmio y de cinc en tres especies, en el “sombbrero” de la seta, en el pie, en las laminillas y en el micelio; se compararon estos contenidos con el contenido en el suelo o sustrato de la seta. Se prepararon también cultivos de dos setas sobre heno *Stropharia rugosoannulata* y *Agaricus macrosporus*, se cultivaron sobre sustratos diferentes, se les añadía una disolución con Cd en diferentes concentraciones. Los análisis se realizaron por ICP-OES, espectroscopia de emisión óptica.

Para las especies silvestres de *Agaricus macrosporus* y *Agaricus silvicola* los resultados de cadmio oscilaron entre 21 mg/kg y 501 mg/kg para la primera y entre 2,7 y 46 mg/kg para la segunda. Para *Stropharia rugosoannulata* los contenidos de cadmio oscilaron entre 0,6 y 18,6 mg/kg en las que fueron tratadas con solución de cadmio, en cambio las muestras no tratadas mostraron contenidos entre 0,1 y 1,1 mg/kg. Dentro de las setas los máximos contenidos de cadmio se encontraron en las laminillas (hasta tres veces mayores que los del pie de la seta) y los contenidos mínimos en el pie. En *Agaricus macrosporus* los resultados mostraron que el contenido de cadmio en el sombrero de la seta era función del radio del sombrero y de su altura.

Los contenidos en cadmio de las muestras de *Agaricus macrosporus* jóvenes fueron aproximadamente el doble que en el caso de muestras viejas, ocurrió lo mismo en las muestras de *Agaricus silvicola*. Los contenidos de cinc siguieron el mismo comportamiento con la edad de las muestras.

Apareció una clara correlación entre los contenidos de cadmio y de cinc en todas las setas; aunque se analizaron también los contenidos de aluminio, cobre y plata de las setas, estos elementos no guardaban correlación con el cadmio. La relación entre cadmio y cinc era diferente en cada especie, en *Agaricus macrosporus* el contenido en los dos metales era similar, en *Agaricus silvicola* los contenidos en cinc fueron diez veces mayores que los de cadmio, y en la cultivada *Stropharia rugosoannulata* que fue suplementada con solución de cadmio, los contenidos en cinc fueron tres veces mayores que los de cadmio; en las que no fueron suplementadas con cadmio los contenidos en cinc fueron cien veces mayores que los de cadmio.

Los análisis en el micelio de las setas mostraron contenidos similares a los del pie. Los contenidos en cadmio del micelio de *Stropharia rugosoannulata* con cadmio añadido fueron claramente mayores que los de control sin cadmio añadido, quince veces superiores; sin embargo los contenidos en cinc fueron sólo ligeramente superiores.

Meisch había mostrado que el cadmio actúa como un factor de crecimiento en el micelio de *Agaricus abruptibulbus*, sin embargo en este estudio no se observó ninguna estimulación de crecimiento por parte del cadmio.

Los distintos sustratos han permitido un análisis de los factores que influyen en los contenidos de cadmio y cinc en las tres especies estudiadas. Las concentraciones de cadmio y cinc disponibles para el micelio se determinaron de acuerdo con el procedimiento de Fleckenstein, que encontró una buena relación entre las cantidades extraíbles del suelo con  $\text{CaCl}_2$  0,05 M y el cadmio asimilado por *Agaricus bisporus*. Hornburg y Brümmer elaboraron una ecuación que mostraba la relación entre un metal pesado disponible para una planta, la concentración total de ese metal en el suelo y el pH.

$$\log Cd_{planta} = 0.813 \times \log Cdtotal - 0.394 \times pH + 1.354$$

Podemos asimilar el cadmio disponible para la planta con el cadmio disponible para el micelio, aunque ésta última cantidad parece ser algo menor. La concentración total de cinc en el suelo es 20-30 veces mayor que la de cadmio, sin embargo las cantidades de cinc y de cadmio disponibles para el micelio son similares.

En *Agaricus arvensis* y *Agaricus campestris* la parte de la seta con mayor contenido en cadmio eran las laminillas y la de menor contenido el pie, sin embargo en *Agaricus aestivalis* el menor contenido de cadmio estaba en las laminillas. Este estudio confirma los datos de Schmitt and Meisch (1985) sobre la influencia de la edad de la seta en los contenidos de cadmio, la acumulación de cadmio ha sido mayor en los ejemplares jóvenes, los ejemplares viejos y jóvenes se recogieron en el mismo lugar, por lo tanto no han tenido influencia factores geológicos.

Cadmio y cinc aparecen fuertemente correlacionados, tienen comportamientos similares; el mercurio, que está químicamente relacionado con estos dos elementos, muestra similar modelo de distribución al de cinc y cadmio.

Se ha comprobado que la acumulación de cadmio es algo propio de cada especie, porque *Agaricus macrosporus* y *Agaricus silvicola* están recolectados en los mismos sitios y sin embargo los contenidos en cadmio del primero fueron 10-20 veces mayores que los del segundo; las cantidades de cadmio en *Stropharia rugosoannulata* cultivada también fueron mucho menores. La acumulación de cinc también aparecía como propio de cada especie, aunque no de forma tan clara como en el caso del cadmio. Según estos autores la acumulación del cadmio y su distribución dentro de la seta debían llevarse a cabo por dos mecanismos diferentes.

Nikkarinen & Mertanen (2004), de la Universidad de Kuopio en Finlandia, realizaron un trabajo sobre el impacto de la geología en la presencia de metales y otros elementos en las setas. Analizaron especies de setas recogidas en dos zonas geológicamente distintas de Finlandia, una zona con suelos ricos en algunos elementos como níquel, bario, cobalto, cobre, magnesio, manganeso, azufre y cinc, la otra zona es de origen granítico con baja concentración de elementos en los suelos. Los resultados mostraron pocas diferencias en los nutrientes fundamentales como potasio, fósforo, azufre y magnesio; las muestras recogidas en la zona rica mostraron contenidos algo mayores, pero sin diferencias significativas. Sin embargo en esa primera zona los contenidos en plata, bario, níquel, cinc y cobre fueron bastante mayores que en la segunda zona. En las muestras de setas de la segunda zona se encontró mayor contenido en sodio, plomo, torio, arsénico y rubidio.

Se observó gran relación entre las concentraciones en el suelo y la concentración en la seta en cinc, cobre y níquel. Una conclusión posible es que algunas diferencias de contenidos de metales en setas que se atribuyen a contaminación de suelos, podrían deberse

simplemente a diferencias en la geología de la roca madre de los suelos. Otra posible aplicación es que se podría determinar el origen geográfico de una muestra de seta analizando su contenido en metales.

### **2.3 Influencia de la contaminación ambiental/industrial.**

Laaksovirta y Alakuijala (1978), de la Universidad de Helsinki, evaluando plomo, cinc y cadmio en setas de jardines de ciudad (Helsinki), comprobaron que los contenidos fúngicos de plomo y cadmio guardaban relación con la densidad del tráfico en las proximidades; los valores de plomo alcanzaron concentraciones de 41 mg/kg peso seco, los de cadmio 10,3 mg/kg y los de cinc hasta 345 mg/kg; éstas concentraciones hacían desaconsejable el consumo de las especies analizadas. Un año después Laaksovirta and Lodenius (1979) publicaron los resultados del contenido en mercurio de 79 muestras de setas recogidas en trece lugares distintos en Finlandia; las más altas concentraciones se encontraron en setas que crecían en materia descompuesta en praderas, mayores aún en el centro de la ciudad que en las afueras; las menores concentraciones en setas que crecían sobre madera, el contenido en mercurio osciló entre 0,1 y 0,72 mg/kg en peso seco. La mitad de las muestras recogidas en el centro de la ciudad presentaron contenidos mayores de 0,5 mg/kg de mercurio, por este motivo estas setas no eran aptas para el consumo. El estudio señalaba que los contenidos de mercurio en setas eran un índice del nivel de contaminación por mercurio que mostraban determinados ámbitos de la ciudad.

Mutsch *et al.*, (1979) del Instituto Landwirtsch (Austria), comparando el mundo vegetal y fúngico observaron, en 87 especies silvestres, que las setas contienen mucho más cinc y cobre que las plantas, más cobalto, cantidades similares de níquel y cromo, y menores cantidades de hierro, manganeso y molibdeno. Los valores mas altos de cinc y cobre (más de 300 mg/kg y 200 mg/kg en peso seco respectivamente) se observaron en las Lycoperdales. Las Boletáceas contenían muy bajas cantidades de manganeso, (< 10 mg/kg en peso seco). Cantidades relativamente bajas de todos los elementos examinados se dieron en setas que crecen sobre madera. Estos autores suponían que las setas tienen altos requerimientos de cinc y cobre, pero los mecanismos de absorción y transporte no

eran muy selectivos y acumulaban también otros elementos no necesarios para la seta como el mercurio y el cadmio.

Tres años después, Kuusi *et al.* (1981), del Laboratorio de Investigación Alimentaria de Espoo, en Finlandia, realizaron en un trabajo comparado sobre el contenido en plomo, cadmio y mercurio en setas de Helsinki y setas silvestres procedentes de zonas no contaminadas. Se estudiaron 326 muestras, 242 provenían del área urbana de Helsinki, y el resto de zonas no contaminadas. Los contenidos de plomo oscilaron entre 0,5 y 78 mg/kg peso seco; los contenidos medios fueron mayores en la zona urbana. La diferencia entre las setas saprofitas y las de micorrizas fue altamente significativa en la zona urbana. La mayor cantidad de plomo se dio en especies del género *Agaricus* y en *Gasteromicetos*. Los contenidos de cadmio oscilaron entre 0,2 y 101 mg/kg, los contenidos medios fueron muy similares en las dos zonas. Los contenidos de cadmio más altos se encontraron en especies de *Agaricus* y en *Amanita muscaria*. Los contenidos en mercurio oscilaron entre 0,01 y 95 mg/kg en peso seco, siendo el contenido medio fue mucho mayor en la zona urbana y esta diferencia, mucho más importante en las setas saprofitas. Los valores más altos se dieron en especies de *Agaricus* y a continuación en *Lyophyllum connatum*, *Coprinus comatus*, *Marasmius oreades* y *Boletus edulis*. Concluyeron que había que tener precaución en el consumo de las especies de *Agaricus*, que quizás pudieran ser potencialmente indicadores de contaminación.

En otro intento de asociar a los hongos como indicadores de contaminación, Liukkonen-Lilja *et al.*, (1983) del Centro de Investigación Técnica de Finlandia, realizaron un trabajo sobre el efecto de plantas de procesado de plomo en los contenidos de plomo, cadmio y mercurio en setas. Los resultados mostraron que los contenidos variaban con la distancia a la unidad industrial, cuanto más cercanas a estas plantas se recogían las muestras mayores eran los contenidos de plomo, los aumentos de cadmio fueron pequeños y apenas hubo diferencias en el caso del mercurio.

Lepsova & Mejstrik (1988a) investigaron sobre el impacto del aire, moderadamente contaminado en la República Checa, en la acumulación de distintos elementos traza en 20 especies recolectadas de diferentes setas. Entre sus conclusiones se indican que la forma

de nutrición de las setas modifica el comportamiento acumulativo. Así las especies saprofitas y las asociadas al musgo del género *Sphagnum* mostraron las mayores cargas metálicas, mientras que las que crecían sobre madera mostraron las menores concentraciones. Del contenido total de elementos traza retenidos por la biomasa de los hongos se consideró que un 10 % procedía de la lluvia radiactiva. El nivel de acumulación de elementos parecía ser una característica propia de cada especie, pues mientras que la especie *Lyophyllum palustre* acumulaba hierro (833 mg/kg), cobalto y manganeso principalmente, *Mycena galopoda* la hacía con el manganeso (61,8 mg/kg), plomo y cobre, y *Amanita umbrinolutea* con el cinc y cadmio fundamentalmente.

Los investigadores Lepsova & Kral, (1988b) evaluaron también el efecto de la proximidad de una fundición de plomo sobre los contenidos de plomo y cadmio en setas. En su primera y más clara conclusión expusieron que la proximidad (mayor) afectaba de forma aproximadamente exponencial al contenido de ambos, siendo muy elevadas las tasas de acumulación en un radio inferior a 1Km. Se encontraron concentraciones relativamente altas de cadmio en *Amanita spissa* y *Amanita muscaria*, una menor capacidad para acumular cadmio en *Amanita rubescens*, coincidiendo en esto con Tyler (1982b), quien también se encontró una acumulación relativamente alta de cadmio en *Xerocomus badius*.

En un segundo paso (Lepsova *et al.*, 1990; Kalac *et al.*, 1991) compararon la presencia de plomo, mercurio, cadmio y cobre en 149 muestras de setas que correspondían a 11 especies, casi todas comestibles. Para el análisis, las muestras fueron calcinadas en un horno midiendo los elementos minerales presentes en las cenizas por espectrometría de absorción atómica con llama (aire-acetileno), excepto para el mercurio con el que se utilizó un analizador de trazas de mercurio. Se comprobaron las correlaciones entre concentraciones de metales por análisis de regresión, comparando las concentraciones de metales de este trabajo y de otras áreas de Bohemia.

Las setas procedían de dos zonas diferentes, sometidas a distintos grados de contaminación. En la primera, la única contaminación provenía del transporte a larga distancia por el aire, (emisiones de una central térmica y de una explotación minera); en la segunda zona el estudio se hizo en un radio de 6 km en torno a una fundición de plomo en funcionamiento desde 1786. El plomo en las emisiones se encontraba en forma de  $PbCl_2$  o  $PbSO_4$ . La concentración de cadmio en las emisiones, sin embargo, era baja. En el suelo,



la tasa de plomo fue 0,65 g Pb/kg materia seca a una distancia de 1.600 m de la fuente de emisión. Las muestras se recogieron a diferentes distancias de los montones de residuos. Los resultados en la primera zona mostraron que la acumulación de elementos traza en las setas tiende a ser algo característico de cada especie, Las especies *Amanita genus*, *Russula ochroleuca*, *Xerocomus badius*, *Lyophyllum palustre* y *Galerina paludosa* acumulaban algunos elementos en gran cantidad; la acumulación probablemente depende de sus hábitos tróficos. Los datos sugieren que sólo una millonésima parte de los residuos transportados por el aire son acumulados por la biomasa de las setas.

En la segunda zona los valores de plomo en las setas más cercanas a la fundición son dos o tres veces más altos que los descritos por Laaksovirta and Alakuijala (1978) en áreas urbanas, y de los obtenidos junto a autopistas. Dado que la cantidad de Pb en el suelo y la sedimentación de residuos aéreos decrece con la separación de los montones de residuos, también decrecen las concentraciones de plomo y cadmio (se reducen a la mitad aproximadamente a 1 km de los residuos, y a 6 km son similares a las de la zona primera). Los resultados fueron sometidos a un análisis de varianza; la relación entre los contenidos de cadmio y plomo y la distancia a la fuente contaminante se describió como una función exponencial con exponente negativo; para obtener la curva apropiada se utilizó un método de regresión lineal. La máxima concentración de plomo se manifestó en la especie *Amanita spissa* con 370 mg/kg peso seco a 400 m de la fuente de contaminación, y la de cadmio en *Amanita muscaria* a 200 m de la fuente de contaminación.

Para una valoración de los resultados había que tener en cuenta varios factores:

- La especie de seta, la edad de la seta, la edad del micelio y la distancia a la fuente de contaminación.
- Las concentraciones de cadmio, mercurio y cobre dependían en primer lugar de la especie de seta, era difícil por lo tanto asegurar el papel de la contaminación ambiental a este respecto.
- Los contenidos de plomo no variaban mucho en su global por “espécimen”, pero el “cociente concentración entre el sombrero y el pie” sí se modificaba espectacularmente con la distancia a la fundición. En el caso del cadmio este parámetro no era afectado por la distancia.
- Las diferencias de comportamiento de los dos metales fueron explicadas en base a la menor movilidad del ión  $Pb^{2+}$ .

- Sin embargo, los contenidos de plomo y cadmio de las setas recolectadas a 0,6 Km de la fundición podrían llegar a ser tóxicos para el hombre si se consumieran estas setas con frecuencia.
- Estimaron que había consenso en considerar que las setas no eran bioindicadores fiables de contaminación por cadmio y mercurio.
- En el caso del plomo, muchos autores se encontraron con setas que acumulaban cantidades considerablemente altas de plomo y cadmio, especialmente en las proximidades de autopistas con densidad de tráfico y de fábricas que procesaban plomo.

Ingrao *et al* (1992), del Instituto de la Nutrición de Roma, consideraron interesante la posibilidad de utilizar las setas como indicadores medioambientales; tienen la ventaja de su rápido crecimiento (el cuerpo fructífero), con lo que pueden reflejar las fluctuaciones del ecosistema. Se estudiaron en setas de los Alpes contenidos de radionuclidos  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{40}\text{K}$  y otros elementos estables.

Kalac *et al* (1996) estudiaron las concentraciones de mercurio, cadmio, cobre y plomo en setas en las proximidades de una fundición de mercurio y de una fundición de cobre, comprobando que la concentración de los diversos elementos dependía de la especie. Los efectos de factores ambientales en la concentración de estos elementos fueron difíciles de determinar.

En lo que respecta a la fundición de mercurio se estimó que había lanzado 3.000 Tn del metal por los alrededores a lo largo de 700 años manteniendo montones de residuos de 80 m de altura. Los suelos estaban muy contaminados y en una gran parte del área afectada la concentración de mercurio en el suelo sobrepasaba los 3 mg/kg. Las muestras fueron recogidas a más de 6 Km de las fundiciones. Hubo grandes variaciones en los resultados en lo referente a las concentraciones de todos los metales. Se consideraron como causas más probables de esta variación: la especie de seta, la distancia y dirección a los puntos de contaminación y la edad del micelio. Las correlaciones entre concentraciones de metales fueron comprobadas por análisis de regresión, sólo se encontró correlación entre los contenidos de cadmio y plomo en *Macrolepiota procera*.

En la zona próxima a la fundición de mercurio las concentraciones del elemento fueron extremadamente altas en la mayoría de las especies, en *Macrolepiota procera* se dio un máximo de 200 mg/kg peso seco. En la zona próxima a la fundición de cobre las

concentraciones de mercurio en las setas fueron altas; en ambos casos fueron mucho mayores que las concentraciones de setas recogidas en otras partes de Bohemia no contaminadas. Las concentraciones halladas en este trabajo para el mercurio exceden con mucho el límite de seguridad marcado en Chequia y Eslovaquia.

Presentaron altas concentraciones de cobre *Macrolepiota procera* y *Lepista nuda*, también *Hysterangium graveolens* y *Agaricus arvensis*; estas especies podrían ser interesantes desde el punto de vista de la nutrición como fuente de cobre. Presentaron altas concentraciones de cadmio algunas especies en la zona próxima a la fundición de cobre, las más altas en *Boletus edulis* y *Macrolepiota procera*, también fueron altas en *Xerocomus chrysenteron* y *Boletus badius*, hay que tener en cuenta que el contenido de cadmio en suelos superó los 50 mg/kg en algunas zonas del área estudiada, las concentraciones de cadmio en las setas de esta zona pueden suponer un riesgo para la salud. En la misma zona encontraron altas concentraciones de plomo en *Macrolepiota procera* y *Lepista nuda*.

Hay diferencias con las setas recogidas en las proximidades a una fundición de plomo, en ese caso a más de 6 km no había problema de altas concentraciones; en este caso, aunque todas las setas se recogieron a más de 6 km las concentraciones de algunos elementos tóxicos fueron muy altas.

Se encontraron altas concentraciones de plomo en las setas recolectadas a menos de 1 km del montón de residuos, los resultados son comparables a los obtenidos por otros autores en los alrededores de factorías que procesaban plomo. Dos especies acumularon mucho plomo, sobre todo *Lepiota rhacodes* con valor medio 110 mg/kg materia seca a 4 km de la fuente de contaminación; la otra especie era *Lepista nuda* con valor medio 46 mg/kg. Utilizando las ecuaciones de regresión de Lepsova y Kral (1988b) se comprueba que los contenidos de plomo estarían por debajo del nivel mínimo de seguridad 5 mg/kg a distancias mayores de 6 km excepto en el caso de *Lepiota rhacodes* y *Lepista nuda*. La alta concentración de plomo en las setas se atribuye directamente a la contaminación de los suelos pues los factores de concentración para varias especies de setas fueron bajos. Las especies menos acumuladoras de plomo fueron *Boletus edulis* y *Xerocomus badius*, siendo los factores de concentración muy pequeños.

Las concentraciones de cadmio también disminuyeron con la separación de la fuente contaminante, con la excepción de *Amanita muscaria*, la especie más acumuladora de cadmio con valor medio de 29 mg/kg. Acumularon cadmio en menor medida *Boletus edulis* con valor medio 15 mg/kg y *Amanita rubescens* 12 mg/kg. Los factores de

concentración para cadmio fueron muy altos en algunas especies. Solo se observó correlación lineal entre las concentraciones de plomo y de cadmio en el caso de *Xerocomus badius* y de *Paxillus involutus*.

La máxima concentración de cadmio admitida como límite de seguridad en alimentos es 0,5 mg/kg, este límite es superado por casi todas las muestras.

Las especies que más mercurio acumularon fueron *Lepista nuda* y *Lepiota rhacodes*, otras dos especies también acumularon mercurio en la zona contaminada, esto difiere de los resultados de Liukkonen-Lilja *et al* en Finlandia en 1983 que no encontraron acumulación de mercurio en las proximidades de una factoría de procesado de plomo. Se apreció correlación lineal entre las concentraciones de plomo y mercurio solamente en *Russula aeruginosa* y correlación entre las concentraciones de cadmio y mercurio en *Xerocomus badius*.

Las especies que más cobre acumularon fueron *Lepiota rhacodes*, con valor medio 280 mg/kg y *Lepista nuda* 193 mg/kg, dos especies que habían acumulado mucho plomo y mercurio. Se encontraron correlaciones entre plomo y cobre en *Boletus edulis* y *Leccinum scabrum*, y correlación entre mercurio y cobre en *Amanita rubescens*.

Los trabajos realizados en Galicia se fijan de forma especial en las diferencias de contenidos de metales según la ecología del hongo. García *et al* en 1998 estudiaron el contenido en plomo en setas recolectadas en el noroeste de España. Los principales factores que influyen en la acumulación de metales pesados en setas son factores medioambientales (concentración del metal en el suelo, pH, materia orgánica y la contaminación por deposición atmosférica) y fúngicos (estructura del hongo, composición bioquímica, actividad de degradar materiales, desarrollo del micelio y del cuerpo fructífero y la parte morfológica). Se analizaron 95 muestras correspondientes a 13 especies, 7 micorrízicas y 6 saprofitas. Las especies saprofitas presentaron mayores niveles de plomo que las micorrízicas, tanto en zonas contaminadas por el tráfico como en las no contaminadas, probablemente se debe a que las especies saprofitas tienen mayor actividad de degradación del sustrato y altos niveles de actividad de la catalasa. Presentaron un mayor contenido de plomo en el himenóforo 55 muestras del total de 95, pero las diferencias entre las dos partes no fueron significativas *Coprinus comatus* alcanzó la mayor concentración 2,79 mg/kg peso seco en la parte de la seta que no son las laminillas; *Lepista nuda* presentó una concentración de 2,03 mg/kg en el himenóforo. El máximo contenido entre las micorrízicas se dio en *Cantharellus cibarius* 1,16 mg/kg en el

himenóforo y 1,26 mg/kg en el resto de la seta. *Macrolepiota procera* presentó siempre mayores concentraciones en el himenóforo. El efecto del tráfico se notó en *Coprinus comatus* que llegó a concentraciones de 10,43 mg/kg en muestras recogidas en el centro de la ciudad; esta especie podría ser considerada como un indicador de la contaminación de plomo. Aunque sólo en un 1 % de las muestras el contenido de plomo es peligroso, teniendo en cuenta que las setas no son la única fuente de suministro de plomo, no deberían consumirse setas recogidas a menos de 50 m de una carretera con tráfico abundante.

Larsen *et al* (1998), del Instituto de Química de los Alimentos y la Nutrición de Dinamarca, estudiaron el contenido de arsénico en *Laccaria amethystina* en suelos contaminados y no contaminados. Se encontraron 1.420 mg/kg en peso seco en ejemplares recogidos en suelos contaminados, en suelos no contaminados el contenido de arsénico osciló entre 23 y 77 mg/kg. Los compuestos de arsénico fueron extraídos, se utilizó cromatografía líquida; la fracción de arsénico no extraíble varió entre un 15 y un 32 %. Los resultados también mostraron que, cuando crecen en un medio contaminado, las setas, o su bacteria asociada, son capaces de sintetizar ácido dimetilarsénico a partir del ácido arsénico del suelo. También se encontró arsenobetaína en las setas. Se recomienda no consumir *Laccaria amethystina* (figura nº 12), recolectada en suelos muy contaminados porque puede representar riesgos para la salud.



Figura 12. *Laccaria amethystina*

El siguiente trabajo hace hincapié en la diferencia grande de contenidos en metales entre las muestras recogidas en zonas contaminadas y las muestras de zonas no contaminadas. Barcan *et al* (1998), de la Reserva Biosférica de Lapland en Monchegorsk, Rusia,

publicaron un artículo sobre la absorción de metales pesados por frutos del bosque y hongos comestibles en una zona afectada por emisiones contaminantes en el norte de Rusia; las emisiones tuvieron su origen en una fundición de níquel y cobre muy extensa, incluyen níquel, cobre fundamentalmente, pero también a veces plomo y arsénico. Analizaron 151 muestras de setas correspondientes a 7 especies, estudiaron el contenido en 10 elementos metálicos. Es una zona de taiga.

A 10-12 Km de la fundición los contenidos de níquel y cobre en la capa superficial del suelo fueron 2.350 mg/kg y 1.400 mg/kg respectivamente, casi 50 veces mayor que el contenido de un suelo no contaminado; a 30 Km de la fundición el contenido de los suelos todavía era 20 veces mayor de lo normal. También fueron algo mayores de lo normal los contenidos de arsénico, cobalto, plomo y cromo. En una zona cercana al ferrocarril que transporta mineral de estroncio se encontró contaminación de estroncio en suelos. Los contenidos de níquel de las setas disminuían considerablemente con la distancia a la fundición. Las concentraciones máximas de níquel en las zonas contaminadas fueron mayores que los niveles más bajos (lejanos del punto de emisión), en el caso de *Leccinum auranticum* 19 veces mayores (38 mg/kg peso seco), en *Russula vesca* 42 veces (127 mg/kg) y en *Leccinum scabrum* 9 veces mayor (28 mg/kg).

Las concentraciones de cobre fueron altas, pero la diferencia entre zonas contaminadas y no contaminadas fue mucho menor que en el caso del níquel, quizás las setas absorben ciertas cantidades de cobre como elemento necesario para su desarrollo independientemente del contenido de cobre en el suelo. Las concentraciones de cromo, plomo, arsénico y cadmio no superaron en ningún caso los niveles tolerables. Las concentraciones de hierro y manganeso fueron bastante altas; la concentración de hierro en *Xerocomus subtomentosus* alcanzó 2.500 mg/kg peso seco. Hay una clara correlación entre las concentraciones de níquel en los suelos y la distancia al punto de emisión; en el caso del níquel en las setas parece que se da también esta correlación, pero en el caso del cobre no es así, es absorbido siempre en mayor proporción que la que corresponde al contenido del suelo. Los máximos contenidos en cobalto fueron 0,47 mg/kg en *Xerocomus subtomentosus* y 0,31 mg/kg en *Russula vesca*; en estroncio el contenido máximo fue 5,5 mg/kg, en un punto próximo al ferrocarril contaminante, se encontraron niveles de estroncio de 3 mg/kg en *Lactarius torminosus* y de 2,9 mg/kg en *Lactarius trivialis*.

Demirbas (2000), del Departamento de Química de la Universidad de Trabzon en Turquía, estudió la acumulación de metales pesados en algunos hongos comestibles en Turquía, en concreto estudió en seis especies los contenidos en cuatro metales pesados: mercurio, plomo, cadmio y cobre; los suelos habían sido enriquecidos con soluciones conteniendo estos cuatro metales. Los máximos contenidos se obtuvieron: mercurio en *Russula delica* 7,09 mg/kg e *Hydnum repandum* 6,79 mg/kg peso seco; plomo en *Russula delica* 6,87 mg/kg e *Hydnum repandum* 1,38 mg/kg; cadmio en *Agaricus bitorquis* 16,9 mg/kg y *Agaricus silvicola* 16,8 mg/kg, y cobre en *Tricholoma terreum* 71,1 mg/kg y *Agaricus bitorquis* 66,2 mg/kg. Las concentraciones de mercurio y de cadmio generalmente se incrementan bruscamente al aumentar su concentración en los suelos. En general las setas acumulan bajas cantidades de mercurio, plomo y cadmio, algunas concentraciones altas de estos metales provocaron un efecto de fototoxicidad y disminución de rendimiento. Parece que las setas asimilan los metales con facilidad.

Aunque algunos autores dicen que la acumulación de metales en las setas puede tener relación con los grupos sulfhidrilo de las proteínas y especialmente con la metionina, los mismos autores cultivaron *Agaricus bisporus* con altos contenidos de metionina y en los análisis de las muestras se encontró bajo contenido de plomo, cadmio y mercurio.

El contenido de mercurio en las setas se incrementa al incrementarse el contenido de mercurio en el suelo, pero este aumento es menos brusco que en el caso del cadmio. En el caso del plomo los aumentos son muy pequeños en la mayor parte de las muestras. Los contenidos de cobre en las setas llegan a un punto en que ya no se incrementan, aunque siga aumentando su contenido en el suelo.

En algunas zonas de Europa con gran tradición industrial preocupa el contenido de metales que puedan presentar muestras recogidas en los alrededores de zonas contaminadas. Svoboda *et al* (2000), del Departamento de Química de la Universidad del sur de Bohemia, investigaron sobre las concentraciones de mercurio, cadmio, plomo y cobre en setas comestibles en una zona de emisión de residuos de fundiciones. Las concentraciones de metales encontradas en las setas difieren mucho con la especie y no conocemos los factores que influyen en su acumulación. Aunque se dice que las setas no son apropiadas como bioindicadores, sin embargo se ha observado que en áreas contaminadas las concentraciones han sido considerablemente elevadas. Estos autores ya hicieron un

estudio en zonas contaminadas que llevaban un tiempo sin funcionar; en este trabajo las fundiciones emisoras de contaminación, una de cobre y otra de mercurio, habían seguido activas hasta hacia pocos años. La concentración de metales en los suelos variaron mucho de unos suelos a otros; la concentración de plomo en algunos suelos llegó a 2.200 mg/kg, la de mercurio llegó en algunos suelos a 0,32 mg/kg, la de cadmio varió entre 0,25 y 10 mg/kg y la de cobre osciló entre 10 y 730 mg/kg. Recogiendo muestras de la misma especie y en el mismo sitio en dos periodos diferentes separados cinco años después del cierre de las fundiciones, se observó una disminución en los niveles de metales en las setas. Las concentraciones de metales en esta zona contaminada, en general, fueron mayores que las obtenidas para estas especies en otros puntos de Europa no contaminados, sobre todo en el caso del mercurio y del cadmio; para el cobre las concentraciones fueron similares.

Los contenidos máximos en la zona contaminada fueron: para el mercurio *Boletus reticulatus* 55 mg/kg, *Lycoperdon perlatum* 44,5 mg/kg, *Marasmius oreades* 33,0 mg/kg, *Russula vesca* 17,6 mg/kg y *Suillus luteus* 11,3 mg/kg. Para el cadmio *Xerocomus chrysenteron* 19,2 mg/kg, *Lycoperdon perlatum* 16,5 mg/kg, *Marasmius oreades* 9,41 mg/kg y *Boletus reticulatus* 6,81 mg/kg. Para el plomo *Lycoperdon perlatum* 223,14 mg/kg, *Marasmius oreades* 28,7 mg/kg y *Cantharellus cibarius* 12,7 mg/kg. Para el cobre *Lycoperdon perlatum* 505,34 mg/kg, *Marasmius oreades* 263 mg/kg y *Cantharellus cibarius* 99,6 mg/kg.

Señalan los autores que *Macrolepiota procera*, *Boletus sp.*, *Marasmius oreades* y *Lycoperdon perlatum* son conocidas como especies acumuladoras de mercurio. *Boletus sp.* acumula cadmio, *Macrolepiota procera* acumula plomo, *Macrolepiota procera* y *Marasmius oreades* acumulan cobre. Su capacidad de acumular se manifiesta en las altas concentraciones que presentan estas especies en esta área contaminada.

Además de la contaminación del suelo, otros factores que afectan a la concentración de metales en las setas son la edad del micelio y el intervalo entre fructificaciones; la contaminación directa de las setas por emisiones no parece tener importancia. Aunque no sirvan como indicadores de contaminación ambiental, las setas pueden utilizarse para distinguir entre zonas contaminadas y no contaminadas. Algunas setas superan los límites establecidos de concentración de metales para poder ser utilizadas en alimentación, no deben ser consumidas. También en zonas contaminadas se observaron mayores concentraciones de metales en el sombrero de las setas que en el pie.



Alonso *et al* (2000) estudiaron la influencia de algunos factores en la acumulación de Hg en setas. Se estudiaron 41 muestras correspondientes a 8 especies diferentes, seis silvestres y dos cultivadas, cuatro saprofitas y cuatro micorrícicas; una parte de las muestras se recolectó en zonas no contaminadas y otra parte en zonas contaminadas. El rango de los resultados varió entre 0,35 y 33,1 mg/kg peso seco para el himenóforo, entre 0,18 mg/kg y 20,3 mg/kg para el resto de la seta. Se estudiaron cuatro factores: la especie, su ecología, contaminación por el tráfico y aspectos morfológicos. Al final se realizó un análisis de varianza para determinar la influencia de cada factor en los resultados.

Respecto a la ecología, los contenidos medios de mercurio fueron más altos en las especies saprofitas que en las micorrícicas con excepción de *Boletus pinicola*; esta diferencia puede ser debida a la actividad de la catalasa en las especies saprofitas.

La mayor concentración de mercurio se presentó en *Boletus pinicola*, con un contenido medio de 10,7 mg/kg peso seco para el himenóforo y 6,54 mg/kg para el resto de la seta.

*Agaricus campestris* es una especie que acumula mucho mercurio y quizás podría ser utilizada como indicador en el estudio de contaminación ambiental de mercurio. *Cantharellus cibarius* y *Lactarius deliciosus* son especies que no acumulan mercurio como ya han confirmado otros investigadores. No hay apenas diferencias en el contenido de mercurio entre zonas contaminadas y no contaminadas, por lo que el factor estudiado: contaminación por el tráfico, no tiene relevancia. El mercurio está muy diseminado y llega por el aire a zonas lejanas, aparentemente sin ningún tipo de contaminación; de todas formas algunos autores han dado datos de mayores concentraciones de mercurio en setas recogidas en el centro de las ciudades. Varios autores Seeger (1982b), Kalac *et al* (1991) y Melgar *et al* (1998) coinciden en que las setas no son buenos bioindicadores para cadmio y mercurio por efecto de la contaminación del tráfico.

Los resultados mostraron que el himenio contiene siempre más mercurio que el resto de la seta, probablemente porque la parte funcional del himenio contiene más fijadores de mercurio y actividad enzimática que el resto de la seta. La especie que mayor proporción concentración de mercurio en himenóforo/concentración de mercurio en el resto fue *Macrolepiota procera*.

No se debería consumir más de 0,3 mg de mercurio por semana, aunque en algunos países el límite máximo es 0,5 mg/kg en peso seco; en este estudio el 90,2 % de las muestras sobrepasaron los 0,5 mg/kg en el himenóforo, y el 75 % de las muestras sobrepasaron ese contenido en el resto de la seta (toda la seta menos el himenio). Deberían tomarse

precauciones antes de comer estas especies: *Boletus pinicola*, *Tricholoma portentosum*, *Agaricus campestris* y *Macrolepiota procera*.

Para estudiar como responden las setas a las diferentes concentraciones de metales disponibles en el medio, en algunos ensayos se enriquece artificialmente con metales el sustrato de cultivo. Racz y Oldal (2000), del Departamento de Química en Eger (Hungría), publicaron un trabajo sobre el proceso de asimilación de elementos en las setas a partir del suelo o del sustrato. Se prepararon ensayos haciendo lotes con medio de cultivo para las setas, una vez germinadas se les añadía diferentes concentraciones de soluciones conteniendo sales de cadmio, cesio, mercurio, selenio, níquel y plomo. En otra serie para investigar la influencia del manganeso en los rendimientos, se añadió una solución con 100 mg/kg de manganeso. Se recogieron muestras de cada cultivo y se analizaron, también muestras de los testigos.

El cadmio se acumuló en gran cantidad a medida que aumentaba la concentración en el sustrato, aunque concentraciones elevadas resultaron tóxicas para la seta y no crecía. El cesio se acumuló en gran cantidad, incluso a concentraciones elevadas en el sustrato. El mercurio fue el elemento que produjo un mayor incremento de concentración en las setas con respecto a los lotes testigo, en mucha mayor proporción que la que podía corresponder a la cantidad de mercurio añadida al sustrato; si se añadía mucho mercurio la seta no se desarrollaba. El níquel apenas fue asimilado por las setas, los aumentos fueron muy pequeños, las setas cultivadas parecen funcionar como un filtro de níquel. También en el caso del plomo parece que las setas ponen un freno a su asimilación, aunque el medio esté muy contaminado la concentración en las setas es pequeña. En el selenio, pequeños aportes hacen aumentar significativamente la cantidad de selenio asimilada por las setas, esto quizás pueda ser utilizado desde el punto de vista de la nutrición.

Añadir manganeso al sustrato no cambió el contenido en manganeso de las setas, tampoco cambió el contenido de otros microelementos como plomo, cadmio, níquel, cobre, y hierro. Otra conclusión es que el manganeso es muy ventajoso para la descomposición de la paja (lignocelulosa) y esto produce un aumento de la cosecha, la cantidad óptima que se puede añadir de manganeso es 100 mg/kg ( $Mn^{2+}$ ) el incremento de producción que se consigue oscila entre un 10 y un 20 %.

Demirbas (2001a) publicó otro trabajo sobre acumulación de metales pesados por setas en suelos enriquecidos artificialmente con metales a diferentes concentraciones. Se analizaron los contenidos de siete elementos en seis especies diferentes de setas silvestres en Turquía. Los contenidos de metales pesados en las setas están muy influenciados por el pH y el contenido de materia orgánica del suelo. Otro aspecto interesante es que diferentes muestras de una misma especie presentan diferencias considerables en los contenidos de metales pesados.

El mayor contenido en mercurio se presentó en *Amanita vaginata*  $0,58 \pm 0,16$  mg/kg. El nivel de mercurio se incrementó de forma muy marcada en *Armillaria mellea* cuando el sustrato sobre el que se desarrollaba se enriquecía con mercurio. El máximo contenido en plomo se presentó en *Hypholoma fasciculare*  $6,68 \pm 2,85$  mg/kg con mucha diferencia sobre los contenidos de las demás especies. El máximo contenido en cadmio se presentó en *Russula cyanoxantha*  $3,16 \pm 0,72$  mg/kg. Los máximos contenidos en cobre y manganeso se dieron en *Amanita muscaria*  $92,5 \pm 14,1$  mg/kg y  $56,2 \pm 12,4$  mg/kg respectivamente. El máximo contenido en cinc en *Amanita vaginata*  $176,1 \pm 31,6$  mg/kg. El cadmio es el principal elemento tóxico porque inhibe muchos procesos vitales, habría que determinar si las altas concentraciones de cadmio en el género *Agaricus* reflejan altos contenidos de cadmio en el medio ambiente o en el suelo, o si es que estas especies realmente acumulan cadmio, quizás porque este elemento tenga alguna función específica en estos organismos. Sería interesante saber qué tipo de compuestos químicos son los que fijan el cadmio en estos organismos. La capacidad para acumular cadmio, según otros investigadores, está muy relacionada con la presencia de compuestos fijadores de cadmio. El cadmio es un subproducto de la producción industrial de cinc y plomo, la producción metalúrgica del cinc es la principal fuente emisora de cadmio, otras fuentes importantes son la combustión de combustibles fósiles e incineración de desechos.

Los hongos acumulan más mercurio que las plantas verdes, y los que crecen sobre material en descomposición en el suelo contienen más mercurio que los que crecen sobre madera. Las setas parece que no acumulan plomo. El contenido de cobre en las setas es significativamente mayor que en las plantas verdes, siendo acumulado sobre todo por los géneros *Macrolepiota* y *Agaricus*.

El autor realizó unos gráficos con la variación de la concentración de un metal en la seta a medida que se aumentaba la concentración en el suelo, en casi todos los casos crece la concentración en la seta al principio, pero llega un punto en el que el metal en el suelo resulta tóxico y va disminuyendo su concentración en la seta. El contenido de mercurio de

*Amanita vaginata* se incrementa bruscamente al aumentar el nivel de mercurio en el suelo. Ocurre algo parecido en el caso del cadmio, pero se produce en un rango más estrecho de concentraciones. Los niveles de plomo en cambio apenas cambian aunque incrementemos el plomo en el suelo; según Stijve y Besson (1976) la acumulación del plomo parece estar asociada con la quelación con grupos sulfhidrilo de proteínas y especialmente con metionina.

Isiloglu *et al* (2001a) investigaron sobre la concentración de elementos traza en setas comestibles en Turquía; algunas muestras se recogieron cerca de autopistas y otras en el interior de bosques o en praderas. Se analizaron las muestras por espectrometría de absorción atómica y se estudiaron correlaciones entre concentraciones de elementos por análisis de regresión. Los motivos de las diferencias de resultados se pueden explicar en primer lugar por proceder de una zona contaminada o de una no contaminada, en segundo lugar dentro de las muestras de zonas contaminadas por la distancia del punto de recogida de la muestra hasta la autopista, otros factores son la especie y la edad del micelio, aunque este es difícil de determinar.

Se encontró cinc en todas las muestras, quizás por su importancia biológica; las concentraciones oscilaron entre 60,4 mg/kg y 158 mg/kg para la zona cercana a la carretera y 55,7 mg/kg y 158 mg/kg para la zona no contaminada; las máximas concentraciones se encontraron en *Lactarius sanguifluus* y *Lactarius semisanguifluus*, las diferencias entre las dos zonas fueron mínimas. El contenido de cobre varió entre 26,3 mg/kg y 87,7 mg/kg en la zona contaminada, y entre 28,3 mg/kg y 95,9 mg/kg en la zona no contaminada, las diferencias fueron también pequeñas; el máximo contenido en cobre se dio en *Clitocybe alexandra*, debería considerarse la posibilidad de las setas como una fuente nutricional de cobre.

Los contenidos de hierro fueron claramente altos en las dos zonas, oscilaron entre 220 mg/kg y 7.162 mg/kg, *Volvariella speciosa* fue la especie con más hierro. Los contenidos de manganeso también fueron parecidos en las dos zonas, oscilaron entre 7,45 mg/kg y 66,2 mg/kg, las especies con más manganeso fueron *Lactarius sanguifluus* y *Clitocybe flaccida*. Se estudiaron los coeficientes de correlación cada dos elementos, se encontró correlación entre los contenidos de cobre y cinc, cobre-manganeso, cobre-hierro y manganeso-cobalto, estas correlaciones se encontraron en *Lactarius sanguifluus*.

El máximo contenido en níquel se dio en *Lactarius sanguifluus* en la zona no contaminada con valor medio de 19,4 mg/kg y en la zona contaminada con un valor medio de 13,5 mg/kg. Los contenidos de cobalto fueron generalmente bajos, el mayor contenido se encontró en *Lactarius sanguifluus* en la zona contaminada 6,03 mg/kg y en *Volvariella speciosa* 3,80 mg/kg en la zona no contaminada. Los resultados de cadmio variaron entre 0,08 mg/kg y 3,52 mg/kg, los mayores contenidos aparecieron en *Volvariella speciosa* y en *Lactarius sanguifluus*, los valores medios fueron parecidos en las dos zonas. Los contenidos de plomo variaron entre 0,54 mg/kg y 9,48 mg/kg en la zona próxima a la autopista y entre 1,26 mg/kg y 6,13 mg/kg en la zona no contaminada, los máximos contenidos se dieron en *Lactarius sanguifluus* y en *Volvariella speciosa*.

Los autores señalan que la contaminación de las carreteras se deriva sobre todo de la contaminación de los suelos próximos a la carretera, más que de la sedimentación de partículas de la atmósfera.

Estos mismos autores Isiloglu *et al* (2001b) presentaron otro trabajo sobre contenido de metales en setas. Se analizaron 8 elementos en 16 especies diferentes, concluyendo que los factores principales que influyen en la acumulación de metales pesados son factores ambientales como la concentración de metales en los suelos, el pH y la sedimentación de contaminación atmosférica así como factores que dependen de los hongos como la estructura fúngica, caracteres morfológicos, desarrollo del micelio y del cuerpo fructífero, composición bioquímica y actividad de descomposición. La concentración de cadmio parece depender de factores fúngicos, de la especie fundamentalmente. El plomo está más distribuido entre las distintas especies. Las muestras se recogieron a lo largo de una autopista con tráfico intenso; se dividieron en dos grupos diferentes, las recogidas entre 0 y 50 m de distancia de la autopista y las recogidas a más de 200 m de la autopista en una zona sin riesgo de contaminación. Hubo diferencias significativas entre los dos grupos en el contenido en níquel. Se calcularon coeficientes de correlación entre pares de metales, se encontró correlación entre cobre-plomo, entre manganeso-cobalto y entre cadmio y níquel en *Suillus collinitus*. Las concentraciones de cobre variaron entre 6,6 mg/kg y 115 mg/kg en la zona cercana a la autopista y entre 8,7 mg/kg y 120 mg/kg en la zona alejada; las mayores concentraciones de cobre se encontraron en *Geastrum sessile* y en *Collybia butyracea* 110 mg/kg en ambos casos. Las concentraciones de cinc variaron entre 5,8 mg/kg y 370 mg/kg cerca de la autopista y entre 15 y 460 mg/kg en la zona lejana; la mayor concentración de cinc se encontró en *Leucoagaricus cinerascens*.

Las concentraciones de manganeso variaron entre 5,7 mg/kg y 50 mg/kg cerca de la autopista y entre 3,5 mg/kg y 70 mg/kg en la zona alejada; las máximas concentraciones se encontraron en *Melanoleuca excissa* 55 mg/kg y *Collybia butyrácea* 57 mg/kg. Las concentraciones de cobalto variaron entre 0,56 y 5,8 mg/kg cerca de la autopista y entre 0,55 mg/kg y 7,0 mg/kg en la zona alejada de la carretera; el contenido de cobalto en estas muestras fue generalmente bajo, la mayor concentración se dio en *Geastrum sessile* 5,7 mg/kg de contenido medio, fue mayor el contenido de las muestras recogidas en la zona alejada de la autopista.

Las concentraciones de níquel oscilaron entre 1,3 mg/kg y 11,0 mg/kg para las muestras recogidas cerca de la autopista y entre 1,4 mg/kg y 18 mg/kg para las muestras alejadas; las mayores concentraciones medias de níquel se dieron en *Hygrophorus hypothejus* 17 mg/kg y en *Melanoleuca excissa* 14 mg/kg. Las concentraciones de cadmio oscilaron entre 0,1 mg/kg y 4,0 mg/kg cerca de la autopista y entre 0,15 mg/kg y 8,0 mg/kg en la zona alejada; la mayor concentración media se dio en *Agaricus pseudopratensis* 6,2 mg/kg y *Melanoleuca excissa* 3,7 mg/kg. No se observó correlación entre cadmio y cinc. El genero *Agaricus* acumuló notables concentraciones de cadmio en coincidencia con otros estudios; no había correlación entre los contenidos de cadmio en estas setas y los contenidos del suelo, esto probaría que la acumulación de cadmio es un valor taxonómico y no el resultado de contaminación ambiental, incluso podría ser un factor de estimulación del crecimiento.

La diferencia de resultados entre la zona con contaminación por el tráfico y la no contaminada no es muy grande, las mayores diferencias se dieron en los contenidos en plomo, en los ejemplares de *Leucoagaricus cinerascens* recogidos cerca de la autopista se encontró algo más plomo que en los recogidos en la otra zona.

Svoboda *et al* (2006) llevaron a cabo una investigación sobre los contenidos en cadmio, mercurio y plomo en setas comestibles recolectadas en una zona que fue mina de plata. Analizaron 285 muestras correspondientes a 15 especies comestibles. Se estudió también el contenido de metales en los suelos. En comparación con muestras recogidas en otros lugares, zonas no contaminadas, los contenidos de cadmio fueron elevados en casi todas las muestras; el máximo contenido se dio en *Agaricus silvaticus* 149 mg/kg peso seco, parece una especie acumuladora de cadmio, Dietl (1987) la recomendó como bioindicador; se encontraron 13,3 mg/kg en *Lepista nuda*, 10 mg/kg en *Amanita rubescens* y 48,8 mg/kg en *Mycena pura*, especie tóxica.

Al contrario que en el caso del cadmio, solo se encontraron contenidos altos de mercurio en algunas especies; *Lepista nuda* mostró el mayor contenido medio 12,9 mg/kg peso seco, es una especie claramente acumuladora, *Boletus aestivalis* 7,6 mg/kg y sin embargo en *Macrolepiota rachodes* el contenido medio fue 2,95 mg/kg, inferior al contenido medio que muestra en zonas no contaminadas.

Los contenidos en plomo fueron elevados en la mayor parte de las muestras, 16,2 mg/kg en *Lycoperdon perlatum*, 13,6 mg/kg en *Macrolepiota rachodes* y 12,6 en *Agaricus silvaticus*. Gast *et al* (1988) no encontraron relación entre el contenido de cadmio y plomo en las setas y el pH de los suelos o su contenido en materia orgánica.

Sorprendentemente los contenidos de cadmio de los suelos no eran altos, más bien bajos en comparación con otros suelos no contaminados, su biodisponibilidad debía ser alta en estos suelos porque todas las muestras tenían mucho cadmio. Parece ser alta también la biodisponibilidad del plomo pues el contenido del suelo entra dentro de lo normal; en cambio la biodisponibilidad del mercurio parece ser baja. En resumen no se encuentra relación entre los contenidos de metales en los suelos y los contenidos en las setas.

#### 2.4 Bioacumulación en setas cultivadas

Enke *et al* (1979), concluye sobre el contenido en plomo, cadmio y mercurio en setas cultivadas, que cadmio y mercurio se asimilan en cantidades significativas a través del micelio, mientras que el plomo apenas se acumula, incluso cuando su contenido es alto en el sustrato. Y afirma que las altas concentraciones de plomo en setas son debidas probablemente a la deposición de contaminantes atmosféricos, mientras que el cadmio y el mercurio deben ser asimilados a través del suelo.

Lorenz (1981) estudió la asimilación humana de cadmio asociada al consumo de setas, dado que, según OMS y la oficina federal alemana para la salud, se produce un grado de absorción de un 5 % del cadmio. Sin embargo un alto contenido de cadmio en las heces después de un gran consumo de setas debe ser tomado como índice de excesiva ingesta de cadmio.

Probablemente la seta más cultivada y la que ha sido objeto de más trabajos de investigación es el champiñón, *Agaricus bisporus*; Münger *et al* (1982), del Instituto de Bioquímica de la Universidad de Zurich, orientaron su investigación a la capacidad de acumulación de esta seta respecto de metales como el cadmio y el cobre. Para ello añadieron diferentes cantidades de cobre y cadmio al compost de cultivo; en contraste con el cobre, pequeñas concentraciones de cadmio tuvieron efectos tóxicos y a la vez mejoraron la asimilación de cobre.

Brunnert and Zadrazil (1983), estudiaron la asimilación y transporte hasta la seta de mercurio y cadmio en 7 especies de setas, enriqueciendo artificialmente el sustrato. El mayor grado de asimilación y transporte (translocación) se dió en *Pleurotus flabellatus* que recuperaba el 75 % del cadmio aplicado y el 38,5 % del mercurio; *Pleurotus ostreatus* asimilaba el 38,5 % del mercurio y el 19,3 del cadmio, mientras que *Agaricus bisporus* asimilaba el 1,27 % del cadmio y el 8,42 % del mercurio. En 4 especies apareció una tendencia a mayor acumulación al hacer sucesivas cosechas. Casi todas las especies acumularon más mercurio que cadmio.

Vetter (1994b) estudió los elementos presentes en dos hongos cultivados *Agaricus bisporus* y *Pleurotus ostreatus*; se compararon los resultados de muestras cultivadas por dos métodos distintos, sobre el clásico compost o sobre paja, aparecieron algunas variaciones, con el nuevo método sobre paja las setas tienen menos boro, calcio, cobre, sodio y cinc, pero tienen más potasio, hierro, magnesio, níquel, fósforo y titanio, el aumento máximo se produjo en el caso del fósforo que aumentó un 31,4 %. Comparando los minerales de las dos especies cultivadas en *Agaricus bisporus* fueron más altos los contenidos en fósforo, calcio y potasio, pero menores los de magnesio; en los elementos traza las diferencias no fueron significativas. En cualquier caso no se encontró acumulación de metales pesados, en casi todos los elementos la concentración era mayor en el sombrero de la seta que en el pie, en esto no hubo diferencias entre los dos métodos de cultivo.

Otros autores investigaron los efectos de la presencia de metales en el sustrato de setas cultivadas. Racz *et al* (1996), profesores del Departamento de Química en Eger



(Hungría), analizaron elementos traza en setas cultivadas. Querían saber si la cantidad de cosecha se incrementa con el suministro de  $Mn^{2+}$  y, si se utiliza compost contaminado con cadmio y níquel, si lo asimilan las setas y los efectos que produce. Las setas se cultivaron sobre sacos con sustrato, se hicieron varias pruebas simultáneas, sacos con sustrato sin tratar y sacos con diversos tratamientos de compuestos de cadmio y níquel a diversas concentraciones; otra de las pruebas se hizo con sacos de sustrato añadiendo  $Mn^{2+}$ .

Las conclusiones fueron: que el  $Mn^{2+}$  incrementaba las cosechas de setas un 12 %. En el sombrero de las setas todas las concentraciones de elementos fueron mayores que en el pie de las setas con la excepción del cadmio y del sodio.

Al aumentar la concentración de níquel en la solución añadida a los sustratos de 10 a 1000 mg/litro la concentración de níquel en las setas pasó de 3,2 a 8,2 mg/kg, esto quiere decir que la seta hace de filtro de ese elemento tóxico. Cuando se añadió a los sustratos 10 mg/l de níquel no se produjo aumento de níquel en las setas.

En el sustrato al que se le añadió 1.000 mg/l de solución de cadmio no crecieron las setas; cuando se añadió 100 mg/l de solución de cadmio sólo crecieron la mitad de las setas, con 10 mg/l la cantidad de setas fue la misma que en la muestra de control.

Al añadir solución de cadmio 10 mg/l la concentración media de cadmio en las setas se incrementó 10 veces con respecto al control, al añadir solución de cadmio 100 mg/l la concentración de cadmio en las setas se incrementó 15 veces con respecto al anterior y 150 veces con respecto al control.

Al añadir soluciones con cadmio o níquel al sustrato afectan a la asimilación de cobre, pero no de la misma manera; pequeñas cantidades de níquel hacen que se asimile más cobre, pero si se aumenta más el níquel disminuye la asimilación de cobre. En el caso de añadir cadmio siempre se incrementa la asimilación de cobre.

Chiu *et al* (1998), del Departamento de Biología de la Universidad China de Hong Kong, investigaron la influencia del cadmio, manganeso y calcio en el rendimiento de la seta comestible *Pleurotus pulmonarius*. Al manganeso se le atribuye que aumenta la producción de *Pleurotus ostreatus*. La adición de cloruro calcico ha reducido el tiempo que tarda la seta en colonizar todo el sustrato y ha aumentado la producción; añadiendo sales de calcio insolubles en altas concentraciones el efecto es similar, pero menos pronunciado; con estas adiciones los contenidos de calcio y de aminoácidos de las setas también aumentaron. Esta suplementación del sustrato es conveniente, pero no necesaria,

ya que el sustrato basado en paja tiene todos los minerales necesarios. Por el contrario el cloruro de manganeso retrasa el crecimiento del micelio y reduce el rendimiento, pero incrementa el contenido en aminoácidos del pie de la seta, mientras que el sulfato de manganeso no aumenta la acumulación de manganeso dentro de la seta. El exceso de manganeso hace que los tejidos vegetales tomen color marrón.

Los iones de cadmio no matan a esta seta si se añade una solución 4-5 mM, pero reducen el rendimiento un 50 %; a esta concentración, el cadmio hace disminuir el contenido total de aminoácidos, pero no afecta a la forma de las setas. *Pleurotus pulmonarius* puede concentrar tanto cadmio que el consumo de 20 g de materia seca podría suponer un riesgo para la salud.

Petrovska (1999), de la Facultad de Farmacia de Skopje en Macedonia, publicó un trabajo sobre el contenido en minerales de hongos comestibles en Macedonia. Se analizaron siete especies, cinco cultivadas y dos silvestres. Los contenidos de magnesio oscilaron entre 2.440 mg/kg y 34.770 mg/kg en peso seco, con una media de 8.773 mg/kg. Las concentraciones de calcio variaron entre 340 y 690 mg/kg. El mayor contenido en fósforo se dio en *Agaricus bisporus* 11.790 mg/kg, en otras setas los valores estuvieron entre 3.060 y 7.920 mg/kg.

El mayor contenido de hierro se encontró en *Boletus edulis* con una concentración media de 285,34 mg/kg. Los niveles de níquel oscilaron entre 1,7 y 4,47 mg/kg. El cromo se encontró en el 71 % de las muestras en muy bajas concentraciones, mientras que el cobalto no se detectó en ninguna muestra. En el 85 % de las muestras el cinc osciló entre 0,32 mg/kg y 46,31 mg/kg. Se encontraron 66,53 mg/kg de cobre en *Agaricus bisporus*. El más alto contenido de manganeso se encontró en *Boletus edulis* 31,79 mg/kg. Las concentraciones de cadmio y plomo fueron menores que el máximo permitido.

## **2.5 Bioacumulación de Lantánidos y otros metales**

Actualmente hay gran interés por los lantánidos y se ha estudiado también el contenido en lantánidos de las setas. Aruguete *et al.*, (1998) evaluaron la presencia de lantánidos y otros

metales pesados en setas, observando las diferencias en la asimilación de metales teniendo en cuenta 1) la especie de seta 2) el lugar de recolección 3) la asimilación diferencial de cada especie y 4) la movilidad y variación del contenido de un metal en el substrato de la seta en tres especies *Amanita flavorubescens*, *Amanita rubescens* y *Russula pectinatoides*, recogidas en dos zonas distintas. Además se extrajeron los metales presentes en suelo por dos procedimientos distintos, primero con agua del lago próximo y el segundo con ácido nítrico, al objeto de simular el equilibrio del suelo en concentraciones de metales solubles y observar los posibles efectos de los quelatos de los hongos.

Se encontraron altas concentraciones de metales y 3 lantánidos lantano, cerio y neodimio apareciendo importantes diferencias en la asimilación de metales entre *Amanita rubescens* y *Russula pectinatoides*. En las muestras de *Amanita rubescens* recolectadas cerca de un área industrial se encontraron más metales que en las muestras recolectadas junto a una zona residencial, pero en esta segunda zona se encontraron más lantánidos y bario. Se encontró correlación positiva entre los lantánidos examinados de dos en dos elementos, comparándolos entre sí. Comparando las dos extracciones de metales con los resultados de los análisis en las setas, las setas acumularon más metales que los que se encontraron en la extracción con agua, pero menos que los extraídos con ácido nítrico del suelo.

Stijve *et al.* estudiaron en el año 2002 la simultánea asimilación de lantánidos y tres elementos: aluminio, hierro y calcio en varios macromicetos. Se analizaron muestras de 12 especies cultivadas y 35 especies silvestres de diversas procedencias de Europa y América. Los resultados fueron tranquilizadores por lo que respecta a metales pesados y arsénico, sólo el cadmio en *Agaricus blazei* sobrepasó el límite legal permitido en Suiza. La investigación de lantánidos incluyó cerio, lantano y neodimio, que son los más abundantes geoquímicamente; en todas las muestras el total de los tres elementos no llega a 0,1 mg/kg materia seca excepto *Agaricus bitorquis* que contenía 0,35 mg/kg. Las concentraciones son muy bajas y es poco probable que puedan presentar riesgos para la salud. En una investigación de varias muestras de *Albatrellus pes-caprae*, una seta muy rica en selenio, las recogidas en una zona determinada de Suiza mostraron, no sólo niveles inusualmente altos de hierro y aluminio, sino también de al menos nueve lantánidos, una muestra de 1983 contenía 6,7 mg/kg de la suma de cerio, lantano y neodimio; este ejemplar tenía también alta concentración de torio, itrio y galio y probablemente fue recolectado en zona minera. Se estudió a continuación la presencia de lantánidos en otras

especies de la misma zona, en varias especies los contenidos de cerio, lantano y neodimio sumados fueron muy elevados. Los resultados sugieren que sus concentraciones no dependen de la especie, más bien muchas especies de setas pueden asimilar lantánidos cuando hay suficientes cantidades de aluminio, hierro y calcio en forma asimilable en el substrato. De hecho los altos contenidos de lantánidos van acompañados de altos contenidos de aluminio, hierro y calcio en las setas. Influyen más los contenidos de hierro y aluminio, influye menos el calcio. Aluminio, calcio, hierro y lantánidos tienden a alcanzar mayores valores en setas desarrolladas en forma subterránea, al menos en parte.

En setas con un apreciable contenido de lantánidos la cantidad de torio suele ser un 5-10 % de la concentración total Ce+La+Nd. Los resultados parecen mostrar que los lantánidos se asimilan juntos, el cerio suele ser el 50 % del contenido total de lantánidos. Los niveles escalonados de lantánidos y otros metales en *Podaxix pistillaris* no pueden ser explicados por simple absorción, es probable que este hongo solubilice metales por exudación de ácidos orgánicos que podrían incluso disolver rocas graníticas.

A día de hoy, no se han establecidos límites de seguridad para la alimentación humana en el caso de los lantánidos.

El contenido en cesio dentro de la misma especie presenta notables fluctuaciones, incluso en ejemplares que habían sido recolectados en lugares cercanos; esto indica que deben existir factores desconocidos que afectan a la asimilación del cesio. En algunas especies el mayor contenido en cesio se da en el sombrero. No se encontraron diferencias en el contenido en cesio entre ejemplares jóvenes y viejos. En otro artículo de Seeger (1981) refiriéndose al cesio, sobre 1.166 muestras de setas correspondientes a 433 especies, nos indica que su contenido osciló entre 0,1 mg/kg y 308 mg/kg peso seco, alrededor de la mitad de las muestras contenían entre 3 y 12 mg/kg. Excepcionalmente, concentraciones altas se encontraron en las Cortinariaceas; la mayor concentración de cesio, 308 mg/kg peso seco, se encontró en *Cortinarius alboviolaceus*. Concentraciones altas se encontraron también en las familias de las Clavariáceas y Rhodophylaceas, y los menores se dieron en las Helvelláceas.

En un continuado esfuerzo de análisis de resultados, Seeger (1982) estudió el contenido en estroncio cuyos contenidos oscilaron entre 0,1 mg/kg y 174,5 mg/kg en peso seco. Apareció una correlación entre el contenido en estroncio y el contenido en calcio en las

setas. Dentro de la seta el contenido menor en estroncio en algunos casos se dio en las laminillas. Las más altas concentraciones de estroncio se dieron en la familia de las Helvelláceas. Los contenidos de estroncio en el sustrato fueron bajos.

Horyna and Randa (1988), del Instituto de Investigación Nuclear de Rez en Chequia, publicaron en un trabajo sobre la asimilación de cesio radiactivo y metales alcalinos por setas. Las concentraciones de cesio no radiactivo no fueron diferentes a las concentraciones halladas en otras plantas; sin embargo las concentraciones de cesio radiactivo fueron mucho mayores en las setas. La diferencia de comportamiento entre el cesio natural y el radioactivo puede ser debida a su desequilibrio en los ecosistemas. Estos contenidos de radiocesio no son perjudiciales para la salud humana.

Para finalizar este apartado diremos que la información de aluminio en setas es escasa, Tyler (1980) estudió los contenidos en 130 especies y el valor medio de concentración que resultó fue 30 mg/kg, los mayores contenidos se dieron en el género *Hymenochaete* 427 mg/kg. Günther *et al* (1998) encontraron mayores concentraciones, algunas muestras, hasta 1.000 mg/kg; las mayores concentraciones en *Agaricus bitorquis*. Algunos investigadores alemanes manifestaron que el contenido de aluminio en las setas dependía claramente de la concentración en el suelo. En el caso del aluminio, se han establecidos límites de seguridad para la alimentación humana en 70 mg semanales.

## **OBJETIVOS:**

1. Determinar el contenido de elementos traza y metales pesados en distintos ejemplares de setas recogidas en zonas de la provincia de Burgos, comparando dichos niveles con los obtenidos en muestras de suelos donde se han recogido las muestras.
2. Evaluar los posibles niveles de contaminación en las zonas de Burgos donde se han recogido muestras.
3. Establecer los contenidos medios de elementos minerales estudiados según las distintas especies de setas recolectadas.
4. Evaluar la posibilidad de mayor bioacumulación de elementos traza en alguna especie concreta de cara a determinar la posible utilización de dichas especies de setas como posibles biomarcadores de presencia de los elementos estudiados en suelos.
5. Evaluar los posibles riesgos sobre la salud humana asociados al consumo de especies de setas comestibles empleadas en este estudio según su contenido en elementos traza y metales pesados.
6. Determinar si alguna de estas especies estudiadas puede ser útil para disminuir niveles de elementos tóxicos en suelos.

## **4. PARTE EXPERIMENTAL**

### **4.1 MUESTRAS**

#### **4.1.1 Muestras de setas**

Para el presente estudio se han recogido un total de 595 muestras de setas pertenecientes a 204 especies diferentes. La cantidad de muestra para el análisis se situó entre los 20 y los 30 gramos, lo que en especies de tamaño medio se corresponde a 3 ejemplares. Cada muestra fue envasada en un recipiente independiente, previa eliminación de los restos de

tierra y vegetales con un cuchillo de plástico. Un ejemplar adicional así como la correspondiente fotografía fueron guardados para la correcta identificación de especies.

Las zonas de recogida de muestras se situaron en las zonas norte, centro, este y sur-este de la provincia de Burgos dada la mayor producción de setas en las mismas acorde a su mayor pluviosidad. La mayor parte de los ejemplares se recogieron en zonas de bosques aunque también se recogieron en praderas y páramos.

La localización de cada especie (numerada) se determinó con un receptor GPS de Ashtech, modelo “Magellan ProMark2” que da coordenadas UTM con un error de  $\pm 1,5$  m. En las zonas de bosque donde la densidad del arbolado no permitía recibir señales al receptor GPS se buscó la zona más próxima de suministro de coordenadas y desde allí se midió a pasos la distancia hasta el punto de recogida de la muestra.

En un cuaderno de campo se anotó el número de cada muestra, las coordenadas UTM, la clasificación, la fecha de recogida, la población más cercana, biotopo y detalles particulares de cada actuación.

### **Herramientas de clasificación.**

Para la clasificación se utilizó la “Guía de setas” de Iberdrola de Mendaza y otros (1994), una clave de setas García Rollán (1982) y la guía de Lange (1981); para algunos ejemplares más difíciles se obtuvo la colaboración de la “Asociación Micológica Gatuña” de Burgos.

Los principales caracteres empleados en la clasificación fueron sus caracteres macroscópicos, microscópicos, organolépticos y características del hábitat. Siendo los más representativos los correspondientes a los siguientes elementos:

- a) Sombrero: Tamaño, forma, consistencia, espesor, margen, cutícula, carne.
- b) Himenio: Láminas, tubos, poros, agujones, pliegues.
- c) Pie: Forma, dimensión, color, consistencia, anillo, volva, cortina, micelio.
- d) Esporada: Color, estructura microscópica de las esporas.
- e) Olor: Anís, almendra amarga, ajo, gas de alumbrado, tinta o fenol, jabón.
- f) Sabor: Dulce, acre o picante, amargo
- g) Hábitat: Lugares húmedos y con poca luz.

h) Pruebas de identificación bioquímica.

#### **4.1.2 Muestras de suelos**

En aquellas zonas donde se procedió a la recogida de un número importante de muestras se tomaron asimismo muestras de suelos. Se recogieron un total de 21 muestras de suelos en zonas en que se recolectaron 345 muestras de setas. Se recogieron 20 g de suelo por cada muestra, registrándose su localización a través de sus coordenadas GPS igual que en el caso de las muestras de setas.

## **4.2 MATERIAL Y METÓDOS**

### **Reactivos:**

Agua Ultrapura Milli-Q

Jabón exento de fosfatos

Ácido nítrico Suprapur al 65 % de Merck. Art 100441

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Prolabo al 30 % p.a. Art nº 23619

Patrones de los elementos minerales analizados.

### **Material:**

Placas de Petri

Mortero de Agata

Vasos de alta presión HPR-1000/10 S

Algodón hidrófilo.

Vasos de precipitados, pipetas, probetas, matraces aforados y otro material de vidrio de uso común en laboratorio.

### **Equipamiento:**

Estufa de vacío Selecta, modelo “Vaciotem”

Digestor ETHOS SEL de Milestone, equipado con el sistema QP.



Módulo SCRUBBER, VAC-1000 para evaporación de ácidos y concentración de las muestras

ICP-MS Agilent 7500 i con recirculador de agua de Nesslab (refrigerador del equipo), con muestreador automático y ablación Láser.

### **Procedimiento experimental.**

Tanto las muestras de setas como las de suelos se someten a los procesos de desecación, molienda y digestión previamente al análisis final de elementos minerales por ICP-MS.

#### **Secado**

Las muestras se colocan en placas petri numeradas y se desecan en una estufa de vacío, en primer lugar durante 72 horas a 65 °C y posteriormente en periodos de 30 minutos hasta peso constante. Una vez secas las muestras se introducen en un recipiente de plástico de doble tapa numerado, a la espera de su molienda.

#### **Molienda.**

Se realiza la molienda en molino de ágata (evitando el uso de elementos metálicos que pudiesen contaminar las muestras). El tiempo medio de molienda de cada muestra es de entre 15 y 20 minutos, aunque para algunas muestras se precisan tiempos de hasta 90 minutos. Después del proceso de molienda de cada muestra se limpian el recipiente de ágata, las bolas y las placas petri con jabón exento de fosfatos, agua destilada y posteriormente con agua de calidad ultrapura (Milli-Q de Milipore). Una vez molidas las muestras se introducen de nuevo en los recipientes de plástico numerados hasta el momento de la digestión.

#### **Digestión de las muestras.**

Todas las muestras son digeridas y analizadas por duplicado.

Las muestras son sometidas a digestión ácida asistida por microondas en sistema cerrado a alta temperatura y presión según el método propuesto por Kucak & Blanusa (1998). Este método de digestión presenta las ventajas de que reduce la contaminación de la muestra al

trabajar en sistemas cerrados, utiliza menos reactivos y evita la pérdida de elementos volátiles, permitiendo en todo caso la disolución completa de la muestra (Lamble y Hill, 1998). Como mezcla de digestión se emplea la compuesta por 6 ml de ácido nítrico y 1 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

El equipo de digestión utilizado consta de un digestor ETHOS SEL de Milestone, equipado con el sistema QP. Este equipo consta de un rotor segmentado de 10 vasos de alta presión HPR-1000/10 S, que admiten presiones de 100 bares y una temperatura máxima de trabajo de 280°C. El material de los vasos es teflón TFM lo mismo que el de los segmentos del rotor PP. También dispone de un Módulo SCRUBBER, VAC-1000 para evaporación de ácidos y concentración de las correspondientes muestras, utilizando un rotor de 12 vasos.

Se pesan alrededor de 0,2 g de muestra en una balanza de precisión, anotando el peso exacto. Cada muestra es introducida en un vaso de teflón añadiendo a continuación 6 ml de ácido nítrico Suprapur al 65 % de Merck y 1 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> “Prolabo” al 30 %. Paralelamente se realizan ensayos en blanco con tubos conteniendo únicamente los reactivos. A continuación se someten las muestras al proceso de digestión con temperaturas desde 80 °C hasta 170 °C y con una presión creciente hasta alcanzar las 18 atmósferas. El proceso se mantiene hasta la obtención de digeridos transparentes. Terminada la digestión se filtra el digerido a través algodón hidrófilo recogiendo el filtrado en un matraz aforado de 25 ml y lavando el vaso y el filtro con 7 ml de agua ultrapura Milli-Q que se añade al filtrado. Finalmente se enrasa el matraz a 25 ml con agua ultrapura milli-Q, quedando disponible para su evaluación con ICP-MS.

Análisis semicuantitativo de elementos minerales por ICP-MS.

El análisis final de los elementos minerales estudiados se lleva a cabo mediante un equipo ICP-MS (Plasma con acoplamiento inductivo asociado con Espectrometría de Masas). Esta técnica analítica permite alcanzar unos límites de detección a niveles de ultratrazas de un gran número de elementos, tiene un amplio margen de linealidad y también permite la medida de analitos presentes en una misma muestra de muy diversa concentración (ng /l a mg /l) gracias a correcciones de software.

Los mayores inconvenientes de esta técnica es que pueden darse interferencias moleculares e isobáricas, que es necesario corregir como en el caso de los elementos Se o Hg. Además, el ICP-MS se puede producir una alta dependencia de la señal con los parámetros del plasma y requiere el uso de patrones externos.

El equipo ICP-MS empleado es un equipo Agilent 7500 i con recirculador de agua de Nesslab (refrigerador del equipo), con muestreador automático y ablación Láser. Está instalado en una cámara limpia provista de una unidad de filtrado de Telstar y aire acondicionado con presión positiva. Es un modelo pensado para analizar un elevado número de muestras y que busca reducir las interferencias.

El análisis realizado es un análisis multielemental semicuantitativo mediante la curva de respuesta del equipo, es decir, se hace calibrado para sólo una parte de los elementos, pues no hay patrón para todos; para los elementos no calibrados nos guiamos por las curvas de respuesta que proporciona el fabricante. Los límites de detección en el modo cuantitativo son mejores que en el modo semicuantitativo, quizás por ello hay bastantes casos en los que no se han detectado lantánidos; puede ser debido a que se encontraban en concentraciones muy cercanas a los límites de detección y no se detectaron en el modo semicuantitativo.

El análisis de suelos se realiza de modo similar al efectuado en setas con la única diferencia en el proceso de digestión ya que se emplean 7 ml de ácido nítrico Suprapur al 65 % prescindiéndose del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### **Tratamiento de datos.**

El tratamiento de datos estadísticos se realizó con el programa Statgraphics Centurion XVI.I (2009). Se realizó análisis multivariante, análisis de agrupamientos (análisis Cluster) y análisis de correlaciones.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSION

### 5.1 ESTUDIO POR ELEMENTOS

Al examinar los resultados cabe destacar varios fenómenos interesantes, en primer lugar, la aparición de elevados contenidos de algunos metales en especies concretas de setas, en segundo lugar la existencia de posibles especies indicadoras de contaminación de particular interés para monitorización ambiental, estudios relacionados con el medio ambiente y estudios biológicos y biogeoquímicos y, en tercer lugar, la existencia de interacciones de tipo antagónico, competitivo o sinérgico entre algunos de los elementos químicos estudiados.

Otro dato a tener en cuenta a la hora de evaluar los resultados es la gran variabilidad de las concentraciones de los metales en las setas, no sólo entre especies distintas, sino entre ejemplares de la misma especie recolectados en sitios diferentes.

Según diversos autores la contaminación por aire tendría poca importancia en los niveles de metales en setas ya que la mayor parte del tiempo el hongo está bajo tierra o en tejidos vegetales donde crece el micelio, solo en un periodo de tiempo breve crece la seta y está al aire, expuesta a las partículas que puedan llegar vía aérea. Por ello en el presente estudio no se han incluido valores de niveles de polución en el aire. Sin embargo sí hemos considerado interesante realizar un estudio de niveles de metales en suelos donde se han recogido muestras buscando posibles relaciones entre los contenidos en metales en el suelo y sus contenidos en las distintas especies de setas que crecen en estos suelos. Tras un estudio estadístico de todos esos datos no hemos detectado, en la mayor parte de los casos, relaciones estadísticamente significativas salvo en algunos elementos y para alguna especie concreta. Es frecuente encontrar setas con contenidos bajos en un elemento cuando en el suelo el contenido en ese elemento es importante, y al revés, en suelos con bajo contenido en algún elemento químico, podemos encontrar setas con alto contenido en el mismo. Aparece relación clara entre el contenido en el suelo y en la seta para el circonio en *Suillus luteus*, para el arsénico en *Agaricus langei*, para el bario en *Lycoperdon perlatum*, para el telurio en *Agaricus campestris* y para el platino en *Agaricus silvaticus*.

Al no existir en la mayor parte de los casos relaciones entre los niveles de elementos minerales en suelos y las setas que han crecido en los mismos, no hemos considerado

oportuno estimar los factores de bioacumulación por lo que hemos empleado como parámetro que pueda indicar la posible bioacumulación de algún elemento mineral en alguna especie la relación de concentraciones del elemento mineral en esa especie y en el resto de especies estudiadas.

Los contenidos medios de elementos químicos hallados en los macromicetos bioprospectados se han clasificado en 6 grupos que se han ordenado de mayor a menor contenido en base a sus valores promedios que se han dado en mg/kg de materia seca:

**Grupo I: Elementos con concentraciones medias superiores a 200 mg/kg.**

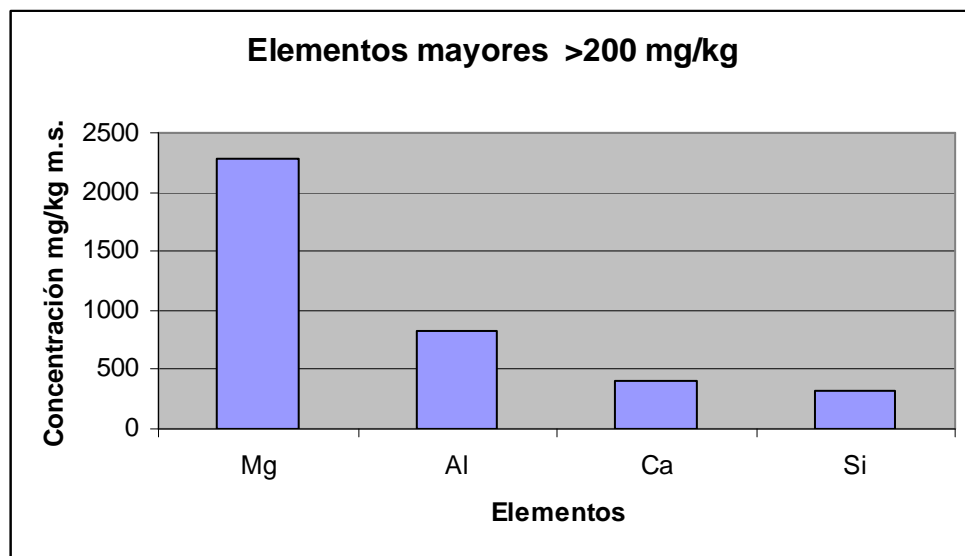


Figura 13. Elementos que aparecen con concentraciones mayores de 200 mg/kg

Como era de esperar, los contenidos de magnesio, aluminio, silicio, y calcio son altos en todas las especies estudiadas con niveles medios por encima de los 200 mg/kg de materia seca. Estos altos contenidos son frecuentes en otros datos publicados. Dichos niveles se deben a la mayor presencia de estos elementos en los suelos y quizás a la mayor necesidad de estos elementos por parte de las setas. En el caso del magnesio y del aluminio, los valores medios encontrados en el presente estudio son algo superiores los citados previamente en la bibliografía.

## MAGNESIO

De los elementos estudiados, predomina el magnesio, que es un importante elemento biogénico en el conjunto de los hongos bioprospectados. Su gran importancia biológica, además su elevada movilidad en el suelo que facilita su biodisponibilidad, podrían explicar los altos contenidos en las setas estudiadas. Los valores en magnesio oscilan entre los 4.438,17 mg/kg de *Panaeolus sphinctrinus* y los 1.194,96 mg/kg de *Xerocomus badius*.

En el extremo superior los máximos contenidos medios en magnesio han sido *Panaeolus sphinctrinus* 4.438,17 mg/kg, *Agrocybe aegerita* 3.637,43 mg/kg, y *Volvariella speciosa* 3.632,64 mg/kg. En el extremo inferior de valores de magnesio se encuentran los géneros *Xerocomus badius* con niveles medios de 1.194,96 mg/kg y *Boletus Regius* con 1.215,40 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 6.016,70 mg/kg en *Entoloma clypeatum*, este hecho contrasta con los bajos niveles detectados en otros ejemplares de la misma especie.

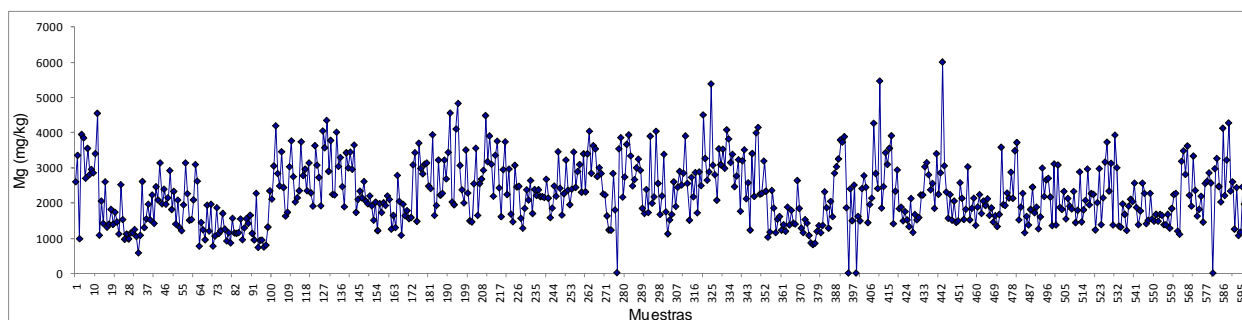


Figura 14. Concentración de magnesio en las muestras

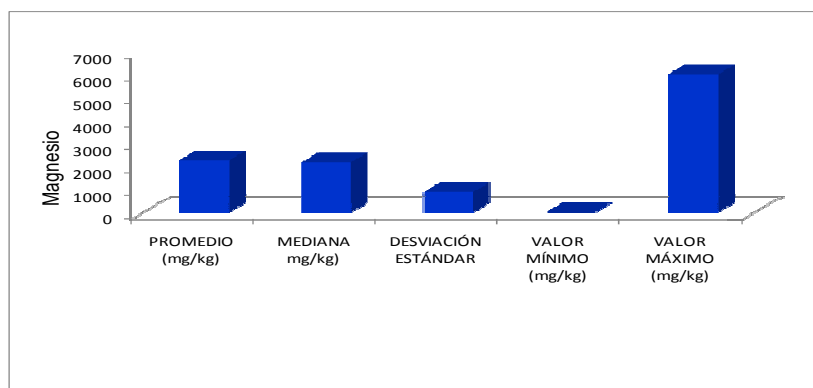


Figura 15. Valores estadísticos de los contenidos de magnesio en todas las muestras

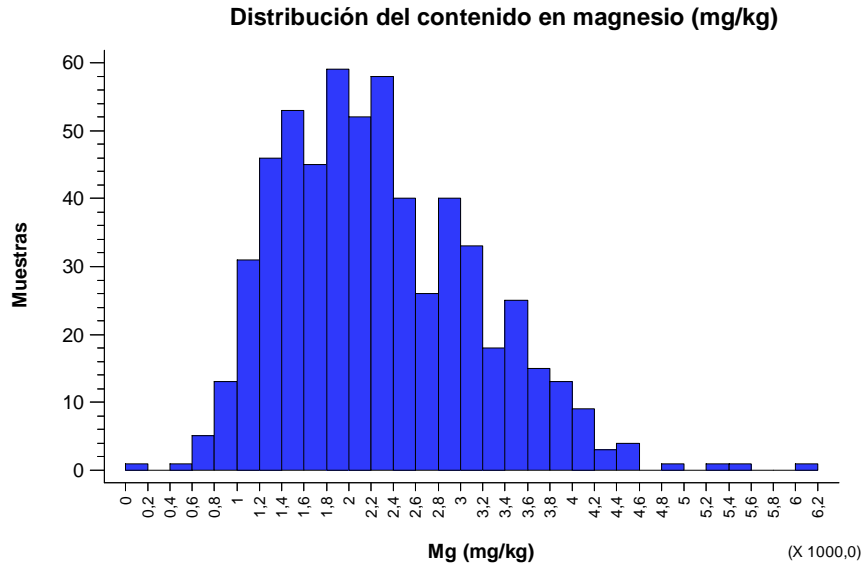


Figura 16. Distribución del contenido en magnesio

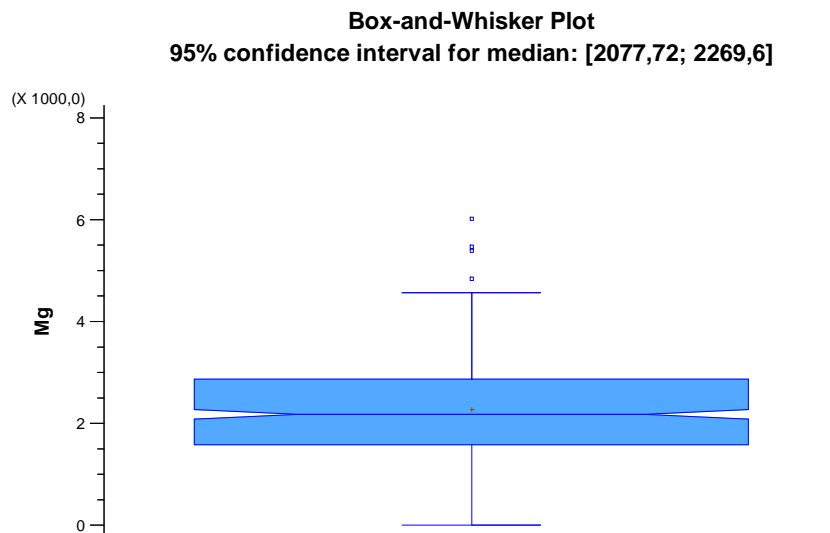


Figura 17. Diagrama Box-Plot para el magnesio

En suelos los contenidos en magnesio oscilaron entre los 9.179,18 mg/kg de un suelo forestal cerca del Puerto del Manquillo y los 536,14 mg/kg de un suelo forestal desarrollado sobre conglomerados junto al embalse de Uzquiza.

Los contenidos de magnesio en las setas del presente estudio son, en general, ligeramente más elevados que los recogidos en la bibliografía. Seeger and Beckert (1979) citan valores entre 390 y 4.640 mg/kg; Falandysz *et al* (2001b) dan valores entre 600 y 2.500 mg/kg;

Kalac (2010) indica como valores normales para el magnesio entre 800 y 1.800 mg/kg. Los contenidos máximos por especies citados por Michelot *et al* (1998) y Demirbas (2001b) son también algo inferiores a nuestros resultados. Finalmente debemos indicar que en el trabajo llevado a cabo por Petrovska (1999) se obtuvo un contenido medio de magnesio en setas de 8.772 mg/kg, muy superior a los 2.274,30 mg/kg de contenido medio de magnesio en las setas estudiadas en esta tesis.

Ninguna especie aparece como claramente acumuladora de magnesio.

Más de 400 mg/día de magnesio pueden causar problemas (Lenntech.es). No suelen presentarse intoxicaciones por magnesio. Dados los niveles de magnesio en las setas estudiadas por nosotros, y teniendo en cuenta el consumo medio (300 g por persona/día y de modo ocasional) no existe riesgo de efectos tóxicos por magnesio debido al consumo de setas de nuestra provincia.

### ALUMINIO

Los contenidos de aluminio oscilan entre los máximos de *Stropharia coronilla* 3.603,68 mg/kg, *Russula vesca* 2.858,94 mg/kg y *Panaeolus papilionaceus* 2.547,22 mg/kg y los mínimos de *Volvariella speciosa* 162,82 mg/kg y *Chroogomphus rutilus* 166,94 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue de 7.426,30 mg/kg en *Melanoleuca sp.*

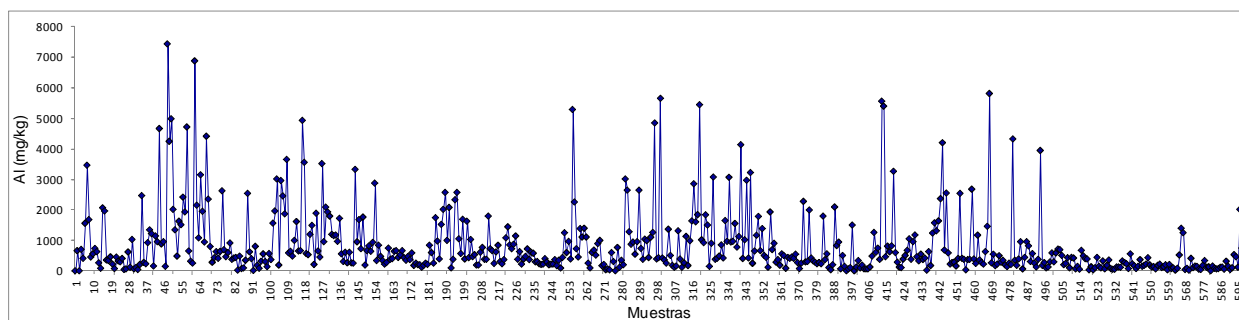


Figura 18. Concentración de aluminio en las muestras



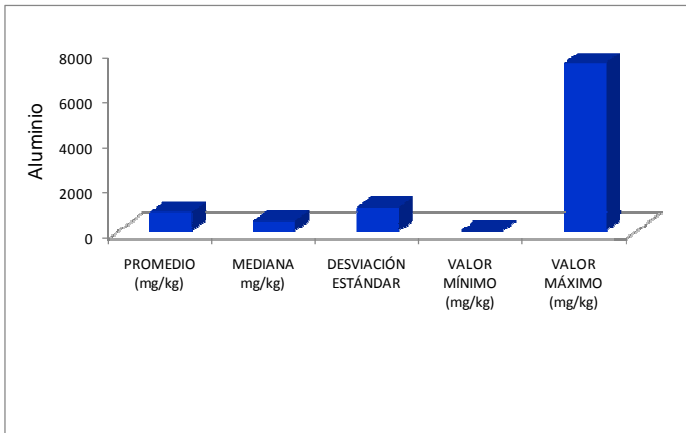


Figura 19. Valores estadísticos de los contenidos de aluminio en todas las muestras

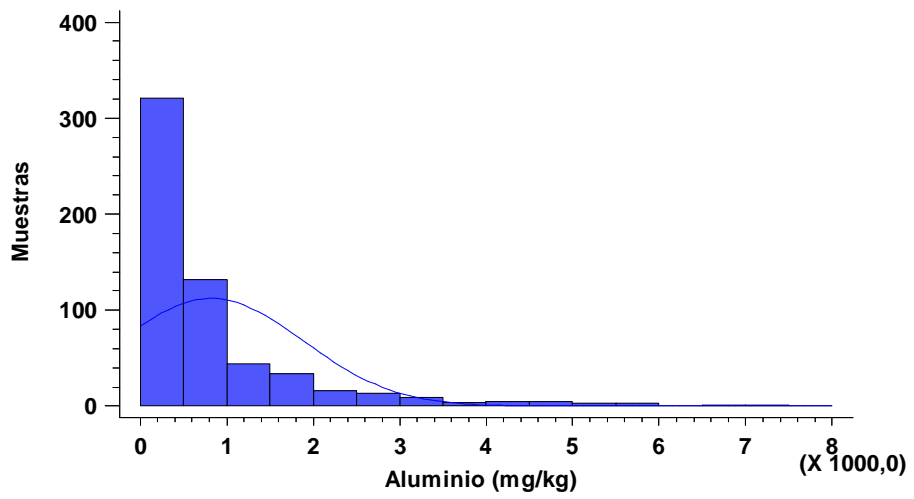


Figura 20. Distribución del contenido en aluminio

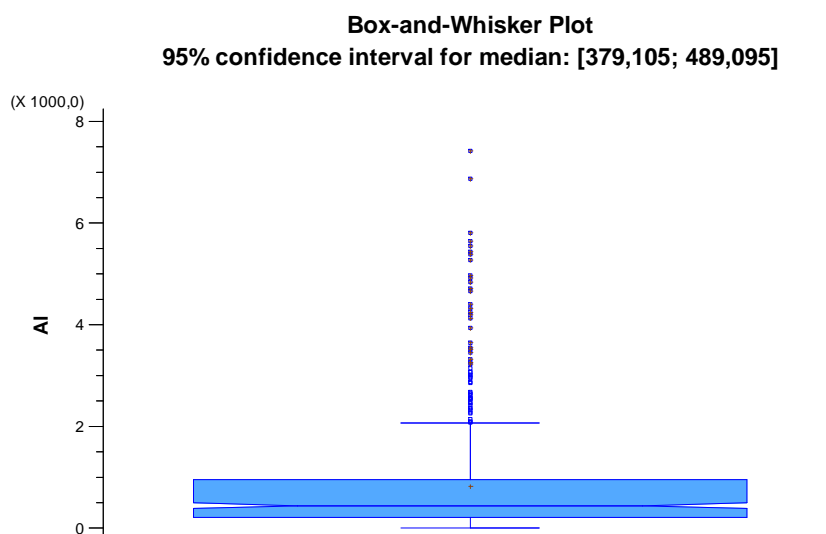


Figura 21. Diagrama Box-Plot para el aluminio

En suelos los contenidos de aluminio presentaron valores entre 36.846,99 mg/kg en un suelo forestal cerca del Puerto del Manquillo y 5.003,11 mg/kg de un suelo de pradera en Palacios de la Sierra.

Los valores de aluminio en las setas analizadas por nosotros son, en general, bastante superiores a los valores citados en otros artículos. Tyler (1980) en un estudio de 130 especies obtuvo un valor medio de 30 mg/kg muy inferior a los 826,78 mg/kg de esta tesis. Los máximos contenidos medios por especies de nuestro estudio son asimismo superiores a otros valores referidos en la bibliografía; como ejemplos de setas con elevados contenidos en aluminio podemos mencionar *Helvella leucomelas* 248,61 mg/kg (Michelot *et al*, 1998), y *Telephora terrestris* 1.536 mg/kg (Rudawska and Leski, 2005). La revisión de Kalac (2010) cita valores más bajos. Únicamente Dursun *et al* (2006) citan un valor para una sola muestra de *Morchella conica* de 25.649 mg/kg muy superior a nuestros resultados.

Rudawska and Leski (2005) citan como especies acumuladoras *Leccinum scabrum*, *Amanita rubescens* y *Xerocomus chrysenteron*; pero en nuestro trabajo no mostraron contenidos elevados. La especie *Stropharia coronilla* aparece como posible acumuladora en nuestro trabajo, su contenido en aluminio es cuatro veces superior al contenido medio

de todas las setas; pero al ser los contenidos de aluminio altos, su concentración resulta veinte veces superior a la considerada como promedio en la bibliografía. Hemos de indicar que de esta seta hemos analizado solo 4 muestras, por lo que sería necesario analizar algunas muestras más para poder confirmar su tendencia a acumular aluminio.

En 2006, el Comité Mixto FAO/OMS de Expertos en Aditivos Alimentarios (JECFA) establecía para todas las formas de aluminio un consumo semanal máximo de 1 mg de aluminio/kg peso corporal tras surgir nuevas evidencias de que podía tener efectos sobre el sistema reproductivo y nervioso.

Según estos datos habría algunas muestras de especies comestibles como *Agaricus campestris* con 6.872,25 mg/kg y de *Marasmius oreades* con 5.283,16 mg/kg que podrían suponer riesgo para el consumo.

Deberían consumirse con moderación *Agaricus campestris*, *Amanita vaginata*, *Marasmius oreades*, *Coprinus comatus* y *Pleurotus eryngii*, estas especies tienen más contenido medio de aluminio del permitido, todas más de 1.000 mg/kg.

## CALCIO

Los contenidos de calcio oscilan entre los máximos de *Stropharia coronilla* 6.287,63 mg/kg y *Calocybe constricta* 1.956,60 mg/kg y los mínimos de *Chroogomphus rutilus* 58,15 mg/kg y *Xerocomus badius* 60,80 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 15.715,50 mg/kg en *Stropharia coronilla*. El contenido medio de todas las muestras fue 405,84 mg/kg.

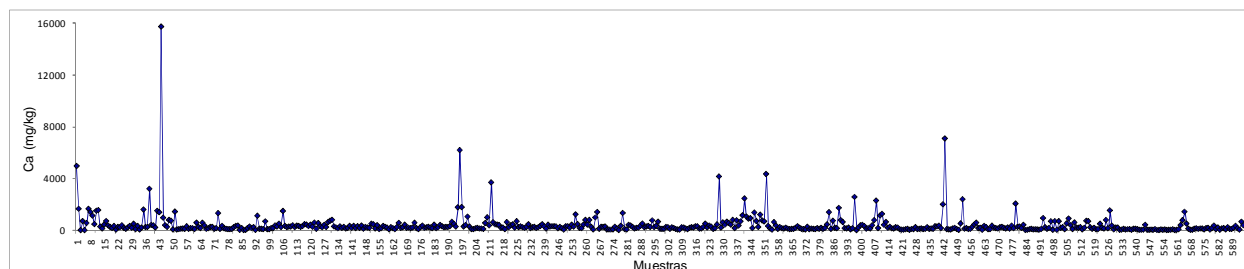


Figura 22. Concentración de calcio en las muestras

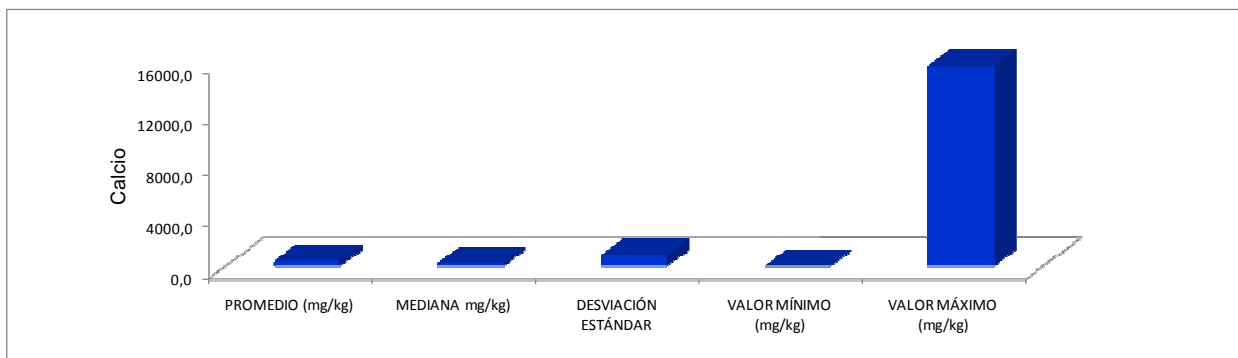


Figura 23. Valores estadísticos de los contenidos de calcio en todas las muestras

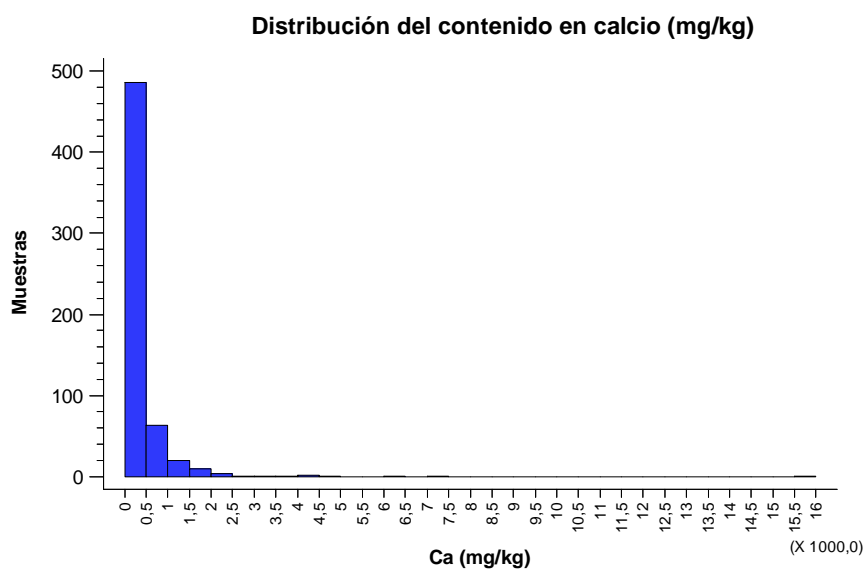


Figura 24. Distribución del contenido en calcio

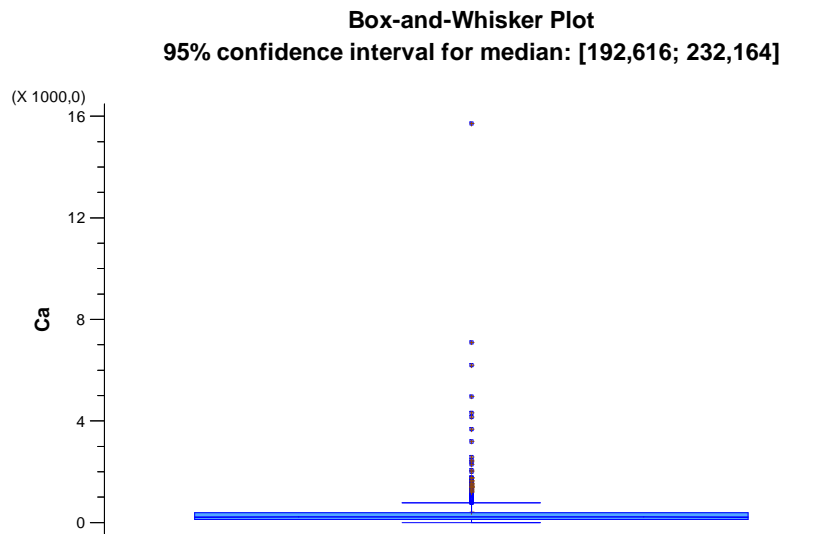


Figura 25. Diagrama Box-Plot para el calcio

En suelos los contenidos de calcio presentaron valores entre 13.657,06 mg/kg en un suelo del Polígono industrial de Villalonquéjar y 387,91 mg/kg en un suelo forestal de Alarcia.

Hay pocos trabajos que hablen del contenido en calcio en las setas, el resumen de Kalac (2010) cita como contenido normal de calcio en las setas entre 100 y 500 mg/kg que son valores muy inferiores a los obtenidos en esta tesis. En otro trabajo Petrovska (1999) señala que las concentraciones de calcio variaron entre 340 y 690 mg/kg. Demirbas (2001b) da un contenido de calcio en *Pleurotus ostreatus* de 106 mg/kg. Michelot et al (1998) citan contenidos máximos de calcio en *Exidia glandulosa* 7.230 mg/kg y *Bulgaria inquinans* 6.010 mg/kg.

## SILICIO

Los contenidos de silicio oscilan entre los máximos de *Stropharia coronilla* 1.093 mg/kg y *Panaeolus papilionaceus* 761 mg/kg y los mínimos de *Boletus regius* y *Agrocybe aegerita* en ambas especies 65 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 1.667 mg/kg en *Marasmius oreades*. El contenido medio de todas las muestras fue 328,19 mg/kg.

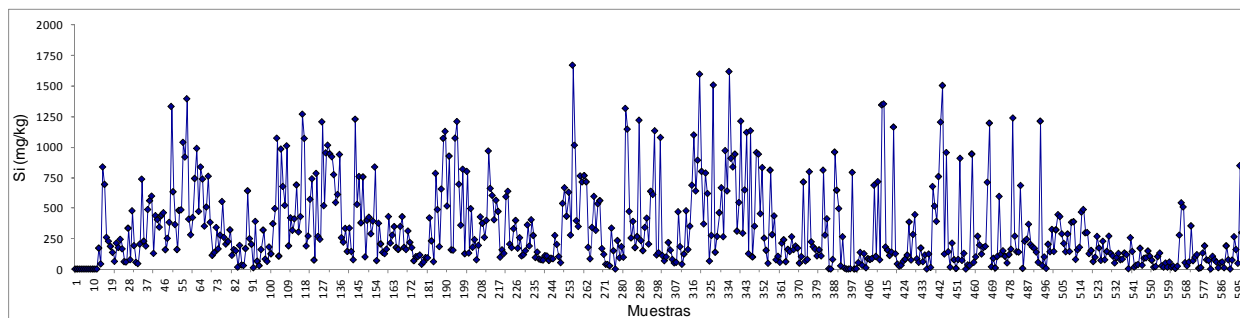


Figura 26. Concentración de silicio en las muestras

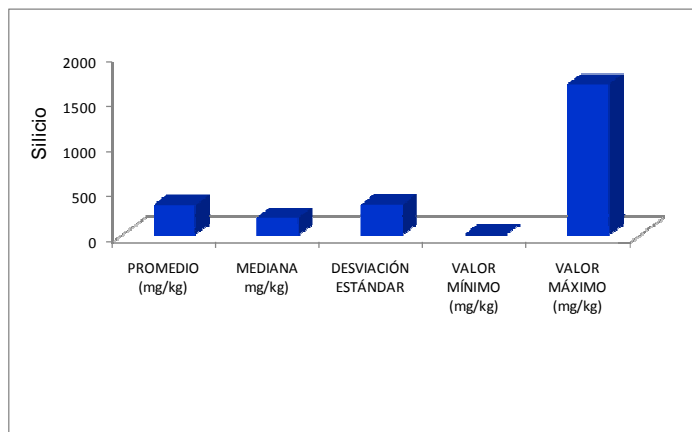


Figura 27. Valores estadísticos de los contenidos de silicio en todas las muestras

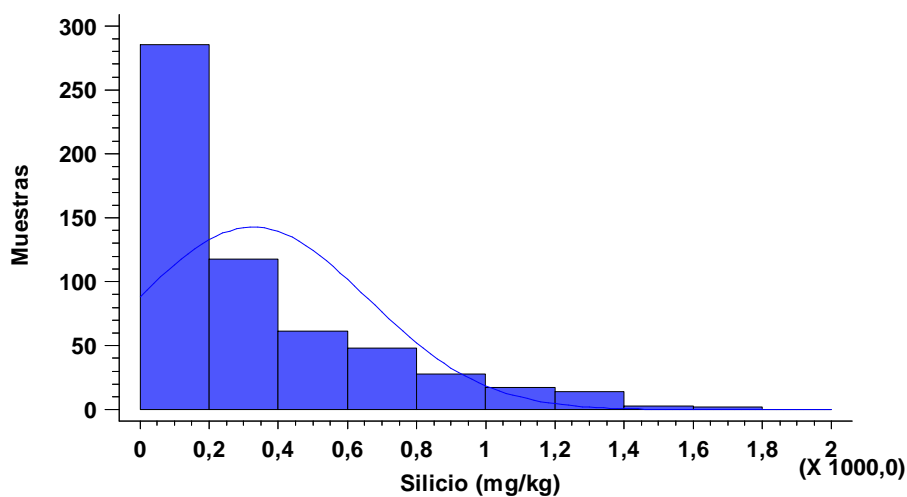


Figura 28. Distribución del contenido en silicio

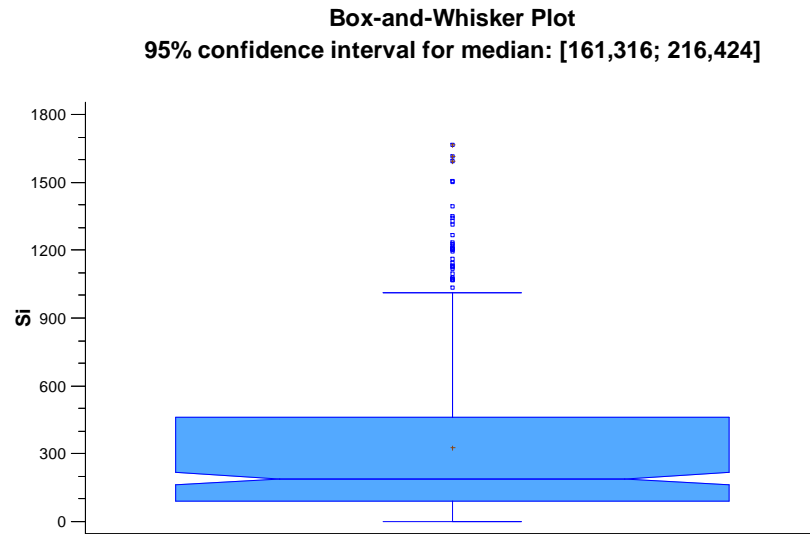


Figura 29. Diagrama Box-Plot para el silicio

Al ser el elemento más abundante en suelos y presentar valores muy elevados no se determinaron sus niveles en suelos. Tampoco existen en la bibliografía datos de este elemento en setas con los que comparar los resultados obtenidos en este estudio.

**Grupo II: Elementos con concentraciones medias mayores de 10 mg/kg y menores de 200 mg/kg**

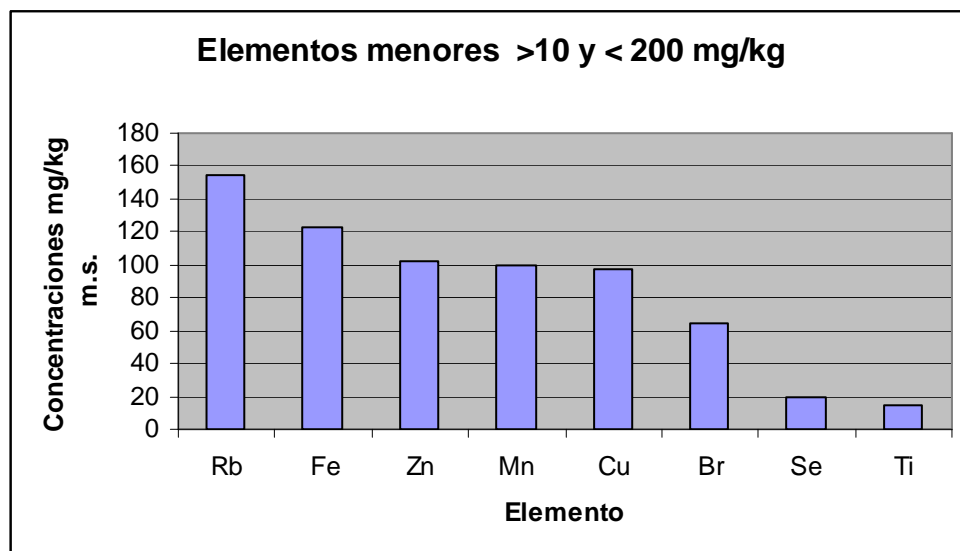


Figura 30. Elementos que aparecen con concentraciones mayores de 10 mg/kg y menores de 200 mg/kg

## RUBIDIO

Los contenidos de rubidio oscilan entre los máximos de *Entoloma lividum* 2.103,13 mg/kg, *Suillus bovinus* 964,91 mg/kg y *Tricholoma pessundatum* 810,44 mg/kg y los mínimos de *Volvariella especiosa* 5,98 mg/kg y *Bovista nigrescens* 7,39 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 4.857,8 mg/kg en *Sarcodon imbricatus*. Presentaron también valores elevados *Cortinarius diosmus* con 2756,93 mg/kg, *Cortinarius splendens* con 2610,61 mg/kg, *Cortinarius elatior* con 2.000,57 mg/kg y *Cortinarius purpurescens* con 875,68 mg/kg. El contenido medio de rubidio en el conjunto de todas las muestras fue 155,01 mg/kg.

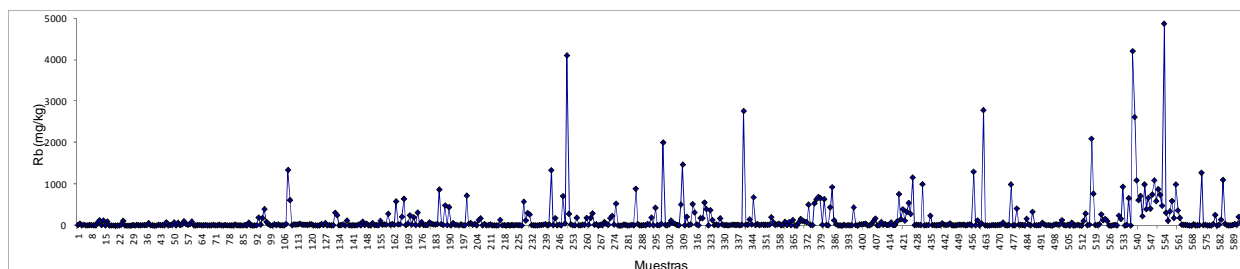


Figura 31. Concentración de rubidio en las muestras

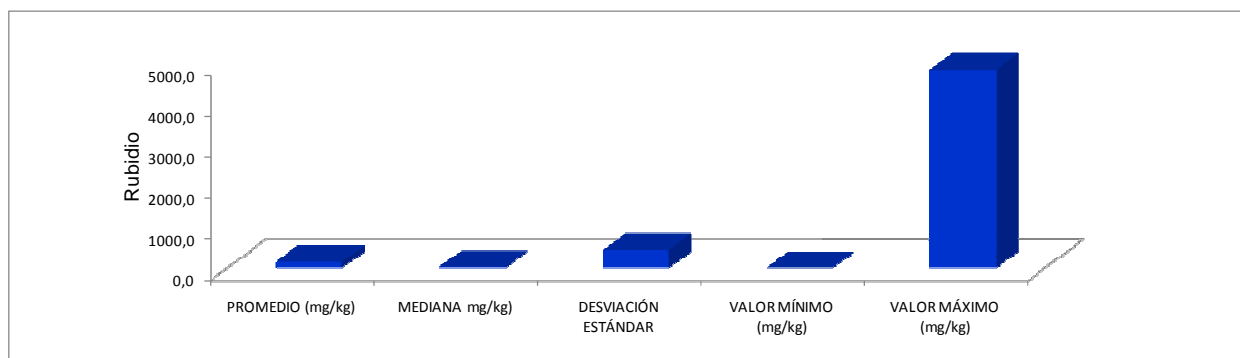


Figura 32. Valores estadísticos de los contenidos de rubidio en todas las muestras



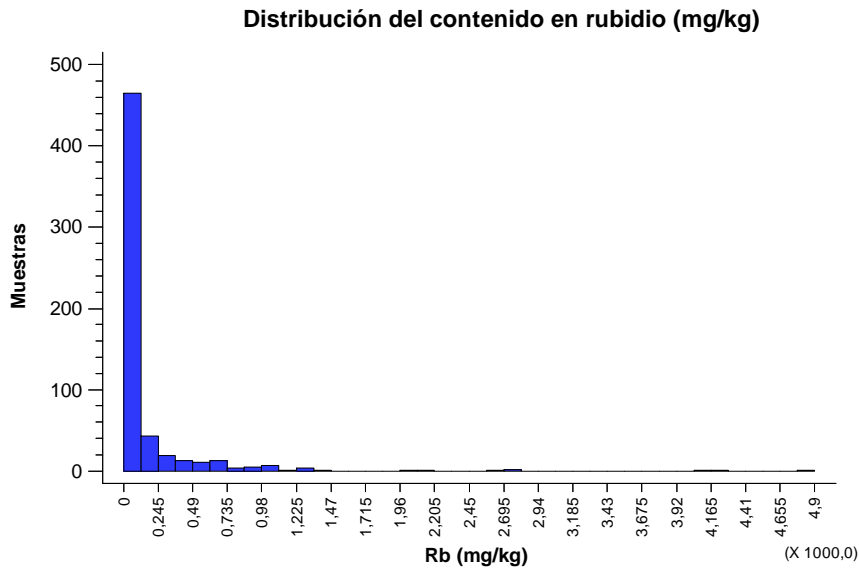


Figura 33. Distribución del contenido en rubidio

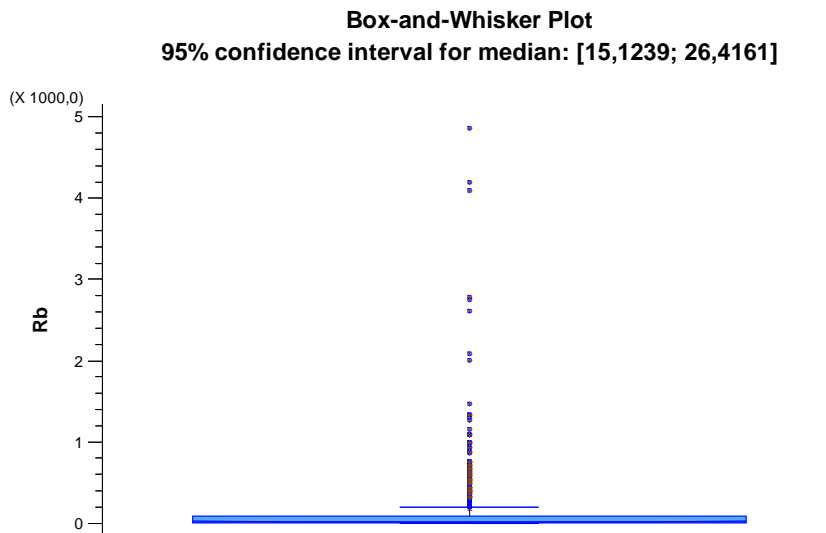


Figura 34. Diagrama Box-Plot para el rubidio

En suelos los contenidos de rubidio oscilaron entre los 73,28 mg/kg en un suelo de pradera junto al pueblo de Urrez y los 18,59 mg/kg de un suelo de pradera en Palacios de la Sierra.

No hay muchos trabajos en los que se analice el rubidio, Falandysz *et al* (2001b) obtuvieron 2.000 mg/kg de rubidio en *Tricholoma flavovirens*. En nuestro trabajo, dada la elevada concentración de rubidio en muestras del género *Cortinarius*, podemos concluir la posibilidad de acumulación de rubidio en este género, dato que debería ser refrendado con un muestreo más amplio. El contenido de *Entoloma lividum* fue trece veces superior al

contenido medio por lo que también podría ser acumuladora de rubidio, aunque, al igual que en el caso anterior sería necesario un muestreo más amplio para verificar dicha afirmación al haberse recogido únicamente dos muestras de esta especie. Otras posibles especies acumuladoras de rubidio podrían ser *Suillus bovinus* y *Tricholoma pessundatum*.

### HIERRO

Los contenidos de hierro oscilan entre los máximos de *Higrophoropsis aurantiaca* 1.846,53 mg/kg y *Stropharia coronilla* 516,79 mg/kg y los mínimos de *Chroogomphus rutilus* 12,08 mg/kg y *Clitocybe inversa* 16,17 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 2.477,15 mg/kg en *Higrophoropsis aurantiaca*. El contenido medio de todas las muestras en este estudio fue 123,01 mg/kg.

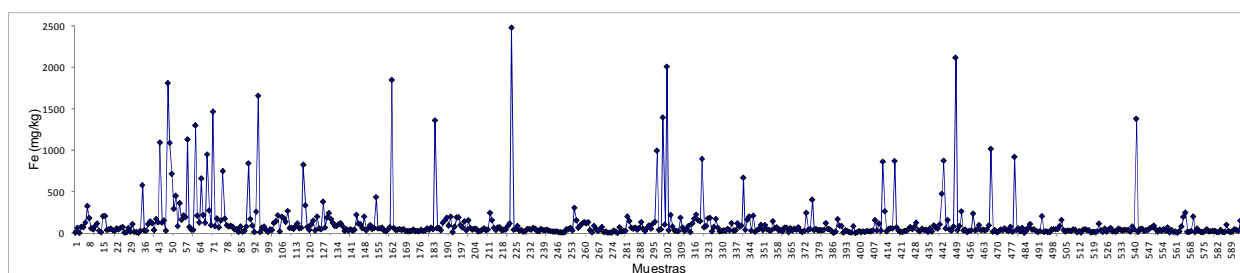


Figura 35. Concentración de hierro en las muestras

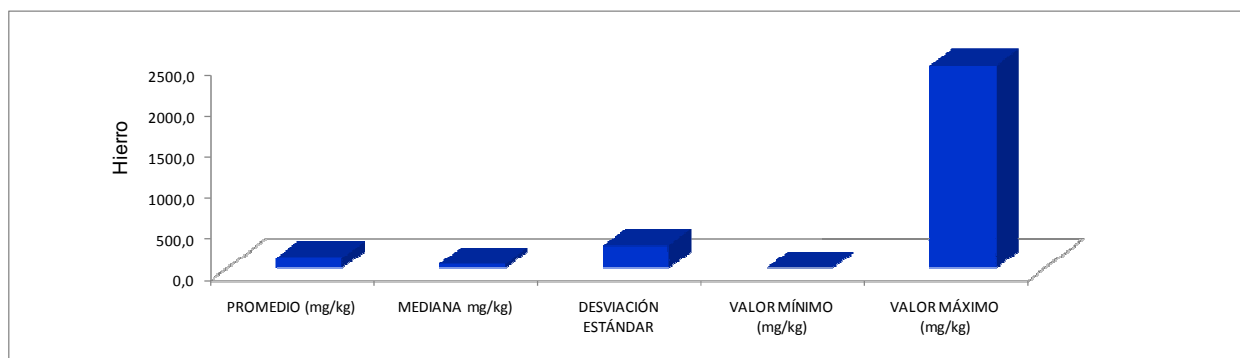


Figura 36. Valores estadísticos de los contenidos de hierro en todas las muestras

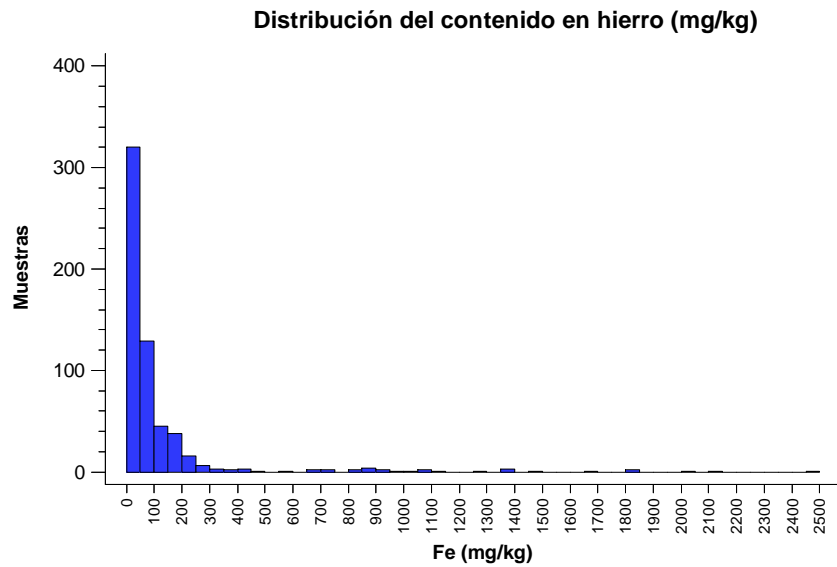


Figura 37. Distribución del contenido en hierro

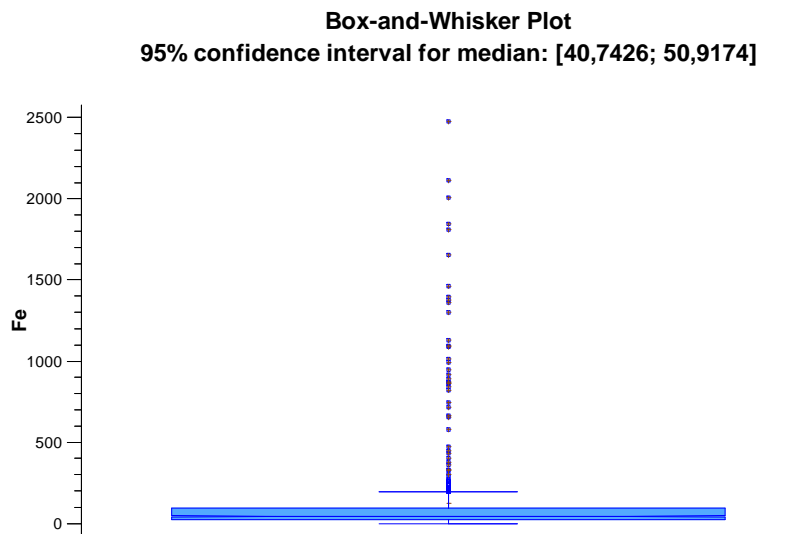


Figura 38. Diagrama Box-Plot para el hierro

En suelos los contenidos de hierro presentaron valores entre 7.646,41 mg/kg de un suelo forestal cerca del Puerto del Manquillo y 277,37 mg/kg en un suelo forestal junto al embalse de Uzquiza.

Nuestros resultados de hierro son del mismo orden que otros publicados hasta el momento. Los contenidos medios de hierro en las setas recogidos por según Kalac and Svoboda en el año 2000 en un artículo de revisión se sitúan entre 30 y 150 mg/kg. Tuzen *et al* (2007) dan

contenidos entre 187 y 985 mg/kg y Yamac *et al* (2007) dan un intervalo de contenidos de hierro mayor aún, entre 110 y 2.640 mg/kg. Los máximos contenidos por especies citados en la bibliografía son superiores a los nuestros, 3.600 mg/kg en *Suillus variegatus* (Falandyz *et al*, 2001b) y 2.762 mg/kg en *Higrophoropsis aurantiaca* (Borovicka and Randa, 2007).

Kalac and Svoboda (2000) citan como especies acumuladoras a *Suillus variegatus* y *Suillus luteus*. Borovicka and Randa (2007) citan como especies acumuladoras a *Higrophoropsis aurantiaca* y *Suillus variegatus*. Nuestros resultados confirman la acumulación de *Higrophoropsis aurantiaca*, pero *Suillus luteus* muestra contenidos muy inferiores.

Según datos del Food and Nutrition Board del Institute of Medicine de los Estados Unidos de América se considera la ingesta tolerable de hierro de 40 a 45 mg/día. Hay que tener en cuenta las diferencias de absorción según el estado de oxidación del hierro y diversos factores que disminuyen la absorción de este elemento, presentando los productos no animales bajas tasas de absorción por lo que no consideramos que el consumo de las especies comestibles estudiadas por nosotros presenten riesgo para la salud.

### CINC

Los contenidos de cinc oscilan entre los máximos de *Xerocomus porosporus* 165,51 mg/kg y *Tricholoma terreum* 162,61 mg/kg y los mínimos de *Chroogomphus rutilus* 20,10 mg/kg y *Tricholomopsis rutilans* 38,76 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 2.134 mg/kg en *Sparassis crispa*. El contenido máximo en *Melanoleuca cognata* ha sido de 690 mg/kg pero es la media de solo dos muestras. El contenido medio de todas las muestras fue 101,74 mg/kg.

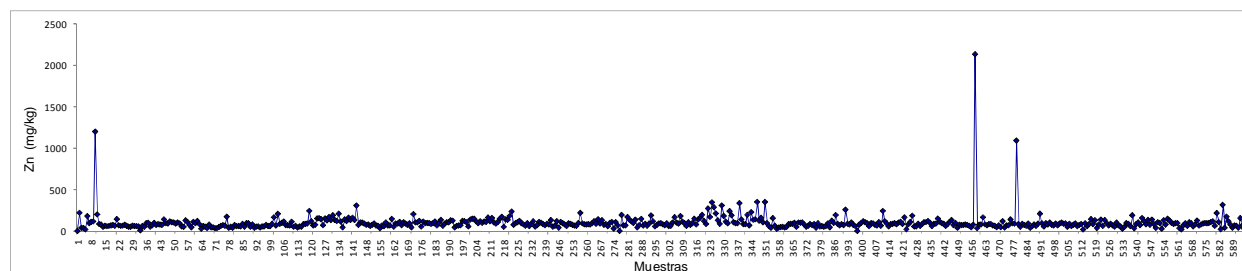


Figura 39. Concentración de cinc en las muestras

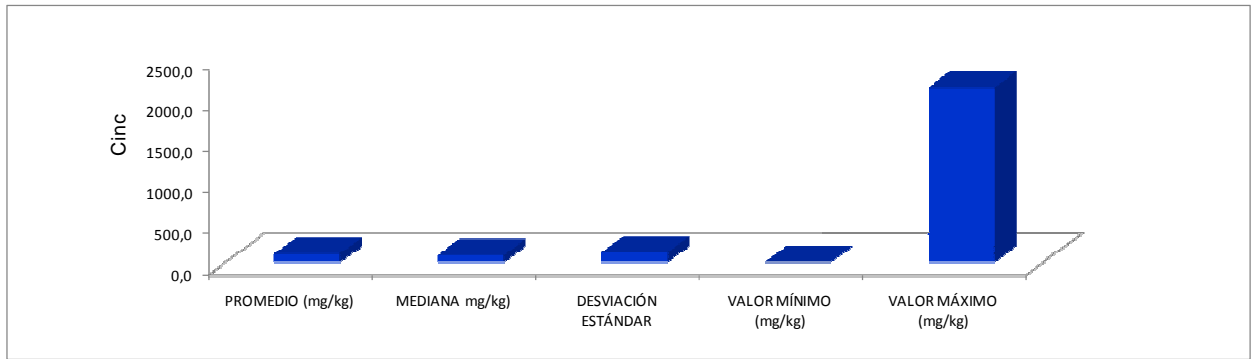


Figura 40. Valores estadísticos de los contenidos de cinc en todas las muestras

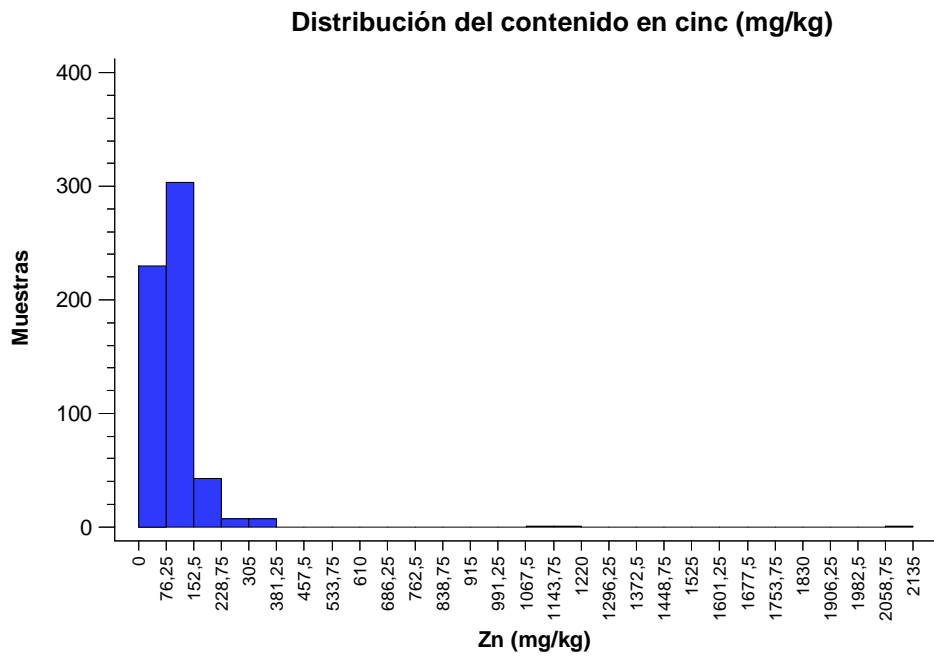


Figura 41. Distribución del contenido en cinc

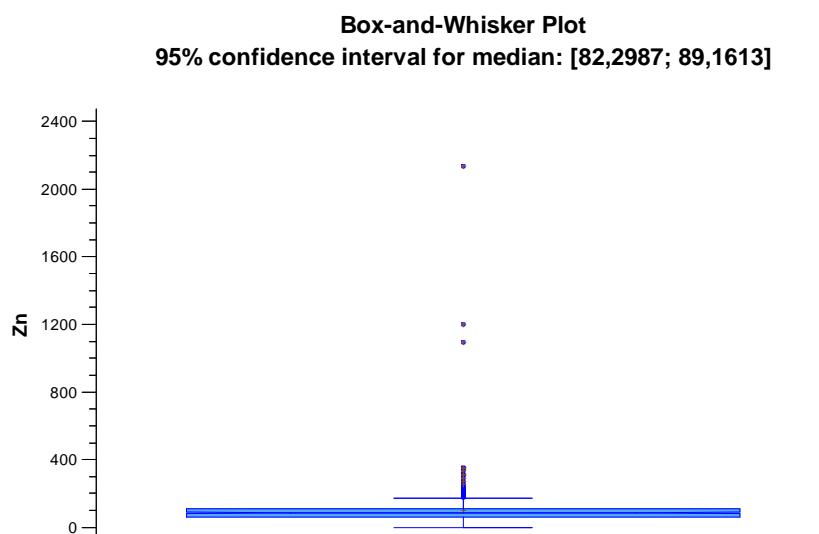


Figura 42. Diagrama Box-Plot para el cinc

En suelos los contenidos de cinc oscilaron entre los 119,07 mg/kg de un suelo cerca del Puerto del Manquillo y un suelo junto al embalse de Uzquiza en el que no se detectó cinc.

Los contenidos medios de cinc en setas son altos y su distribución bastante uniforme en todas las especies; esto hace pensar que el cinc pueda ser esencial para las setas y que, aunque su contenido en el suelo no sea muy grande, las setas tengan gran capacidad de extraerlo y transportarlo dentro de su micelio (Byrne *et al*, 1976). Kalac (2010) en su revisión de trabajos da unos contenidos medios entre 25 y 200 mg/kg. Isiloglu *et al* (2001a) dieron un abanico de resultados entre 55 y 158 mg/kg. Tuzen *et al* (2007) obtuvieron contenidos entre 45 y 198 mg/kg. Los contenidos de la presente tesis coinciden aproximadamente con los de la bibliografía.

Entre los máximos contenidos por especies citados en la bibliografía están *Russula atropurpúrea* 1062 mg/kg y *Russula claroflava* 347 mg/kg (Borovicka y Randa, 2007), *Helvella crispa* 539 mg/kg (Michelot *et al*, 1998), *Lycoperdon perlatum* 274 mg/kg (Yilmaz *et al*, 2003) y *Calvatia utriformis* 265,8 mg/kg (Alonso *et al*, 2003), todos ellos superiores a los obtenidos en nuestro estudio.

Algunos trabajos citan a *Lycoperdon perlatum* como posible acumulador (Byrne *et al*, 1976; Mutsch *et al*, 1979), Kalac y Sovoboda (2000) citan como acumuladoras además de *Lycoperdon* a *Suillus luteus* y *Suillus variegatus*. Borovicka y Randa (2007) dan como

clara acumuladora a *Russula atropurpurea*. *Lycoperdon perlatum* figura en nuestros resultados con un contenido de 152 mg/kg y *Russula atropurpurea* 108 mg/kg similares a los de otras especies estudiadas con lo que no las consideramos como posibles bioacumuladoras de cinc. Con nuestros resultados consideramos a *Melanoleuca cognata* como acumuladora aunque habría que estudiar más muestras para confirmar esta afirmación. Sería interesante estudiar algunos ejemplares más de *Sparassis crispa* porque también podría ser acumuladora de cinc.

Para el cinc, la legislación checa no establece límites en setas y, tan sólo la legislación polaca considera un límite de 100 mg/kg m.s. (Zrodowski, 1995) sólo para especies cultivadas. Para las especies silvestres los límites suelen ser más amplios, valores entre 100 y 250 mg no pueden considerarse como un riesgo toxicológico, ya que, incluso suponiendo un consumo de especies comestibles con altos valores de zinc, los niveles aportados se situarían muy por debajo de los límites máximos establecidos mientras que, por el contrario, se aportarían cantidades interesantes para cubrir las necesidades diarias de este metal. Alguna muestra de *Xerocomus chrysenteron* mostró un contenido de 350 mg/kg.

## MANGANESO

Los contenidos medios de manganeso en las especies estudiadas por nosotros oscilan entre los máximos de *Panaeolus sphinctrinus* 1.786,72 mg/kg, *Panaeolus papilionaceus* 675,07 mg/kg y *Agrocybe aegerita* 453,50 mg/kg y los mínimos de *Chroogomphus rutilus* 9,78 mg/kg y *Agaricus xanthodermus* 13,12 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 2.694 mg/kg en *Agrocybe aegerita* y 2.084,44 mg/kg en *Panaeolus sphinctrinus*. El contenido medio de todas las muestras fue 99,91 mg/kg.

En suelos los contenidos de manganeso presentaron valores entre 2.231,60 mg/kg de un suelo forestal en Salas de los Infantes y 32,38 mg/kg en un suelo junto al embalse de Uzquiza.

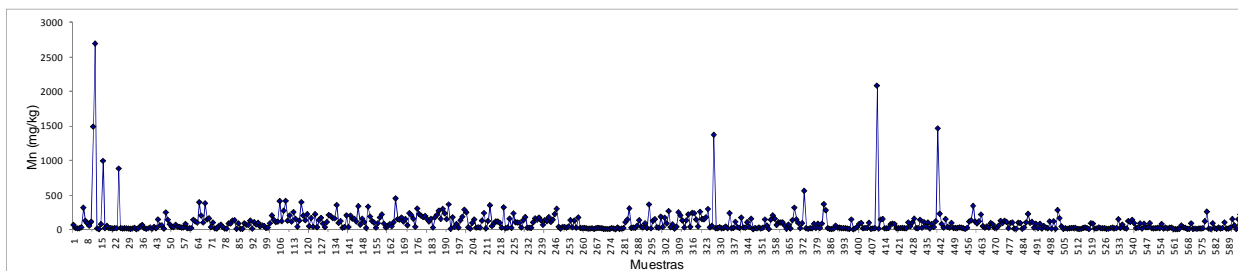


Figura 43. Concentración de manganeso en las muestras

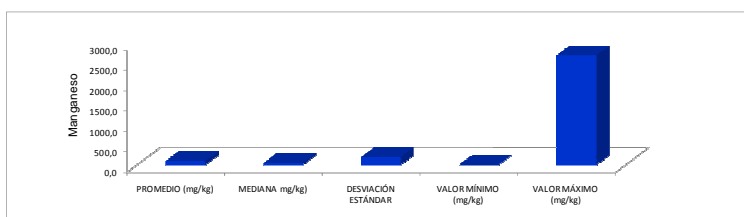


Figura 44. Valores estadísticos de los contenidos de manganeso en todas las muestras

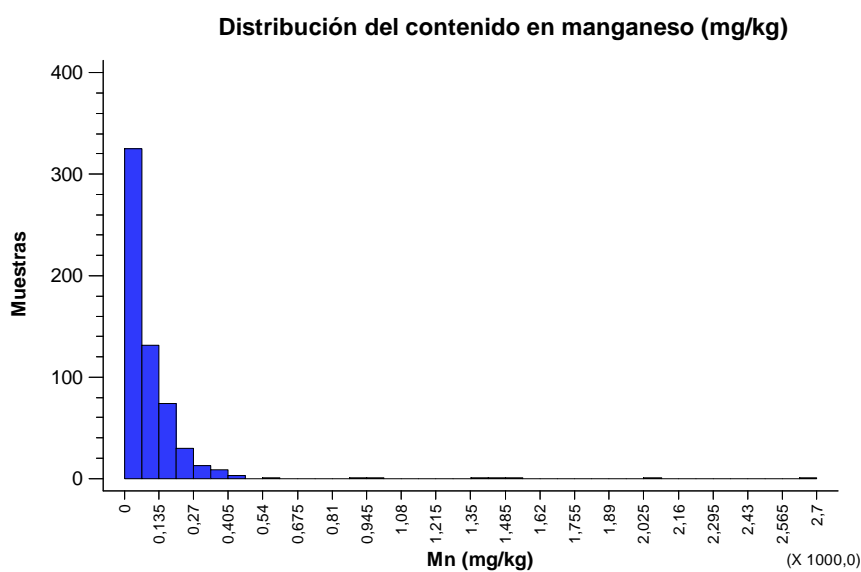


Figura 45. Distribución del contenido en manganeso



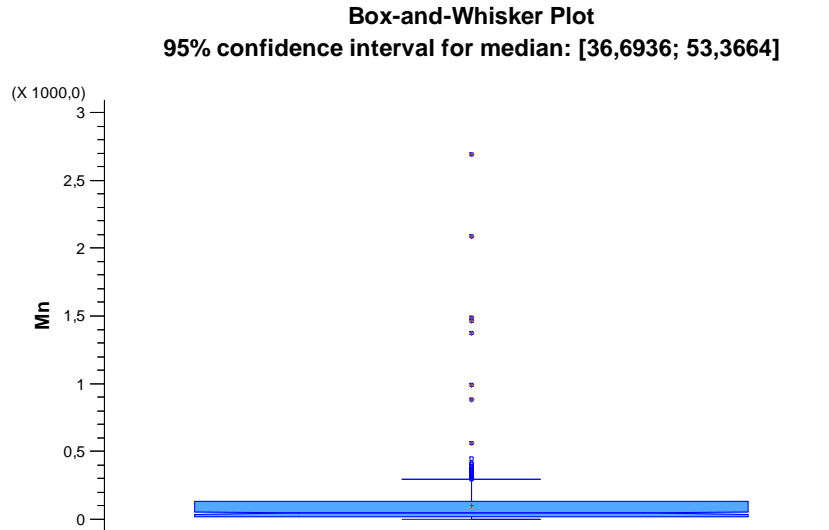


Figura 46. Diagrama Box-Plot para el manganeso

Kalac (2010) en su revisión de contenido de metales en hongos señala como contenidos medios para el manganeso entre 10 y 60 mg/kg, valores muy por debajo de los que nosotros hemos obtenido. Tuzen *et al* (2007) citan valores entre 53,50 y 130 mg/kg. En nuestro trabajo el manganeso presentó contenidos altos y distribución uniforme como en el caso del cinc, pero el contenido de manganeso suele ser mayor que el de cinc en el suelo y serían más explicables estos resultados. El manganeso podría ser un elemento esencial en los hongos. Respecto a los máximos contenidos por especie se citan en otros artículos *Exidia glandulosa* 615 mg/kg y *Marasmius epiphyllus* 362,70 mg/kg (Michelot *et al*, 1998), *Lepista nuda* 480 mg/kg (Yamac *et al*, 2007) y *Helvella spadicea* 237,50 mg/kg (Dursun *et al*, 2006).

Los resultados de trabajos consultados muestran que son comparables las concentraciones de manganeso en el suelo y en las setas por lo que no se observa tendencia a la acumulación de este metal por la mayor parte de las setas. Byrne *et al* (1976) consideraron a *Calvatia utriformis* como especie acumuladora en tanto que en la revisión de datos de Kalac (2010) se cita a *Boletus edulis* y *Macrolepiota procera* como acumuladores de manganeso, aunque los contenidos que detalla para estos géneros quedan por debajo de los máximos de nuestros resultados. En esta tesis *Panaeolus sphinctrinus* ha mostrado un contenido 20 veces superior al contenido medio, lo que indicaría que es especie acumuladora, pero el resultado es sólo la media de dos muestras. Otras tres muestras de *Panaeolus papilionáceus* mostraron un contenido alto, lo que podría indicar que el género *Panaeolus* es acumulador de manganeso.

El Food and Nutrition Board del Institute of Medicine de los Estados Unidos de América considera la ingesta tolerable de manganeso de 6 mg día en niños de 9 a 13 años y de 9 a 11 mg/día en adultos (Dietary reference intakes for manganese, 2001).

En las setas comestibles estudiadas el máximo nivel detectado de manganeso se dio en *Agrocybe aegerita* con un valor medio de 453,50 mg/kg que supera un poco la cantidad aconsejada, pero no representa un riesgo apreciable para los consumidores al ser datos en materia seca y ser el consumo por persona relativamente bajo.

### COBRE

Los contenidos medios de cobre oscilan entre los máximos de *Clitocybe odora* 394,48 mg/kg y *Agaricus arvensis* 282,42 mg/kg; en *Clitocybe gibba* se obtuvo 321,29 mg/kg con una media sobre 2 ejemplares. Los mínimos se obtuvieron para *Chroogomphus rutilus* 1,87 mg/kg e *Higrophoropsis aurantiaca* 8,32 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 809,15 mg/kg en *Clitocybe odora*. El contenido medio de todas las muestras fue 96,92 mg/kg.

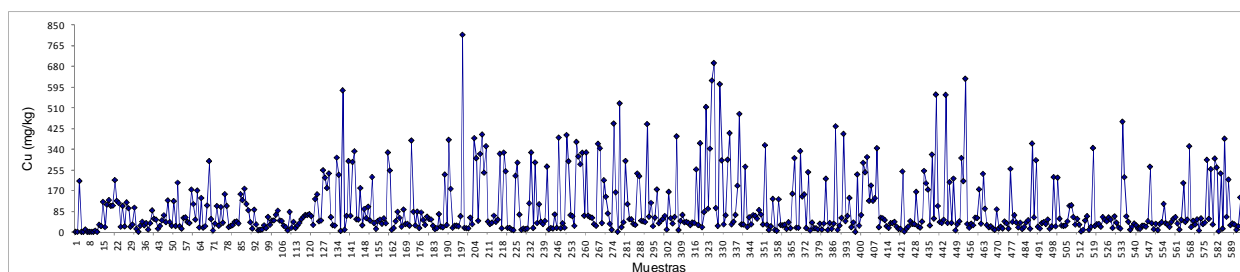


Figura 47. Concentración de cobre en las muestras

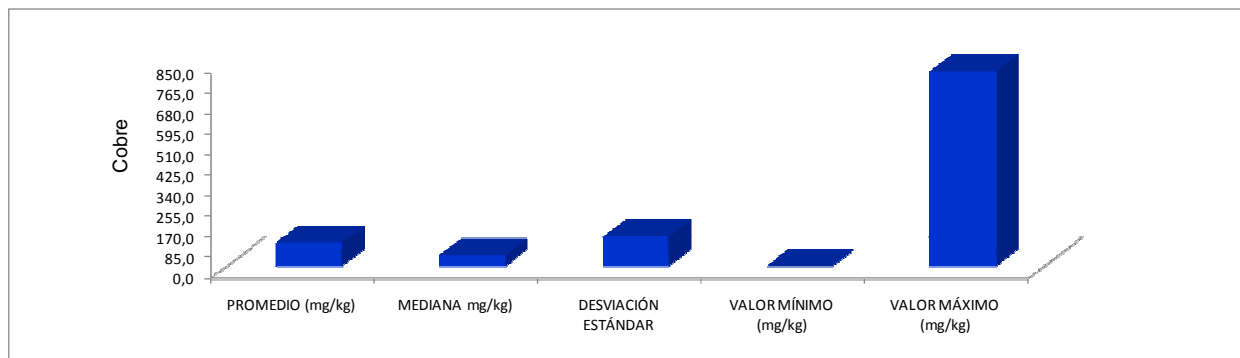


Figura 48. Valores estadísticos de los contenidos de cobre en todas las muestras

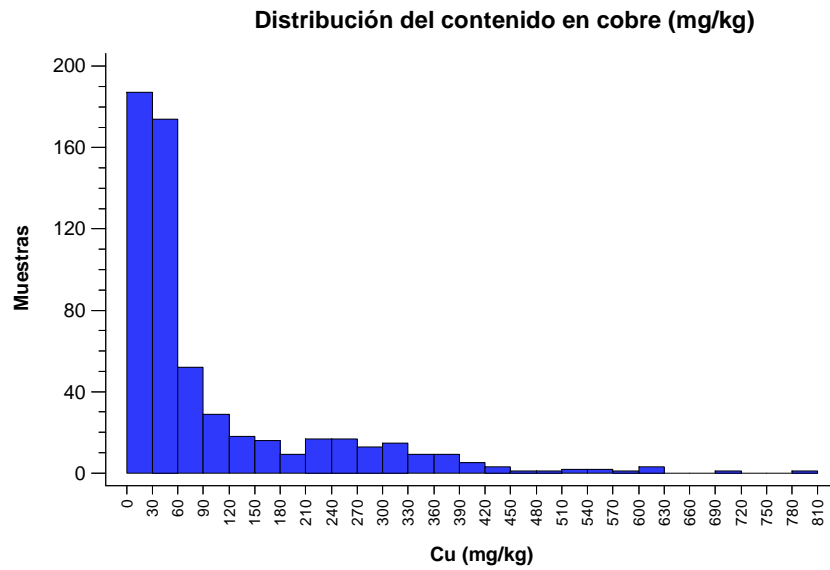


Figura 49. Distribución del contenido en cobre

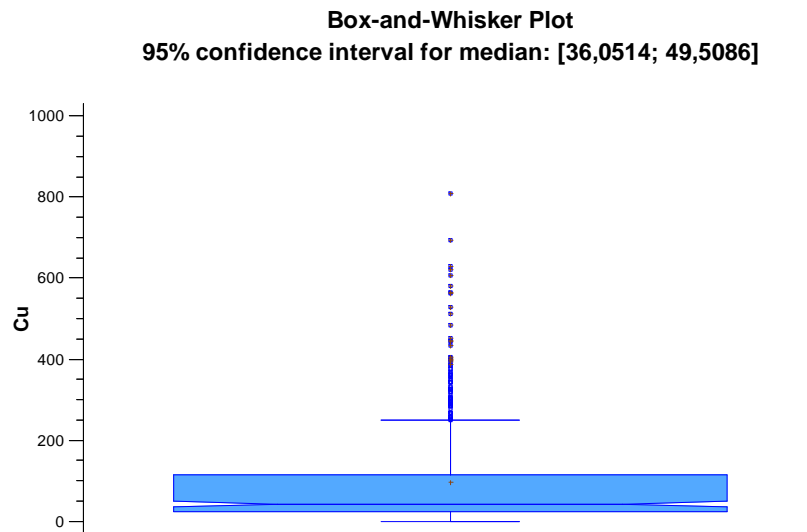


Figura 50. Diagrama Box-Plot para el cobre

En suelos los contenidos de cobre oscilaron entre los 47,54 mg/kg de un suelo cerca del Puerto del Manquillo y los 3,36 mg/kg en un suelo junto al embalse de Uzquiza.

Según Kalac (2010) los contenidos medios de cobre están entre 20 y 100 mg/kg. Isiloglu *et al* daban valores entre 9 y 120 mg/kg. Tuzen *et al* (2007) daban valores entre 19 y 65 mg/kg con lo que los valores medios que hemos obtenido están en el mismo rango que los que se citan en las referencias. Si se incrementa artificialmente los contenidos de cobre en

el suelo se ha observado que se incrementan los contenidos de cobre en las setas, pero hasta llegar a un punto, a partir de ahí ya no se produce aumento alguno (Demirbas, 2000).

Los contenidos máximos que se citan por especies son *Macrolepiota procera* 225 mg/kg (Byrne *et al*, 1976), *Agaricus arvensis* 352 mg/kg (Michelot *et al*, 1998), *Hysterangium crassum* 395 mg/kg (Zimmermanova *et al*, 2001), *Calvatia utriformis* 236 mg/kg y *Agaricus macrosporus* 218 mg/kg (Alonso *et al*, 2003).

Kalac (2010) señala entre las especies acumuladoras a *Agaricus macrosporus*, *Agaricus silvícola*, *Calvatia utriformis*, *Lycoperdon perlatum* y *Macrolepiota procera*; todas estas especies mostraron en nuestro estudio contenidos más bajos que en el estudio llevado a cabo por Kalac (2010). En la literatura sobre especies que acumulan cobre no aparece citada *Clitocybe odora*, sin embargo su contenido en cobre aquí es superior a los de las otras especies citadas, consideramos que es especie acumuladora de cobre.

Respecto al cobre los límites checos para setas, tanto cultivadas como silvestres son de 80 mg/kg en materia seca, Sin embargo, algunos autores valoran como excesivamente bajos estos límites y consideran que concentraciones de hasta 300 mg en hongos no pueden considerarse un riesgo sanitario.

En nuestro estudio, las especies con mayores concentraciones fueron *Clitocybe odora* con 394,48 mg/kg, algunas muestras de *Clitocybe odora* llegaron a un contenido de 809 mg/kg. Afortunadamente, *Clitocybe odora* no es una especie que se consuma habitualmente, si acaso algún ejemplar como condimento. Otras setas con importante contenido en cobre en nuestro estudio han sido *Macrolepiota procera* (205 mg/kg), *Agaricus arvensis* (282 mg/kg) y *Calvatia utriformis* (184 mg/kg). Teniendo en cuenta las recomendaciones de la OMS (1982), incluso el consumo reiterado de estos hongos no puede considerarse como un riesgo sanitario, mientras que, por el contrario, tan sólo 100 gramos de estos hongos frescos cubren las necesidades de un día para este elemento, que se sitúan entre 1,5-3 mg para una persona adulta.

## BROMO

Los contenidos de bromo oscilan entre los máximos de *Amanita rubescens* 219,89 mg/kg, media de solo dos ejemplares, *Clitocybe inversa* 190,90 mg/kg, *Entoloma lividum* 184,15 mg/kg y *Agaricus xanthodermus* 182,09 mg/kg, en tanto que los mínimos se detectaron en *Pleurotus eryngii* 6,06 mg/kg y *Xerocomus badius* con 6,31 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 871,80 mg/kg en *Hydnum repandum*. El contenido medio de todas las muestras fue 64,67 mg/kg.

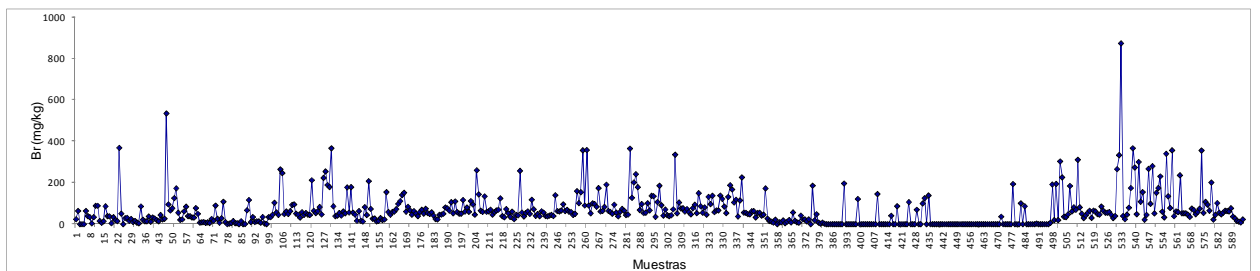


Figura 51. Concentración de bromo en las muestras

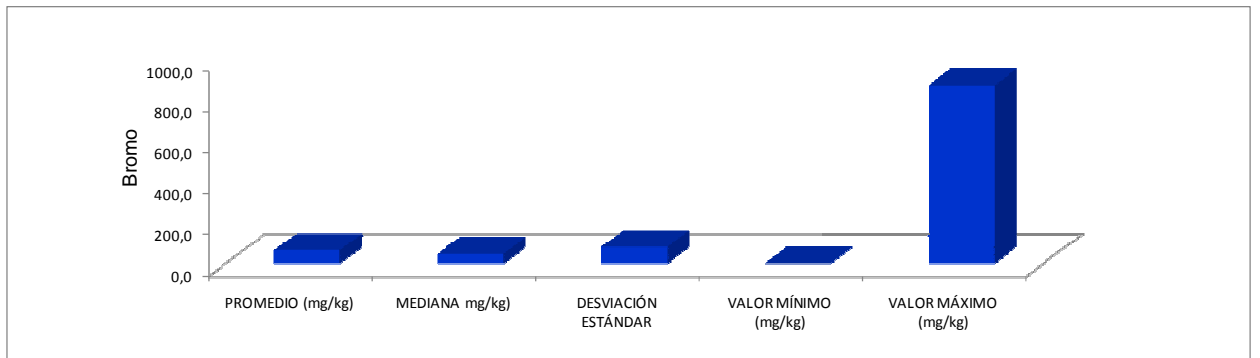


Figura 52. Valores estadísticos de los contenidos de bromo en todas las muestras

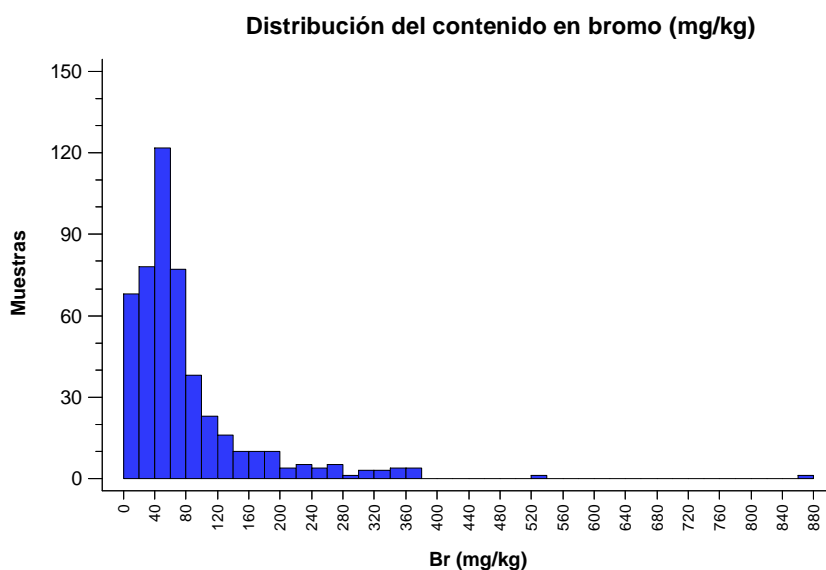


Figura 53. Distribución del contenido en bromo

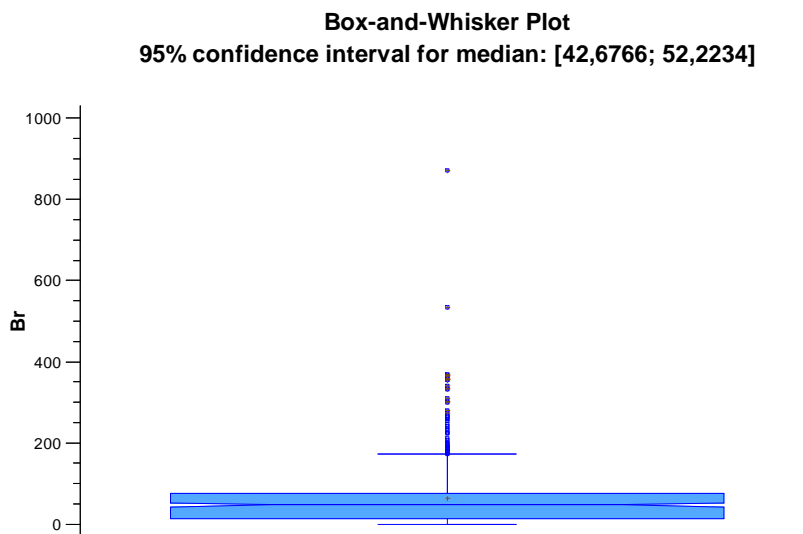


Figura 54. Diagrama Box-Plot para el bromo

En suelos los contenidos de bromo presentaron valores entre 447,78 mg/kg de un suelo entre matorrales en Cuevas de San Clemente en tanto que en varios suelos no se detectó bromo.

En la revisión de Kalac (2010) se da como contenido normal de las setas en bromo valores entre 1 y 20 mg/kg, aquí tenemos valores mucho más elevados. Este elemento no ha sido

muy estudiado, contenidos medios por especie se citan *Amanita muscaria* 197 mg/kg (Byrne *et al*, 1976) y *Schizophyllum commune* 99 mg/kg (Latiff *et al*, 1996).

Se señalan como especies acumuladoras *Lepista gibba*, *Clitocybe inversa* y *Amanita rubescens* (Kalac, 2010); nuestros resultados confirman la acumulación en ejemplares de *Clitocybe inversa*, además podrían ser acumuladoras *Amanita rubescens*, *Entoloma lividum* y *Agaricus xanthodermus*.

Se considera dosis letal 14 mg de bromo libre/kg por vía oral (Agencia de protección del medio ambiente alemana, UBA 1986) pero varía la toxicidad de este elemento varia enormemente según la forma química en la que se presenta, siendo los iones bromuro poco tóxicos. Al ser esta última la forma química en la que el bromo está en las setas no suele plantear problemas toxicológicos no encontrándose referencias ni límites máximos sobre la toxicidad del bromo en las setas.

## SELENIO

Los contenidos medios de selenio oscilan entre los máximos de *Coprinus micaceus* 72,68 mg/kg, *Agaricus arvensis* 58,82 mg/kg, *Higrophorus hypotejus* 56,89 mg/kg, solo dos muestras, y *Lepista rickenii* 38,93 mg/kg. En algunas especies no se detectó selenio. El contenido máximo en una sola muestra fue 106,85 mg/kg en *Amanita muscaria*. El contenido medio de todas las muestras fue 19,35 mg/kg.

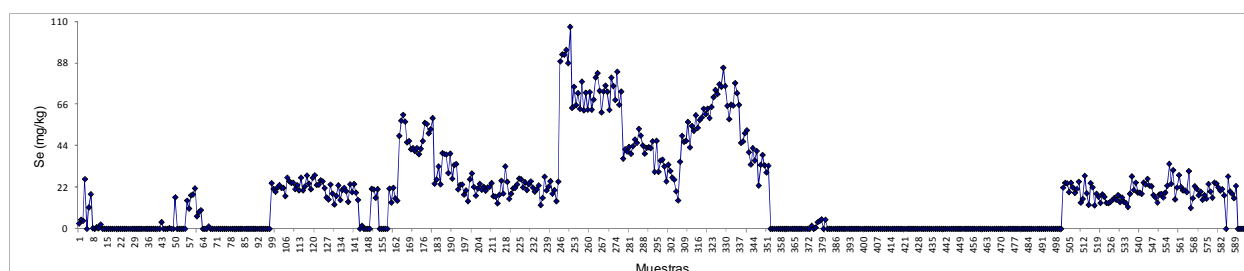


Figura 55. Concentración de selenio en las muestras

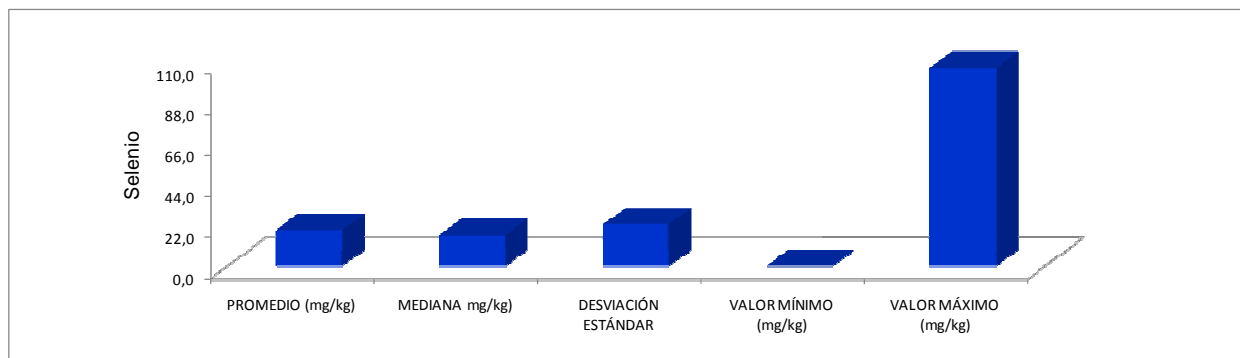


Figura 56. Valores estadísticos de los contenidos de selenio en todas las muestras

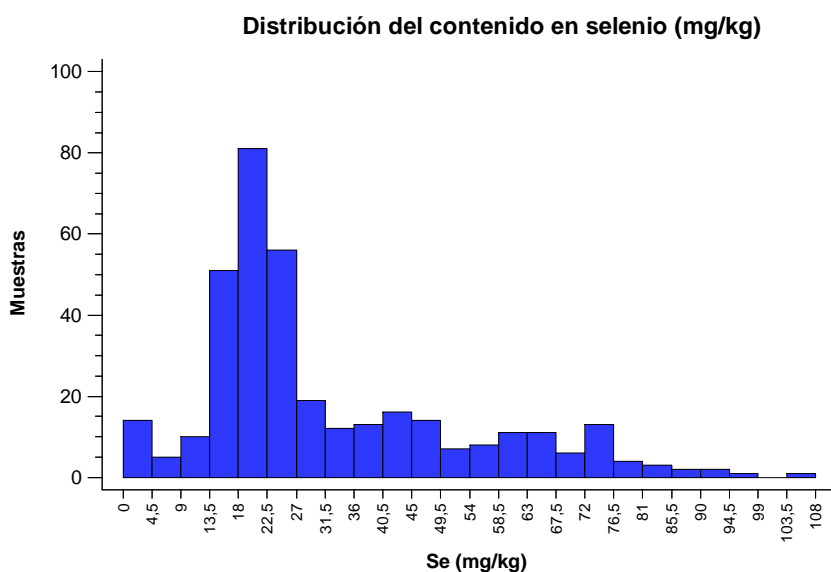


Figura 57. Distribución del contenido en selenio

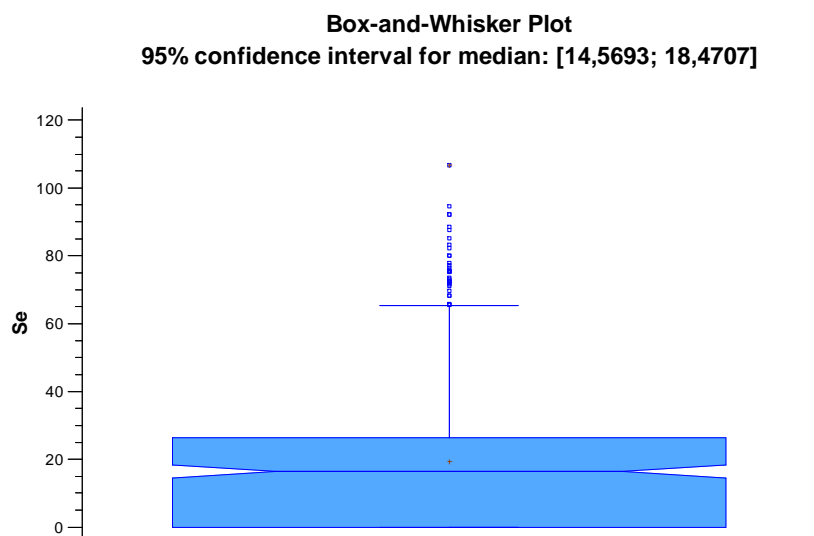


Figura 58. Diagrama Box-Plot para el selenio



En suelos los contenidos de selenio oscilaron entre los 3.387,81 mg/kg de un suelo forestal en el alto de Villalbilla y niveles de no detectado en varios suelos de la provincia de Burgos.

El contenido normal de selenio en setas recogido en la bibliografía suele estar en torno a 2 mg/kg, en este trabajo los contenidos son más elevados. Entre los más altos contenidos medios citados están *Boletus pinophilus* 55 mg/kg y *Boletus edulis* 33 mg/kg (Borovicka y Randa, 2007), *Suillus variegatus* 113 mg/kg y *Bulgaria inquinans* 67 mg/kg (Michelot *et al.*, 1998).

En otros trabajos se citan a especies de *Boletus* entre los máximos contenidos, y se dice que el factor de bioconcentración de selenio en *Boletus edulis* es muy alto (Stijve and Besson, 1976), en nuestro trabajo *Boletus edulis* presentó una concentración de 15,20 mg/kg. Otras especies acumuladoras citadas son *Albatrellus pescaprae* y *Amanita strobiliformis* (Borovicka y Randa, 2007). Nuestro máximo contenido de *Coprinus micaceus* es la media de solo dos muestras. Ninguna especie aparece como claramente acumuladora.

Según datos del Food and Nutrition Board del Institute of Medicine de los Estados Unidos de América se considera la ingesta tolerable de selenio 0,4 mg/día. (Dietary reference intakes for Vitamin C, Vitamin E selenium and carotenoids, 2000). El consumo a largo plazo de grandes dosis (más de 900 µg/día) puede ocasionar cambios neurológicos, incluyendo entumecimiento, convulsiones y hasta parálisis. (European Commission. Scientific Committee on Food, 28 noviembre 2000). Parece que este elemento podría inhibir la absorción de mercurio (Kalac and Svoboda, 2000) lo cual sería un efecto beneficioso junto con su efecto antioxidante.

Dependiendo del consumo podría superar la cantidad de selenio permitida *Agaricus arvensis* (59 mg/kg), por lo que sólo deberían consumirse pequeñas cantidades de esta seta. Hay muestras de *Agaricus campestris* que tienen contenidos altos, hasta 83,12 mg/kg.

## TITANIO

Los contenidos de titanio oscilan entre los máximos de *Melanoleuca sp.* 40,27 mg/kg y *Suillus bovinus* 39,66 mg/kg y los mínimos de *Boletus regius* 2,57 mg/kg y

*Chroogomphus rutilus* ambos con 2,97 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 136,22 mg/kg en *Suillus bovinus*. El contenido medio de todas las muestras fue 14,79 mg/kg.

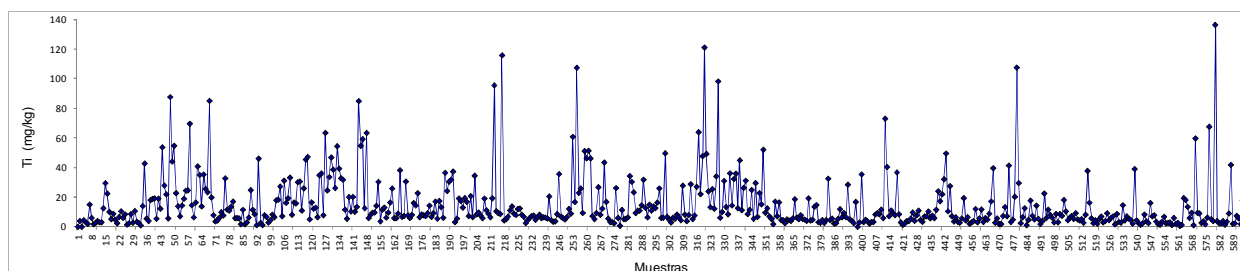


Figura 59. Concentración de titanio en las muestras

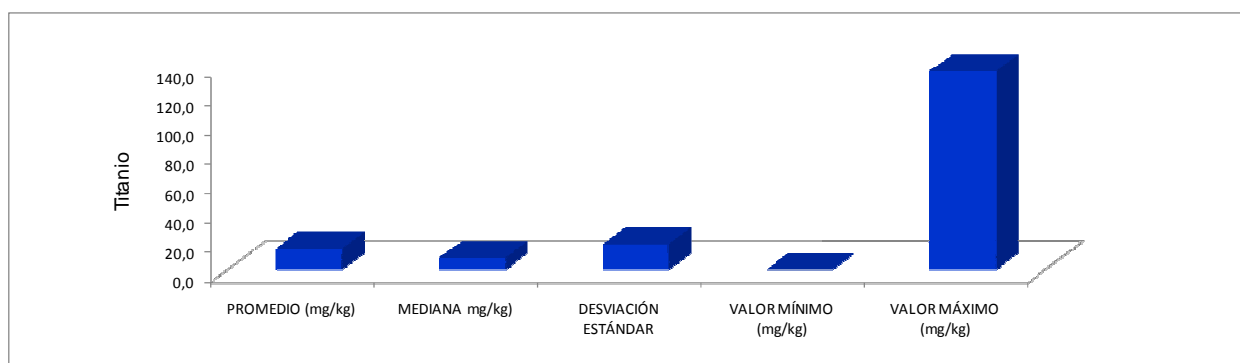


Figura 60. Valores estadísticos de los contenidos de titanio en todas las muestras

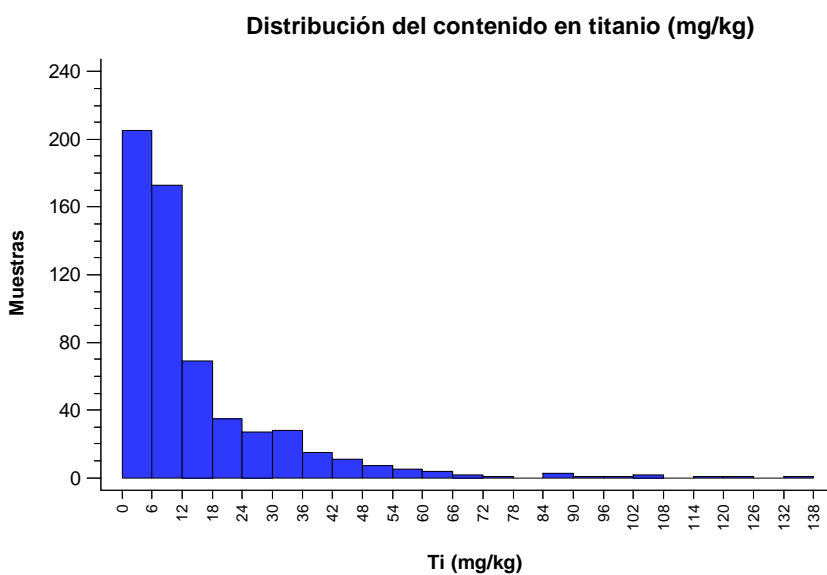


Figura 61. Distribución del contenido en titanio

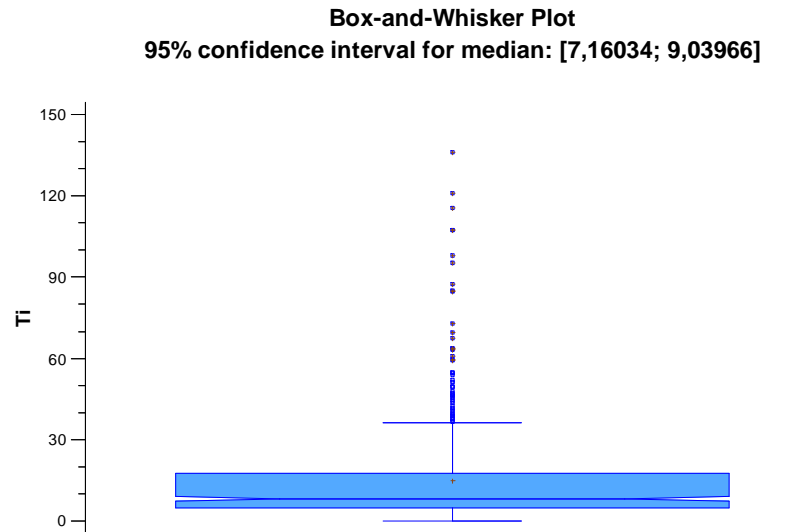


Figura 62. Diagrama Box-Plot para el titanio

En suelos los contenidos de titanio presentaron valores entre 242,38 mg/kg en un suelo forestal de Bujedo y 40,22 mg/kg en un suelo forestal de Pradoluengo.

Los contenidos medios de titanio en setas citados en la bibliografía suelen ser menores de 10 mg/kg (Kalac, 2010) y no se cita ninguna especie como acumuladora; Demirbas (2001b) obtuvo un contenido de 282 mg/kg en *Lactarius piperatus*.

**GRUPO III: Elementos con concentraciones medias mayores de 1 mg/kg y menores de 10 mg/kg**

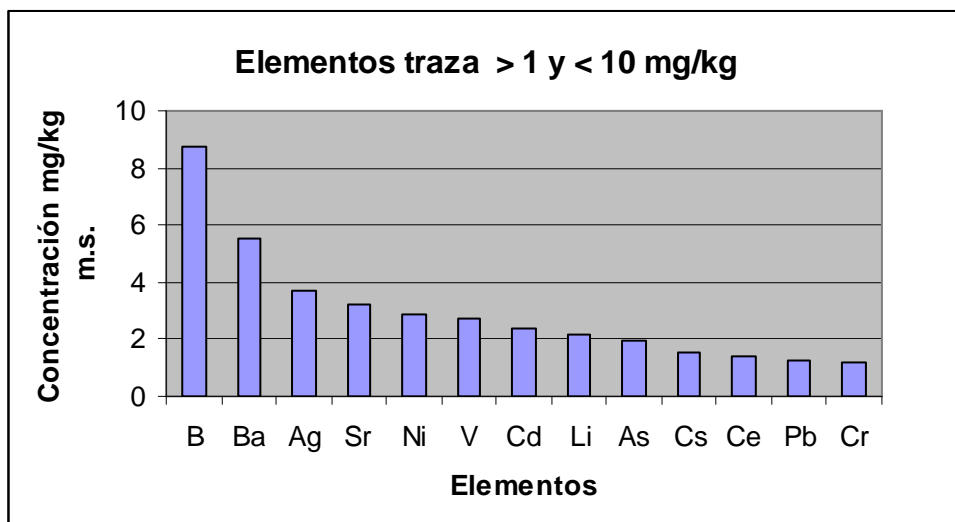


Figura 63. Elementos que aparecen con concentraciones mayores de 1 mg/kg y menores de 10 mg/kg

**BORO**

Los contenidos de boro oscilan entre los máximos de *Collybia tenacella* 366,20 mg/kg, la media de dos muestras, *Langermannia gigantea* 146,14 mg/kg, la media de dos muestras, *Lactarius quietus* 98,97 mg/kg, la media de solo dos muestras también, y *Coprinus comatus* 38,51 mg/kg y los mínimos de *Clitocybe houghtonii* 0,01 mg/kg y *Amanita panterina* 0,12 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 204,66 mg/kg en *Hygrophorus latitabundus*. En en alguna muestra no se detectó boro.

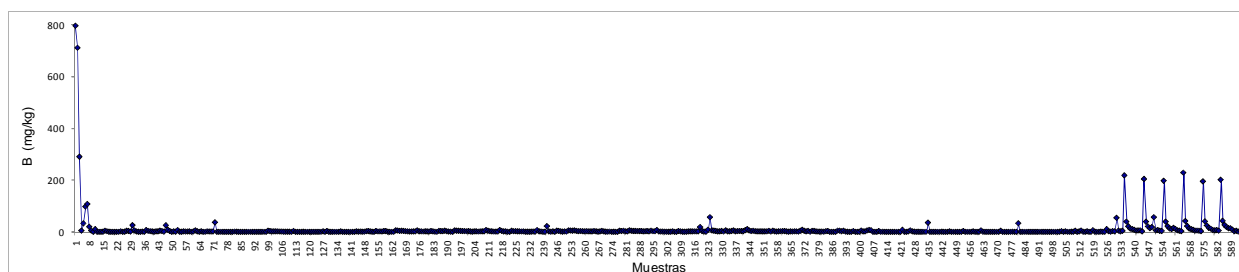


Figura 64. Concentración de boro en las muestras

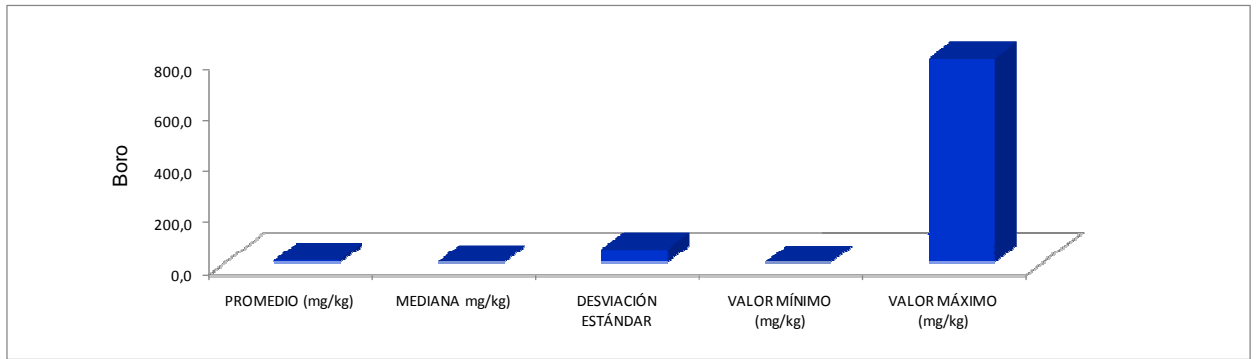


Figura 65. Valores estadísticos de los contenidos de boro en todas las muestras

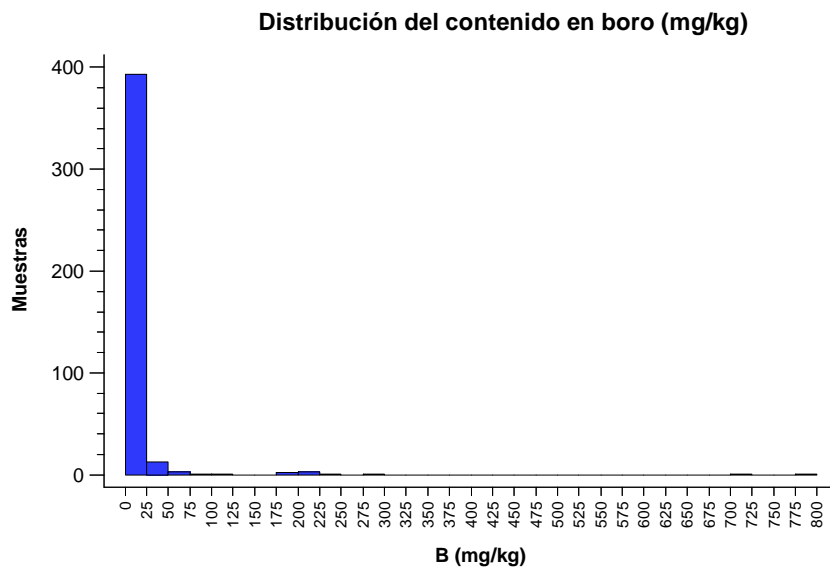


Figura 66. Distribución del contenido en boro

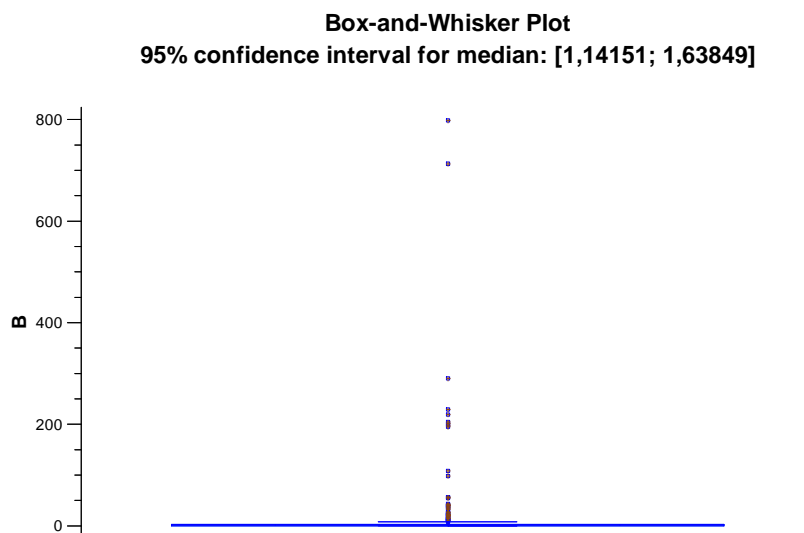


Figura 67. Diagrama Box-Plot para el boro

En suelos los contenidos de boro oscilaron entre los 119,52 mg/kg de un suelo forestal en el alto de Villalbilla. En la mayor parte de los suelos no se detectó boro.

Los contenidos de boro normales en las setas están entre 5 y 15 mg/kg, el contenido medio de todas las muestras que nos sale en este trabajo es 8,72 mg/kg que está dentro de esos valores. Contenidos por especies se ha citado *Leucoagaricus pudicus* 52,8 mg/kg (Dursun *et al*, 2006). *Clitocybe geotropa* aparece en la bibliografía como especie acumuladora. En nuestro estudio, su contenido es casi 9 veces superior al contenido medio de todas las muestras confirmando lo citado. Sin embargo hay que resaltar a la especie *Collybia tenacella*, que presenta un alto contenido, 40 veces superior al contenido medio, se muestra como una especie claramente acumuladora de boro; *Langermannia gigantea* y *Lactarius quietus* también podrían ser acumuladoras. Estas últimas especies habría que comprobar mejor si son acumuladoras analizando más muestras.

El Food and Nutrition Board del Institute of Medicine de los Estados Unidos de América considera la ingesta tolerable de boro de 11 mg día en niños de 9 a 13 años y de 17 a 20 mg/día en adultos (Dietary reference intakes for boron, 2001). Ninguna especie comestible supera esa cantidad.

## BARIO

Los contenidos de bario oscilan entre los máximos de *Stropharia coronilla* 25,85 mg/kg y *Melanoleuca sp.* 14,57 mg/kg y los mínimos de *Chroogomphus rutilus* 1,01 mg/kg y *Boletus regius* con 1,28 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 55,57 mg/kg en *Coprinus atramentarius*.

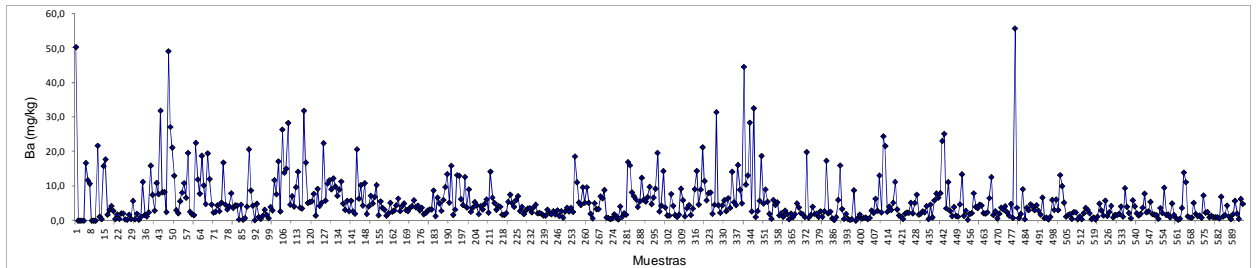


Figura 68. Concentración de bario en las muestras

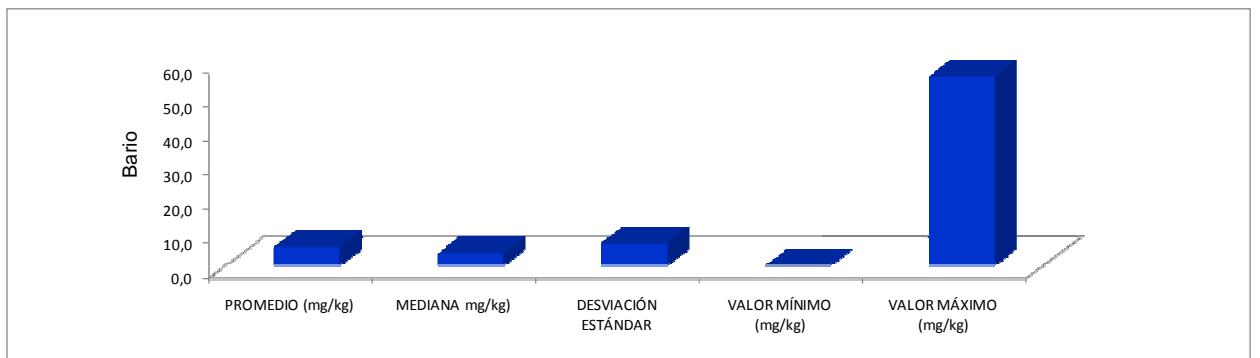


Figura 69. Valores estadísticos de los contenidos de bario en todas las muestras

### Distribución del contenido en bario (mg/kg)

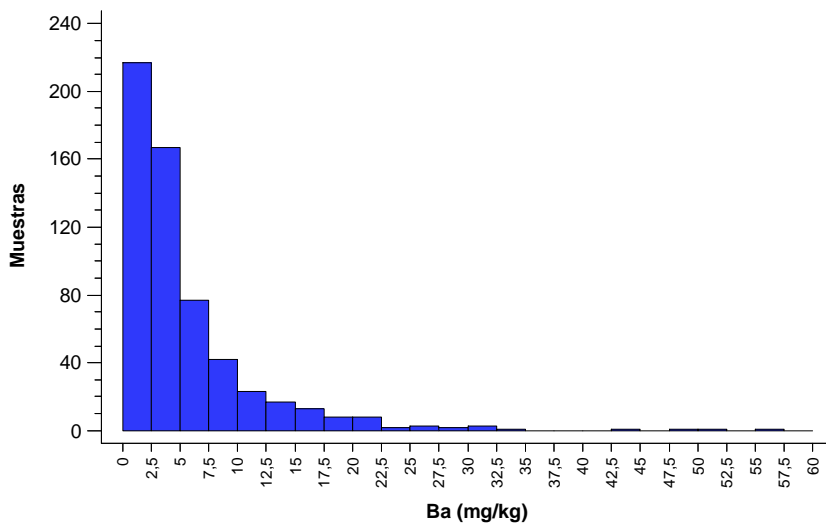


Figura 70. Distribución del contenido en bario

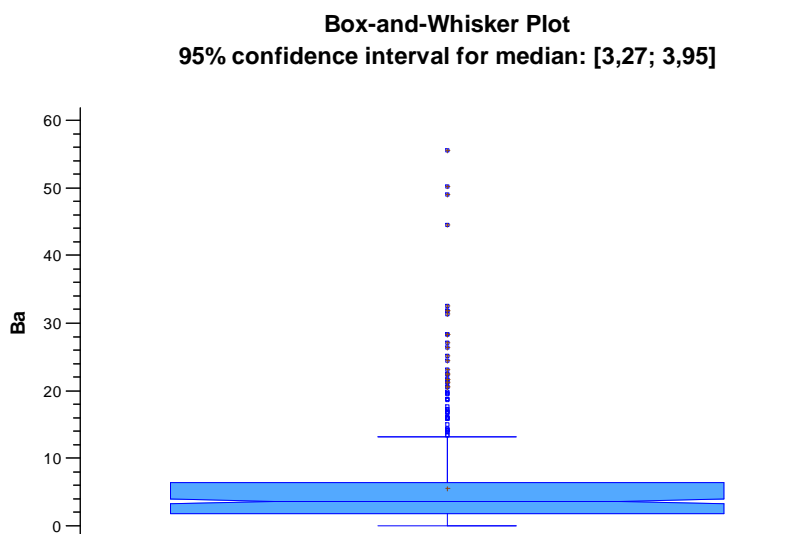


Figura 71. Diagrama Box-Plot para el bario

En suelos los contenidos de bario presentaron valores entre 256,27 mg/kg en un suelo en Cuevas de San Clemente y 42,33 mg/kg en un suelo en Palacios de la Sierra.

Se dan contenidos medios de bario de 2,2 mg/kg y un intervalo de valores entre 0,08 y 10,2 mg/kg (Kalac, 2010), valor inferior a los 5,50 mg/kg obtenidos como media de todas las muestras en nuestro trabajo. Se dan valores de 4,3 mg/kg en *Amanita rubescens* (Vetter *et al*, 2005) y en torno a 5,2 mg/kg en *Suillus grevillei* (Chudzynski y Falandysz, 2008).

En las referencias no se cita ninguna especie como acumuladora, en este trabajo aparece *Stropharia coronilla* como especie acumuladora, con un contenido 10 veces superior al considerado contenido medio.

La EPA ha establecido un límite de 2.0 miligramos de bario por litro de agua potable (2.0 mg/L ó 2.0 ppm). En 2003 la UE fijaba un límite máximo de bario en agua de 1,0 mg/l. Tal y como reconocen también los expertos de la FSA, no hay suficiente información para establecer el efecto exacto del consumo excesivo de bario. Profundizar en ello serviría, según los expertos, para fijar una ingesta diaria tolerable más precisa. De todos modos en productos vegetales habría que considerar valores límite superiores a los del agua.



Ninguna de las setas estudiadas presentaría por lo tanto niveles considerables como de riesgo para la salud humana ya que las especies con contenidos altos no son comestibles.

### PLATA

Los contenidos de plata oscilan entre los máximos de *Agaricus xanthodermus* 71,65 mg/kg y *Agaricus campestris* 16,74 mg/kg y los mínimos de *Chroogomphus rutilus* 0,27 mg/kg y *Stropharia coronilla* 0,33 mg/kg. En *Panaeolus sphinctrinus* el contenido fue 100 mg/kg, pero correspondía a la media de solo dos muestras. El contenido máximo en una sola muestra fue 240,62 mg/kg en *Agaricus xanthodermus*. El contenido medio de todas las muestras fue 3,69 mg/kg.

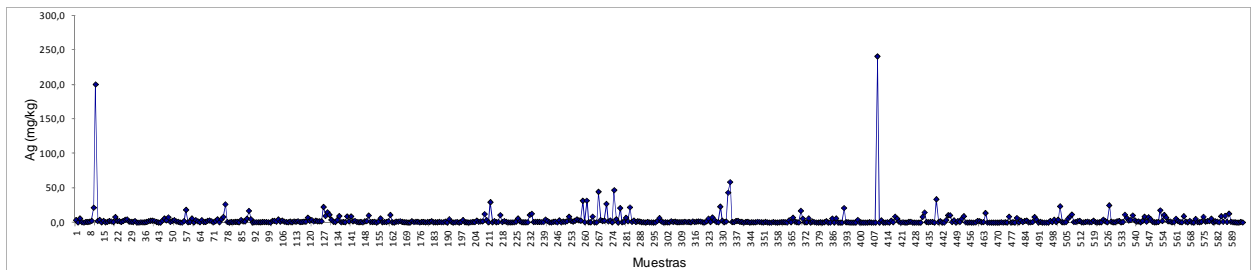


Figura 72. Concentración de plata en las muestras

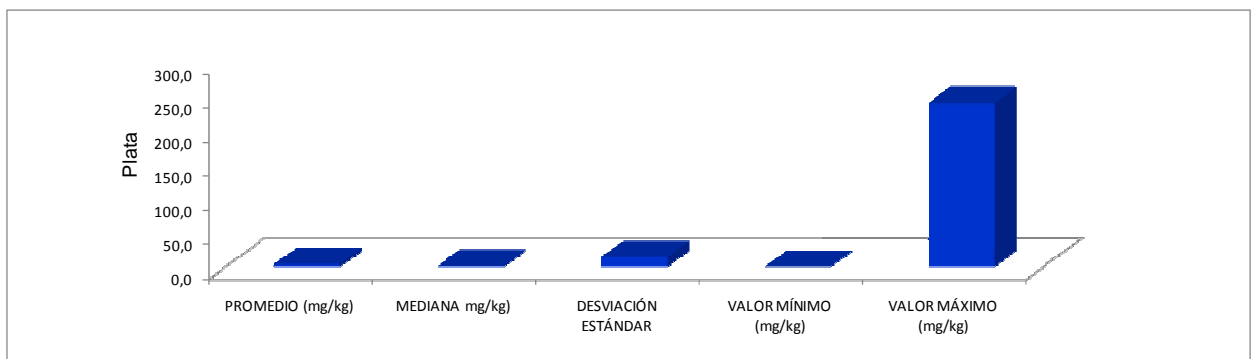


Figura 73. Valores estadísticos de los contenidos de plata en todas las muestras

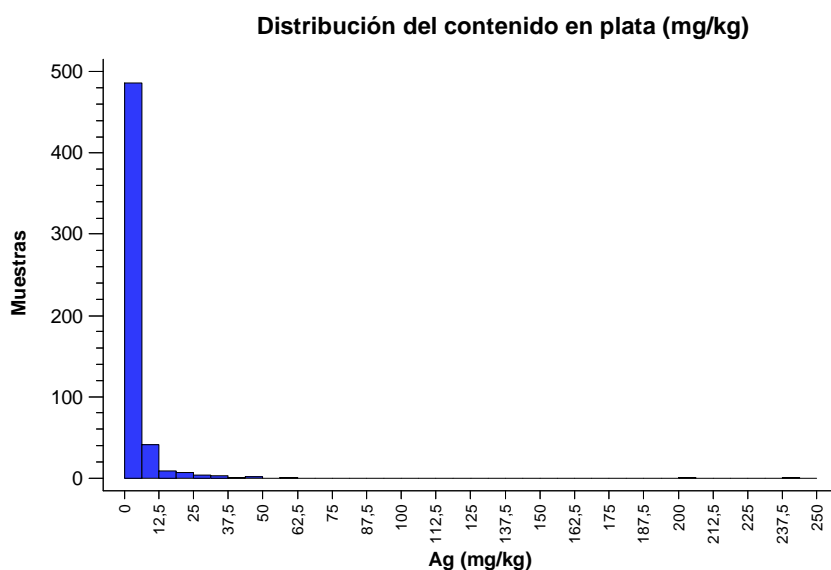


Figura 74. Distribución del contenido en plata

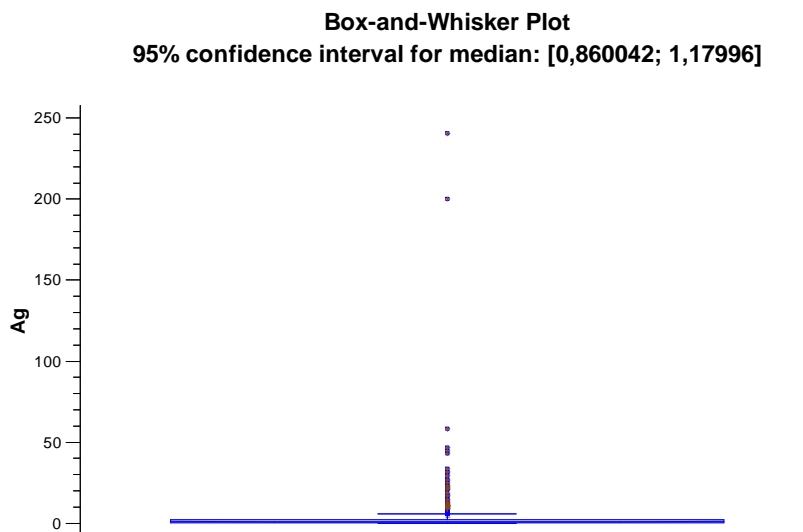


Figura 75. Diagrama Box-Plot para la plata

En suelos los contenidos de plata oscilaron entre los 2,77 mg/kg en un suelo forestal de Turrientes y varios suelos en los que no se detectó plata.

Byrne *et al* (1979) dan un intervalo de contenidos de plata en setas entre 10 y 133 mg/kg; en este trabajo hemos obtenido valores inferiores. Entre los máximos contenidos por especies se citan *Agaricus campestris* 133 mg/kg (Byrne *et al*, 1979), *Boletus edulis* 22

mg/kg (Falandysz *et al*, 2001b), *Agaricus arvensis* 365 mg/kg (Michelot *et al*, 1998) y *Agaricus bitorquis* 176,2 mg/kg (Dursun *et al*, 2006).

El género *Agaricus* en general y algunas especies de *Agaricus* en particular, son citados como acumuladores de plata (Byrne *et al*, 1979; Michelot *et al*, 1998; Kalac y Sovoboda, 2000; Demirbas, 2001b). En este trabajo se confirma que entre los máximos contenidos hay cuatro especies del género *Agaricus*, (*Agaricus xanthodermus*, *Agaricus campestris*, *Agaricus bitorquis* y *Agaricus silvícola*). A la vista de nuestros resultados podríamos considerar que *Agaricus xanthodermus* acumula plata. Sería necesario estudiar más muestras de *Panaeolus sphinctrinus* para comprobar si es también una especie acumuladora.

La EPA recomienda que la concentración de la plata en el agua potable no exceda 0.10 miligramos por litro de agua (0.10 mg/L). La ingestión de plata según la EPA, no debe exceder de 0,35 mg/día. En nuestro estudio *Agaricus campestris* con 16,74 mg/kg y *Agaricus bitorquis* con 15,32 mg/kg son las setas con mayores niveles de plata con lo que sería necesario el consumo de unos 200 g de estas setas para superar la cifra de referencia anterior.

## ESTRONCIO

Los contenidos de estroncio oscilan entre los máximos de *Stropharia coronilla* 41,06 mg/kg, *Agaricus bitorquis* 14,03 mg/kg y *Calocybe constricta* 12,00 mg/kg y los mínimos de *Chroogomphus rutilus* 0,38 mg/kg y *Boletus regius* 0,39 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 179,12 mg/kg en *Lepiota joserandii*.

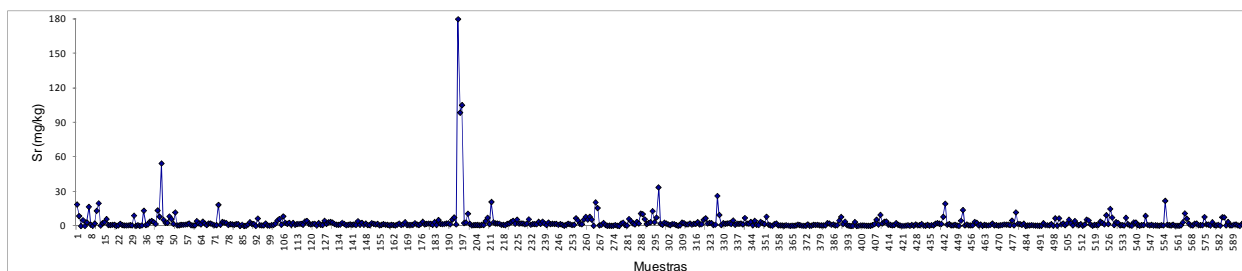


Figura 76. Concentración de estroncio en las muestras

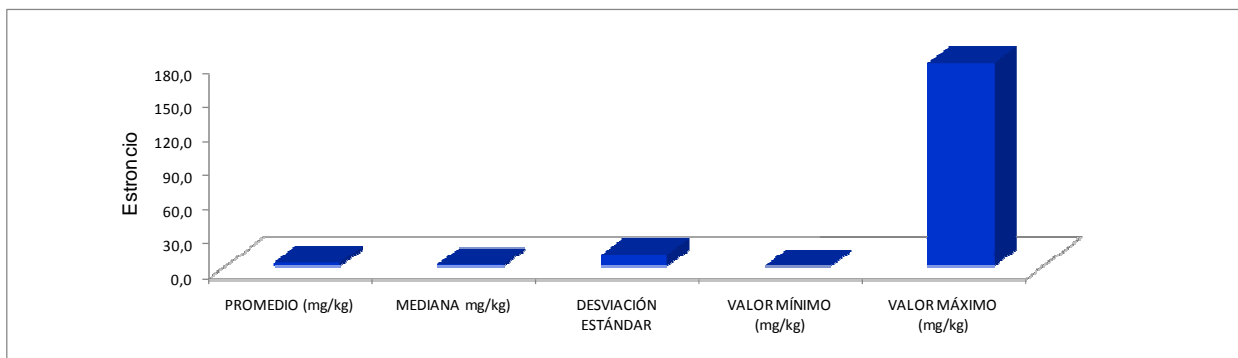


Figura 77. Valores estadísticos de los contenidos de estroncio en todas las muestras

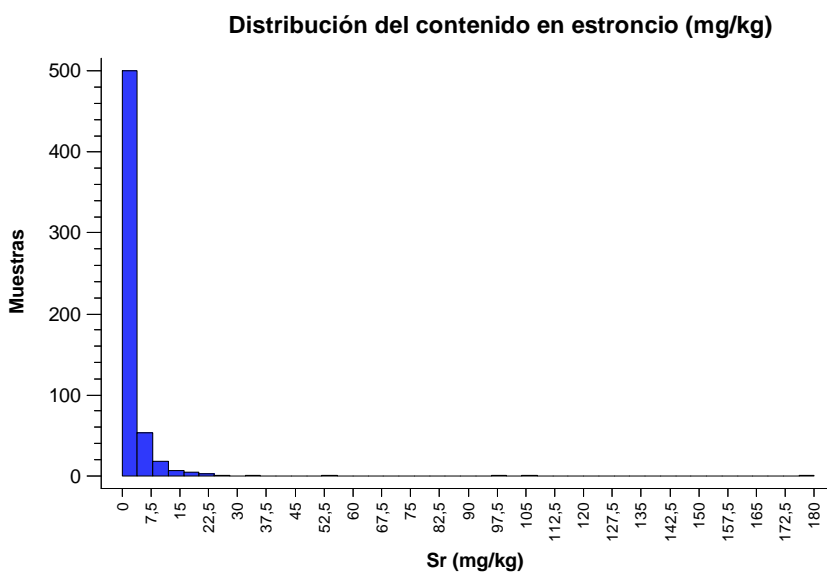


Figura 78. Distribución del contenido en estroncio

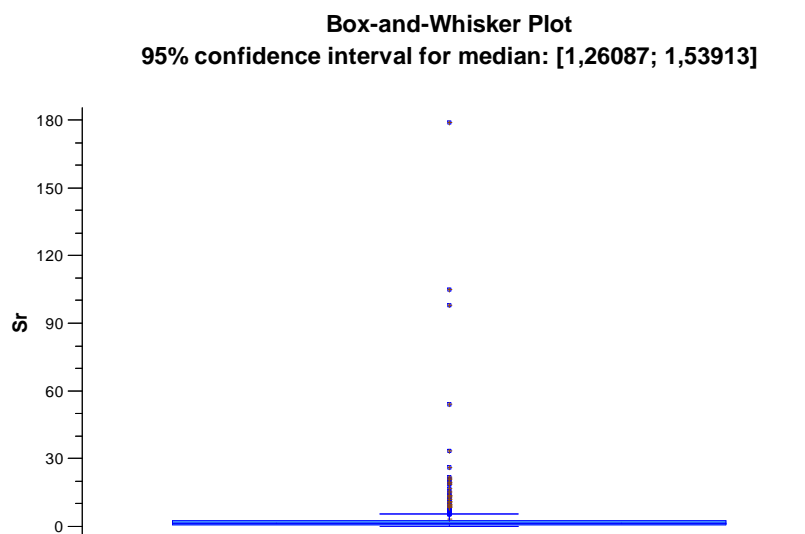


Figura 79. Diagrama Box-Plot para el estroncio

En suelos los contenidos de estroncio presentaron valores entre 78,59 mg/kg en un suelo de matorral en Villamiel de la Sierra y 5,63 mg/kg en un suelo de Quintanar de la Sierra. En un estudio de Seeger *et al* (1982) de 435 muestras los contenidos de estroncio oscilaron entre 0,1 y 174,5 mg/kg. Kalac (2010) da como contenido medio menos de 2 mg/kg en las setas. En nuestro trabajo la media de todas las muestras es 3,22 mg/kg, ligeramente superior a los valores dados por Kalac.

Se suele citar a *Amanita rubescens* entre los máximos contenidos, pero aquí los ejemplares estudiados por nosotros presentaban un contenido en estroncio bajo. En algún artículo publicado se cita a las *Helvelláceas* como posibles acumuladoras (Seeger *et al*, 1982). Según los datos de nuestro estudio *Stropharia coronilla* se puede considerar especie acumuladora pues su contenido medio es más de 20 veces superior al citado como contenido medio en setas.

La EPA ha establecido un límite de 4,0 miligramos de estroncio por litro de agua potable. Cuando el estroncio es tomado en alta cantidad puede causar problema en el desarrollo de huesos. De los resultados obtenidos podemos concluir que ninguna especie comestible contiene estroncio en cantidades peligrosas.

## NIQUEL

Los contenidos de níquel oscilan entre los máximos de *Amanita muscaria* 54,20 mg/kg y *Tricholomopsis rutilans* 12,10 mg/kg y los mínimos de *Chroogomphus rutilus* 0,25 mg/kg y *Calocybe gambosa* 0,45 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 352,40 mg/kg en *Amanita muscaria*. En alguna muestra no se detectó la presencia de este elemento.

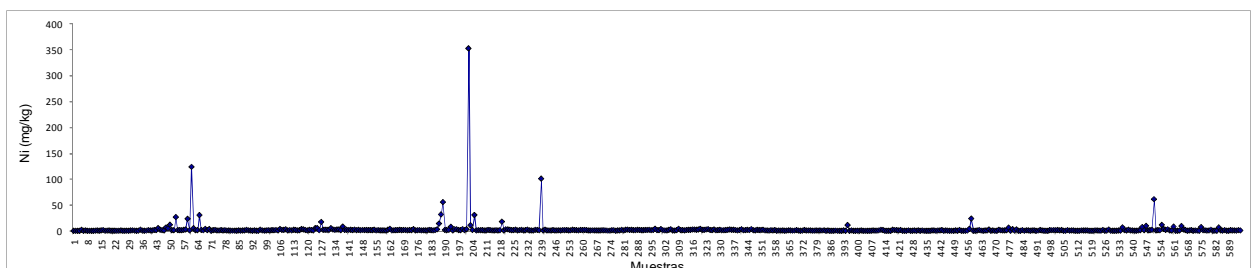


Figura 80. Concentración de níquel en las muestras

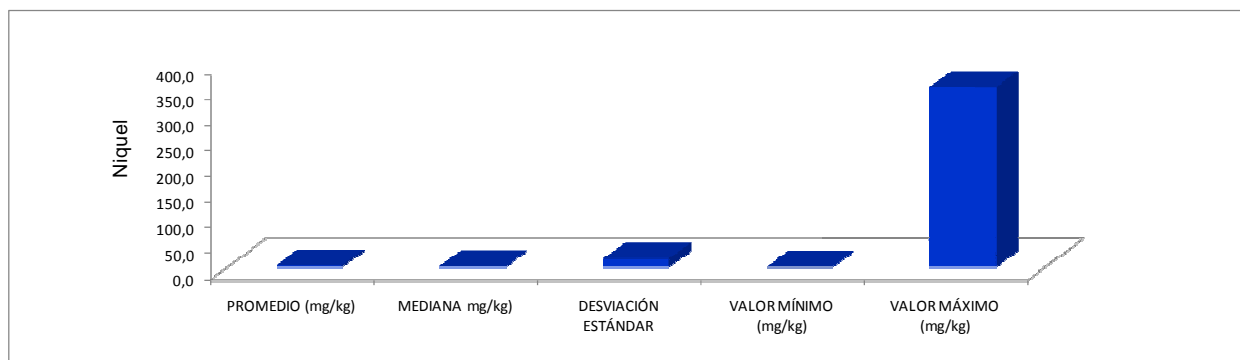


Figura 81. Valores estadísticos de los contenidos de níquel en todas las muestras

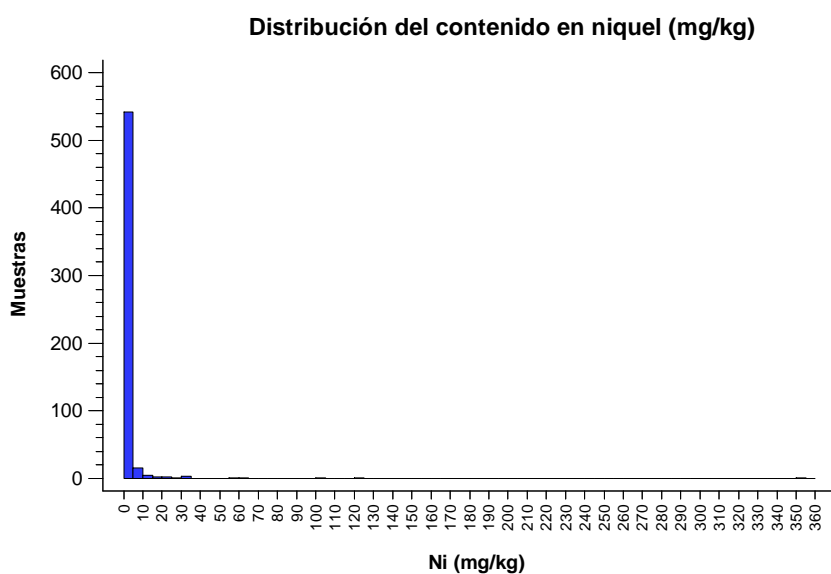


Figura 82. Distribución del contenido en níquel

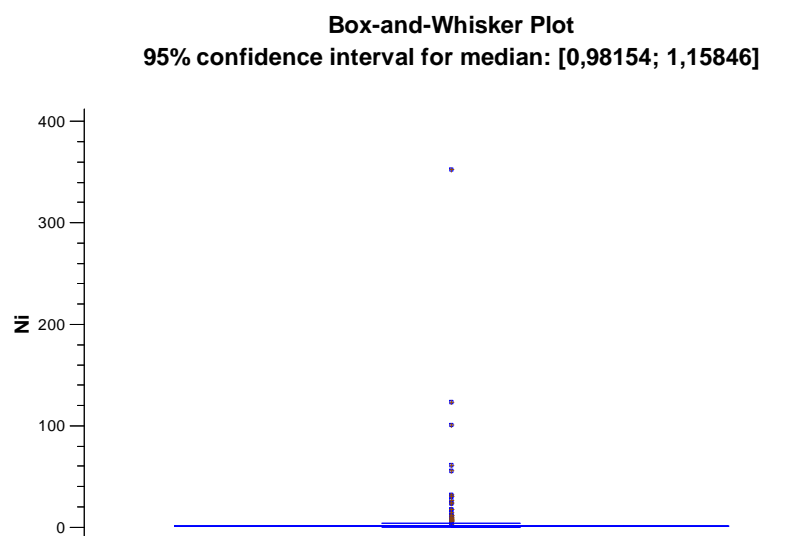


Figura 83. Diagrama Box-Plot para el níquel

En suelos los contenidos de níquel oscilaron entre los 53,72 mg/kg de un suelo junto al pueblo de Urrez y los 3,36 mg/kg junto al embalse de Uzquiza.

Es importante destacar que los hongos parece que hacen de filtro de algunos metales como el níquel, de forma que aunque estos elementos abundan en el suelo apenas se acumulan en las setas. Vetter (1997b) da un contenido medio de níquel para 93 muestras de 2,79 mg/kg; Kalac (2010) da un contenido habitual de 15 mg/kg; nosotros hemos obtenido una media de todas las muestras de 2,88 mg/kg, cantidad bastante inferior. Como especies con altos contenidos se citan *Suillus variegatus* 146,6 mg/kg (Michelot *et al*, 1998), *Pleurotus ostreatus* 145 mg/kg (Demirbas, 2001b), *Helvella spadicea* 106,8 mg/kg (Dursun *et al*, 2006), otros autores citan a *Armillaria mellea* y *Verpa conica* (Isildak *et al*, 2007).

De los resultados de nuestro estudio *Amanita muscaria* parece que puede acumular níquel ya que su contenido es 18 veces el contenido medio de todas las muestras. También puede acumular níquel, aunque en menor medida *Tricholomopsis rutilans*.

Según el Food and Nutrition Board del Institute of Medicine de los Estados Unidos de América considera la ingesta tolerable de níquel de 0,6 mg día en niños de 9 a 13 años y 1 mg/día en adultos (Dietary reference intakes for nickel, 2001).

Superaran la cantidad de níquel permitida alguna muestra de *Macrolepiota procera* con un contenido en níquel de 123,58 mg/kg y de *Lepista nuda* con 55,57 mg/kg pero dado su bajo consumo no consideramos que puedan presentar riesgo para la salud.

## VANADIO

Los contenidos de vanadio oscilan entre los máximos de *Amanita muscaria* 136,82 mg/kg y *Amanita pantherina* 13,97 mg/kg y los mínimos de *Chroogomphus rutilus* 0,10 mg/kg y *Boletus regius* 0,14 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 328,63 mg/kg en *Amanita muscaria*. En alguna muestra en la que no se encontró vanadio.

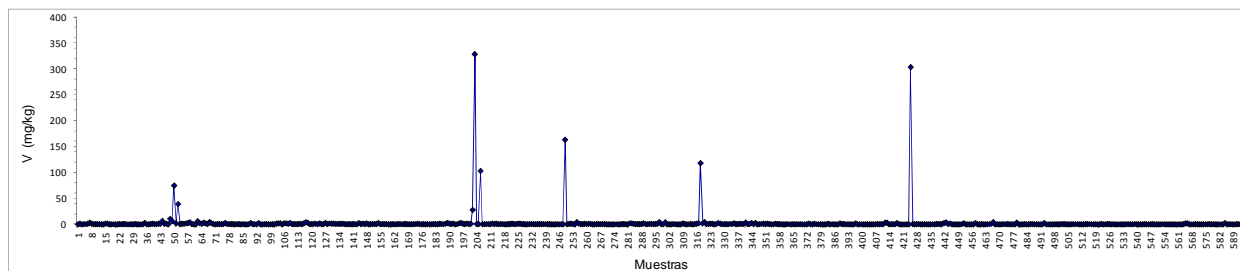


Figura 84. Concentración de vanadio en las muestras

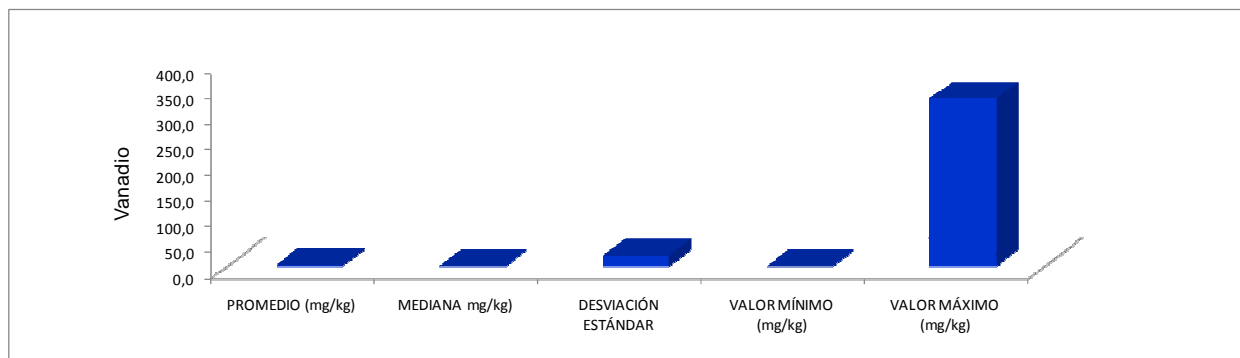


Figura 85. Valores estadísticos de los contenidos de vanadio en todas las muestras

**Distribución del contenido en vanadio (mg/kg)**

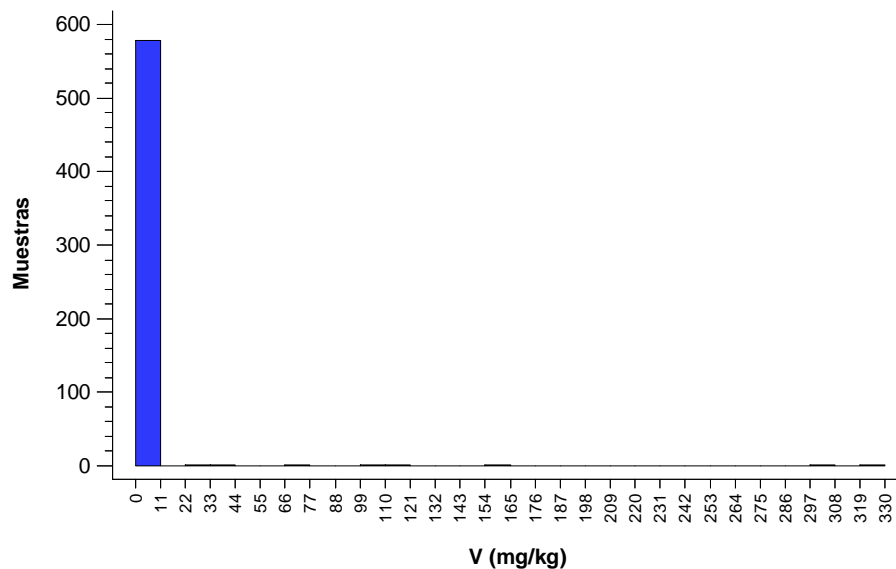


Figura 86. Distribución del contenido en vanadio



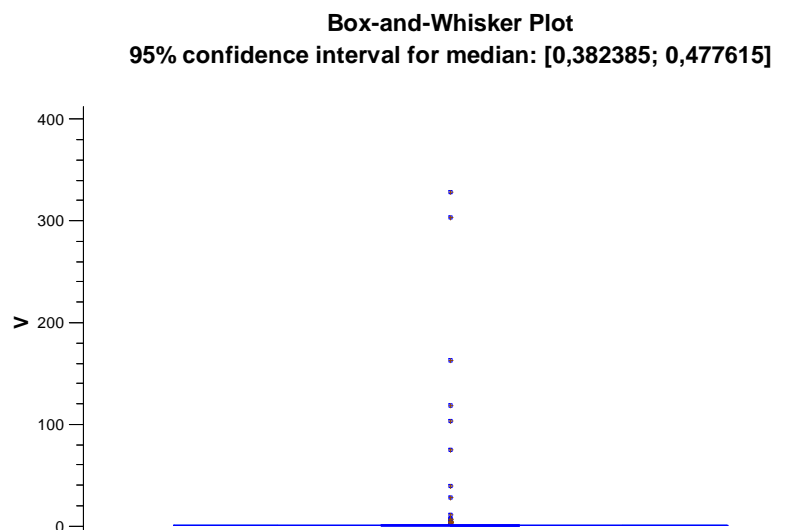


Figura 87. Diagrama Box-Plot para el vanadio

En suelos los contenidos de vanadio presentaron valores entre 44,86 mg/kg en un suelo forestal en Turrientes y 6,50 mg/kg en un suelo de Palacios de la Sierra.

Kalac (2010) cita un contenido normal en setas menor de 0,5 mg/kg, nosotros hemos obtenido un valor medio de 2,70 mg/kg, valor ligeramente superior. Entre las especies con más contenido citadas en otros trabajos se incluyen *Amanita muscaria*, y *Coprinus comatus*.

En la literatura científica siempre se cita que *Amanita muscaria* acumula vanadio, dato que también se confirma en el estudio que hemos llevado a cabo; la diferencia entre los contenidos de vanadio entre esta especie y el resto es muy grande, situándose en niveles unas 60 veces superiores al contenido medio. Sin embargo, el contenido medio de vanadio en *Coprinus comatus* en nuestros análisis fue muy bajo.

## CADMIO

Los contenidos de cadmio oscilan entre los máximos de *Agaricus arvensis* 24,90 mg/kg y *Cystoderma amianthinum* 10,18 mg/kg y los mínimos de *Chroogomphus rutilus* 0,05 mg/kg y *Pleurotus Eryngii* 0,13 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 72,46 mg/kg en *Agaricus arvensis*.

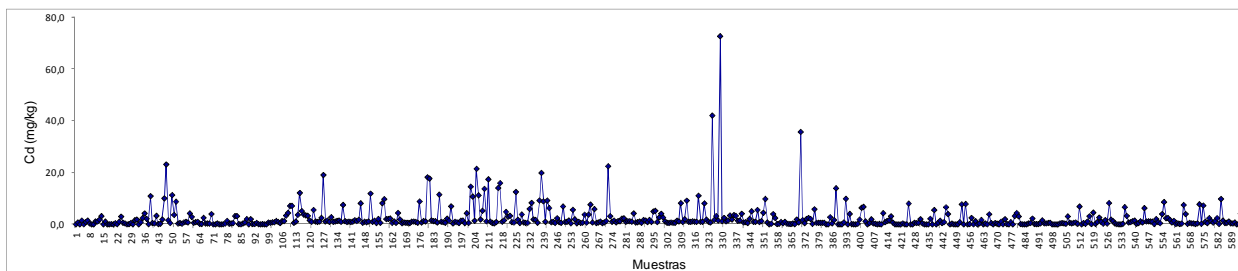


Figura 88. Concentración de cadmio en las muestras

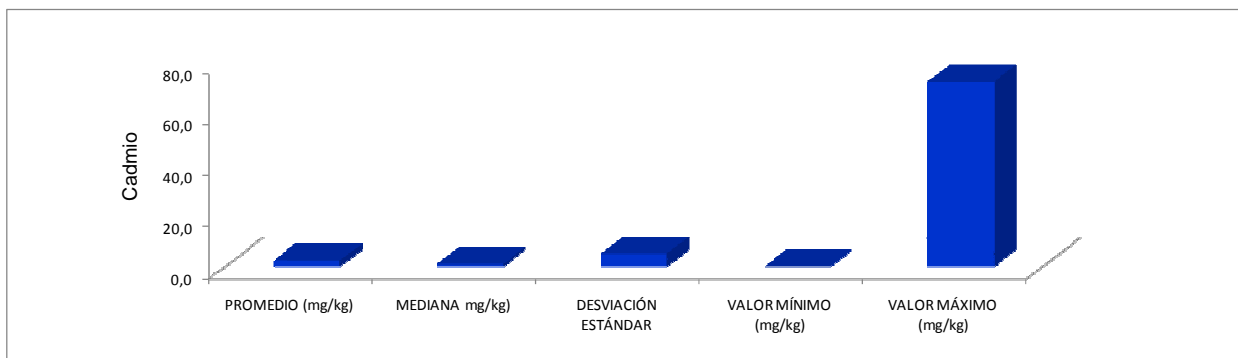


Figura 89. Valores estadísticos de los contenidos de cadmio en todas las muestras

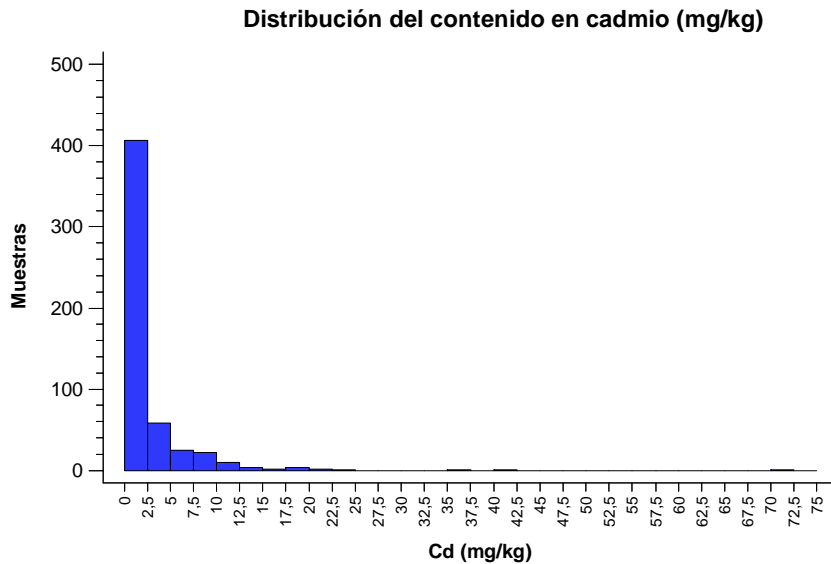


Figura 90. Distribución del contenido en cadmio



Figura 91. Diagrama Box-Plot para el cadmio

En suelos los contenidos de cadmio oscilaron entre los 2,45 mg/kg de un suelo forestal de Alarcia y varios suelos en los que no se detectó cadmio.

El cadmio es el elemento más problemático junto con el mercurio en contaminación por metales pesados. Kuusi *et al* (1981) dan valores para el cadmio entre 0,2 y 101 mg/kg, Seeger (1978b) amplia este abanico de resultados hasta 120 mg/kg. Kalac and Svoboda (2000) señalan que los contenidos de las setas rara vez sobrepasan los 2 mg/kg en zonas no contaminadas. Aquí hemos obtenido una media para todas las muestras de 2,37 mg/kg.

Como especies con altos contenidos se pueden destacar *Agaricus augustus* 51 mg/kg (Seeger, 1978b), *Agaricus purpurellus* 86,2 mg/kg y *Agaricus silvaticus* 49,37 mg/kg (Vetter, 1994a), *Agaricus arvensis* 101 mg/kg (Michelot *et al*, 1998). También en nuestros resultados algunos de los máximos contenidos se dieron en dos especies de *Agaricus*.

Los trabajos consultados suelen presentar al género *Agaricus* como claramente acumulador de cadmio (Vetter, 1994a; Michelot *et al*, 1998; Thomet *et al*, 1999; Kalac y Svoboda, 2000; Demirbas, 2001b) aquí solo *Agaricus arvensis* ha presentado resultados altos pudiendo ser confirmada como posible acumuladora, aunque su contenido medio es menor que el citado en algunos artículos de la bibliografía. *Agaricus macrosporus* es citado en varios trabajos como acumulador (Thomet *et al*, 1999), incluso en alguno como hiperacumulador porque su factor de concentración de cadmio alcanzó un valor de 875

(Alonso *et al*, 2004). *Amanita muscaria* también es citada como especie acumuladora en algunos casos (Kalac *et al*, 1991; Vetter, 1994a); otros autores citan a *Xerocomus chrysenteron* (Svoboda *et al*, 2000), *Boletus edulis* y *Xerocomus badius* (Lepsova and Kral, 1988b).

Algunos autores indican que hay más cadmio en los ejemplares jóvenes que en los maduros (Thomet *et al*, 1999). Según Alonso *et al* (2004) el crecimiento del micelio se ve favorecido por el cadmio hasta un valor crítico.

La OMS (Ginebra, junio 2000) establece un consumo máximo semanal para el cadmio 0,5 mg. Con relación al cadmio, los límites que establece la legislación checa son de 2 mg/kg de peso seco para los macromicetos silvestres y 1 mg/kg de peso seco para cultivados. El Reglamento 466/2001 de la Comisión, establece el contenido máximo de cadmio en varios alimentos, Para algunas setas cultivadas como *Agaricus bisporus*, *Pleurotus ostreatus* y *Lentinula edodes* el límite se sitúa en 0,20 mg/kg peso fresco y para el resto de setas 1 mg/kg de peso fresco. Como se ve estos valores son notablemente más estrictos que los de la legislación checa.

Según estos datos habría algunas especies comestibles de las analizadas en nuestro estudio que no deberían consumirse salvo en pequeñas cantidades como es el caso de *Agaricus arvensis* que muestra contenidos medios de cadmio muy altos 24,90 mg/kg. También superan los valores máximos permitidos por las legislación checa y europea *Tricholoma terreum*, *Agaricus campestris*, *Agaricus silvaticus*, *Clitocybe geotropa*, *Xerocomus badius*, *Macrolepiota procera* y *Agrocybe aegerita*. Los contenidos de algunas muestras aisladas han llegado a 72,46 mg/kg en *Agaricus arvensis* y 41,91 mg/kg en *Agaricus campestris*.

## LITIO

Los contenidos de litio oscilan entre los máximos de *Lactarius quietus* 8,31 mg/kg, *Stropharia coronilla* 4,85 mg/kg, y *Clitocybe geotropa* 4,50 mg/kg y los mínimos de *Xerocomus badius* 0,76 mg/kg y *Agrocybe aegerita* 0,82 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 38,00 mg/kg en *Lactarius quietus*. En alguna muestra no se detectó litio.

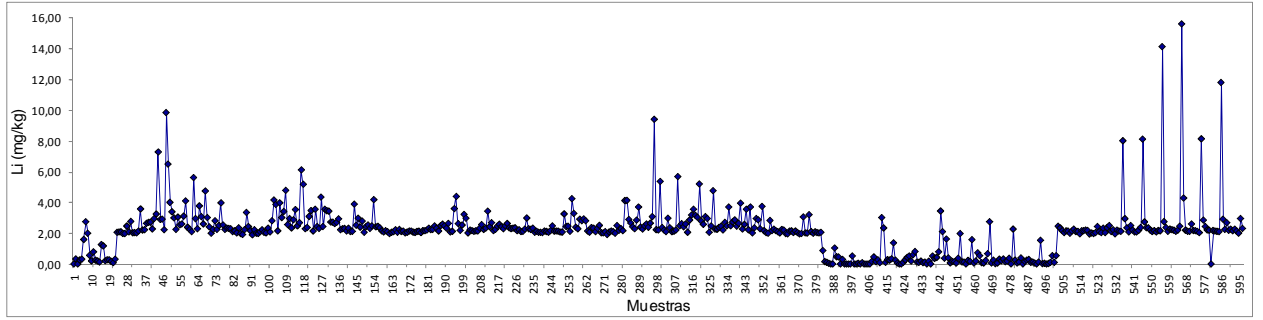


Figura 92. Concentración de litio en las muestras

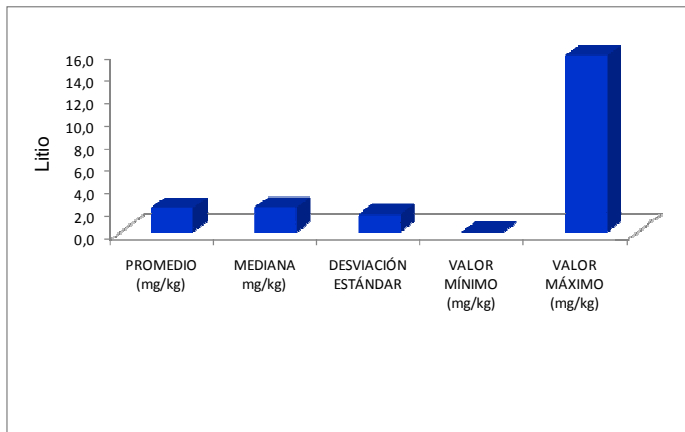


Figura 93. Valores estadísticos de los contenidos de litio en todas las muestras

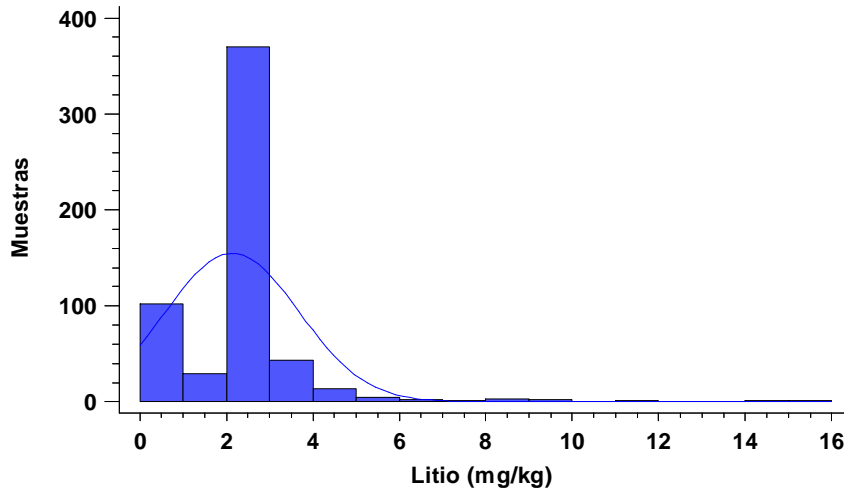


Figura 94. Distribución del contenido en litio

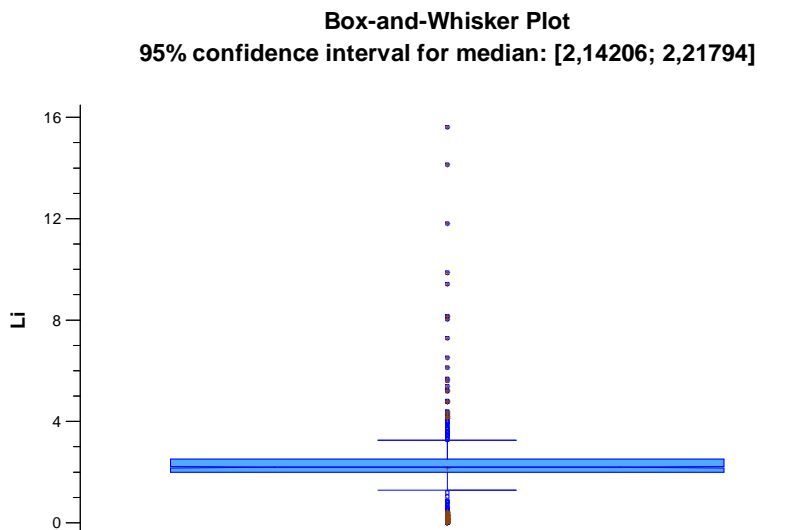


Figura 95. Diagrama Box-Plot para el litio

En suelos los contenidos de litio presentaron valores entre 39,21 mg/kg en un suelo cerca del Puerto del Manquillo y 6,51 mg/kg en un suelo junto al embalse de Uzquiza.

Kalac (2010) señala como contenido medio de litio en las setas entre 0,1 y 0,2 mg/kg; la media de todas las muestras que hemos obtenido es 2,14 mg/kg bastante superior a ese valor. En la bibliografía se citan como especies con altos contenido *Craterellus cornucopioides* y *Amanita strobiliformis*. Ninguna especie es citada como acumuladora.

### ARSENICO

Los contenidos de arsénico oscilan entre los máximos de *Pholiota flavida* 57,83 mg/kg, *Entoloma lividum* 14,40 y *Clitocybe geotropa* 11,24 mg/kg; los mínimos de *Clitocybe houghtonii* 0,06 mg/kg y *Xerocomus badius* 0,15 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 115,68 mg/kg en *Pholiota flavida*.

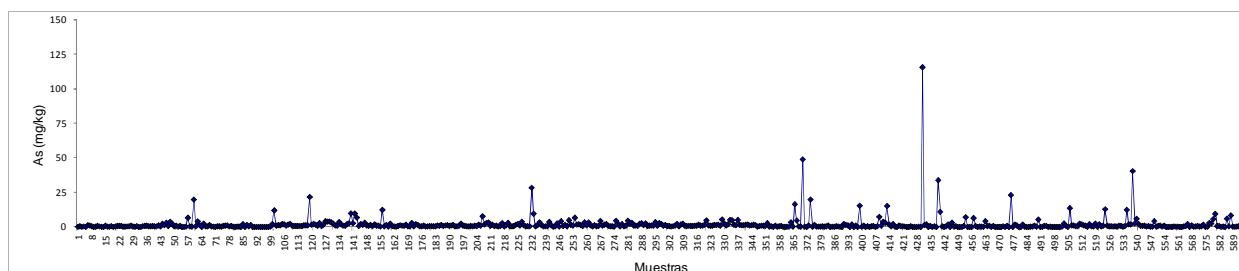


Figura 96. Concentración de arsénico en las muestras

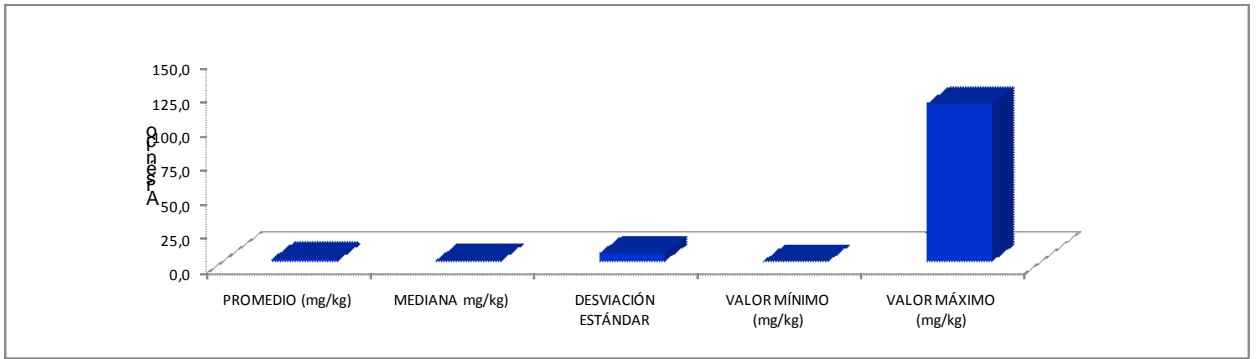


Figura 97. Valores estadísticos de los contenidos de arsénico en todas las muestras

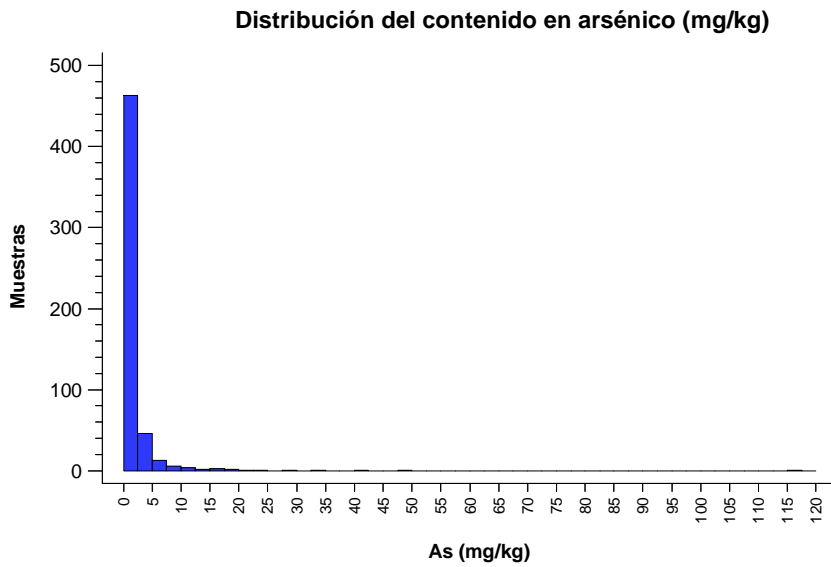


Figura 98. Distribución del contenido en arsénico

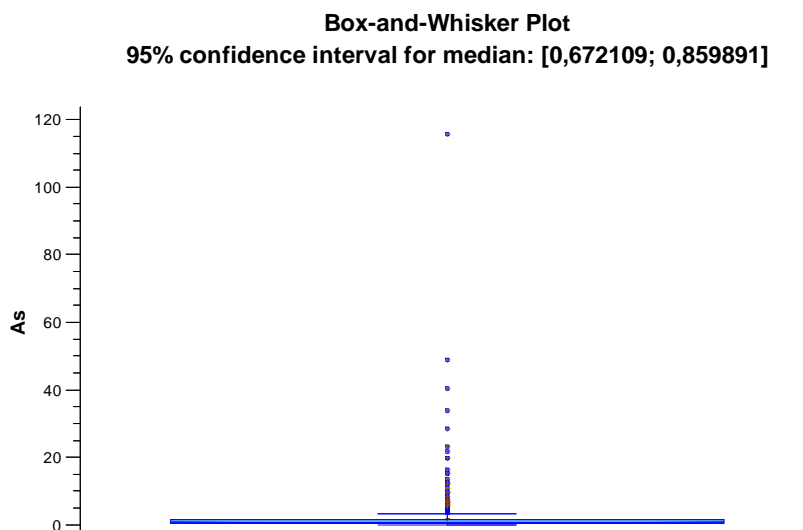


Figura 99. Diagrama Box-Plot para el arsénico

En suelos los contenidos de arsénico oscilaron entre los 40,20 mg/kg de un suelo forestal en el alto de Villalbilla y los 3,46 mg/kg de un suelo forestal en el Puerto de la Brújula.

La revisión de Kalac (2010) da valores medios bajos para este elemento 0,05 mg/kg, el valor medio de todas las muestras en nuestro trabajo fue 1,93 mg/kg, valor por encima de la media de valores registrados en la bibliografía.

Como especies con alto contenido varios autores destacan a *Laccaria amethystina* 146,9 mg/kg (Vetter, 2004; Larsen *et al*, 1998), también *Sarcosphaera crassa* 116,7 mg/kg (Dursun *et al*, 2006), *Macrolepiota rhacodes* 26,5 mg/kg (Vetter, 1994a) y otras especies del género *Sarcosphaera* (Cocchi *et al*, 2006).

La especie *Laccaria amethystina* ha sido citada como acumuladora de arsénico (Byrne *et al*, 1991; Larsen *et al*, 1998; Vetter, 2004), pero en este trabajo los dos ejemplares analizados presentaron sólo un contenido de 2,24 mg/kg. *Lycoperdon perlatum* citado alguna vez como acumulador (Byrne *et al*, 1976) sólo presentó un contenido de 1,99 mg/kg. A diferencia de lo observado en bibliografía, en este trabajo *Pholiota flavida* presenta un alto contenido, 29 veces superior al contenido medio, y nos parece una posible acumuladora de arsénico, aunque el contenido corresponde solo a la media de 2 muestras por lo que habría que estudiar alguna muestra más. Otras setas estudiadas que podrían comportarse como acumuladoras son *Entoloma lividum* y *Clitocybe geotropa*.



Los efectos tóxicos del arsénico han llevado a la Comisión Mixta FAO/WHO del Codex Alimentarius a fijar una ingesta diaria máxima provisional de arsénico inorgánico de 2 µg/kg de peso corporal. Debemos destacar sin embargo que las formas orgánicas del arsénico no se consideran tóxicas en contraste con la alta toxicidad de las formas inorgánicas. Los estudios llevados a cabo hasta el momento en setas Byrne *et al* (1991) y Byrne *et al* (1995); Larsen *et al.* (1998); Vetter (2004) han detectado tanto arsenitos y arseniatos como ácido metilarsénico ácido dimetiarsénico y arsenobetaína siendo este último compuesto el más abundante para la mayoría de las especies con algunas excepciones de setas no comestibles como *Entoloma lividum*, *Stropharia coronilla*, y *Laccaria amethystina*.

En nuestro estudio hay muestras de *Lepista nuda* con un contenido de 28,40 mg/kg peso seco y de *Clitocybe geotropa* con un contenido de 19,86 mg/kg, pero al encontrarse el arsénico probablemente en forma de arsenobetaína su consumo no presenta riesgo para el consumidor.

### CESIO

Los contenidos de cesio oscilan entre los máximos de *Suillus bovinus* 61,94 mg/kg y *Tricholoma pessundatum* 20,02 mg/kg y los mínimos de *Volvariella speciosa* 0,02 mg/kg y *Macrolepiota procera* 0,02 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 307,11 mg/kg en *Suillus bovinus*.

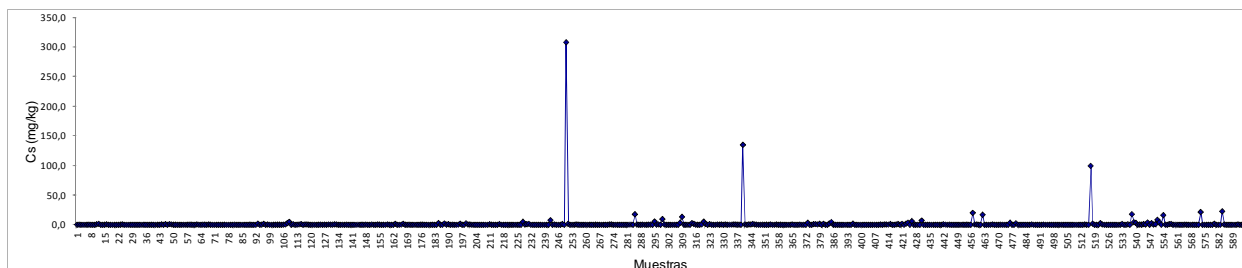


Figura 100. Concentración de cesio en las muestras

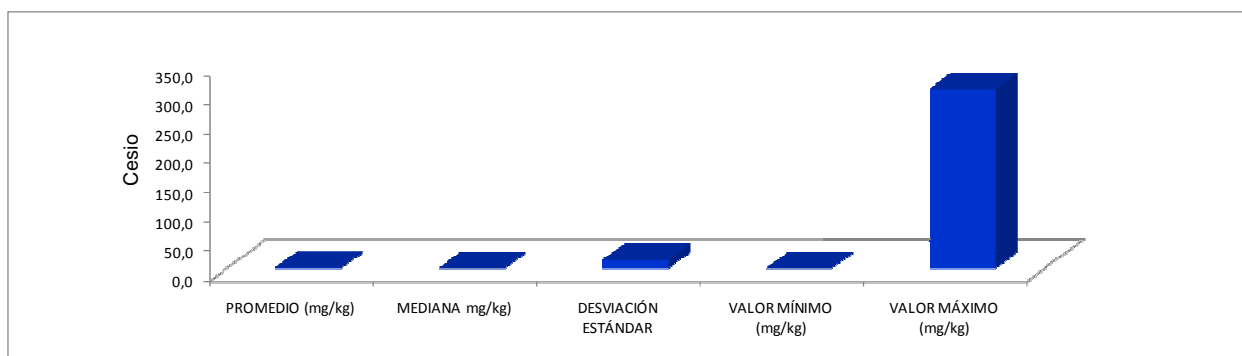


Figura 101. Valores estadísticos de los contenidos de cesio en todas las muestras

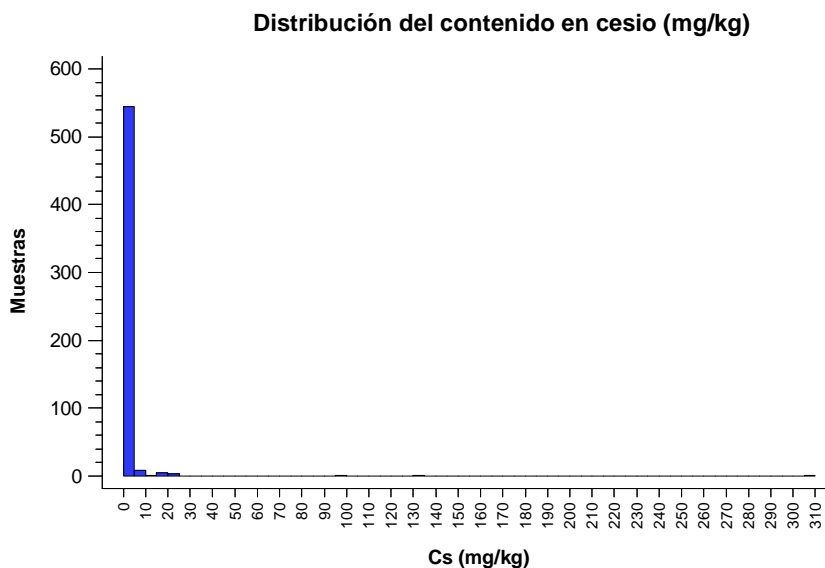


Figura 102. Distribución del contenido en cesio

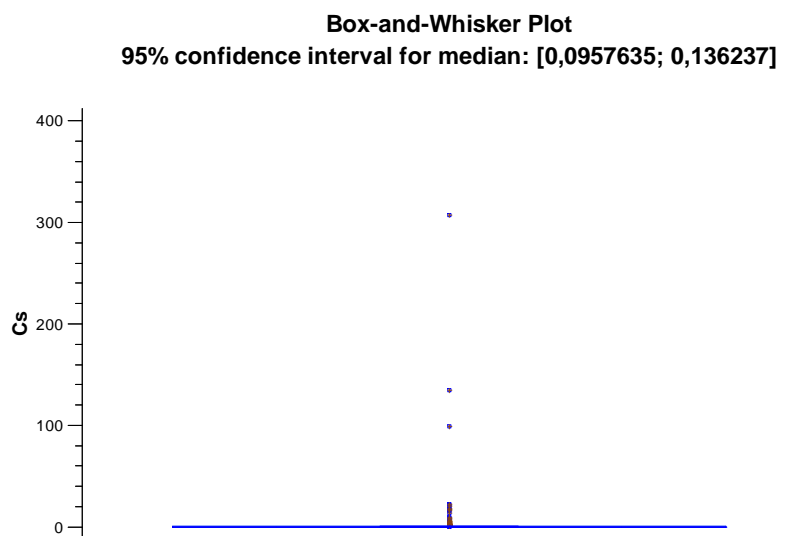


Figura 103. Diagrama Box-Plot para el cesio

En suelos los contenidos de cesio presentaron valores entre 6,42 mg/kg en un suelo junto al pueblo de Urrez y 1,10 mg/kg junto al embalse de Uzquiza.

En un trabajo de Seeger and Schweinshaut (1981) los contenidos de cesio oscilaron entre 0,1 y 308 mg/kg; sin embargo Kalac (2010) da como valores habituales entre 0,5 y 10 mg/kg; en este trabajo la media de todas las muestras fue 1,57 mg/kg que está dentro de

esos valores. Entre las especies con mayor contenido se citan *Cortinarius traganus* (Byrne *et al*, 1979), *Cortinarius alboviolaceus* (Seeger and Schweinshaut, 1981) y *Suillus luteus* (Kalac, 2010). En este trabajo *Suillus luteus* no ha mostrado alto contenido sin embargo algún ejemplar del género *Cortinarius* si presentó contenidos altos.

*Suillus bovinus* puede ser considerada especie acumuladora pues su contenido es 39 veces superior al contenido medio de todas las muestras; también puede ser acumuladora *Tricholoma pessundatum*.

### CERIO

Los contenidos de cerio oscilan entre los máximos de *Stropharia coronilla* 6,13 mg/kg e *Hygrocybe conica* 4,92 mg/kg y los mínimos de *Chroogomphus rutilus* 0,19 mg/kg y *Clitocybe máxima* 0,23 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 17,15 mg/kg en *Cystoderma carcharias*. La media del contenido de todas las muestras fue 1,39 mg/kg.

En suelos los contenidos de cerio oscilaron entre los 87,74 mg/kg de un suelo cerca del Puerto del Manquillo y los 16,49 mg/kg de un suelo de matorral en Palazuelos de la Sierra.

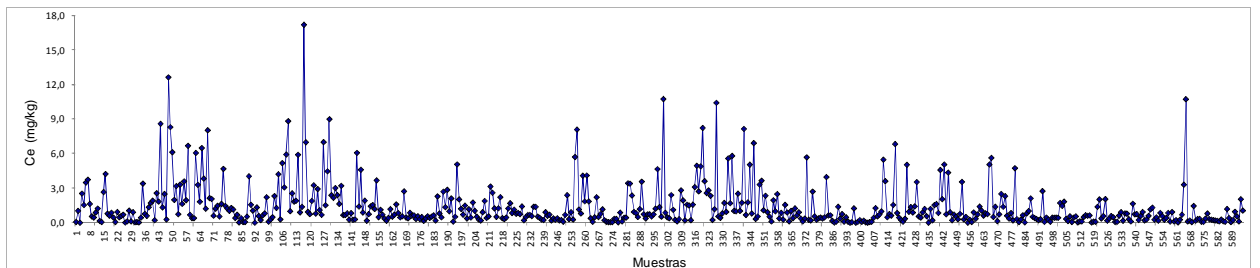


Figura 104. Concentración de cerio en las muestras

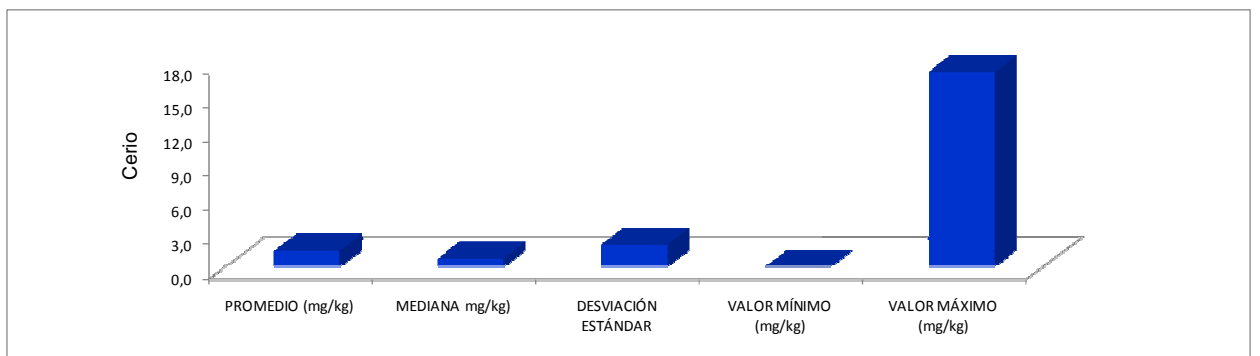


Figura 105. Valores estadísticos de los contenidos de cerio en todas las muestras

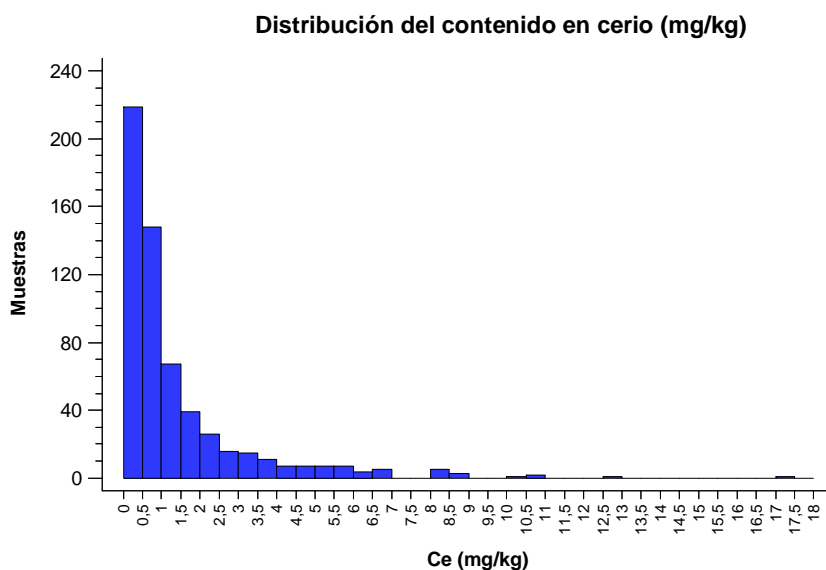


Figura 106. Distribución del contenido en cerio

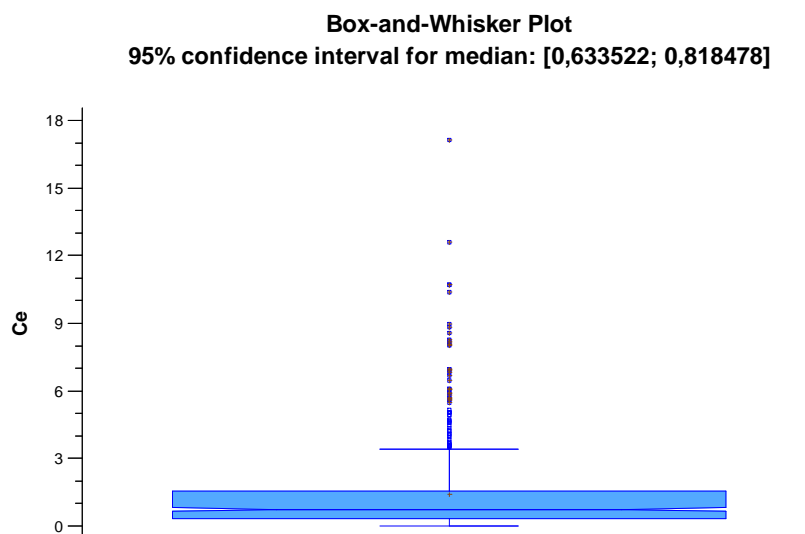


Figura 107. Diagrama Box-Plot para el cerio

No hay muchos datos disponibles sobre el cerio, Stijve *et al* (2002) indica que el contenido de cerio suele ser el 50 % del contenido total de lantánidos en las setas.

## PLOMO

Los contenidos de plomo son en general bajos oscilando entre los máximos de *Stropharia coronilla* 4,11 mg/kg y *Agaricus langei* 4,07 mg/kg y los mínimos de *Chroogomphus*

*rutilus* 0,13 mg/kg y *Agrocybe aegerita* 0,19 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 12,69 mg/kg en *Lactarius quietus*.

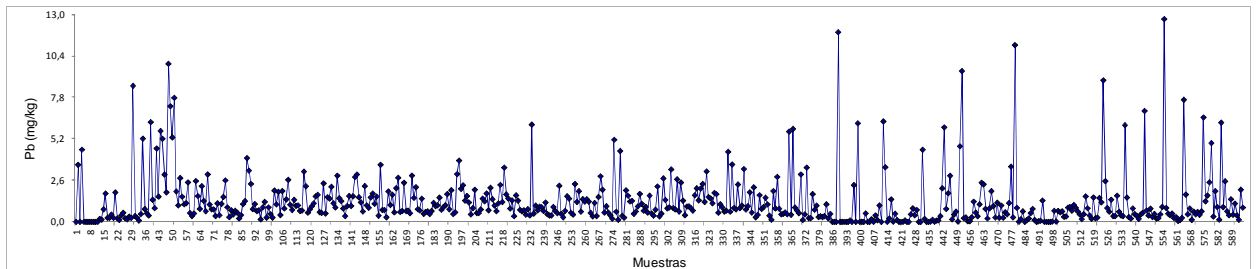


Figura 108. Concentración de plomo en las muestras

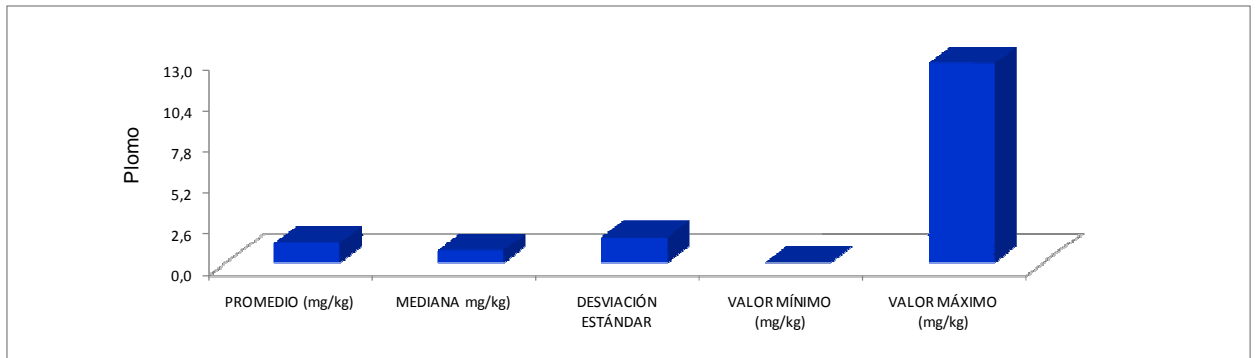


Figura 109. Valores estadísticos de los contenidos de plomo en todas las muestras

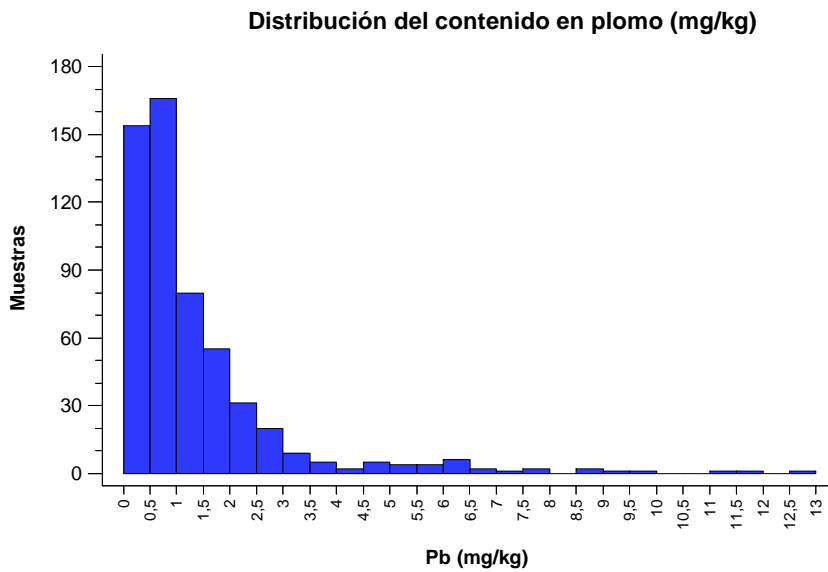


Figura 110. Distribución del contenido en plomo

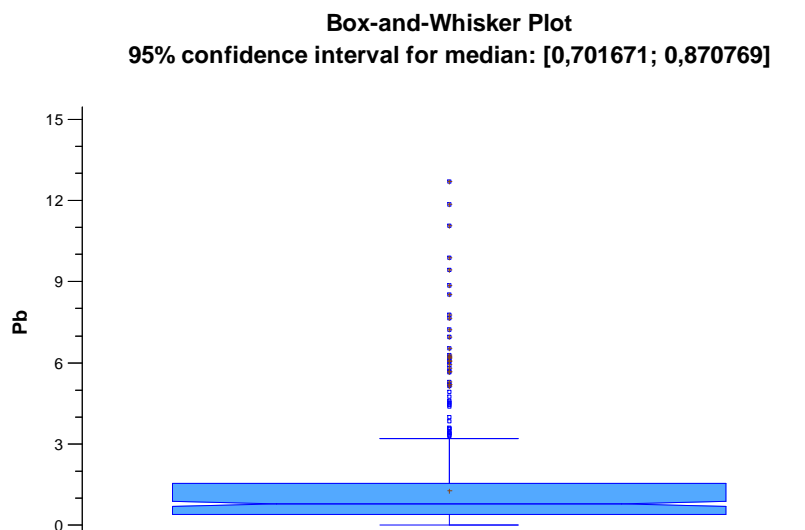


Figura 111. Diagrama Box-Plot para el plomo

En suelos los contenidos de plomo presentaron valores entre 38,27 mg/kg en un suelo del Polígono Industrial de Villalonquéjar y 1,54 mg/kg en un suelo de Palacios de la Sierra.

Seeger *et al* (1976b) da un contenido medio de plomo para setas en zonas rurales de 10,6 mg/kg, pero otros autores dan valores distintos, Tuzen *et al* (1998) valores entre 0,2 y 2,5 mg/kg en zona no contaminada; según Kalac *et al* (2004) habitualmente en zonas no contaminadas no se superan los 2 mg/kg. La media de todas nuestras muestras ha sido 1,26 mg/kg y algunas de ellas han sido recogidas en zonas expuestas al tráfico, aunque la gran mayoría están recogidas en zonas apenas contaminadas o con poco o nulo tráfico, con lo que podemos indicar que los resultados están de acuerdo con los de los estudios previos. Parece que las setas no tienen mucha tendencia a acumular plomo, la razón puede ser que tengan algún mecanismo de filtro o barrera para que no se incremente mucho el contenido de plomo por lo que los factores de concentración son bajos.

Entre las especies con mayores contenidos están *Lepista nuda* 11,72 mg/kg (Yamac *et al*, 2007) *Lycoperdon perlatum* >25 mg/kg y *Macrolepiota procera* >25 mg/kg (Jorhem and Sundstrom, 1995 en zona no contaminada), *Morchella conica* 12 mg/kg (Dursun *et al*, 2006).

Son consideradas especies acumuladoras *Lycoperdon perlatum*, *Lepista nuda*, *Macrolepiota procera* y *Macrolepiota rhacodes*. Algún autor indica que si se lavan las muestras antes de los procesos de laboratorio baja el contenido de metales, especialmente el plomo que puede disminuir hasta un 68 % (Tuzen *et al*, 1998).

En la republica Checa el límite de contenido máximo para el plomo es 10 mg/kg de peso seco, tanto para especies silvestres como cultivadas. En otros países el máximo contenido permitido de plomo en setas suele estar torno a 5 ppm. El contenido máximo del plomo también se encuentra regulado en los alimentos por el Reglamento 466/2001 del Consejo de la Unión Europea. Los límites para diversos productos vegetales y derivados oscilan en contenido máximo de plomo entre 0,05 y 0,2 mg/kg. En la última modificación se establecieron unos contenidos máximos para algunas setas cultivadas (*Agaricus bisporus*, *Pleurotus ostreatus* y *Lentinula eodes*) de 0,30 mg/kg peso fresco (mucho más estricto que el límite en Chequia). La OMS establece la ISTP de Pb en 25 µg/kg peso.

Aunque hay muestras aisladas que superan los 10 mg/kg, las recogidas en zonas urbanas o zonas con densidad de tráfico (*Coprinus atramentarius* 11,06 mg/kg y *Lactarius quietus* 12,69 mg/kg), en ninguna especie analizada el contenido medio supera esa cantidad.

## CROMO

Los contenidos de cromo oscilan entre los máximos de *Stropharia coronilla* 4,50 mg/kg y *Melanoleuca sp.* 4,23 mg/kg y los mínimos de *Clitocybe houghtonii* 0,08 mg/kg y *Agaricus langei* 0,09 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 9,94 mg/kg en *Coprinus comatus*. En alguna muestra no se detectó cromo.

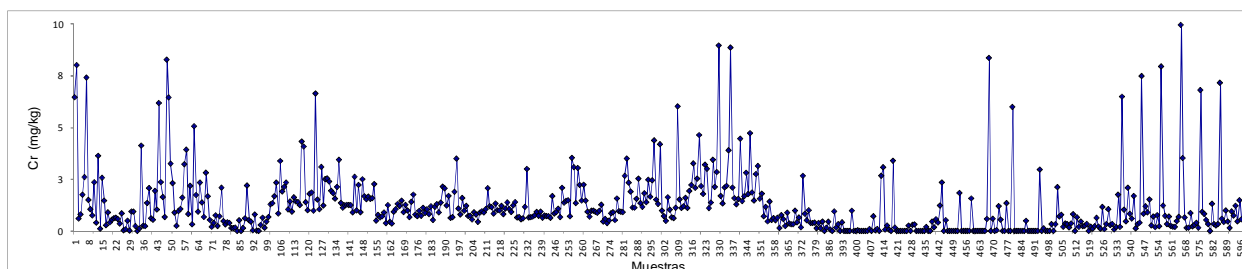


Figura 112. Concentración de cromo en las muestras

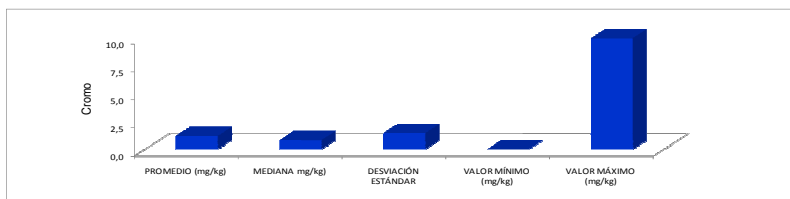


Figura 113. Valores estadísticos de los contenidos de cromo en todas las muestras

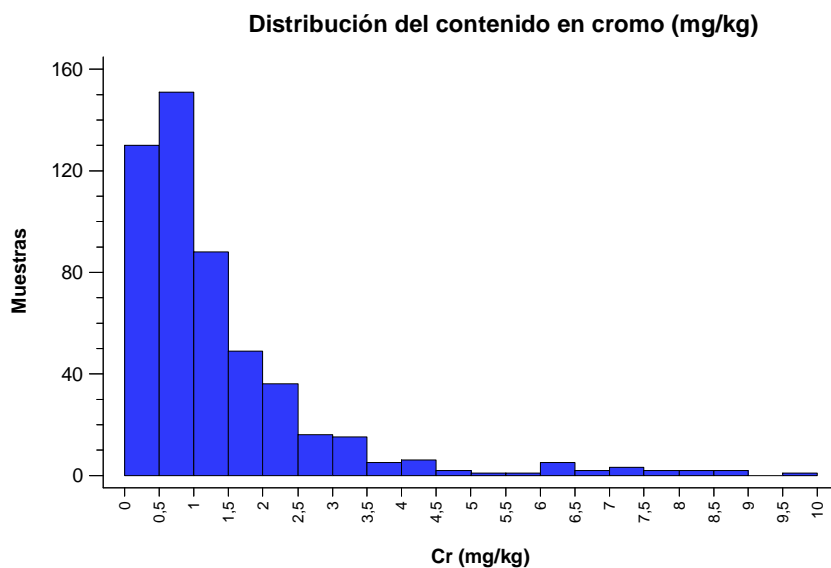


Figura 114. Distribución del contenido en cromo

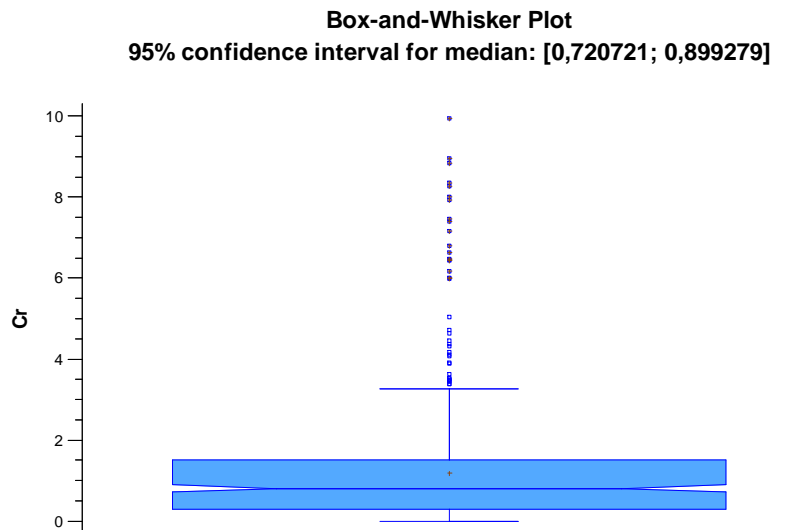


Figura 115. Diagrama Box-Plot para el cromo

En suelos los contenidos de cromo oscilaron entre los 38,22 mg/kg de un suelo junto al pueblo de Urrez y los 3,80 mg/kg junto al embalse de Uzquiza.



Vetter (1997b) da un contenido medio de cromo en 93 muestras de setas de 1,43 mg/kg; Kalac (2010) considera los valores más frecuentes entre 0,5 y 5 mg/kg. Horovitz *et al* (1974) dan valores entre 0,4 y 9 mg/kg. En este trabajo el contenido medio de todas las muestras fue 1,19 mg/kg, por lo que coincide con las referencias bibliográficas consultadas. Entre las especies con más contenido y que se consideran acumuladoras se citan *Helvella spadicea* 183,7 mg/kg (Dursun *et al*, 2006), *Gymnopus drophilus* 73,80 mg/kg, *Coprinus comatus* 38,6 mg/kg (Yamac *et al*, 2007) y *Marasmius oreades* 7,52 mg/kg (Michelot *et al*, 1998). En nuestro trabajo de tesis los contenidos de *Coprinus comatus* y *Marasmius oreades* fueron bajos.

Algunos autores indican que la ingesta diaria no debe exceder de 0,03-0,1 mg/día (Galvao & Corey, 1987), pero no están muy claros los límites de toxicidad.

Al igual que en otros elementos minerales hay diferencias importantes de toxicidad según su forma química siendo el más tóxico el Cr<sup>+6</sup>. A partir de 1-2 mg de cromo hexavalente/Kg puede ocasionar una insuficiencia renal aguda.

Los niveles encontrados en las setas comestibles del presente estudio presentan concentraciones bajas por lo que su consumo es inocuo para el ser humano.

**Grupo IV: Elementos con concentraciones medias mayores de 0,4 mg/kg y menores de 1 mg/kg**

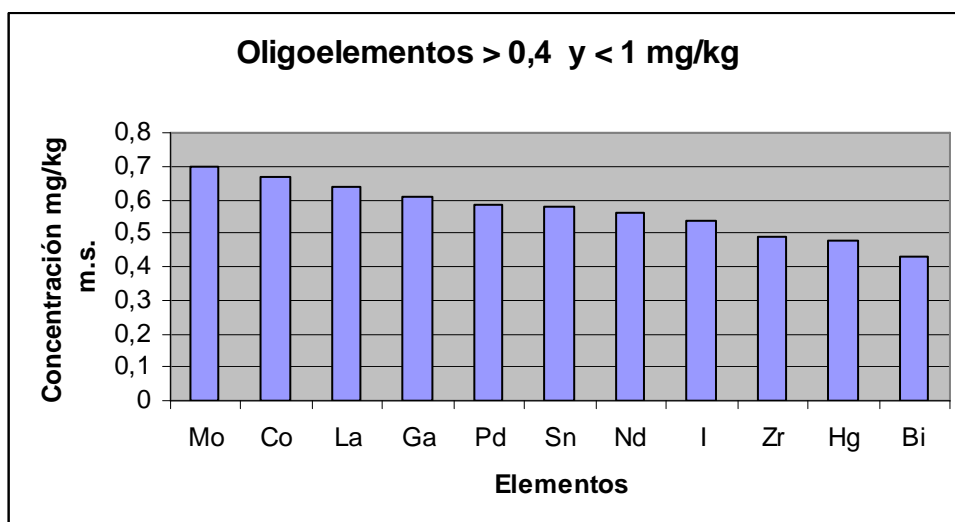


Figura 116. Elementos que aparecen con concentraciones mayores de 0,4 mg/kg y menores de 1 mg/kg

## MOLIBDENO

Los contenidos de molibdeno oscilan entre los máximos de *Suillus bovinus* 25,99 mg/kg y *Volvariella espiciosa* 1,81 mg/kg y los mínimos de *Xerocomus badius* 0,04 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 127,85 mg/kg en *Suillus bovinus*.

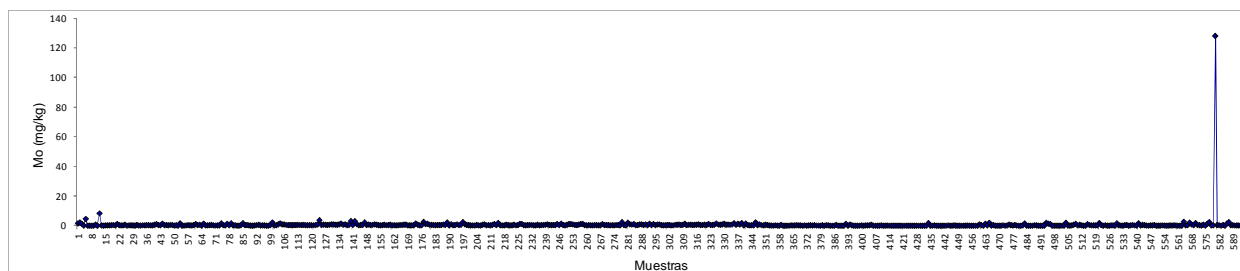


Figura 117 . Concentración de molibdeno en las muestras

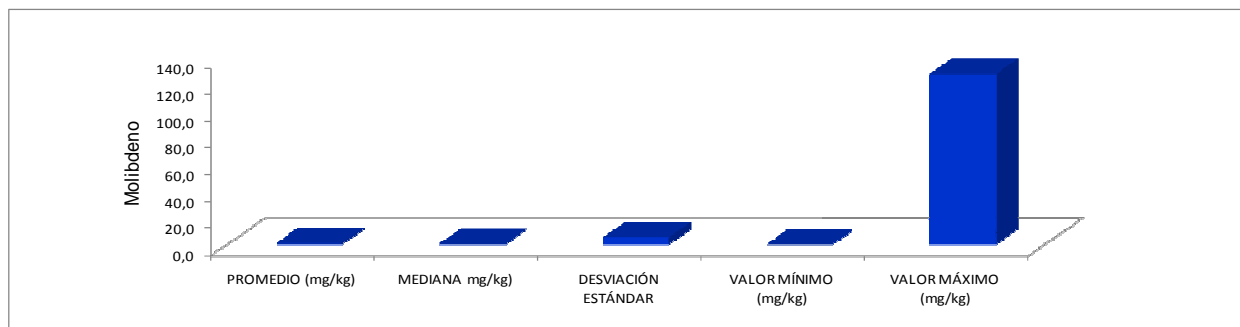


Figura 118. Valores estadísticos de los contenidos de molibdeno en todas las muestras

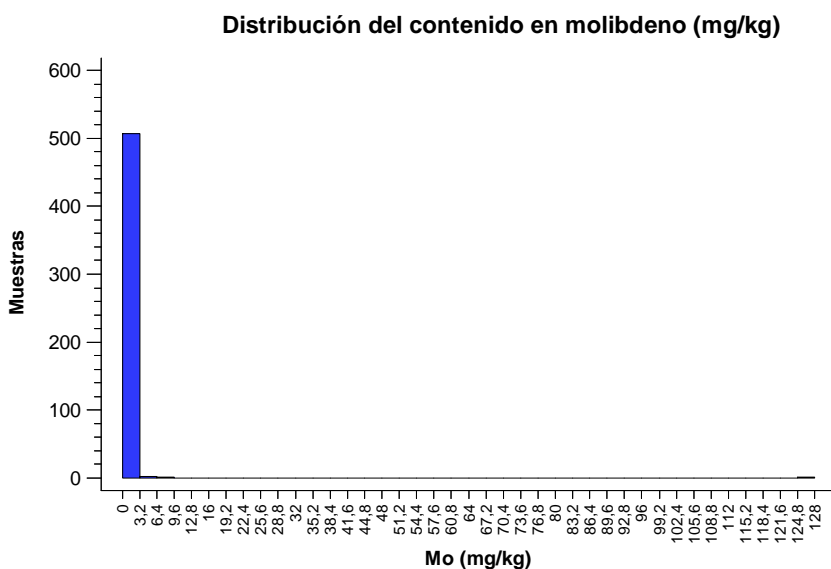


Figura 119. Distribución del contenido en molibdeno

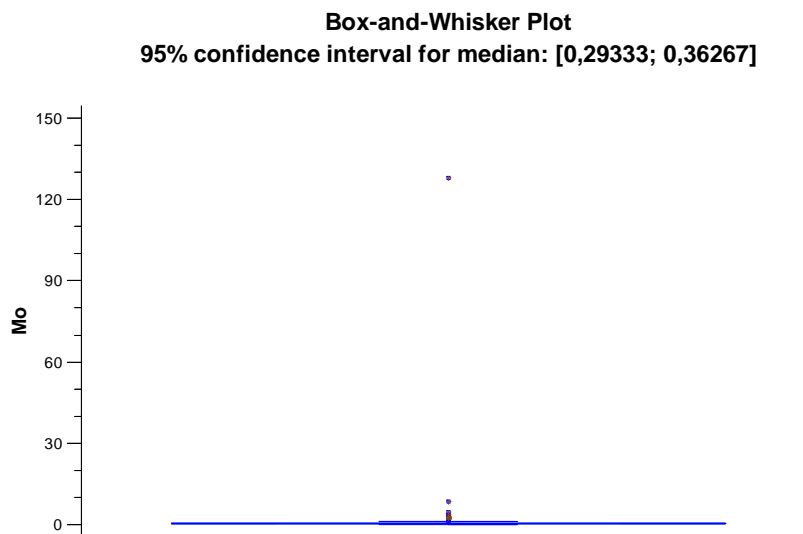


Figura 120. Diagrama Box-Plot para el molibdeno

En suelos los contenidos de molibdeno presentaron valores entre 3,36 mg/kg en un suelo forestal del alto de Villalbilla y varios suelos en los que no se detectó molibdeno.

Kalac (2010) estima un contenido medio de molibdeno en setas por debajo de 0,6 mg/kg; el contenido medio de todas las muestras en este trabajo fue 0,70 mg/kg, del mismo orden aproximadamente. No se citan especies con alto contenido ni especies acumuladoras. Según nuestro estudio, *Suillus bovinus* debe ser considerada acumuladora pues su contenido fue más de 40 veces superior al contenido medio de todas las muestras.

El Food and Nutrition Board del NAS/NRC (USA) establece una ingesta de molibdeno tolerable de 1 a 2 mg/día por lo que los niveles de las setas del presente estudio no presentan riesgo alguno para la salud en lo concerniente al molibdeno.

## COBALTO

Los contenidos de cobalto oscilan entre los máximos de *Lactarius quietus* 10,84 mg/kg, *Agaricus arvensis* 2,94 mg/kg y *Clitocybe geotropa* 2,34 mg/kg y los mínimos de *Chroogomphus rutilus* 0,10 mg/kg y *Agrocybe aegerita* 0,11 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 21,31 mg/kg en *Lactarius quietus* en tanto que en algunas muestras no se detectó dicho elemento.

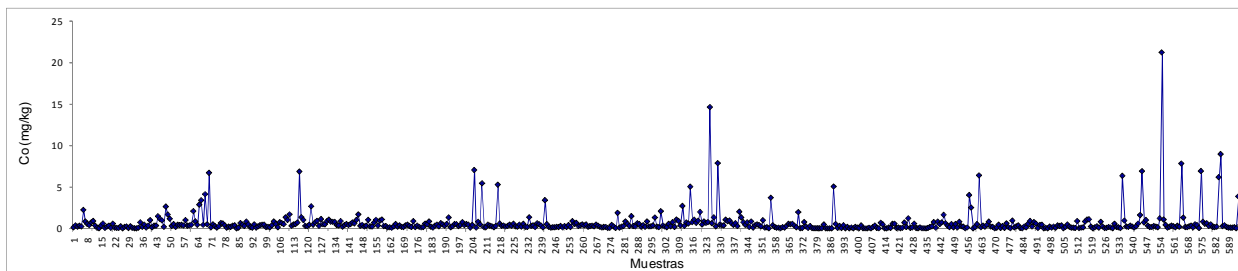


Figura 121. Concentración de cobalto en las muestras

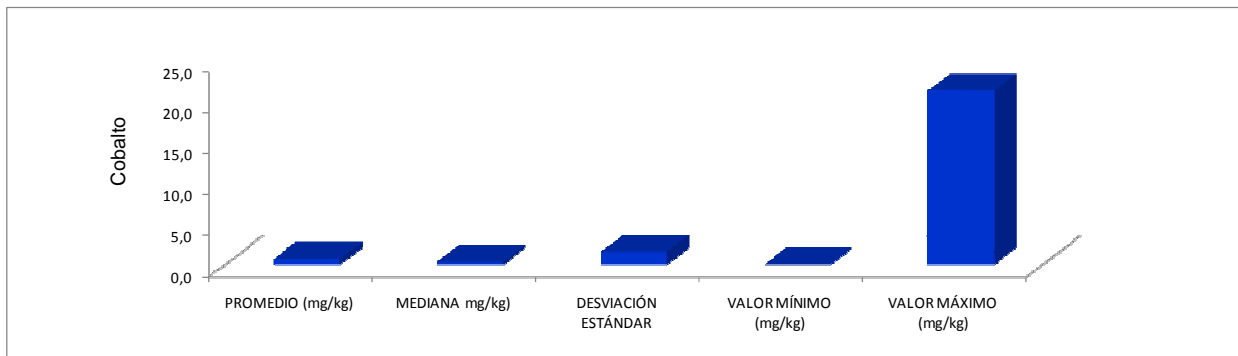


Figura 122. Valores estadísticos de los contenidos de cobalto en todas las muestras

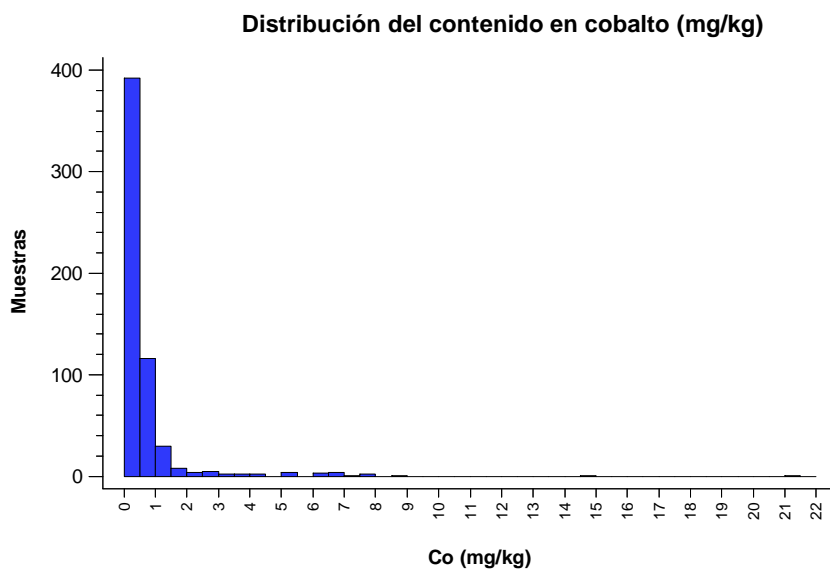


Figura 123. Distribución del contenido en cobalto

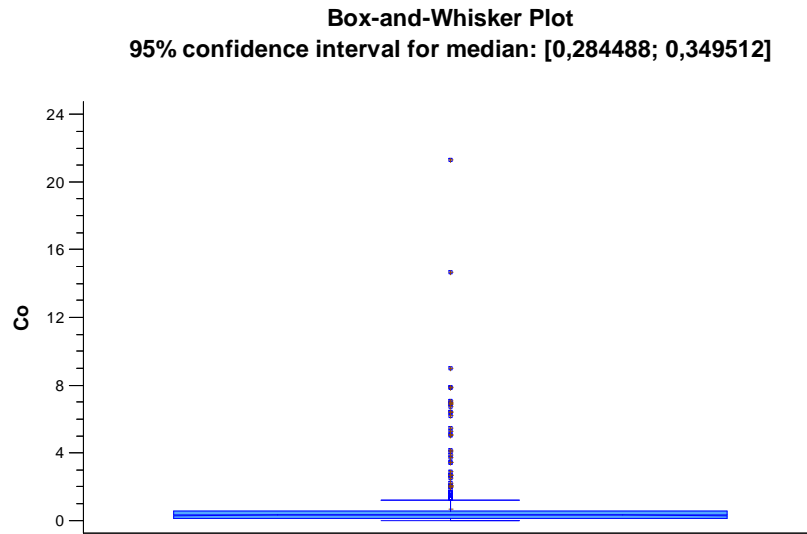


Figura 124. Diagrama Box-Plot para el cobalto

En suelos los contenidos de cobalto oscilaron entre los 26,53 mg/kg de un suelo junto al pueblo de Urrez y los 0,61 mg/kg de un suelo junto al embalse de Uzquiza.

Los resultados, en general, están de acuerdo con los obtenidos en otras investigaciones (Sesli y Tuzen, 1999; Kalac and Svoboda, 2000; Isiloglu *et al*, 2001b).

En el caso del cobalto los valores medios suelen estar entre 0,5 y 1 ppm (Kalac, 2010), aunque algunos autores señalan valores más altos, entre 0,5 mg/kg y 7 mg/kg (Isiloglu *et al*, 2001b). El contenido medio de todas las muestras en este trabajo fue 0,669 mg/kg.

Entre las especies con mayores contenidos se pueden señalar *Lactarius sanguifluus* 6,03 mg/kg (Isiloglu *et al*, 2001a), *Geastrum sessile* 5,7 mg/kg (Isiloglu *et al*, 2001b) y *Agaricus arvensis* 5,83 mg/kg (Borovicka y Randa, 2007). Estas tres especies se consideran acumuladoras en la bibliografía. Según nuestro estudio debería también considerarse acumuladora *Lactarius quietus*, es un valor alto, es 16 veces superior al contenido medio de todas las muestras; sólo se analizaron dos muestras de esta especie y sería conveniente estudiar alguna muestra más para confirmar esta acumulación.

## LANTANO

Los contenidos de lantano oscilan entre los máximos de *Stropharia coronilla* 3,36 mg/kg y *Amanita pantherina* 1,93 mg/kg y los mínimos de *Chroogomphus rutilus* 0,08 mg/kg y

*Clitocybe maxima* 0,12 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 6,35 mg/kg en *Melanoleuca sp.*

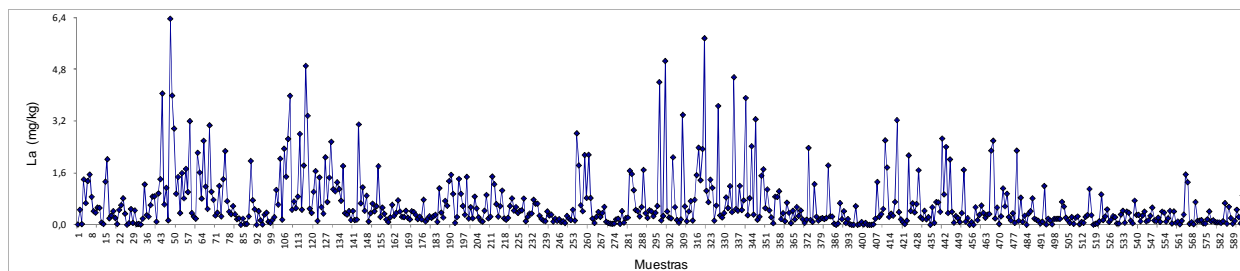


Figura 125. Concentración de lantano en las muestras

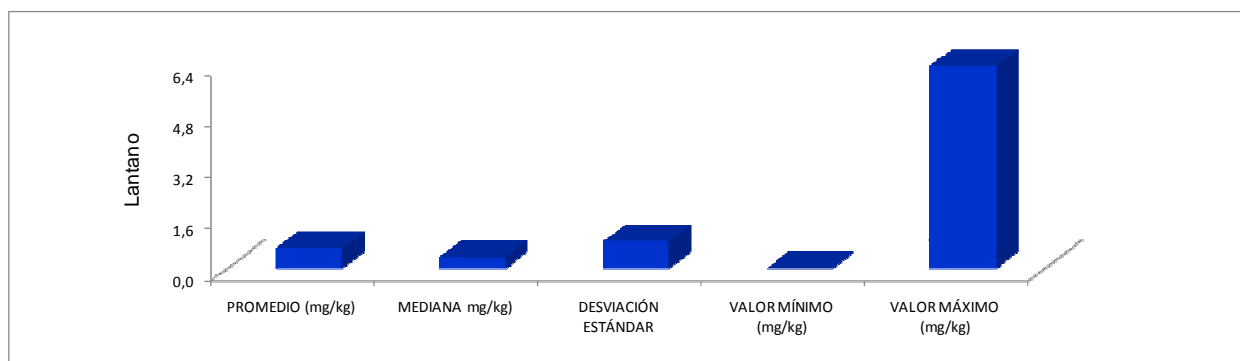


Figura 126. Valores estadísticos de los contenidos de lantano en todas las muestras

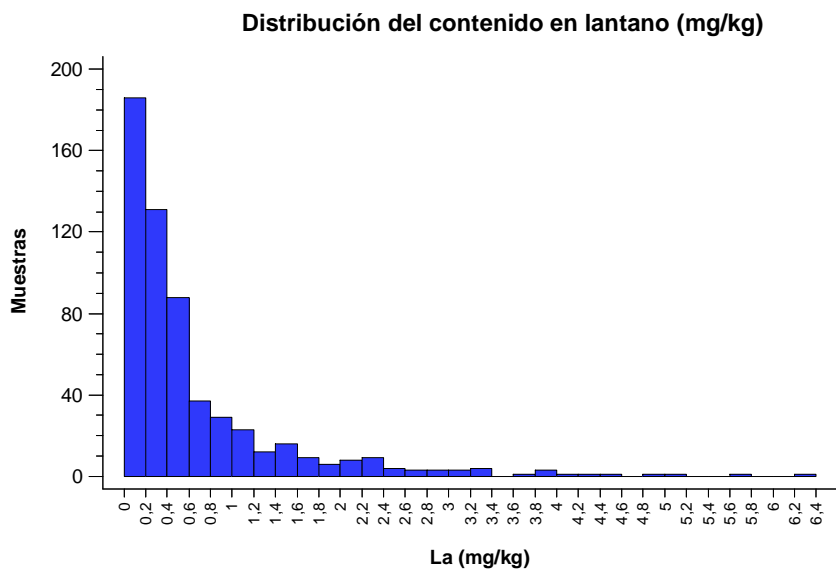


Figura 127. Distribución del contenido en lantano

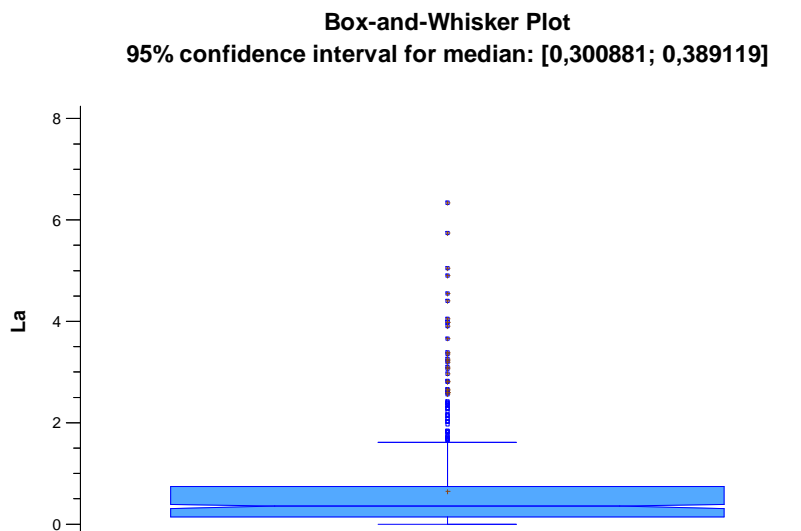


Figura 128. Diagrama Box-Plot para el lantano

En suelos los contenidos de lantano presentaron valores entre 47,13 mg/kg en un suelo junto al pueblo de Urrez y 8,07 mg/kg en un suelo de Palazuelos de la Sierra.

La revisión de Kalac (2010) da el dato de que el contenido medio de lantánidos en setas, principalmente de lantano, cerio y neodimio no suele superar 1 mg/kg. Stijve *et al* (2002) coinciden con esos valores salvo en una muestra de la especie *Albatrellus pescaprae* que alcanzó 6,7 mg/kg. Latiff *et al* (1996) encontraron en *Termitomyces sp.* un contenido de lantano de 3,5 mg/kg. Aruguete *et al* (1998) encontraron en algunas especies más lantano en una zona residencial que en zona industrial. Los valores obtenidos en nuestro trabajo son bastante superiores, el contenido medio de todas las muestras de la suma de estos tres elementos alcanza 2,58 mg/kg.

*Stropharia coronilla* puede ser considerada acumuladora de lantánidos pues su contenido de lantano, cerio y neodimio llega a 12,26 mg/kg. En *Amanita pantherina* alcanza 7,62 mg/kg la suma de los tres elementos; en *Melanoleuca sp.* alcanza 5,95 mg/kg y en *Calocybe constricta* suman 5,54 mg/kg.

## GALIO

Los contenidos de galio oscilan entre los máximos de *Clitocybe geotropa* 2,64 mg/kg y *Stropharia coronilla* 2,39 mg/kg y los mínimos de *Chroogomphus rutilus* 0,05 mg/kg y *Xerocomus badius* 0,12 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 8,64 mg/kg

en *Coprinus comatus* y 7,46 en *Hygrophorus latitabundus*; en algunas muestras no se encontró galio.

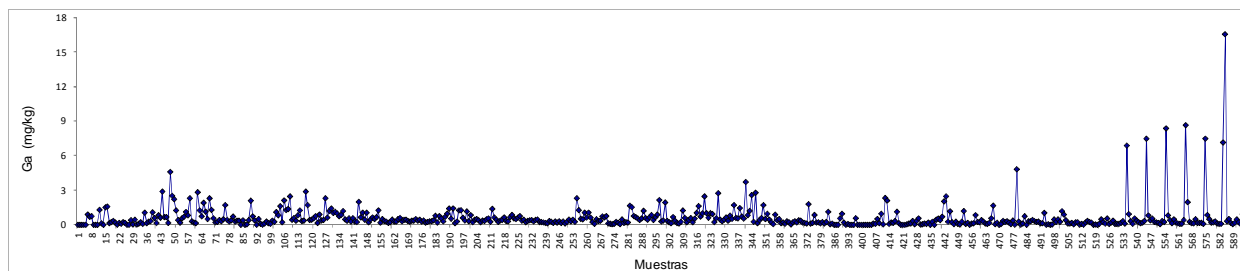


Figura 129. Concentración de galio en las muestras

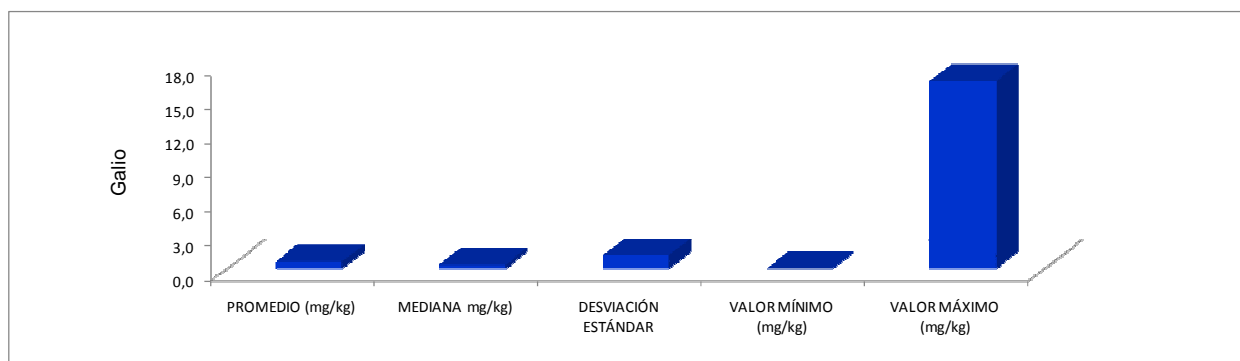


Figura 130. Valores estadísticos de los contenidos de galio en todas las muestras

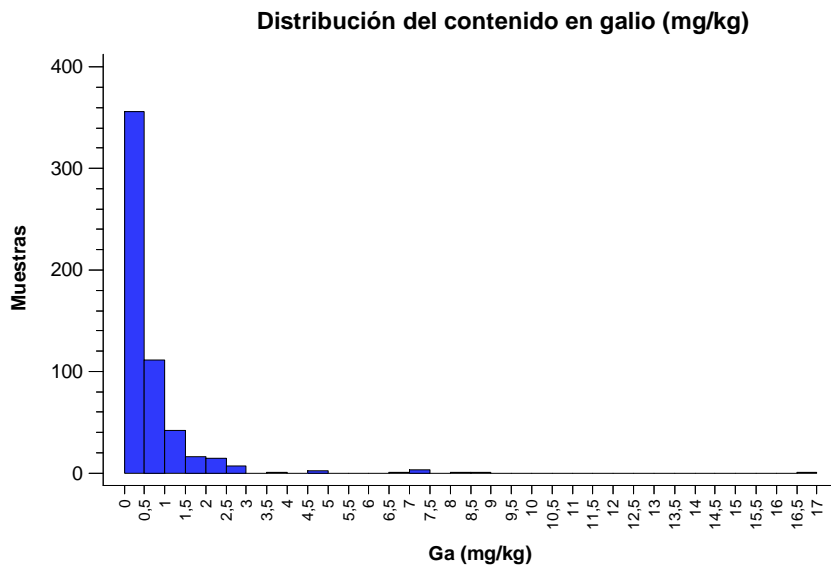


Figura 131. Distribución del contenido en galio



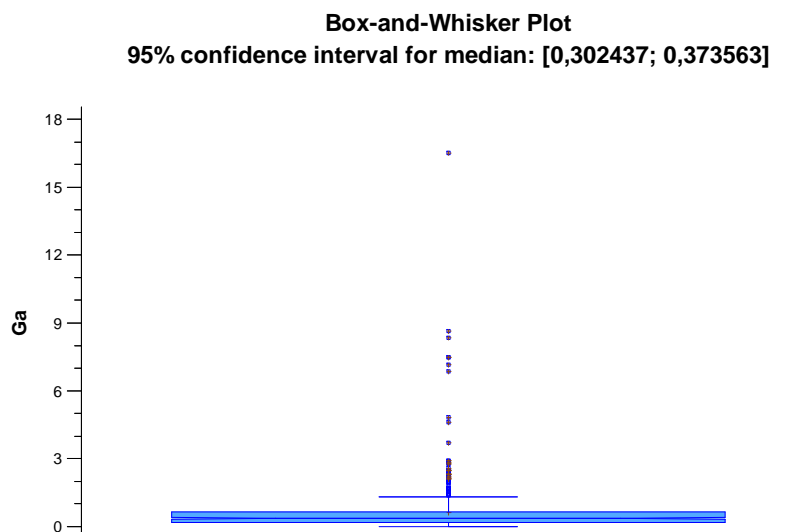


Figura 132. Diagrama Box-Plot para el galio

En suelos los contenidos de galio oscilaron entre los 17,83 mg/kg de un suelo de Cuevas de San Clemente y los 3,83 mg/kg de un suelo en Palacios de la Sierra.

La única referencia bibliográfica que tenemos del galio es la revisión de Kalac (2010) que indica que su contenido normal en setas no supera los 0,15 mg/kg; en esta tesis el contenido medio de todas las muestras fue 0,61 mg/kg. *Clitocybe geotropa* presenta en nuestros datos un contenido más de cuatro veces superior a la media, 2,64 mg/kg; por lo tanto podría ser considerada acumuladora de galio.

Parece ser que el galio presenta baja toxicidad porque se absorbe en cantidades mínimas en el tracto digestivo. Las muestras analizadas no presentan ningún riesgo.

#### PALADIO

Los contenidos de paladio oscilan entre los máximos de *Psathyrella vellutina* 6,47 mg/kg, *Entoloma lividoalbum* 3,20 mg/kg y *Entoloma clypeatum* 24,74 mg/kg. En algunas especies no se encontró paladio. El contenido máximo en una sola muestra fue 48,95 mg/kg en *Entoloma clypeatum*.

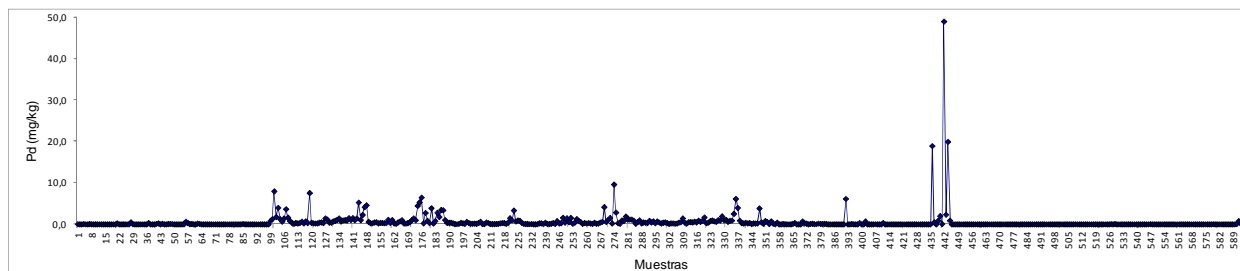


Figura 133. Concentración de paladio en las muestras

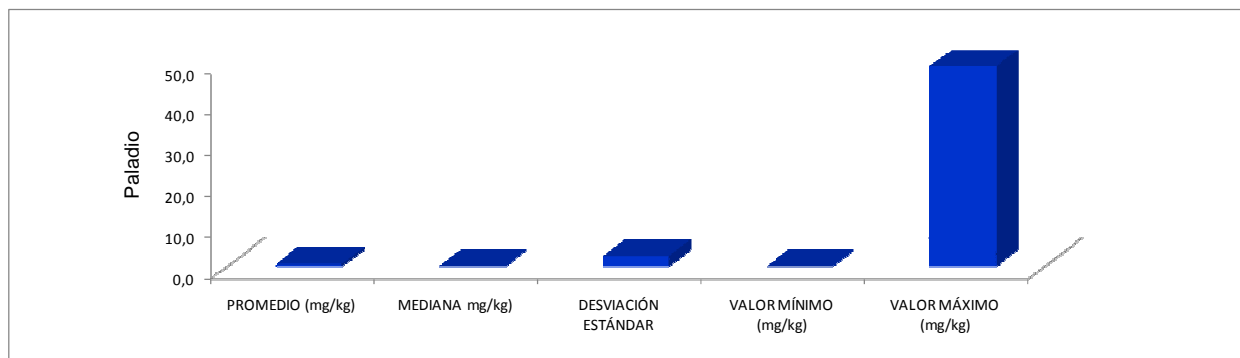


Figura 134. Valores estadísticos de los contenidos de paladio en todas las muestras

**Distribución del contenido en paladio (mg/kg)**

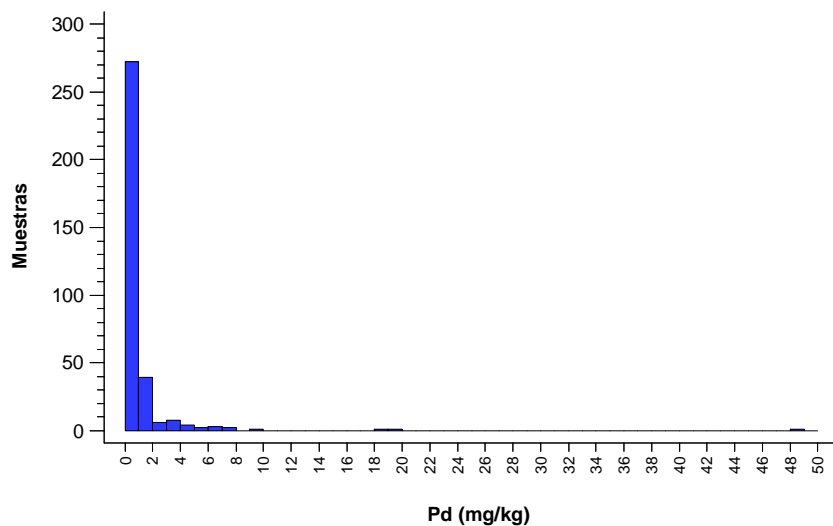


Figura 135. Distribución del contenido en paladio

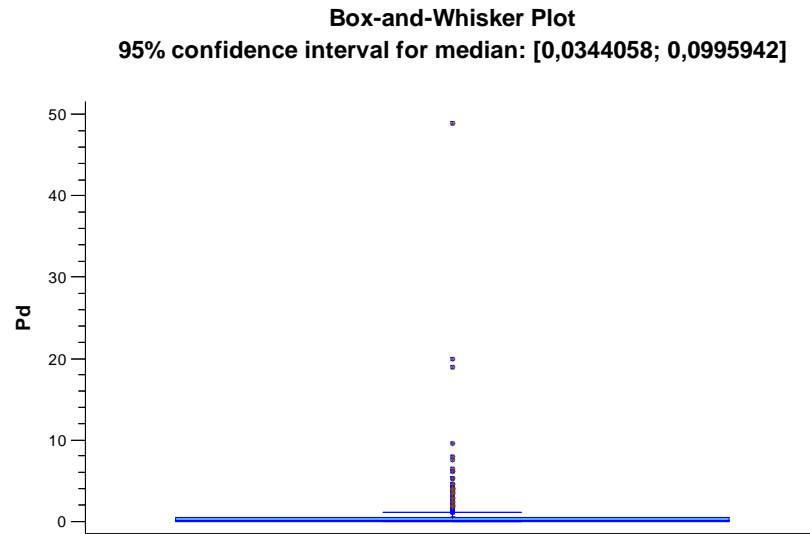


Figura 136. Diagrama Box-Plot para el paladio

En suelos los contenidos de paladio presentaron valores entre 3,73 mg/kg en un suelo forestal del alto de Villalbilla y varios suelos en los que no se detectó paladio.

Según los resultados obtenidos en este trabajo *Entoloma clypeatum* podría ser acumuladora de paladio pues su contenido fue 42 veces superior al contenido medio, habría que estudiar más muestras para confirmarlo ya que sólo se analizaron dos muestras. *Psathyrella vellutina* podría también ser considerada acumuladora de paladio pues su contenido fue más de 10 veces superior al contenido medio de todas las muestras.

## ESTAÑO

Los contenidos de estaño oscilan entre los máximos de *Entoloma clypeatum* 7,12 mg/kg, media de dos muestras, *Suillus bovinus* 2,79 mg/kg y *Clitocybe cerusata* 2,75 mg/kg. En algunas especies no se encontró estaño. El contenido máximo en una sola muestra fue 17,82 mg/kg en *Clitocybe cerusata*.

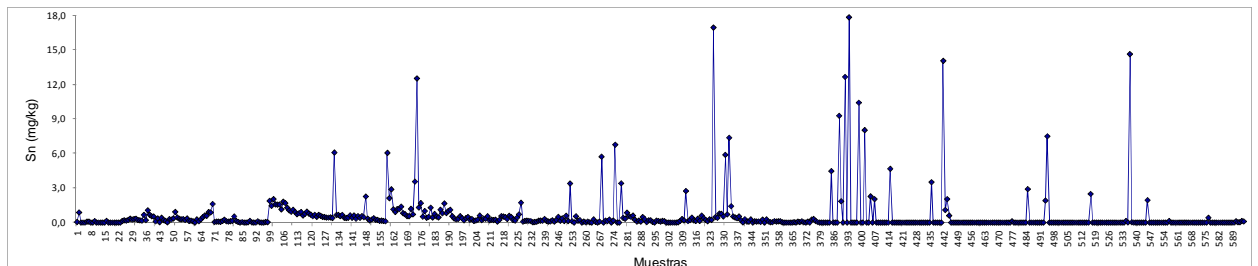


Figura 137. Concentración de estaño en las muestras

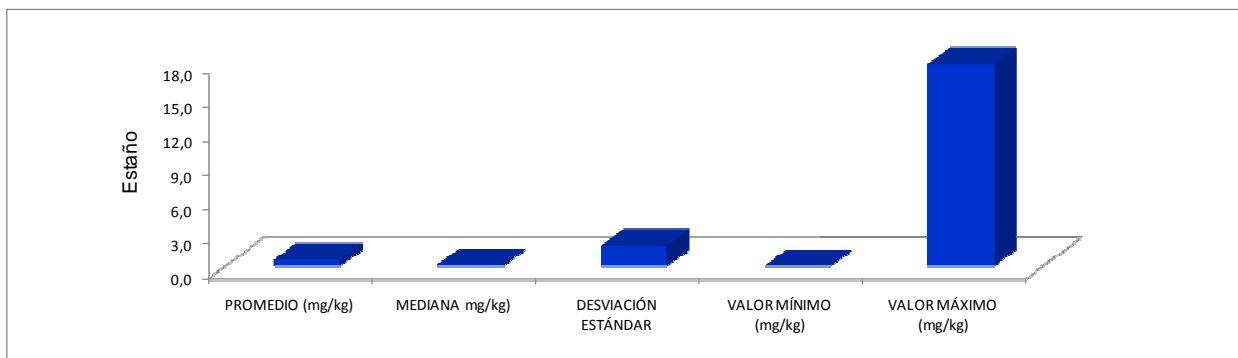


Figura 138. Valores estadísticos de los contenidos de estaño en todas las muestras

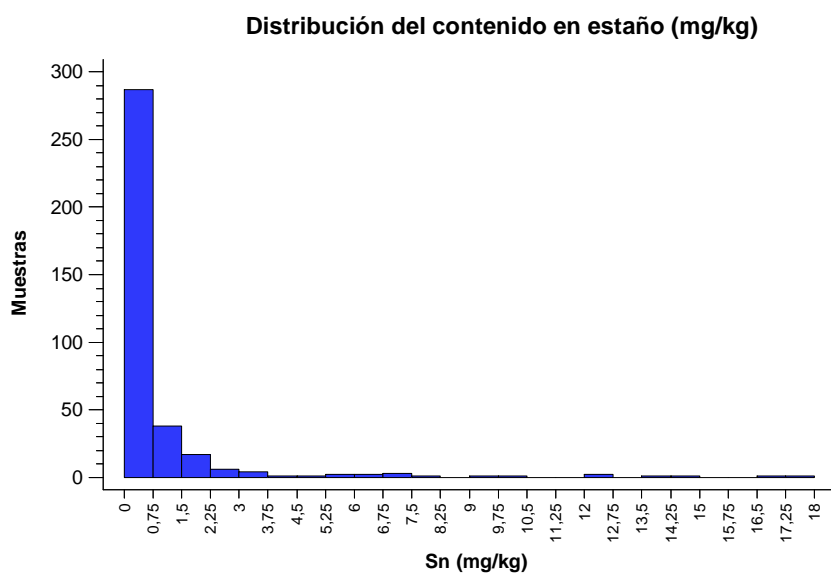


Figura 139. Distribución del contenido en estaño

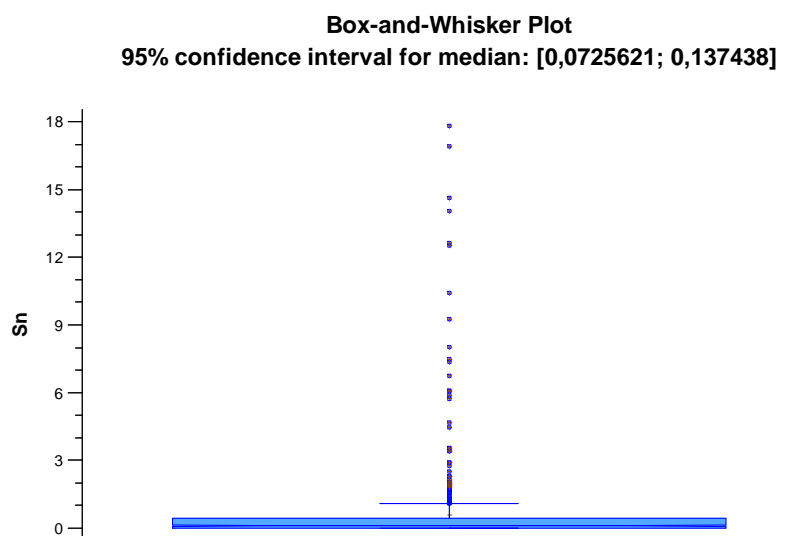


Figura 140. Diagrama Box-Plot para el estaño

En suelos los contenidos de estaño oscilaron entre los 11,20 mg/kg de un suelo en el alto de Villalbilla y varios suelos en los que no se detectó estaño.

Para el estaño la revisión de Kalac (2010) da un contenido medio en setas menor de 0,5 mg/kg. En esta tesis el contenido medio fue 0,58 mg/kg lo que se corresponde con los datos del estudio anterior. *Entoloma clypeatum* podría ser considerada acumuladora de estaño pues su contenido fue más de 12 veces superior al contenido medio de todas las muestras.

La JECFA (Comité Mixto FAO/OMS de Expertos en Aditivos Alimentarios) estableció una ISTP de 14 mg por Kg de peso corporal.

Ninguna de las especies de setas analizadas en nuestro estudio supone un peligro de toxicidad por estaño.

### NEODIMIO

Los contenidos de neodimio oscilan entre los máximos de *Stropharia coronilla* 2,76 mg/kg y *Melanoleuca sp.* 1,73 mg/kg y los mínimos de *Chroogomphus rutilus* 0,08 mg/kg y *Clitocybe inversa* 0,12 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 6,01 mg/kg en *Melanoleuca sp.* El contenido medio de todas las muestras fue 0,56 mg/kg.

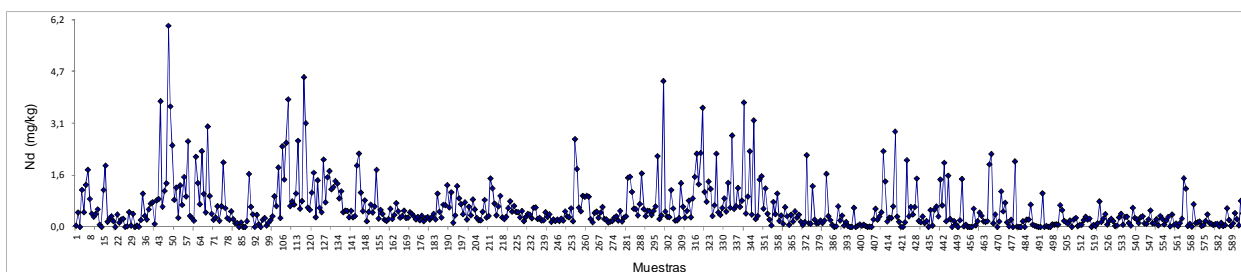


Figura 141. Concentración de neodimio en las muestras

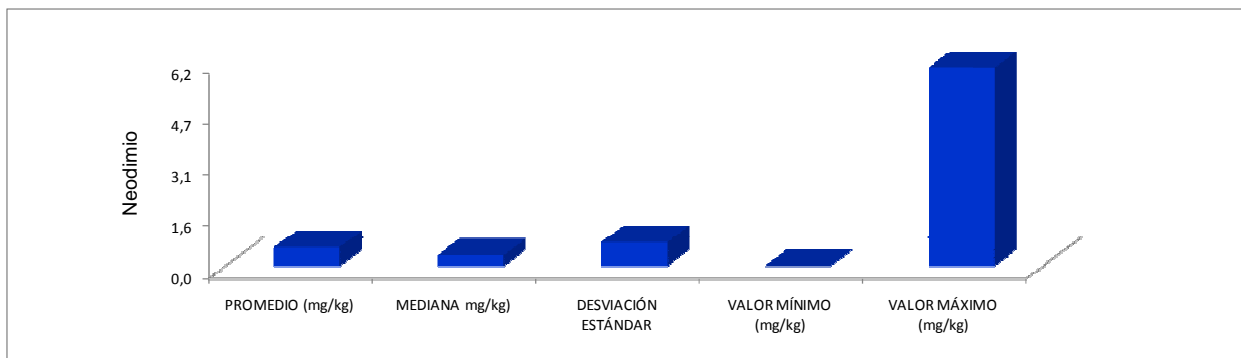


Figura 142. Valores estadísticos de los contenidos de neodimio en todas las muestras

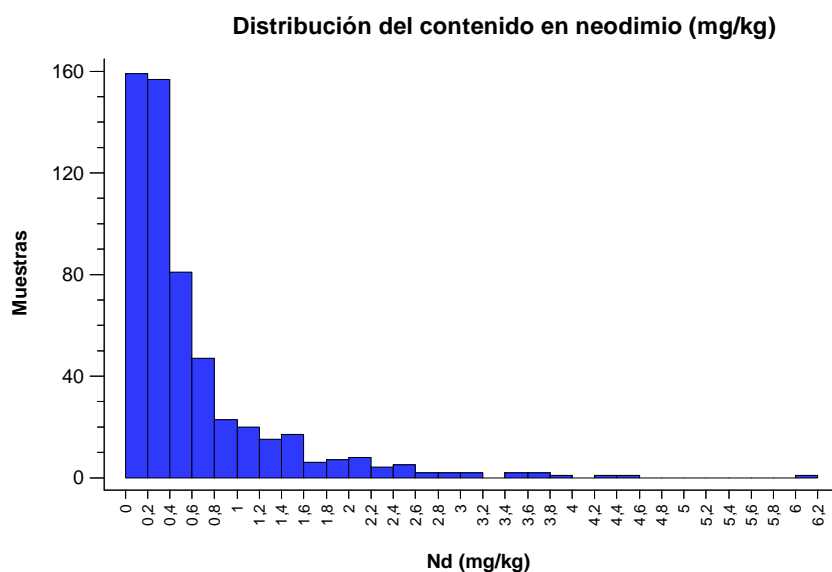


Figura 143. Distribución del contenido en neodimio

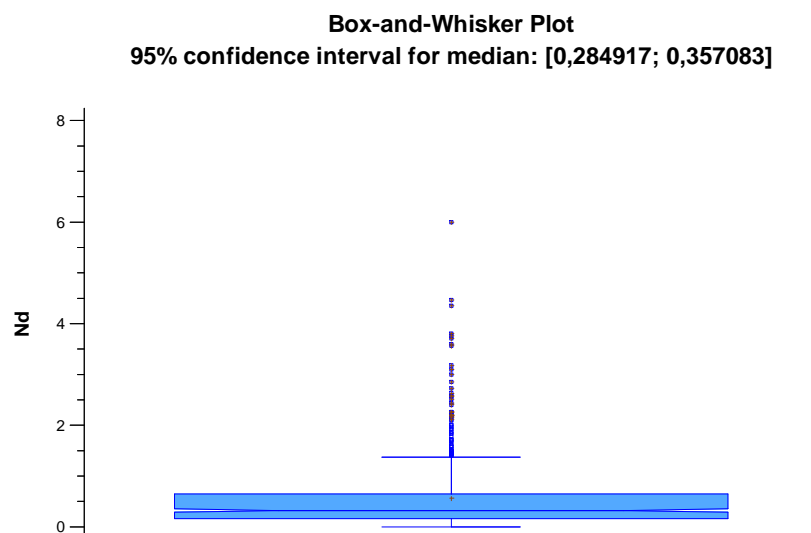


Figura 144. Diagrama Box-Plot para el neodimio

En suelos los contenidos de neodimio presentaron valores entre 44,59 mg/kg en un suelo junto al pueblo de Urrez y 7,79 mg/kg en un suelo en Palazuelos de la Sierra. Los resultados de este elemento se han comentado al hablar del lantano y del cerio.

## YODO

Los contenidos de yodo oscilan entre los máximos de *Entoloma lividoalbum* 2,86 mg/kg y *Stropharia coronilla* 2,20 mg/kg y los mínimos de *Volvariella speciosa* y

*Chroogomphus rutilus* ambos con niveles de 0,02 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 17,44 mg/kg en *Agaricus campestris*.

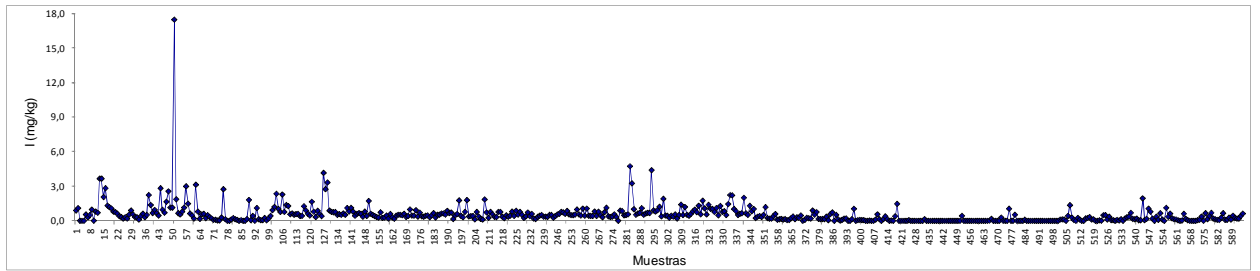


Figura 145. Concentración de yodo en las muestras

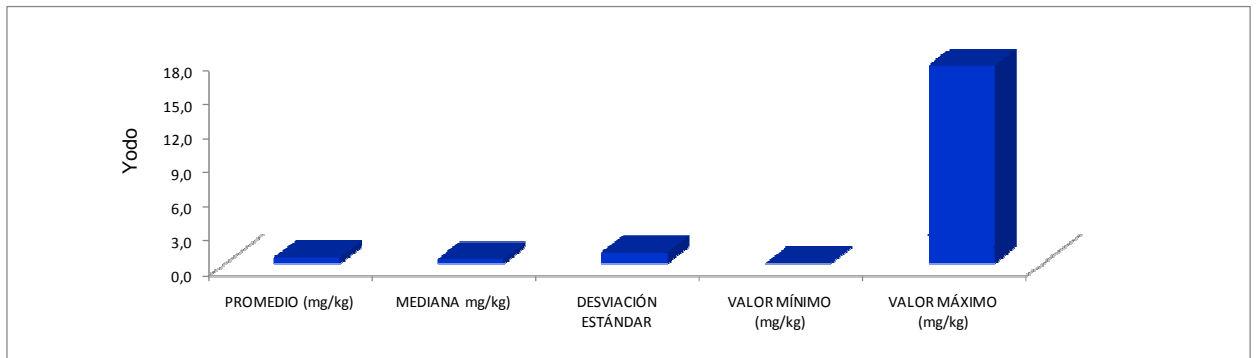


Figura 146. Valores estadísticos de los contenidos de yodo en todas las muestras

**Distribución del contenido en yodo (mg/kg)**

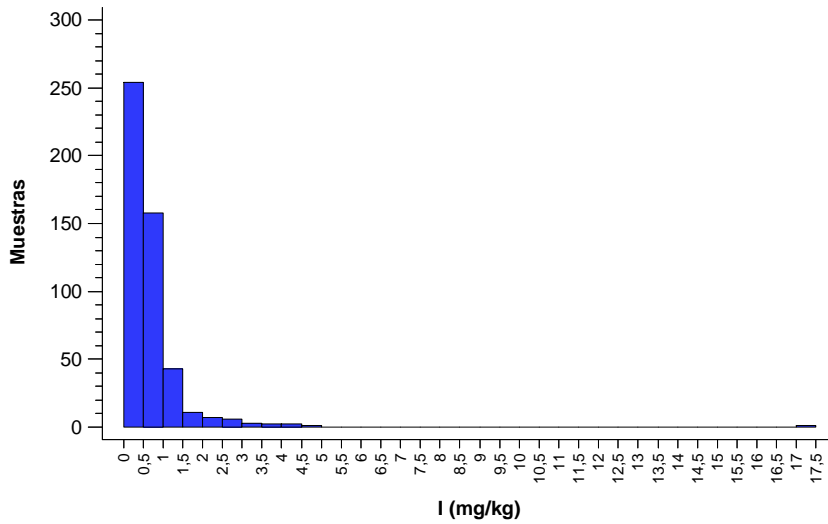


Figura 147. Distribución del contenido en yodo

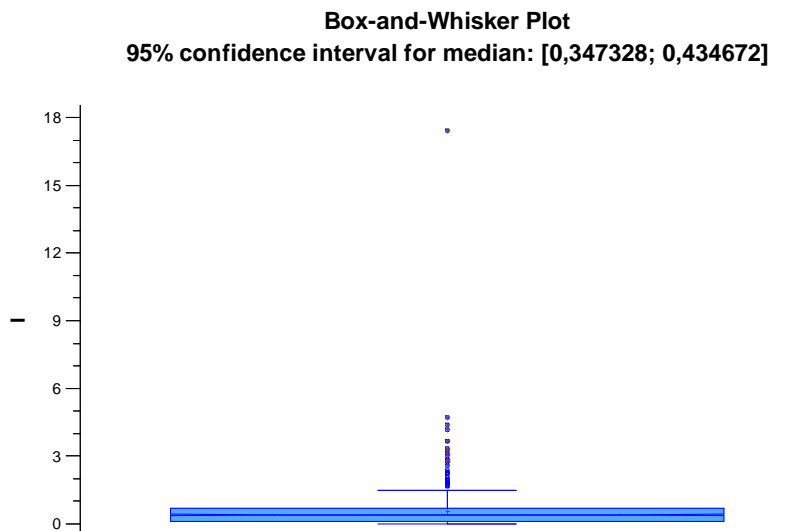


Figura 148. Diagrama Box-Plot para el yodo

En suelos los contenidos de yodo oscilaron entre los 23,55 mg/kg de un suelo en el alto de Villalbilla y un suelo de Humienta en el que no se detectó yodo.

Las únicas referencias de yodo son de Byrne *et al* (1976) que encontró contenidos máximos en *Sarcodon imbricatum* de 1 mg/kg y en *Coprinus comatus* de 4,7 mg/kg. Los contenidos de yodo obtenidos en esta tesis son más bien bajos puesto que la media de todas las muestras fue 0,54 mg/kg.

Según datos del Food and Nutrition Board del Institute of Medicine de los Estados Unidos de América se considera la ingesta tolerable de yodo de 0,6 mg/día en niños de 9 a 13 años y entre 0,9 y 1,1 mg/día en población adulta. Según estos datos, las concentraciones de yodo en las muestras analizadas no presentan riesgo de toxicidad.

### CIRCONIO

Los contenidos de circonio oscilan entre los máximos de *Amanita muscaria* 7,36 mg/kg y *Suillus bovinus* 7,13 mg/kg y los mínimos de *Xerocomus badius* 0,03 mg/kg y *Boletus regius* 0,04 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 32,48 mg/kg en *Suillus bovinus*. El contenido medio de todas las muestras fue 0,49 mg/kg.

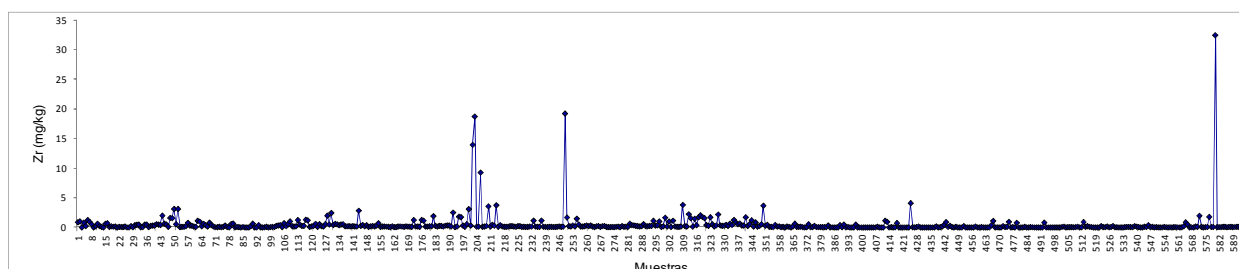


Figura 149. Concentración de circonio en las muestras



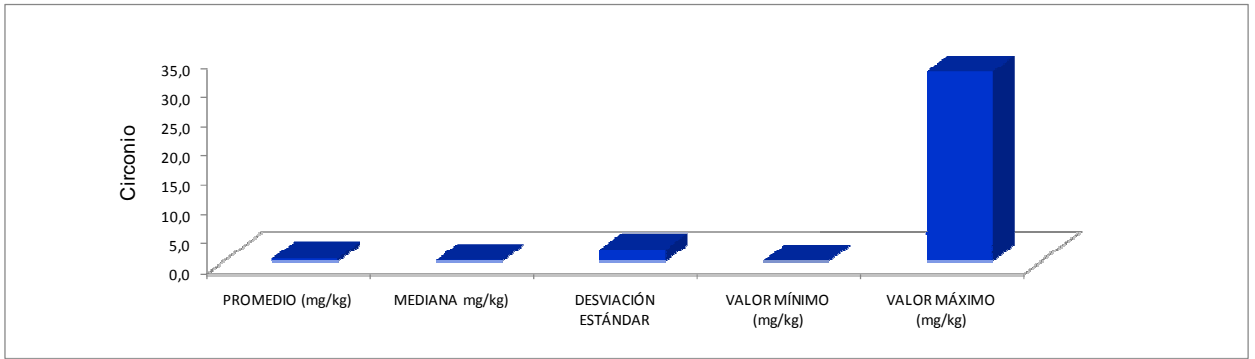


Figura 150. Valores estadísticos de los contenidos de circonio en todas las muestras

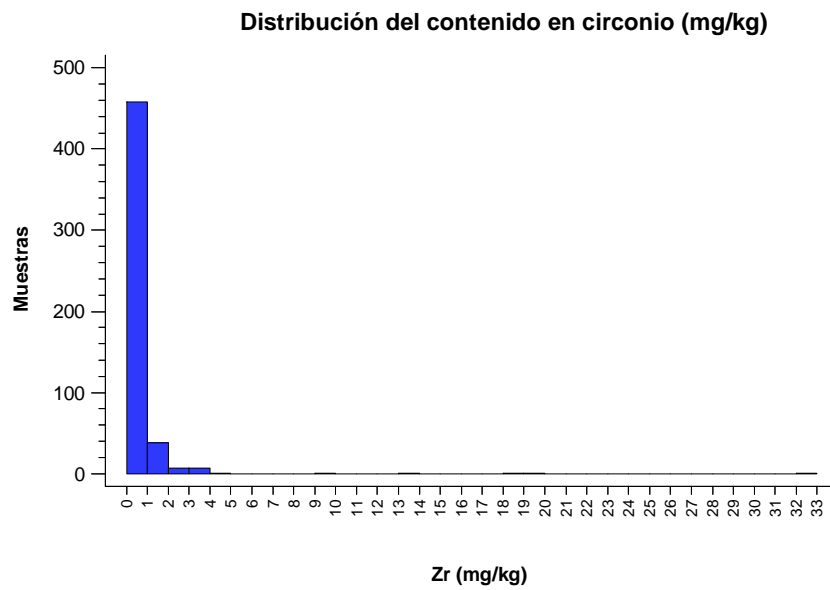


Figura 151. Distribución del contenido en circonio

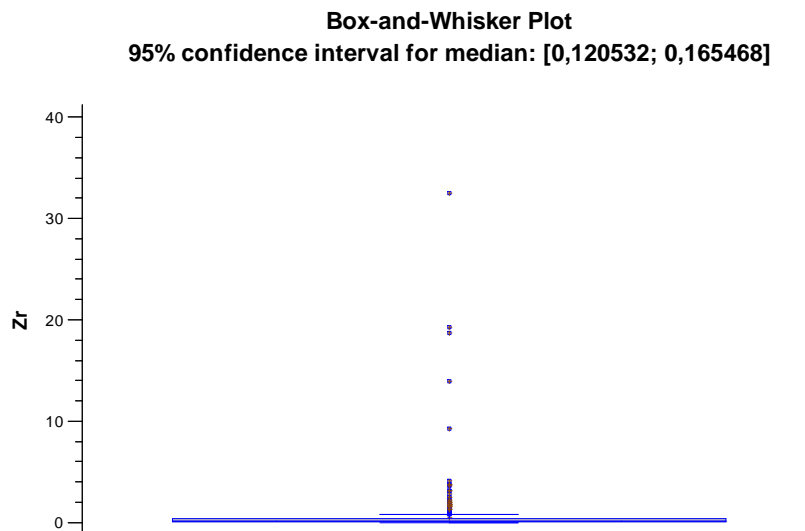


Figura 152. Diagrama Box-Plot para el circonio

En suelos los contenidos de circonio presentaron valores entre 10,08 mg/kg en un suelo junto al pueblo de Urrez y 1,24 mg/kg de un suelo forestal en Quintanar de la Sierra.

### MERCURIO

Los contenidos de mercurio de las setas analizadas son relativamente bajos, oscilan entre los máximos de *Agaricus xanthodermus* 2,62 mg/kg y *Agaricus campestris* 1,45 mg/kg y los mínimos de *Chroogomphus rutilus* 0,01 mg/kg y *Panaeolus papilionaceus* 0,02 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 6,23 mg/kg en *Cortinarius infractus*. En suelos los contenidos de mercurio oscilaron entre los 4,48 mg/kg de un suelo en el alto de Villabilla y varios suelos en los que no se detectó mercurio.

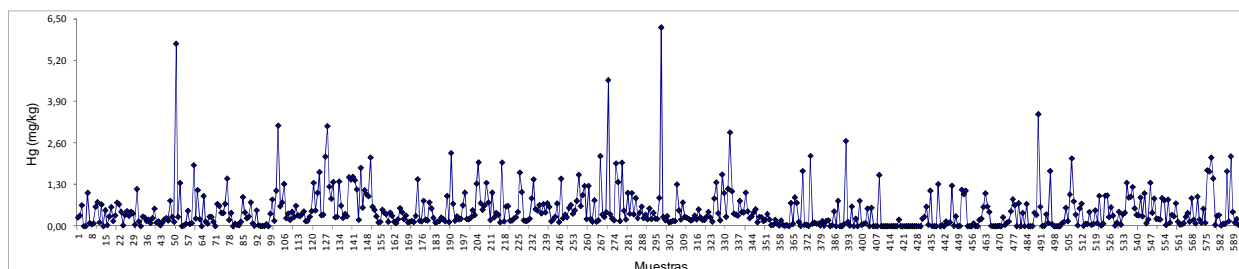


Figura 153. Concentración de mercurio en las muestras

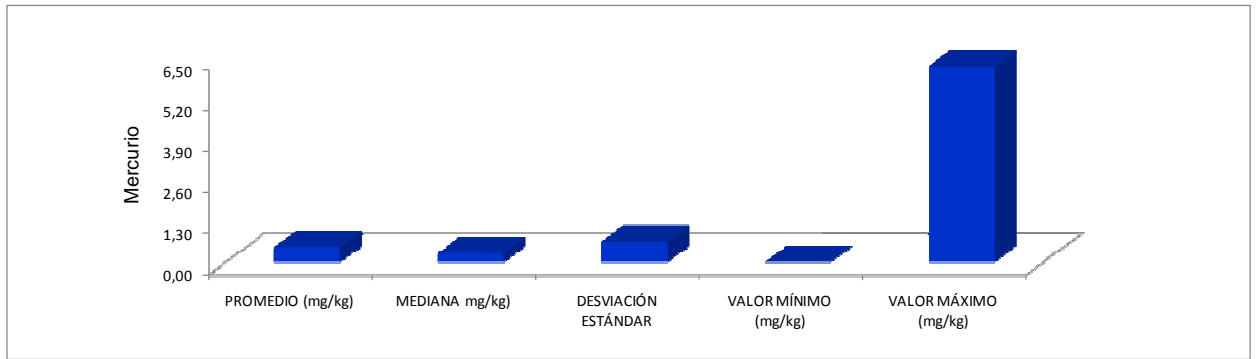


Figura 154. Valores estadísticos de los contenidos de mercurio en todas las muestras

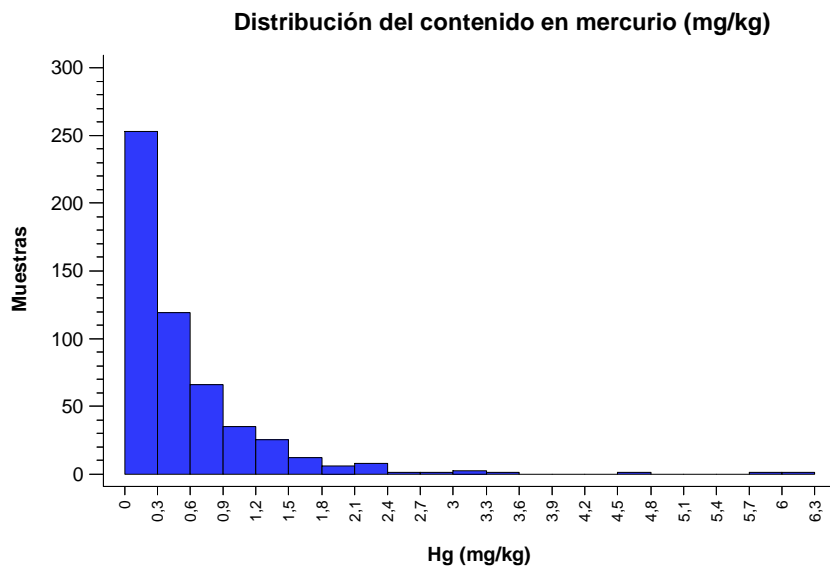


Figura 155. Distribución del contenido en mercurio

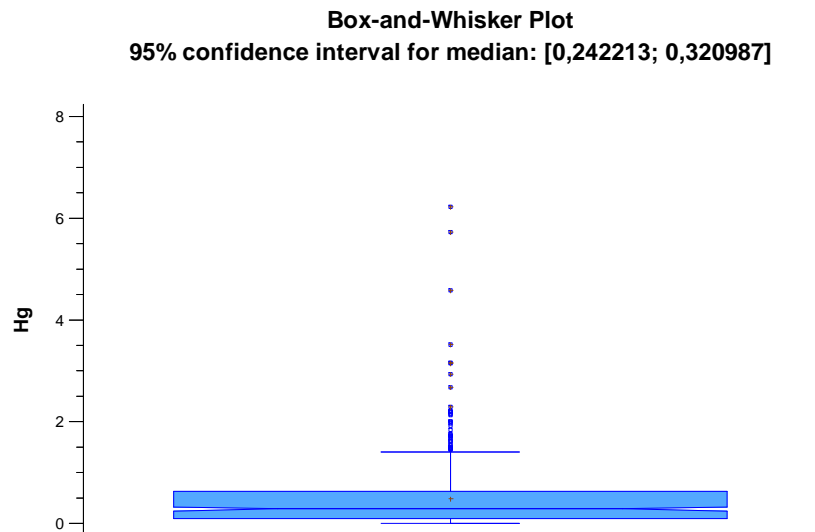


Figura 156. Diagrama Box-Plot para el mercurio

Vetter and Berta (1997a) dan un contenido medio para 112 muestras de 1,72 mg/kg; Alonso *et al* (2000) dan un intervalo de resultados entre 0,18 y 20,3 mg/kg; la revisión de Kalac (2010) dice que los contenidos medios para la gran mayoría de las especies están entre 0,5 y 10 ppm. El contenido medio de todas las muestras en esta tesis es 0,48 mg/kg, relativamente bajo.

Como especies con mayor contenido en la bibliografía se pueden destacar *Collybia dryophila* 45,1 mg/kg (Byrne *et al*, 1976), *Boletus pinicola* 6,54 mg/kg (Alonso *et al*, 2000), *Boletus edulis* 9,9 mg/kg (Falandysz *et al*, 2002), *Calocybe gambosa* >20 mg/kg y *Lepista nuda* >20 mg/kg (Kalac *et al*, 2004). Se detectó mayor concentración de mercurio en el centro de las ciudades que en zonas rurales (Alonso *et al*, 2000).

Son citadas muchas especies como acumuladoras *Agaricus arvensis*, *Macrolepiota procera*, *Boletus edulis*, *Lycoperdon perlatum*, *Lepista nuda*, *Calocybe gambosa* y *Boletus pinicola*; en este trabajo el contenido medio de estas especies fue 0,88, 0,57, 0,35, 0,48, 0,72 y 0,41 mg/kg respectivamente, de *Boletus pinicola* no se recogieron muestras. Algunos autores afirman que el género *Agaricus* parece ser acumulador de mercurio (Stijve and Besson, 1976; Kojo & Lodenius, 1989; Falandysz and Chwir, 1997).

Según el informe de la PNUMA la ingesta diaria tolerable para Canadá son 0,47 microgramos por kg de peso corporal. La US EPA fijó ese parámetro en 0,1 µg/kg de peso corporal por día (US EPA, 2002; Pirrone *et al.*, 2001). Esto equivale a 0,007 mg/persona y día de mercurio, una cantidad muy restrictiva.

Respecto a los límites de mercurio en setas, los máximos establecidos por la legislación checa son de 5 mg/kg de peso seco para especies silvestres y 1 mg/kg en peso seco para setas cultivadas.

En esta tesis hay algunas muestras aisladas de *Agaricus campestris* que contienen 5,72 mg/kg, pero en ninguna especie comestible el contenido medio de mercurio supera los 5 mg/kg.

## BISMUTO

Los contenidos de bismuto oscilan entre los máximos de *Lactarius quietus* 19,01 mg/kg, media de dos muestras, *Clitocybe geotropa* 12,74 mg/kg y *Tricholoma terreum* 5,16

mg/kg. En algunas especies no se detectó bismuto. El contenido máximo en una sola muestra fue 38,01 mg/kg en *Lactarius quietus*. El contenido medio de todas las muestras fue 0,44 mg/kg.

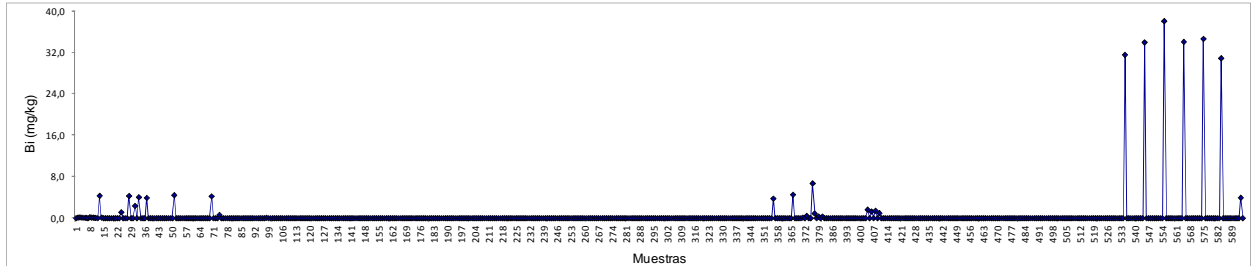


Figura 157. Concentración de bismuto en las muestras

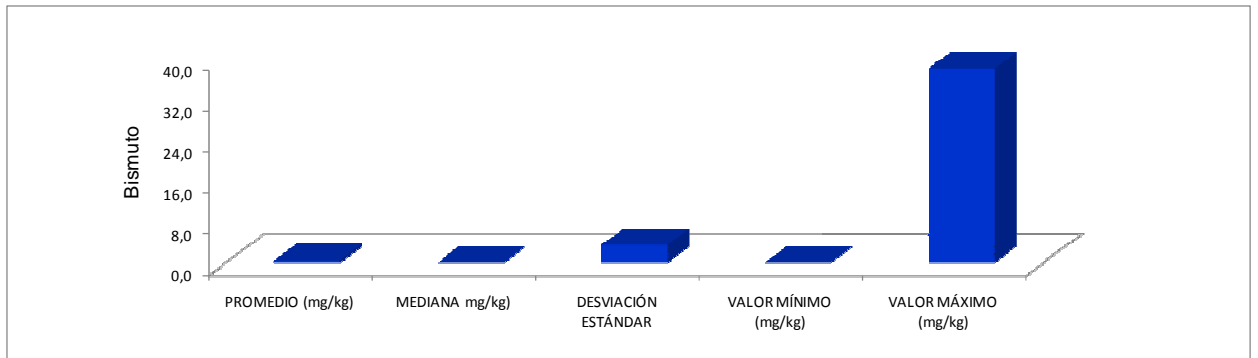


Figura 158. Valores estadísticos de los contenidos de bismuto en todas las muestras

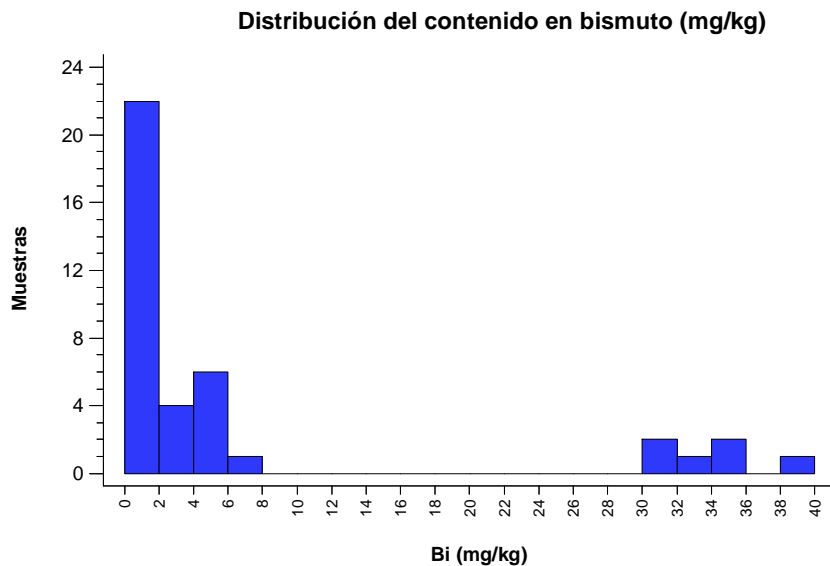


Figura 159. Distribución del contenido en bismuto

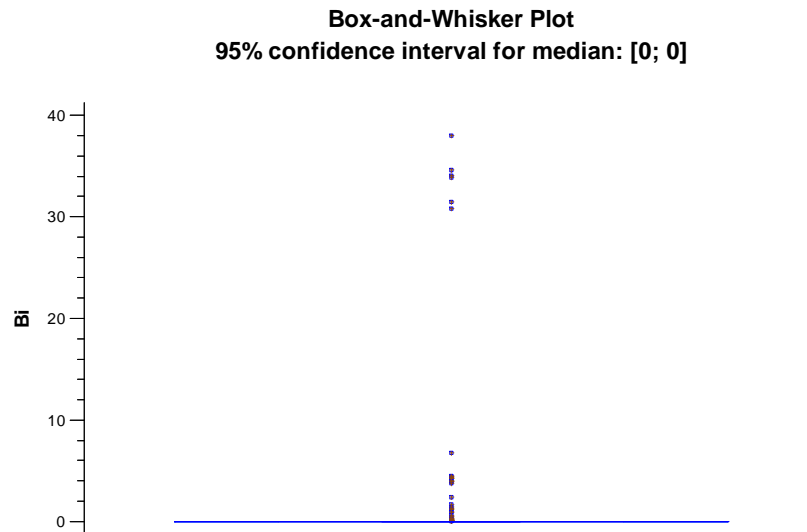


Figura 160. Diagrama Box-Plot para el bismuto

En suelos los contenidos de bismuto presentaron valores entre 13,78 mg/kg en un suelo del alto de Villalbilla y varios suelos en los que no se detectó bismuto.

Habría que estudiar más muestras de *Lactarius quietus* para comprobar si acumula bismuto, pues el contenido medio de las dos muestras supera más de 44 veces el contenido medio de todas las muestras; también *Clitocybe geotropa* podría ser acumuladora de bismuto.

**Grupo V: Elementos con concentraciones medias mayores de 0,1 mg/kg y menores de 0,4 mg/kg**

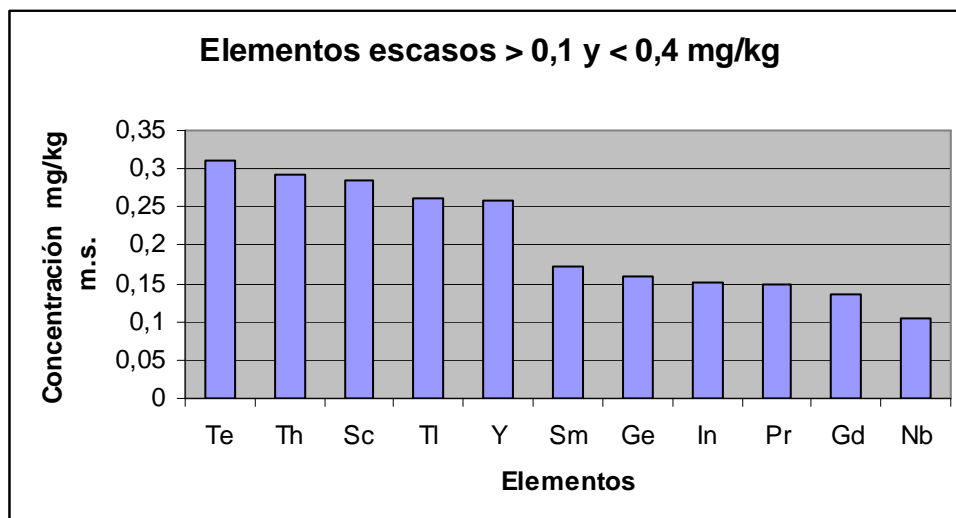


Figura 161. Elementos que aparecen con concentraciones mayores de 0,1 mg/kg y menores de 0,4 mg/kg

## TELURO

Los contenidos de teluro oscilan entre los máximos de *Agaricus arvensis* 1,53 mg/kg y *Lepista rickenii* 1,07 mg/kg y algunas especies en las que no se encontró teluro. El contenido máximo en una sola muestra fue 2,48 mg/kg en *Agaricus campestris*. El contenido medio de todas las muestras fue 0,31 mg/kg.

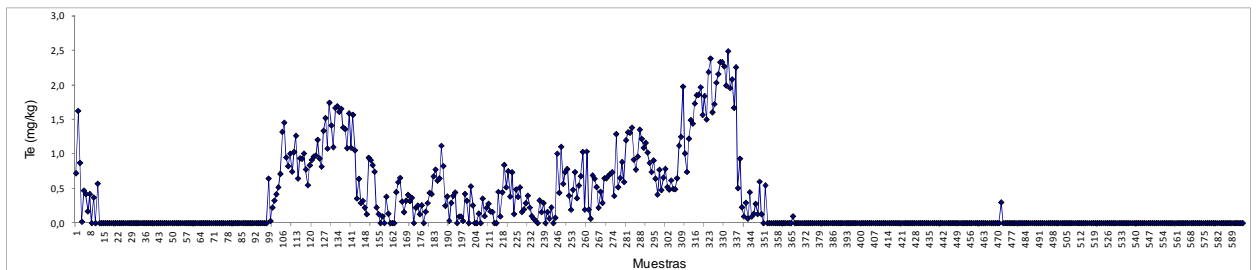


Figura 162. Concentración de teluro en las muestras

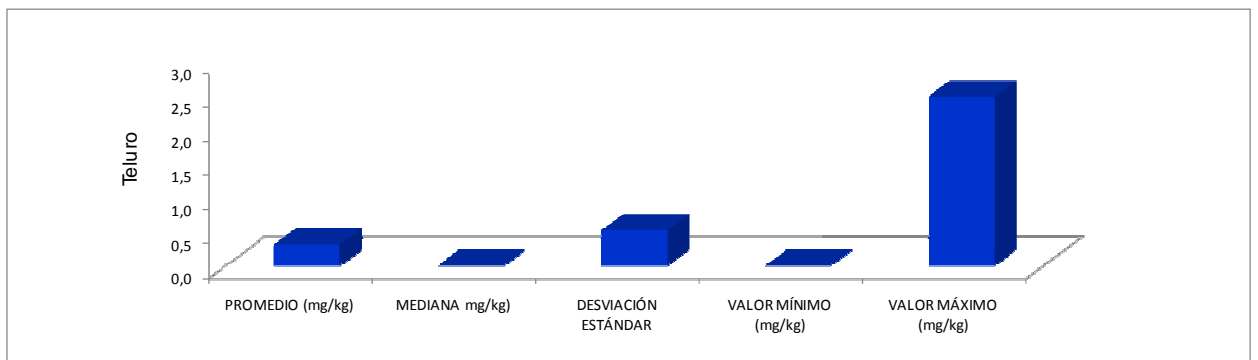


Figura 163. Valores estadísticos de los contenidos de teluro en todas las muestras

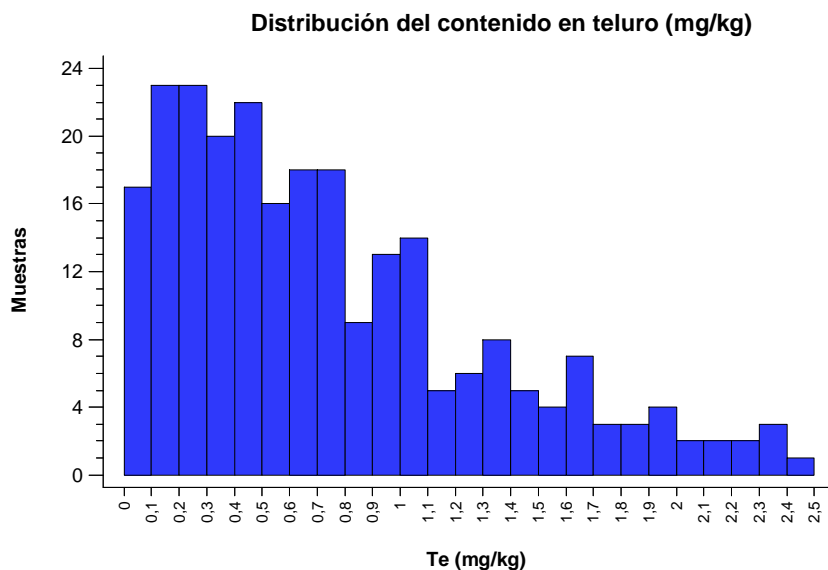


Figura 164. Distribución del contenido en teluro

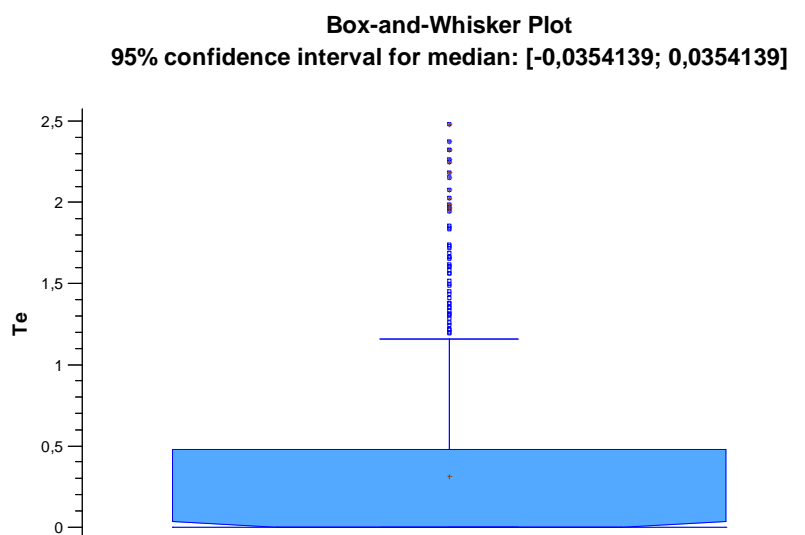


Figura 165. Diagrama Box-Plot para el teluro

En suelos los contenidos de teluro oscilaron entre los 43,65 mg/kg de un suelo en el alto de Villabilla y varios suelos en los que no se detectó teluro.

## TORIO

Los contenidos de torio oscilan entre los máximos de *Amanita pantherina* 2,30 mg/kg y *Panaeolus papilionaceus* 1,97 mg/kg y algunas especies en las que no se detectó torio. El contenido máximo en una sola muestra fue 7,55 mg/kg en *Lycoperdon perlatum*. El contenido medio de todas las muestras fue 0,29 mg/kg.



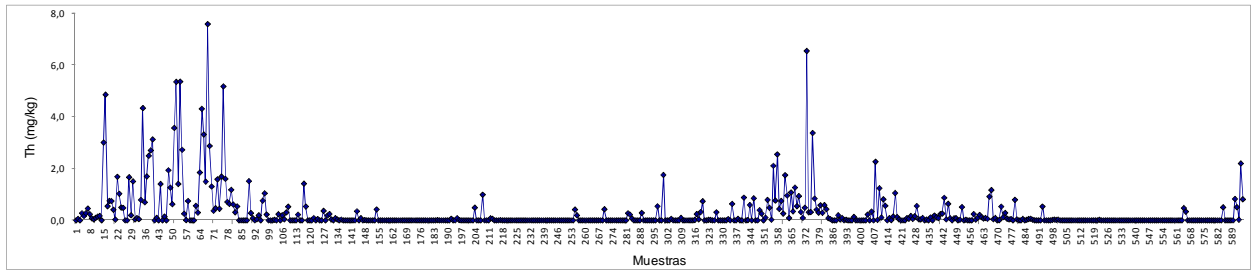


Figura 166. Concentración de torio en las muestras

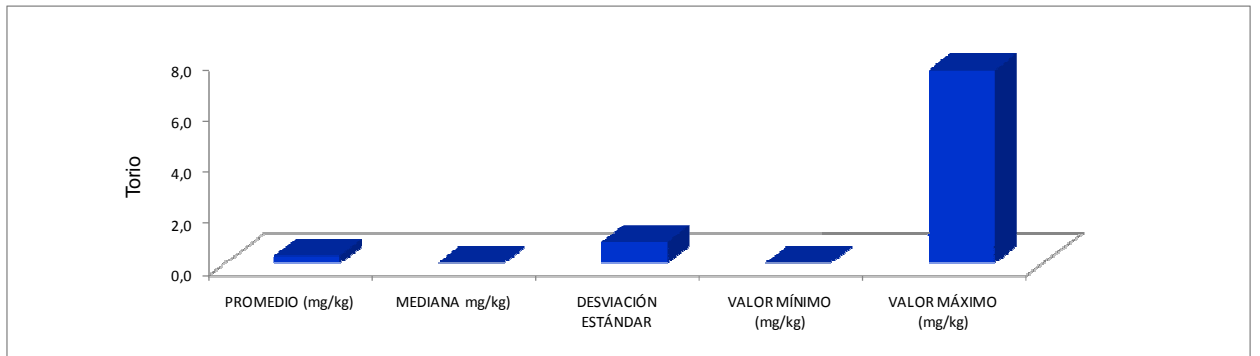


Figura 167. Valores estadísticos de los contenidos de torio en todas las muestras

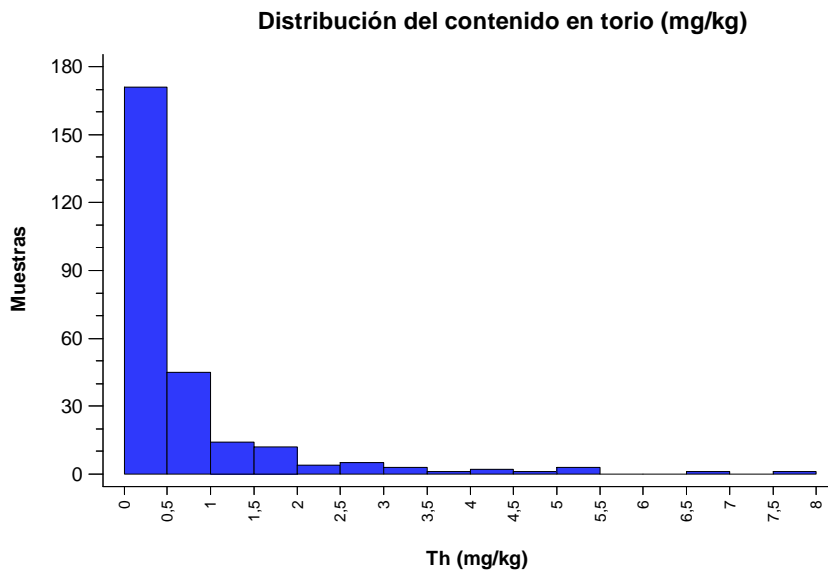


Figura 168. Distribución del contenido en torio



Figura 169. Diagrama Box-Plot para el torio

En suelos los contenidos de torio presentaron valores entre 8,21 mg/kg de un suelo cercano al puerto del Manquillo y 1,56 mg/kg en un suelo junto al embalse de Uzquiza. Parece que los lantánidos se asimilan juntos en las setas, el contenido de torio suele ser el 5- 10% de la suma de lantano, cerio y neodimio.

### ESCANDIO

Los contenidos de escandio oscilan entre los máximos de *Stropharia coronilla* 0,71 mg/kg y *Melanoleuca sp.* 0,49 mg/kg y los mínimos de *Agaricus langei* 0,02 mg/kg y *Chroogomphus rutilus* 0,03 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 1,83 mg/kg en *Clitocybe nebularis* y en varias muestras no se detectó escandio. El contenido medio de todas las muestras fue 0,28 mg/kg.

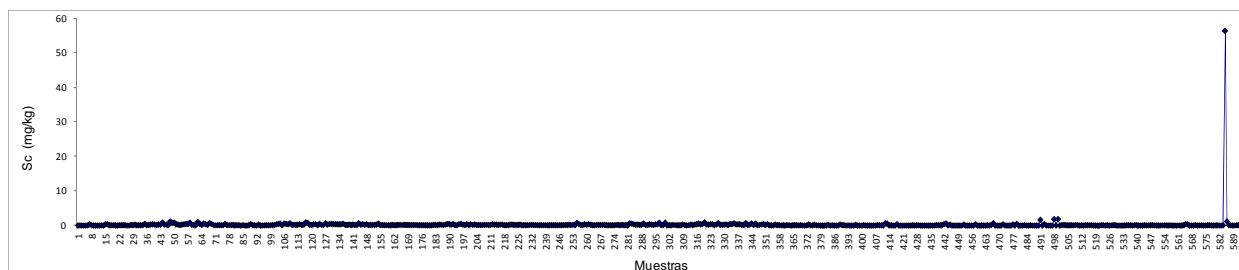


Figura 170. Concentración de escandio en las muestras

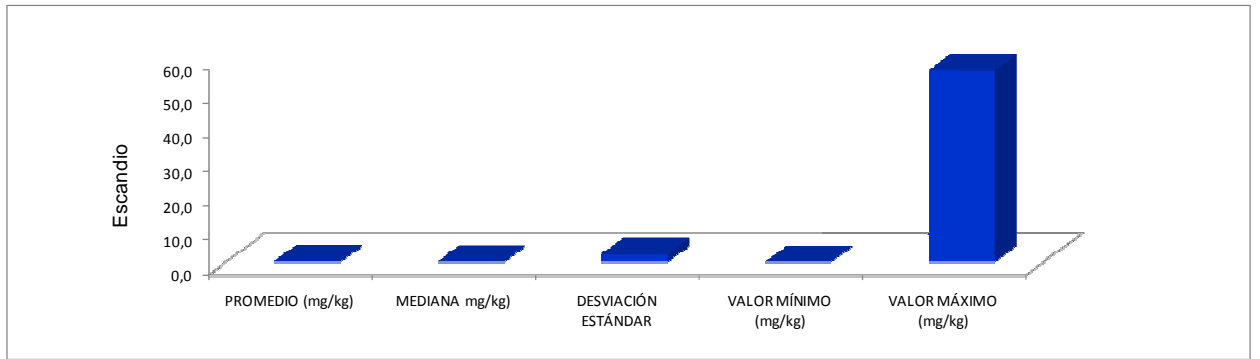


Figura 171. Valores estadísticos de los contenidos de escandio en todas las muestras

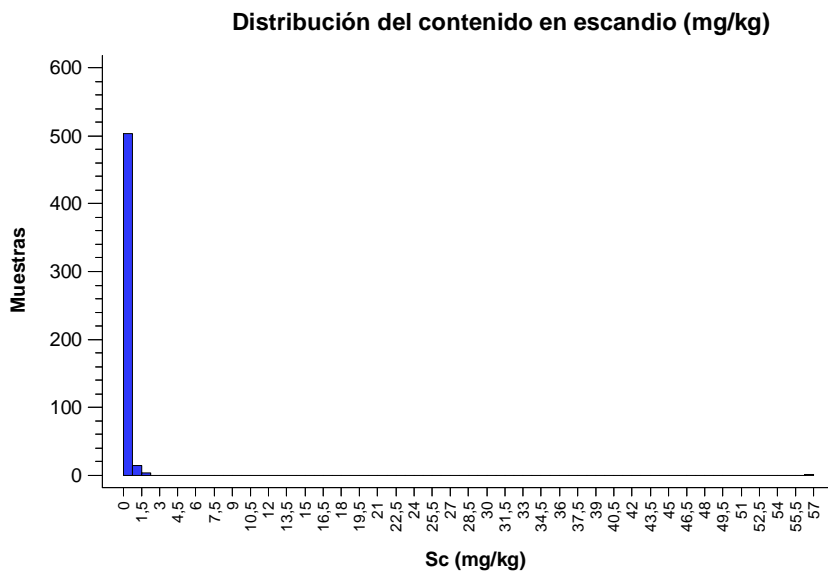


Figura 172. Distribución del contenido en escandio

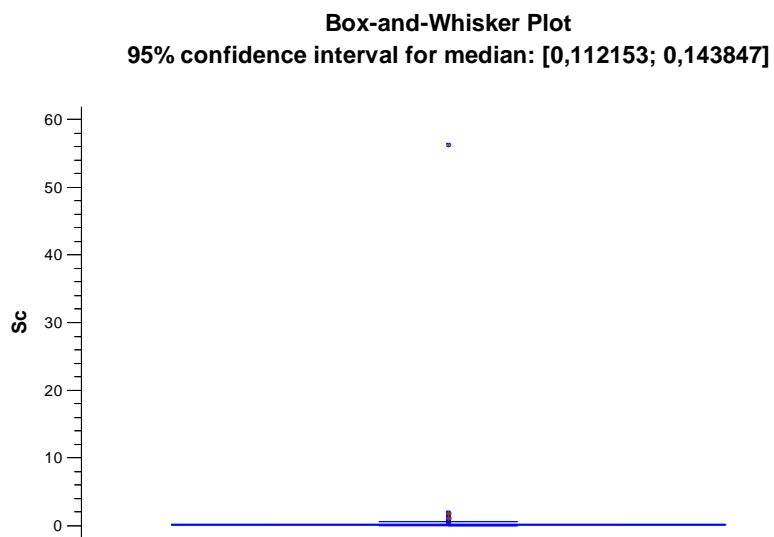


Figura 173. Diagrama Box-Plot para el escandio

En suelos los contenidos de escandio oscilaron entre los 10,19 mg/kg de un suelo junto al pueblo de Urrez y los 0,14 mg/kg en Palacios de la Sierra.

### TALIO

Los contenidos de talio oscilan entre los máximos de *Tricholoma terreum* 3,98 mg/kg, *Clitocybe geotropa* 2,42 mg/kg y *Lactarius quietus* 14,79 mg/kg, la media de solo dos muestras, y los mínimos de *Amanita panterina* 0,01 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 29,59 mg/kg en *Lactarius quietus* y 27,93 en *Russula sanguinea*.

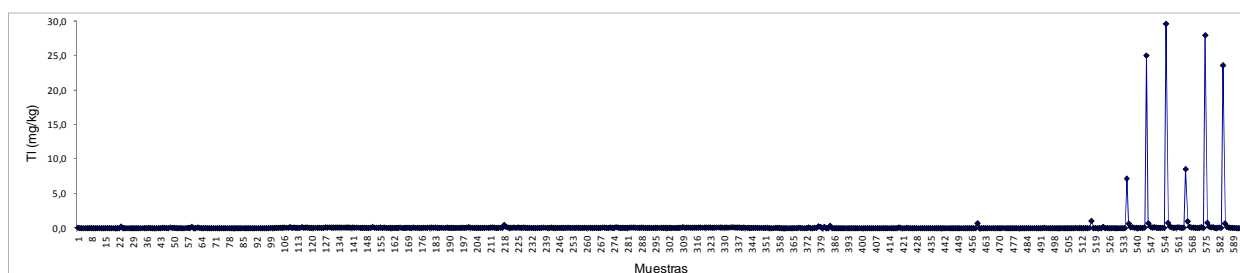


Figura 174. Concentración de talio en las muestras

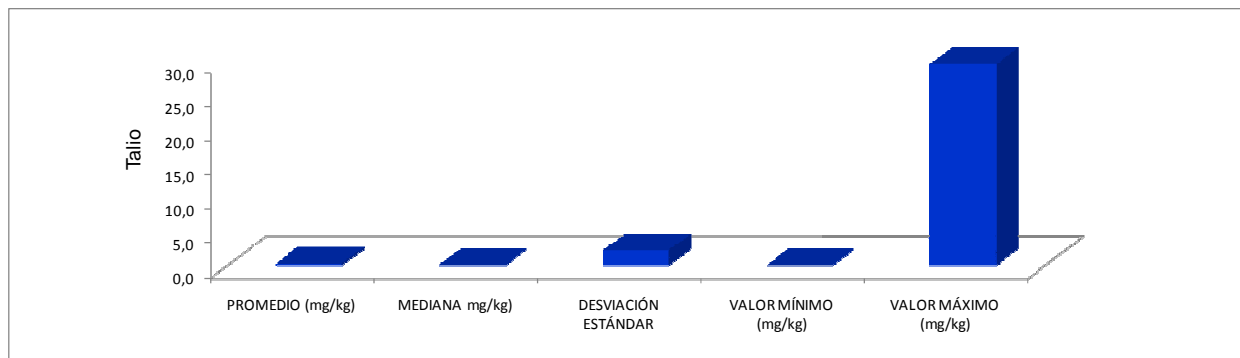


Figura 175. Valores estadísticos de los contenidos de talio en todas las muestras

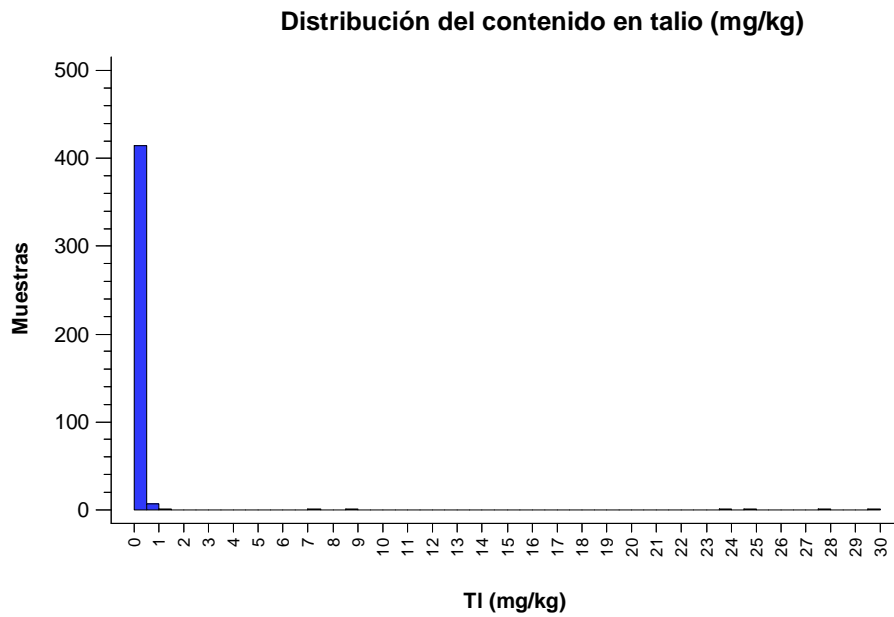


Figura 176. Distribución del contenido en talio

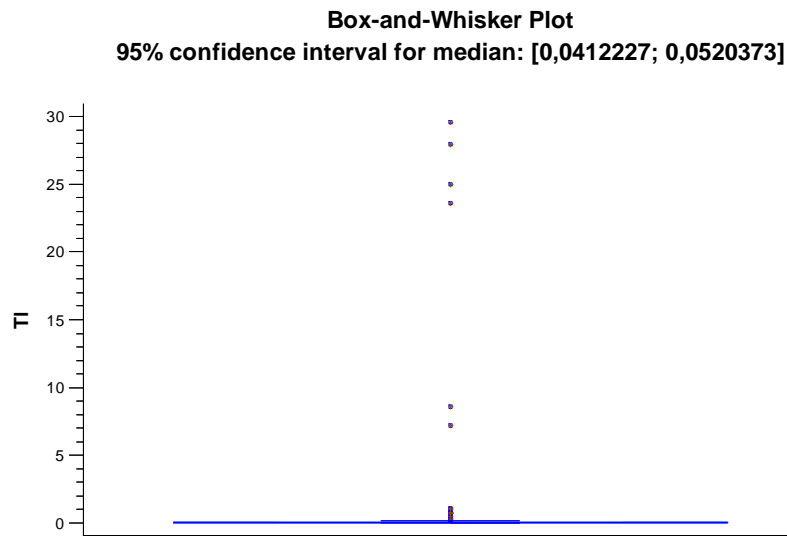


Figura 177. Diagrama Box-Plot para el talio

En suelos los contenidos de talio presentaron valores entre 1,90 mg/kg en el alto de Villalbilla y varios suelos en los que no se detectó talio.

La revisión de trabajos realizada por Kalac (2010) señala como contenido habitual de talio en setas menos de 0,3 mg/kg; en nuestro trabajo el contenido medio de todas las muestras fue 0,26 mg/kg. Falandysz *et al* (2001b) encontraron 1,7 mg/kg en *Tricholoma album* y 0,85 mg/kg en *Cortinarius albobiolacens*.

La especie *Lactarius quietus* podría acumular talio, su contenido fue 56 veces superior al contenido medio, pero habría que estudiar más muestras para confirmarlo al haberse analizado sólo dos muestras.

En las zonas contaminadas, la mayoría de las hortalizas, frutas y carne contienen menos de 1 mg de talio/kg de peso fresco. Las concentraciones son superiores en las coles (Brassicaceae), habiéndose notificado niveles de hasta 45 mg/kg en la col rizada verde.

Los alimentos de origen vegetal y animal suelen contener cantidades inferiores a 1 mg/kg de peso seco y la ingestión media humana de talio con los alimentos parece ser inferior a 5 µg/día.

Normalmente, una ingestión oral de 12 a 20 mg de talio/kg de peso corporal es letal en un plazo de una semana. Se considera que no se debería ingerir más de 1 mg/día. (<http://www.sertox.com.ar/modules.php?name=FAQ&myfaqid=249> Servicio de toxicología del sanatorio de la ciudad de Rosario).

Los mayores valores de talio en setas comestibles de nuestro estudio se corresponden con los 3,97 mg/kg de *Tricholoma terreum* y los 2,42 mg/kg de *Clitocybe geotropa* pero son datos en materia seca con lo que su consumo no supondría un riesgo para la salud.

### ITRIO

Los contenidos de itrio oscilan entre los máximos de *Stropharia coronilla* 1,33 mg/kg y *Melanoleuca sp.* 0,94 mg/kg y los mínimos de *Chroogomphus rutilus* 0,03 mg/kg y *Clitocybe inversa* 0,04 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 3,38 mg/kg en *Melanoleuca sp.* El contenido medio de todas las muestras fue 0,26 mg/kg.

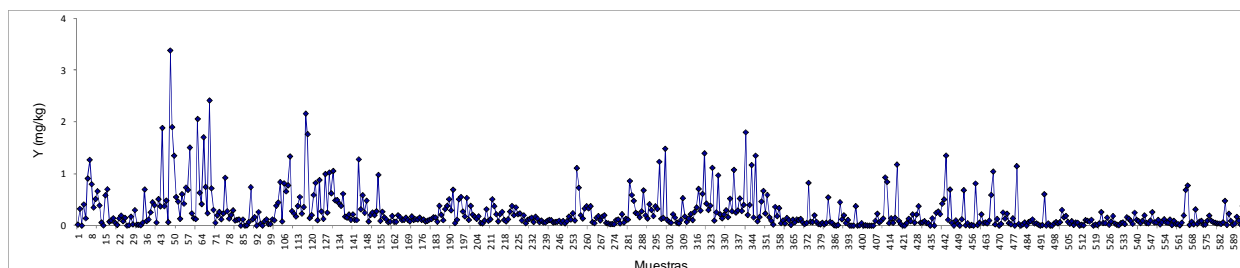


Figura 178. Concentración de itrio en las muestras

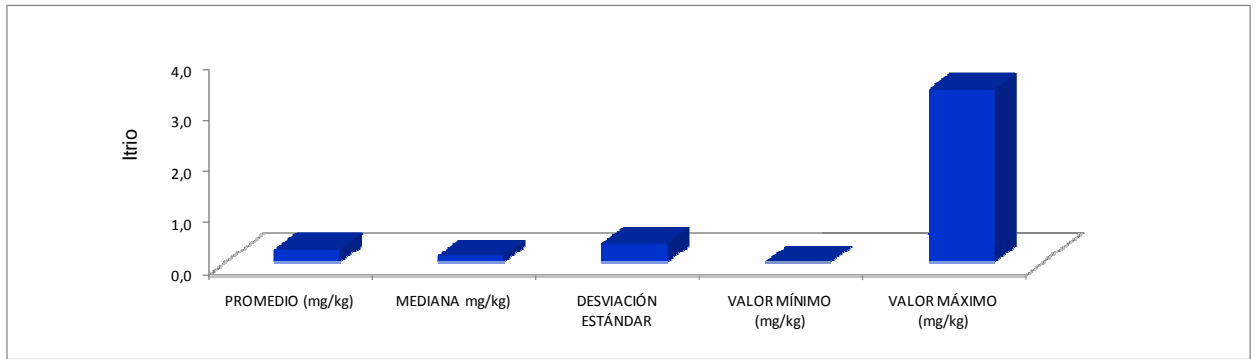


Figura 179. Valores estadísticos de los contenidos de itrio en todas las muestras

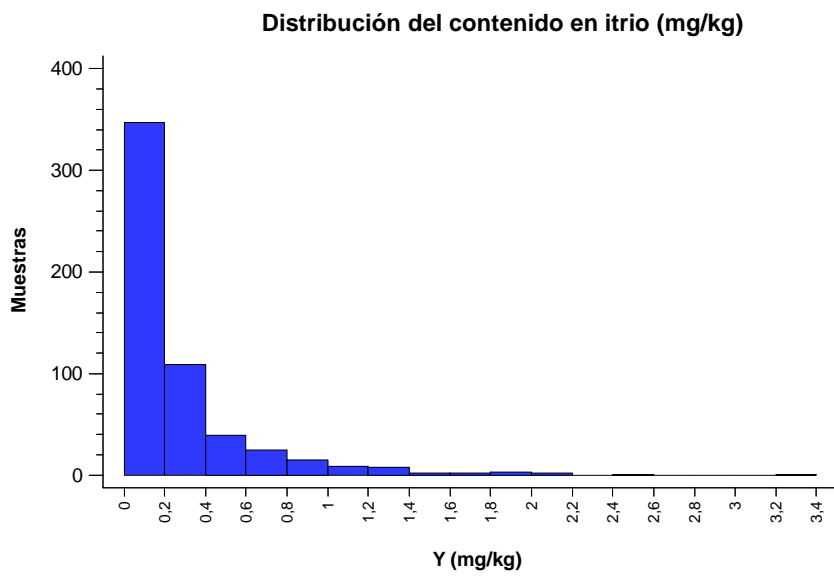


Figura 180. Distribución del contenido en itrio

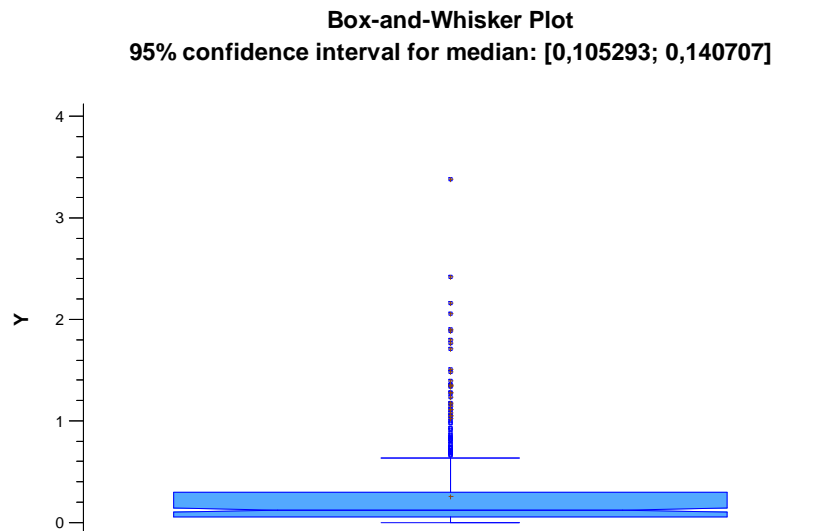


Figura 181. Diagrama Box-Plot para el itrio

En suelos los contenidos de itrio oscilaron entre los 83,30 mg/kg junto al pueblo de Urrez y los 3,04 mg/kg en Pradoluengo.

### SAMARIO

Los contenidos de samario oscilan entre los máximos de *Stropharia coronilla* 0,71 mg/kg y *Melanoleuca sp.* 0,54 mg/kg y los mínimos de *Chroogomphus rutilus* y *Agaricus langei* ambos con 0,01 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 1,42 mg/kg en *Melanoleuca sp.* El contenido medio de todas las muestras fue 0,17 mg/kg.

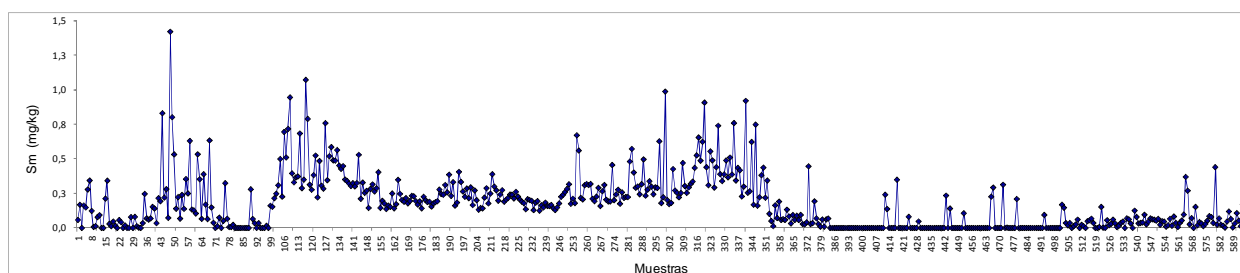


Figura 182. Concentración de samario en las muestras

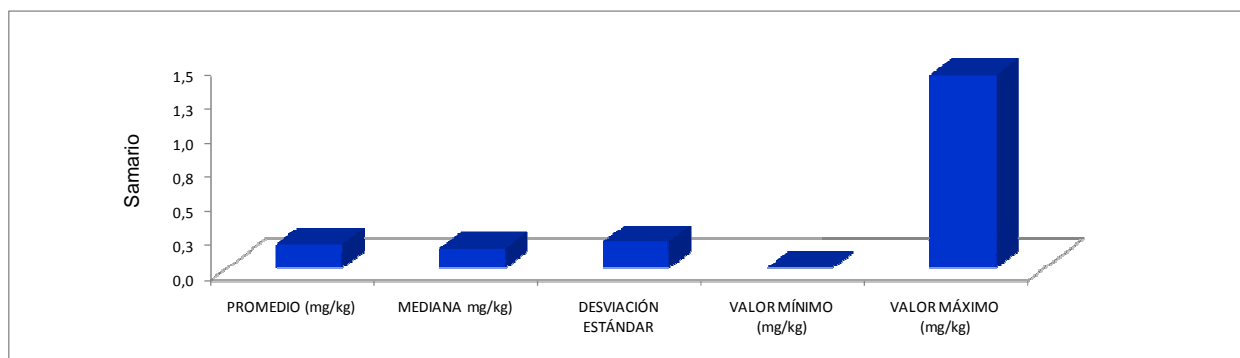


Figura 183. Valores estadísticos de los contenidos de samario en todas las muestras



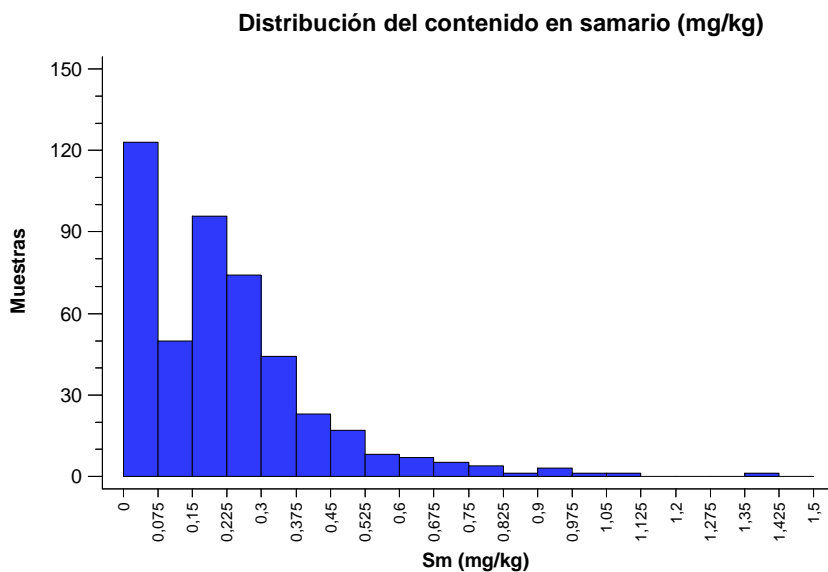


Figura 184. Distribución del contenido en samario

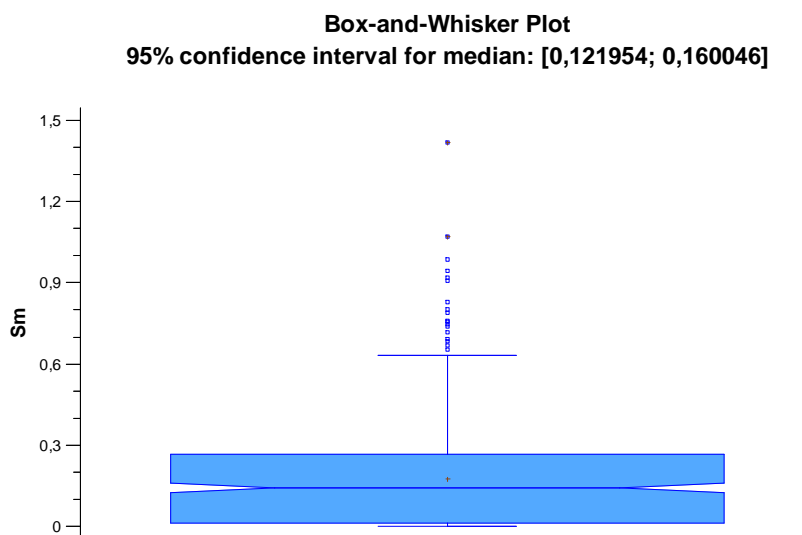


Figura 185. Diagrama Box-Plot para el samario

En suelos los contenidos de samario presentaron valores entre 10,36 mg/kg junto al pueblo de Urrez y 1,38 mg/kg en Palazuelos de la Sierra.

### GERMANIO

Los contenidos de germanio oscilan entre los máximos de *Agaricus arvensis* 0,46 mg/kg y *Stropharia coronilla* 0,44 mg/kg y los mínimos de *Chroogomphus rutilus* 0,02 mg/kg y alguna especie en la que no se encontró germanio. El contenido máximo en una sola muestra fue 0,80 mg/kg en *Stropharia coronilla*. El contenido medio de todas las muestras fue 0,16 mg/kg.

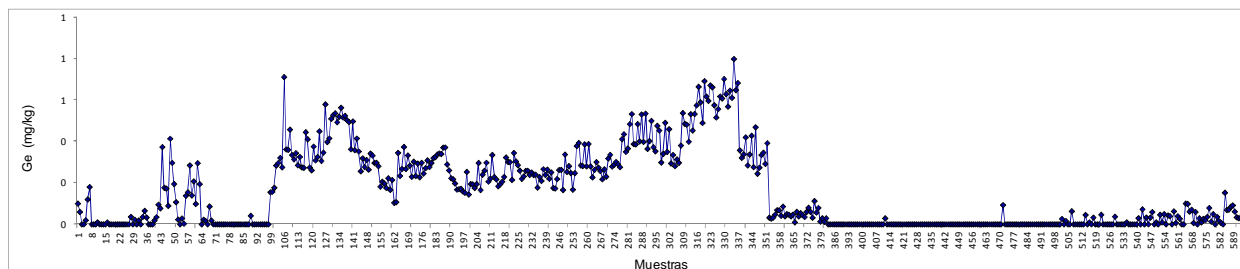


Figura 186. Concentración de germanio en las muestras

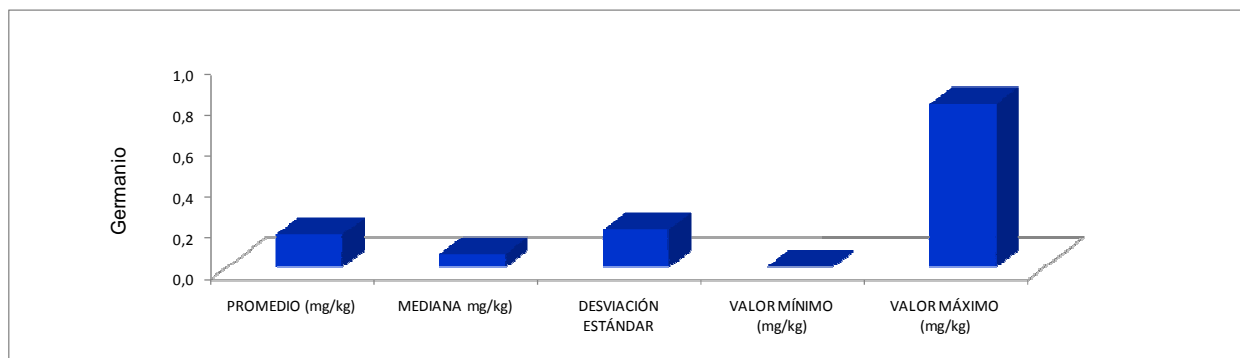


Figura 187. Valores estadísticos de los contenidos de germanio en todas las muestras

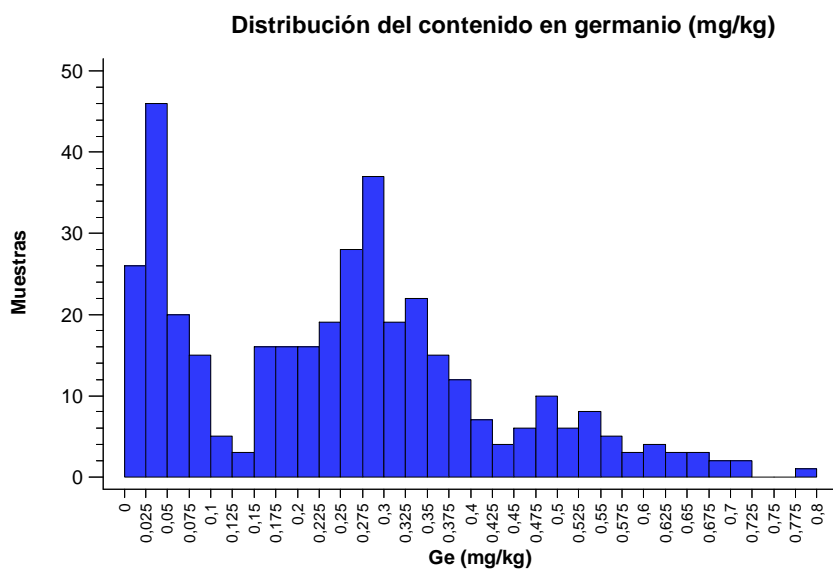


Figura 188. Distribución del contenido en germanio

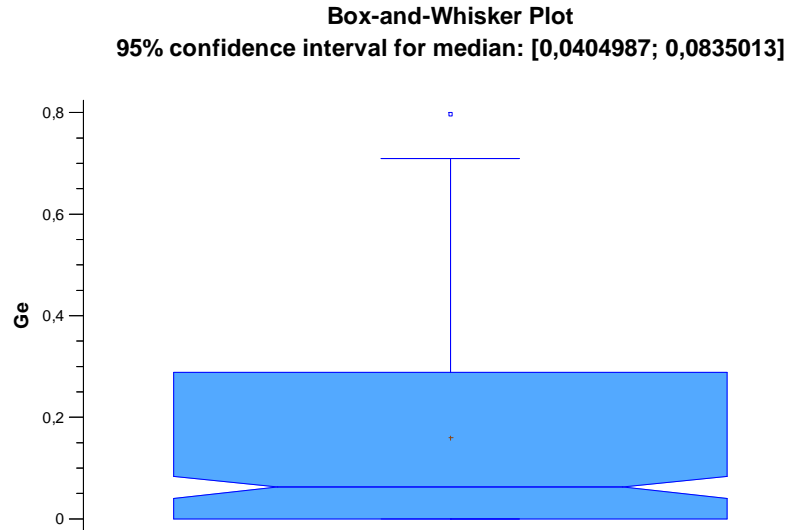


Figura 189. Diagrama Box-Plot para el germanio

En suelos los contenidos de germanio oscilaron entre los 5,60 mg/kg en el alto de Villabilla y varios suelos en los que no se detectó germanio.

## INDIO

Los contenidos de indio oscilan entre los máximos de *Lactarius quietus* 11,52 mg/kg, media de dos muestras, *Clitocybe geotropa* 6,60 mg/kg y *Tricholoma terreum* 1,23 mg/kg y algunas especies en las que no se detectó indio. El contenido máximo en una sola muestra fue 23,51 mg/kg en *Lactarius quietus*. El contenido medio de todas las muestras fue 0,15 mg/kg.

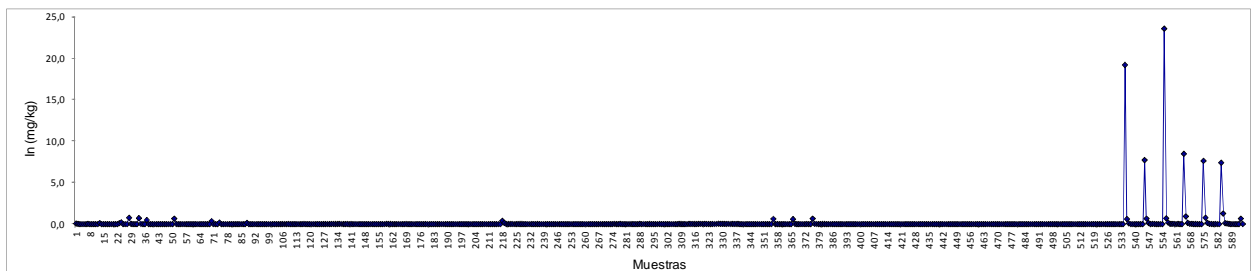


Figura 190. Concentración de indio en las muestras

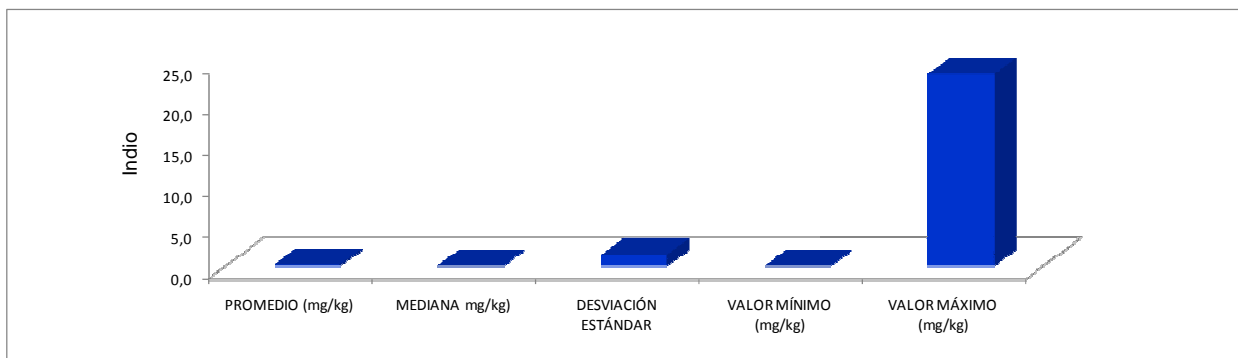


Figura 191. Valores estadísticos de los contenidos de indio en todas las muestras

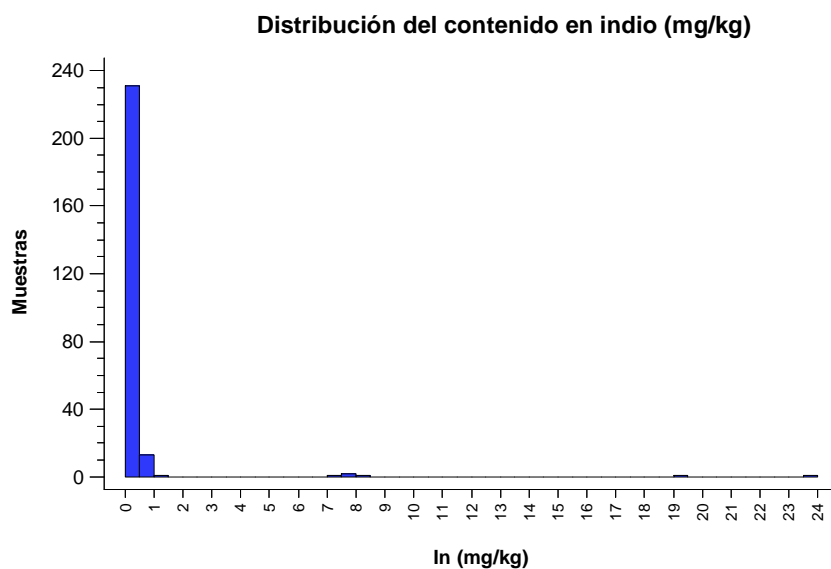


Figura 192. Distribución del contenido en indio

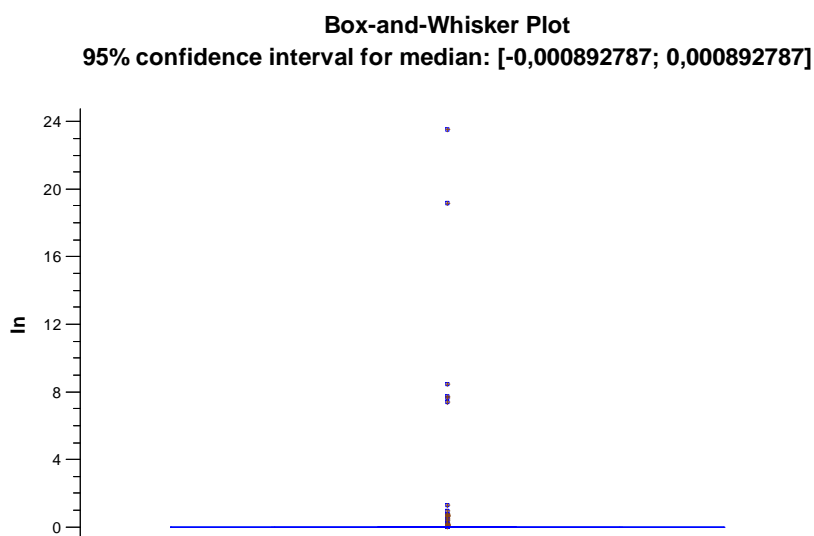


Figura 193. Diagrama Box-Plot para el indio

En suelos los contenidos de indio presentaron valores entre 0,28 mg/kg en el alto de Villalbilla y varios suelos en los que no se detectó indio.

*Lactarius quietus* podría acumular indio, su contenido es 77 veces mayor que el contenido medio aunque habría que estudiar más muestras para comprobar la afirmación anterior.

Por vía oral, el indio se absorbe en muy pequeña proporción y prácticamente no es tóxico. Ninguna muestra del presente estudio presenta riesgo toxicológico considerando este elemento.

### PRASEODIMIO

Los contenidos de praseodimio oscilan entre los máximos de *Stropharia coronilla* 0,75 mg/kg y *Lyophyllum decastes* 0,57 mg/kg y los mínimos de *Chroogomphus rutilus* 0,01 mg/kg y *Boletus regius* 0,03 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 1,55 mg/kg en *Melanoleuca sp.* El contenido medio de todas las muestras fue 0,15 mg/kg.

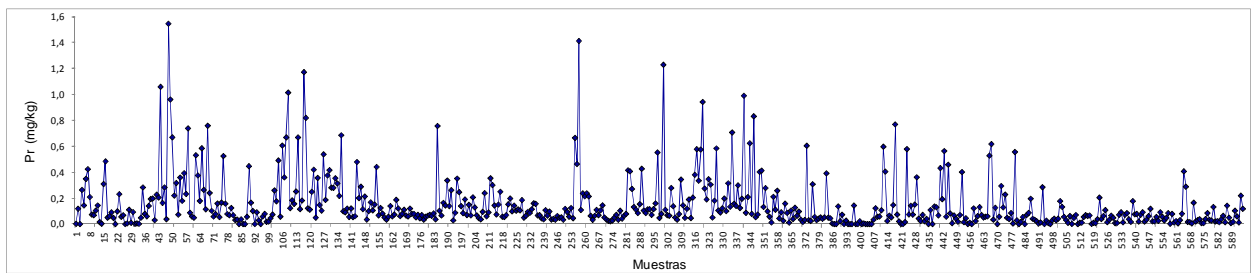


Figura 194. Concentración de praseodimio en las muestras

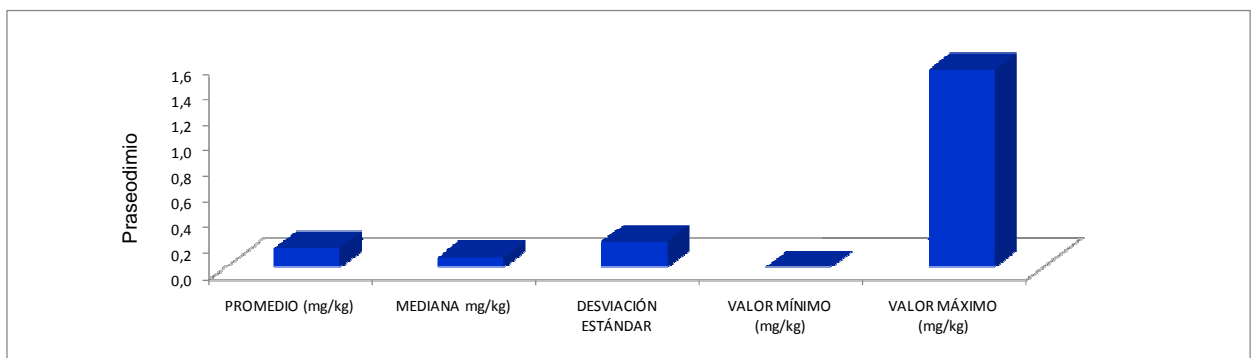


Figura 195. Valores estadísticos de los contenidos de praseodimio en todas las muestras

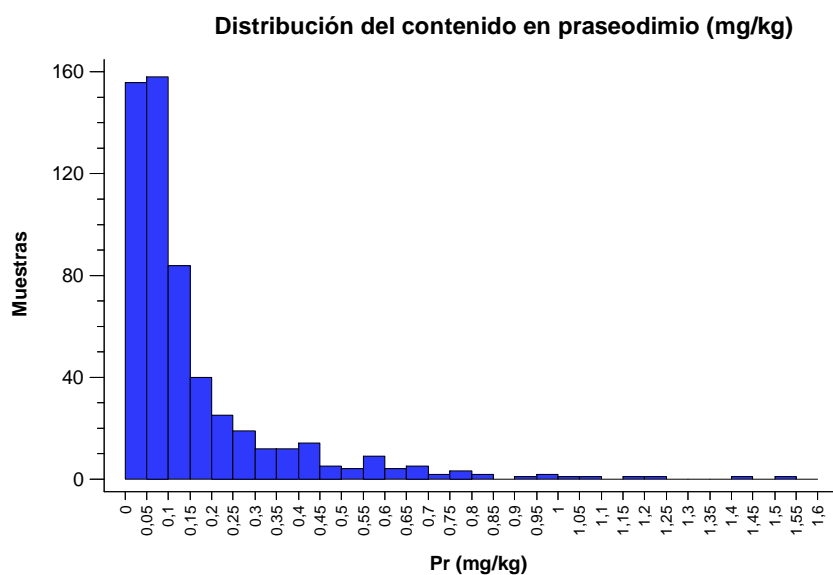


Figura 196. Distribución del contenido en praseodimio

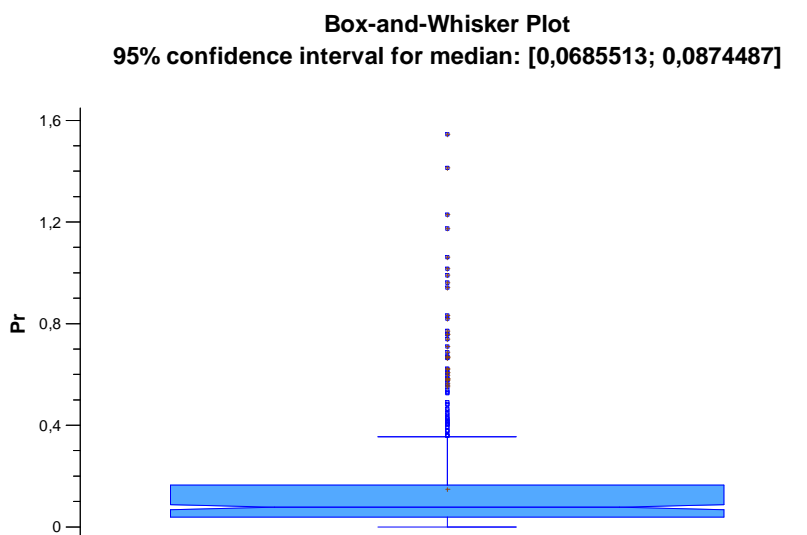


Figura 197. Diagrama Box-Plot para el praseodimio

En suelos los contenidos de praseodimio oscilaron entre los 10,91 mg/kg de un suelo cerca del pueblo de Urrez y los 1,88 mg/kg en Palazuelos de la Sierra.

### GADOLINIO

Los contenidos de gadolinio oscilan entre los máximos de *Stropharia coronilla* 0,57 mg/kg y *Melanoleuca sp.* 0,41 mg/kg y los mínimos de *Clitocybe houghtonii* y *Chroogomphus rutilus* ambos con 0,01 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra

fue 1,03 mg/kg en *Melanoleuca sp.* El contenido medio de todas las muestras fue 0,13 mg/kg.

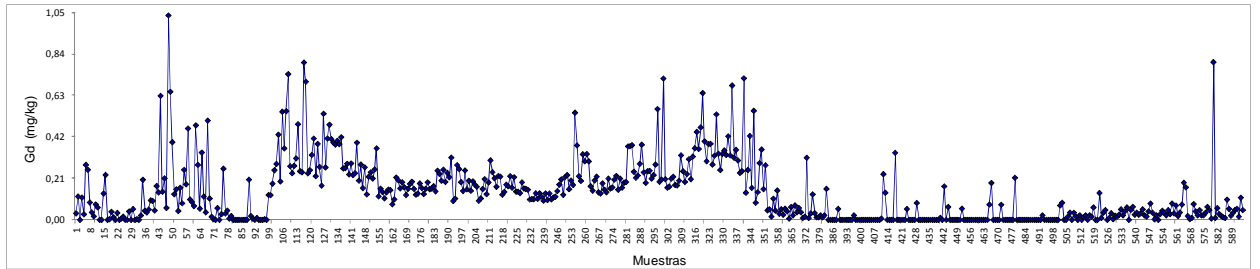


Figura 198. Concentración de gadolinio en las muestras

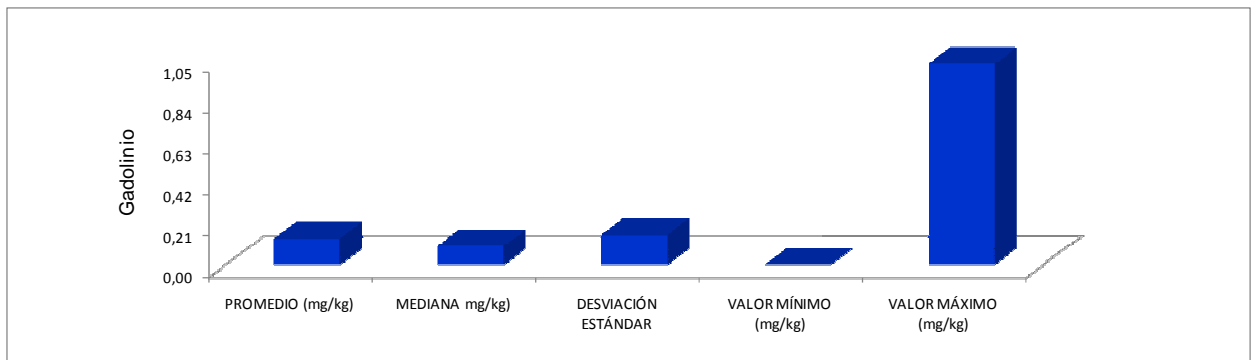


Figura 199. Valores estadísticos de los contenidos de gadolinio en todas las muestras

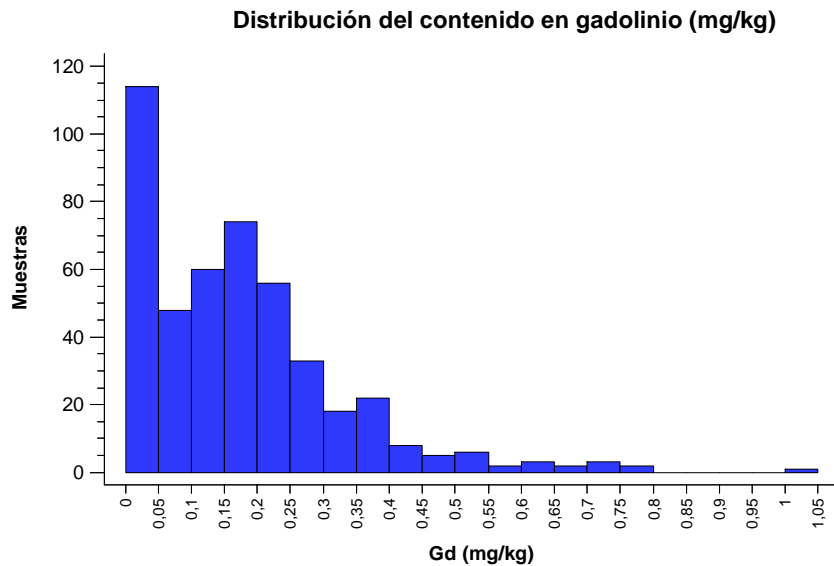


Figura 200. Distribución del contenido en gadolinio

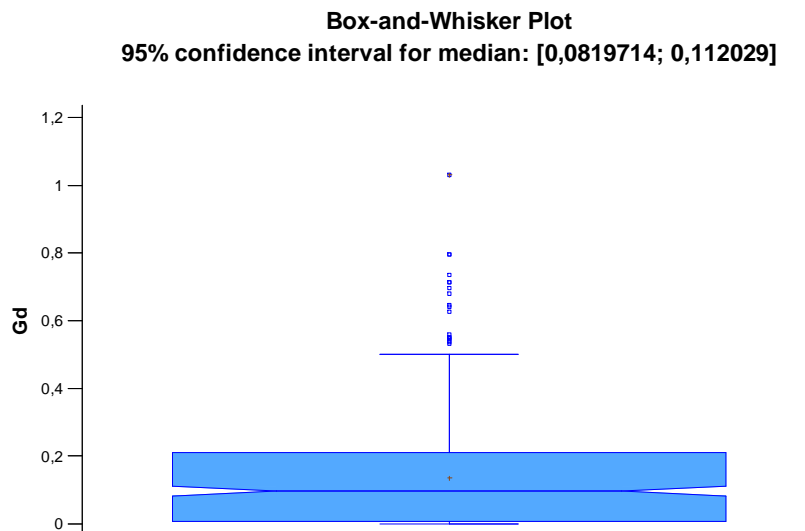


Figura 201. Diagrama Box-Plot para el gadolinio

En suelos los contenidos de gadolinio presentaron valores entre 9,86 mg/kg de un suelo cerca del pueblo de Urrez y 1,38 mg/kg de un suelo en Villamiel de la Sierra.

### NIOBIO

Los contenidos de niobio oscilan entre los máximos de *Suillus bovinus* 6,08 mg/kg y *Stropharia coronilla* 0,19 mg/kg y los mínimos de *Clitocybe houghtonii* y *Chroogomphus rutilus* ambos con niveles de 0,01 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 30,17 mg/kg en *Suillus bovinus*.

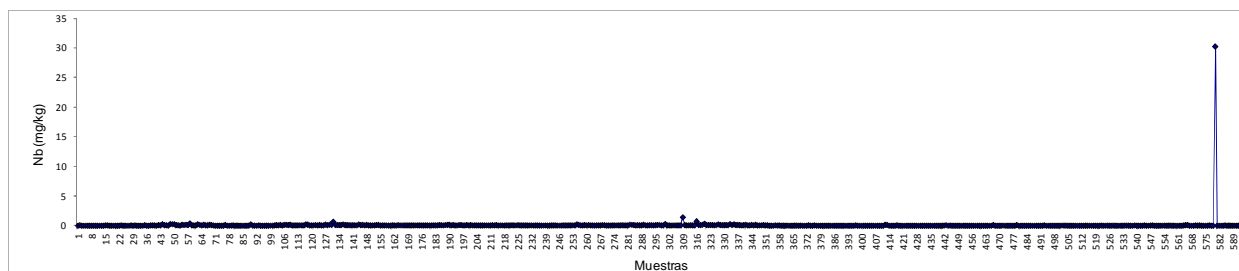


Figura 202. Concentración de niobio en las muestras

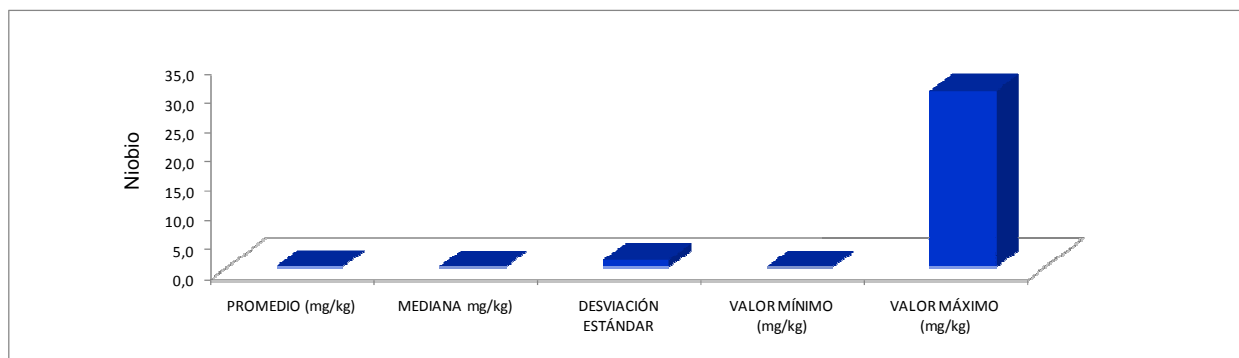


Figura 203. Valores estadísticos de los contenidos de niobio en todas las muestras



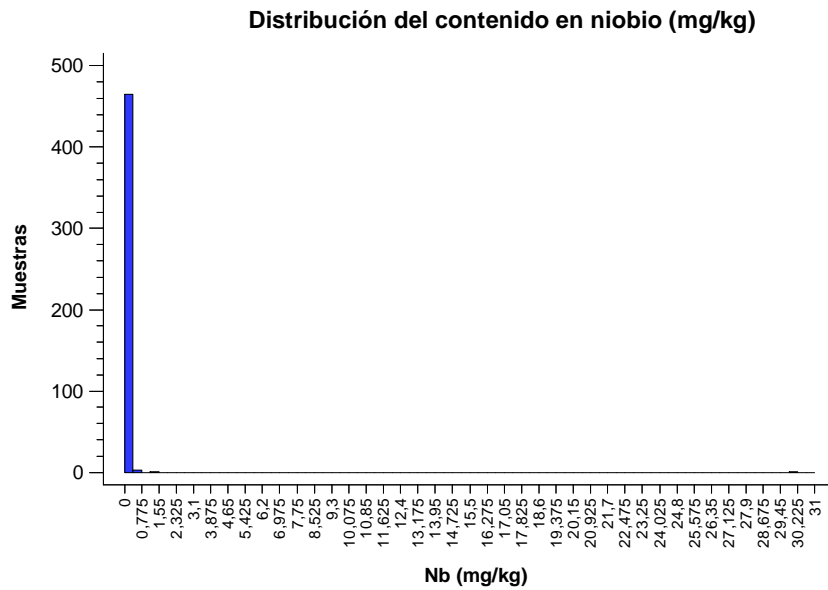


Figura 204. Distribución del contenido en niobio

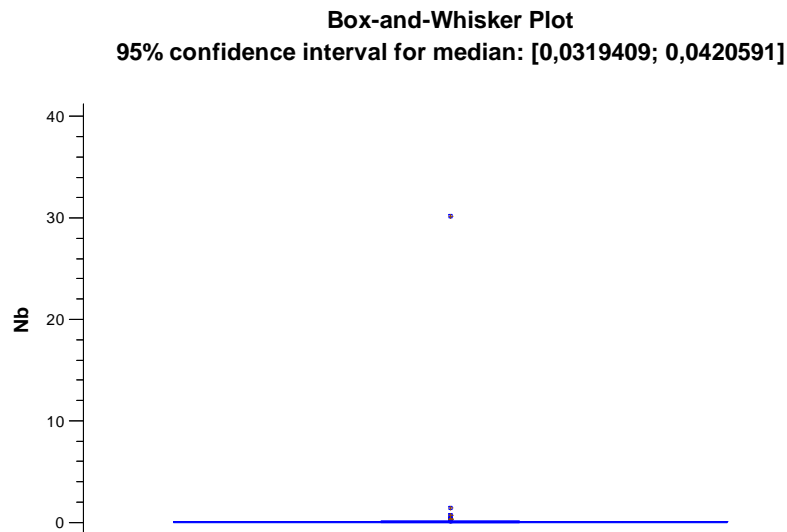


Figura 205. Diagrama Box-Plot para el niobio

En suelos los contenidos de niobio oscilaron entre los 0,83 mg/kg de un suelo cerca del pueblo de Urrez y un suelo en el alto de Villalbilla en el que no se detectó niobio.

*Suillus bovinus* acumula niobio, su contenido es 60 veces superior al contenido medio de las setas estudiadas.

**Grupo VI: Elementos con concentraciones medias menores de 0,1 mg/kg, tierras raras y otros.**

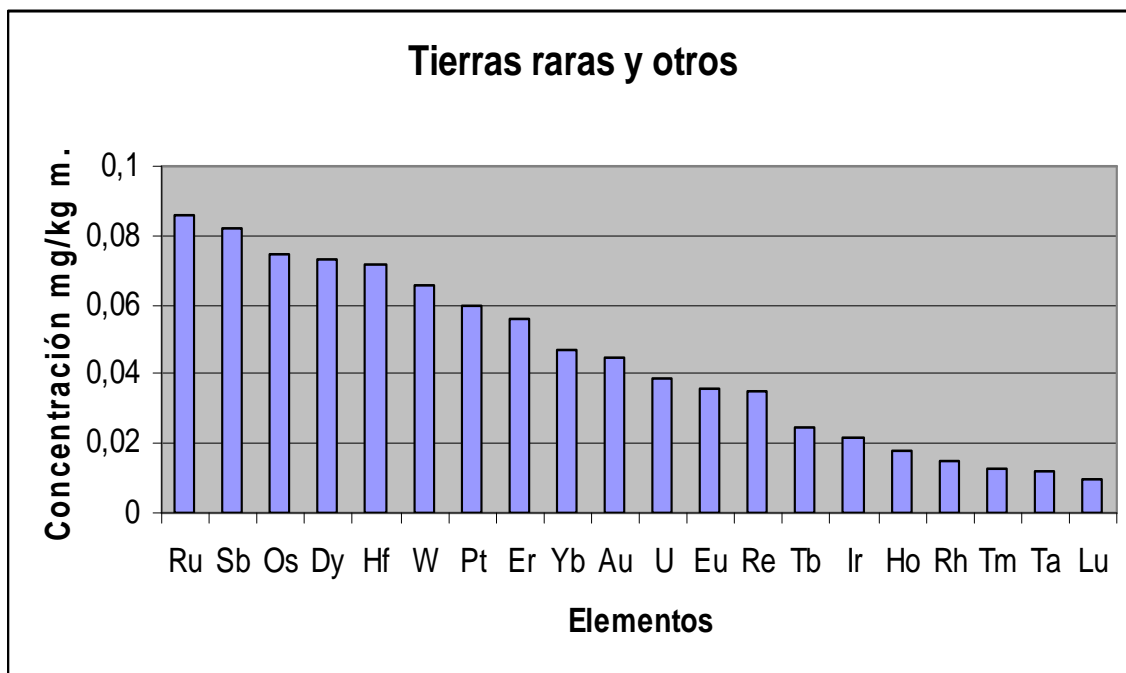


Figura 206. Elementos que aparecen con concentraciones menores de 0,1 mg/kg

**RUTENIO**

Los contenidos de rutenio oscilan entre los máximos de *Agaricus arvensis* 0,32 mg/kg y *Lycoperdon perlatum* 0,19 mg/kg y algunas especies en las que no se encontró rutenio. El contenido máximo en una sola muestra fue 0,45 mg/kg en *Agaricus campestris*. El contenido medio de todas las muestras fue 0,09 mg/kg.

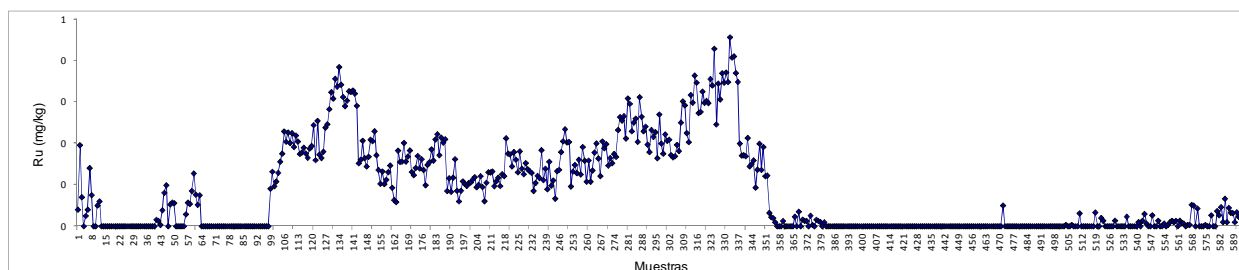


Figura 207. Concentración de rutenio en las muestras

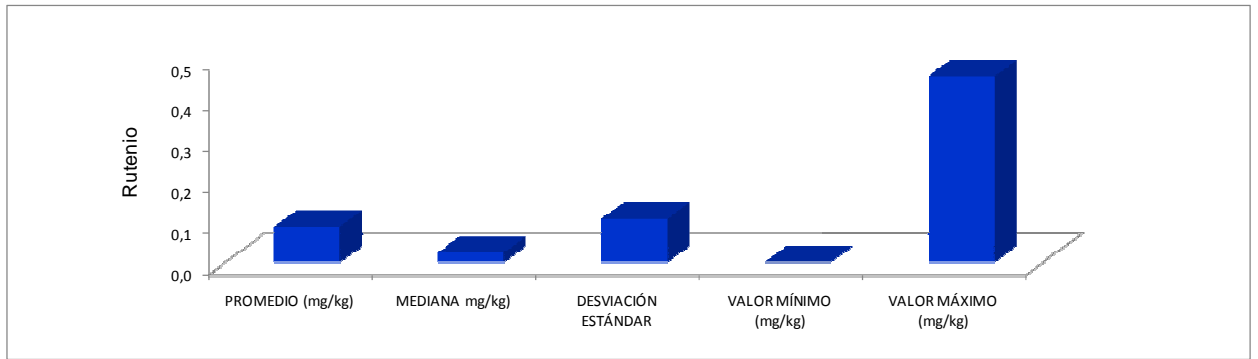


Figura 208. Valores estadísticos de los contenidos de rutenio en todas las muestras

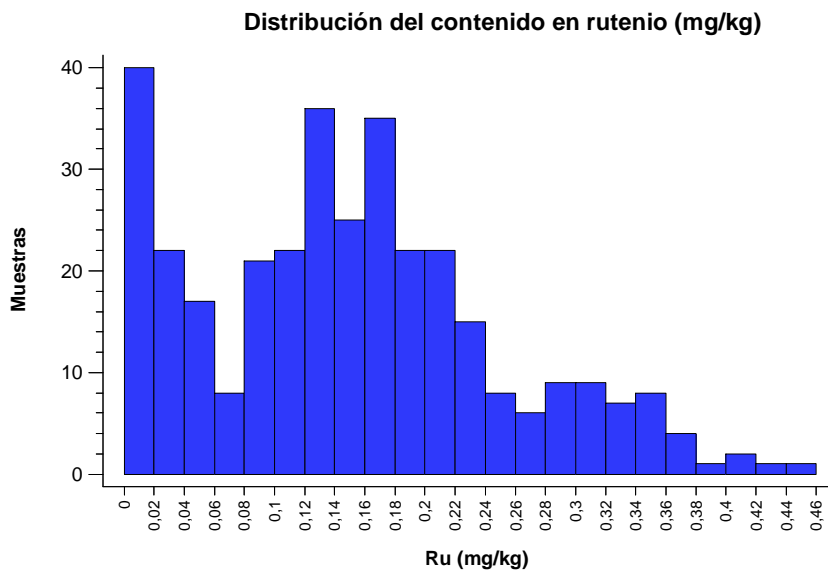


Figura 209. Distribución del contenido en rutenio

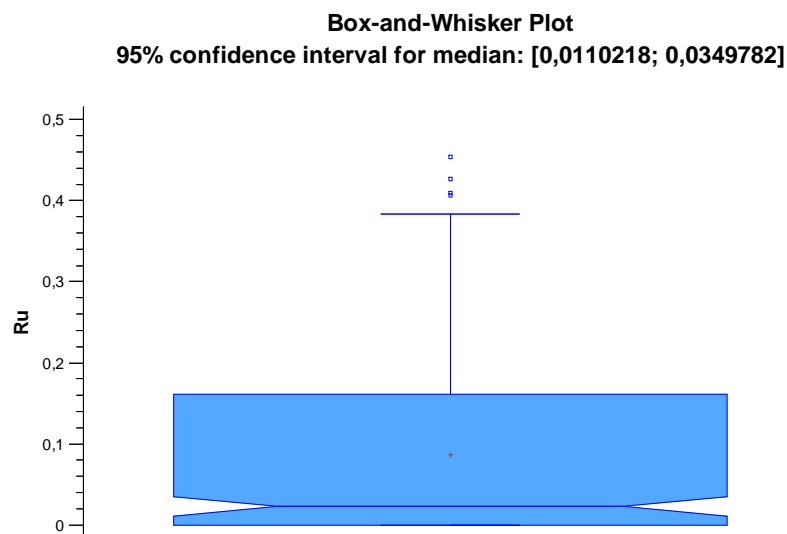


Figura 210. Diagrama Box-Plot para el rutenio

En suelos los contenidos de rutenio presentaron valores entre 1,46 mg/kg en un suelo de Turrientes y varios suelos en los que no se detectó rutenio.

*Agaricus arvensis* acumula rutenio, su contenido ya que es 36 veces mayor que el contenido medio de las setas estudiadas.

### ANTIMONIO

Los contenidos de antimonio oscilan entre los máximos de *Suillus bovinus* 1,12 mg/kg y *Tricholoma pessundatum* 0,31 mg/kg, el contenido de *Collybia tenacella* fue 5,47 mg/kg. En algunas especies no se detectó antimonio. El contenido máximo en una sola muestra fue 10,94 mg/kg en *Collybia tenacella*.

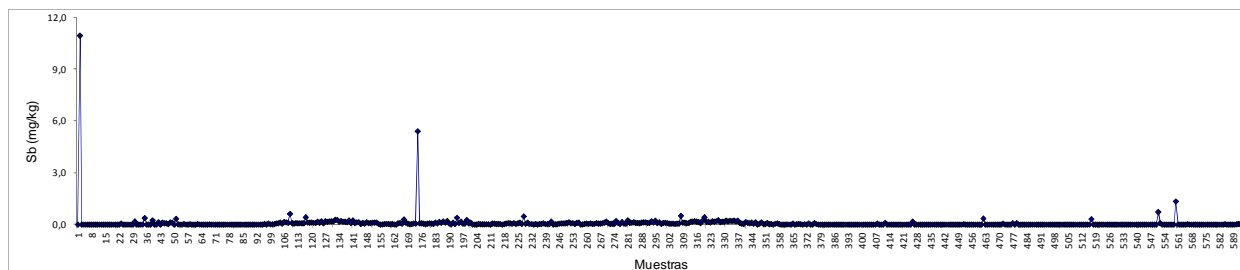


Figura 211. Concentración de antimonio en las muestras

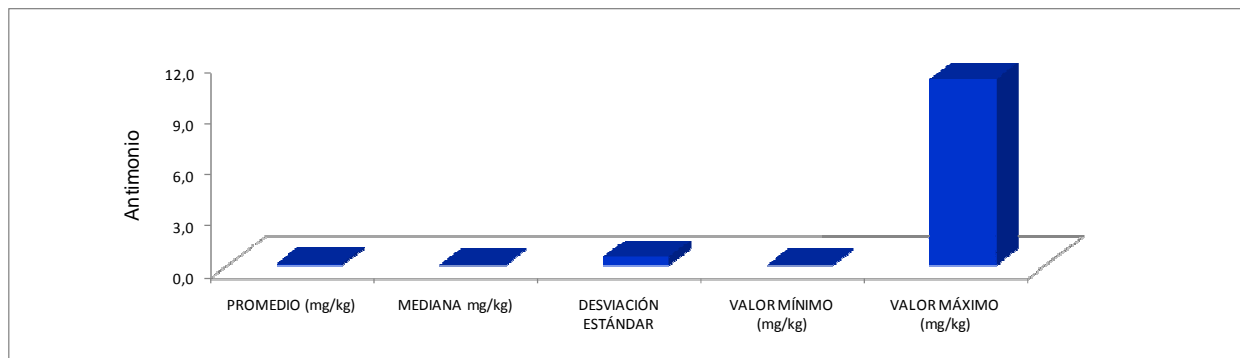


Figura 212. Valores estadísticos de los contenidos de antimonio en todas las muestras

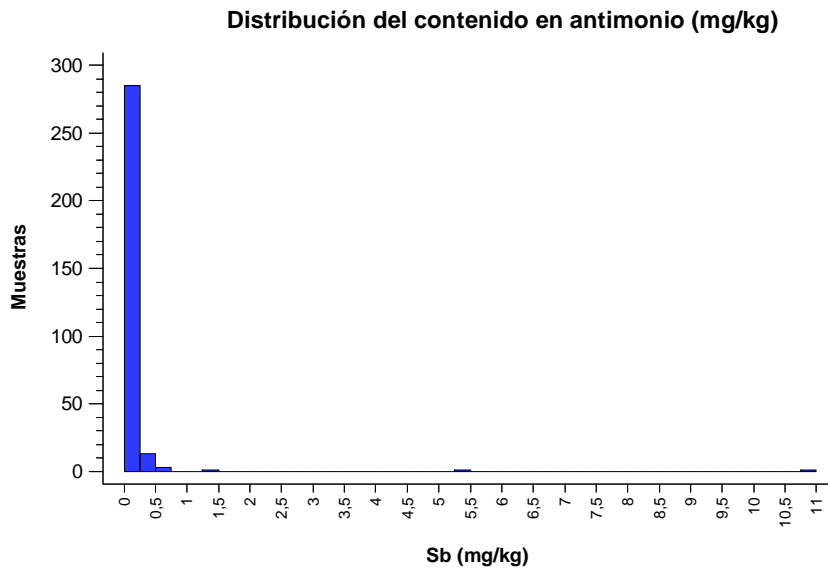


Figura 213. Distribución del contenido en antimonio



Figura 214. Diagrama Box-Plot para el antimonio

En suelos los contenidos de antimonio oscilaron entre los 4,08 mg/kg en un suelo del alto de Villalbilla y varios suelos en los que no se detectó antimonio.

Nuestro promedio, 0,08 mg/kg de antimonio, parece mostrar que los suelos donde se recogieron las setas no estaban contaminados, puesto que en algunos trabajos se ha dado como contenido medio de antimonio en setas para lugares no contaminados menos de 0,1 mg/kg (Borovicka *et al*, 2006).

Se citan sobre todo como especies acumuladoras *Chalciporus* y *Suillus* (Kalac, 2010); (Falandysz and Gucia, 2008) citan también como especies acumuladoras a *Macrolepiota procera* y *Boletus edulis*. Nuestros datos confirman que el género *Suillus* es acumulador. *Collybia tenacella* podría ser acumuladora ya que su contenido medio es 66 veces mayor que el contenido medio en el presente trabajo, pero habría que analizar más muestras para confirmarlo ya que solo se analizaron dos muestras.

El antimonio es uno de los pocos elementos que en algunas especies se acumula más en el pie que en el sombrero de las setas (Latiff *et al*, 1996).

### OSMIO

Los contenidos de osmio oscilan entre los máximos de *Agaricus arvensis* 0,25 mg/kg y *Entoloma lividoalbum* 0,16 mg/kg y algunas especies en las que no se detectó osmio. El contenido máximo en una sola muestra fue 0,35 mg/kg en *Amanita muscaria*. El contenido medio de todas las muestras fue 0,07 mg/kg.

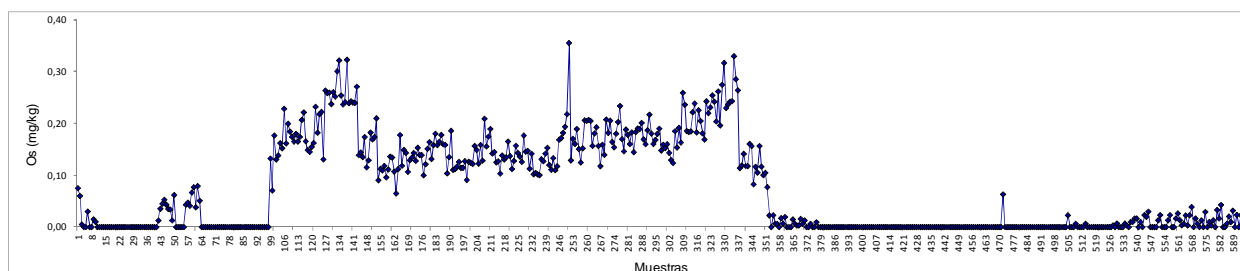


Figura 215. Concentración de osmio en las muestras

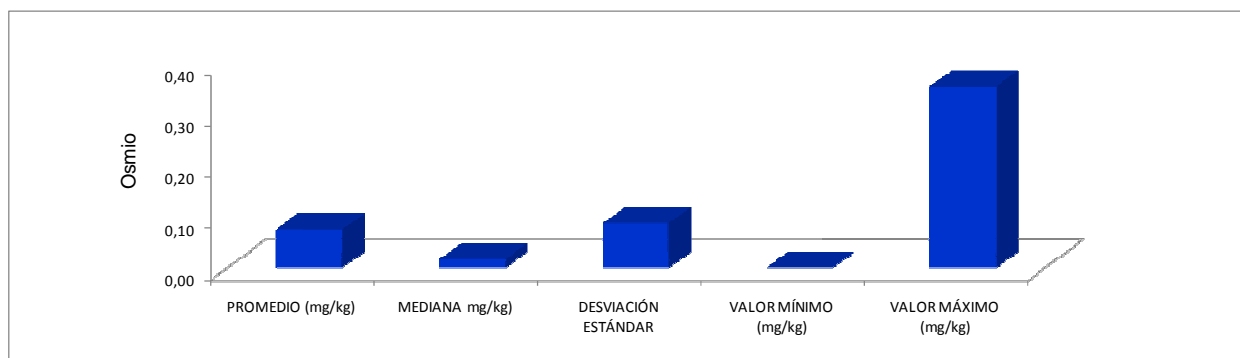


Figura 216. Valores estadísticos de los contenidos de osmio en todas las muestras

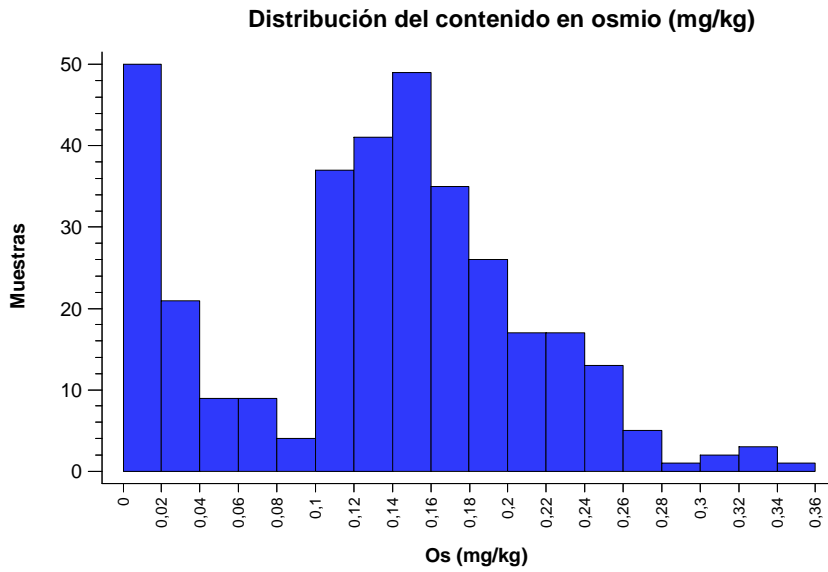


Figura 217. Distribución del contenido en osmio

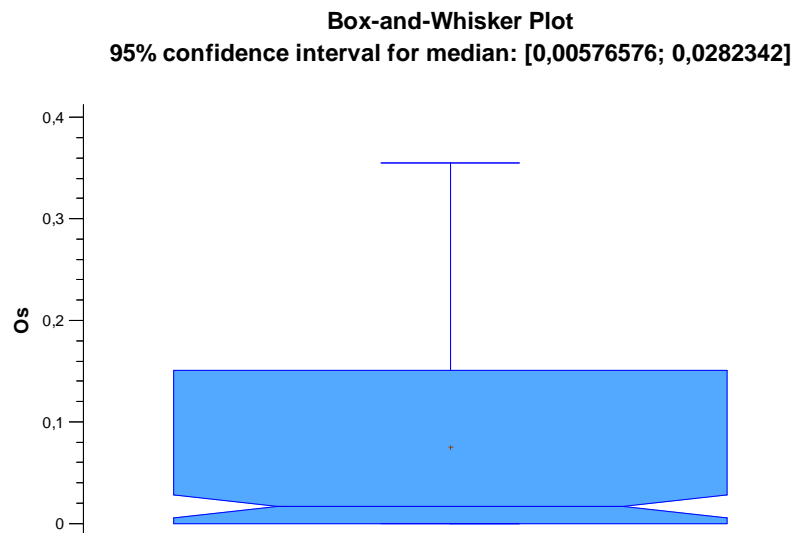


Figura 218. Diagrama Box-Plot para el osmio

En suelos los contenidos de osmio presentaron valores entre 5,40 mg/kg en un suelo del alto de Villabilla y varios suelos en los que no se detectó osmio.

## DISPROSIO

Los contenidos de disprosio oscilan entre los máximos de *Stropharia coronilla* 0,30 mg/kg y *Melanoleuca sp.* 0,24 mg/kg y algunas especies en las que no se encontró disprosio. El contenido máximo en una sola muestra fue 0,63 mg/kg en *Melanoleuca sp.* El contenido medio de todas las muestras fue 0,07 mg/kg.

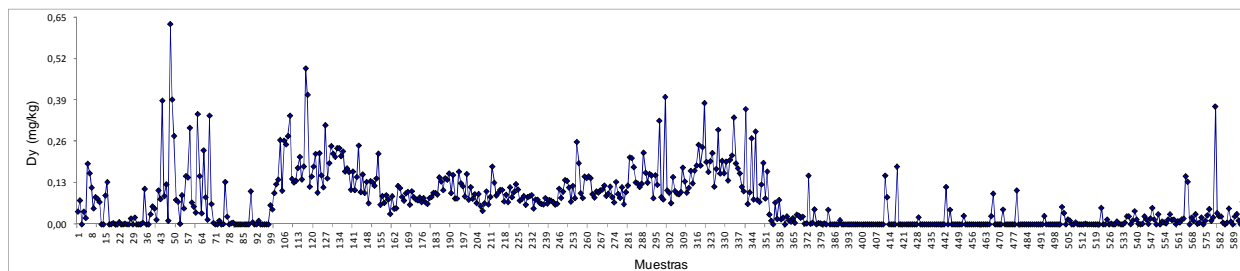


Figura 219. Concentración de disprosio en las muestras

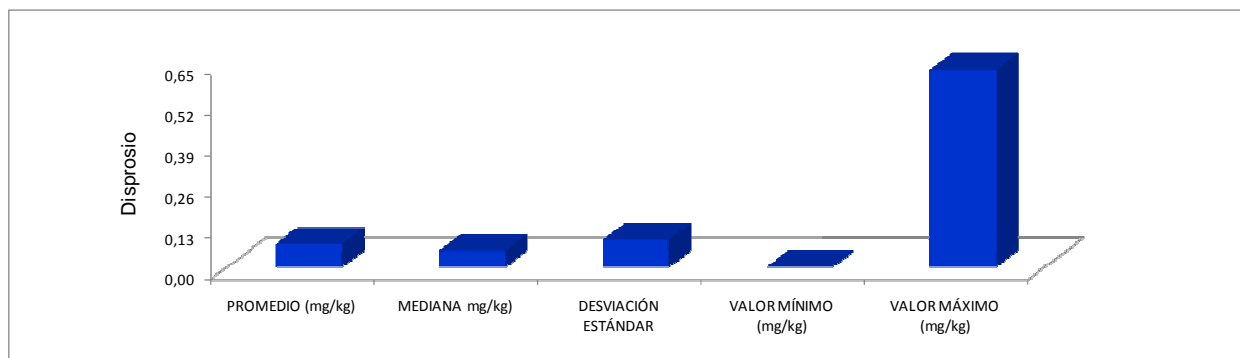


Figura 220. Valores estadísticos de los contenidos de disprosio en todas las muestras

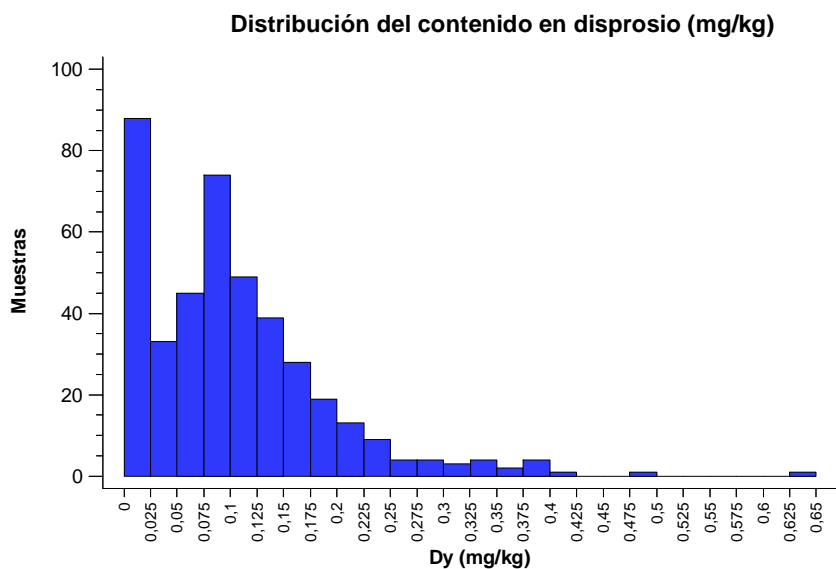


Figura 221. Distribución del contenido en disprosio



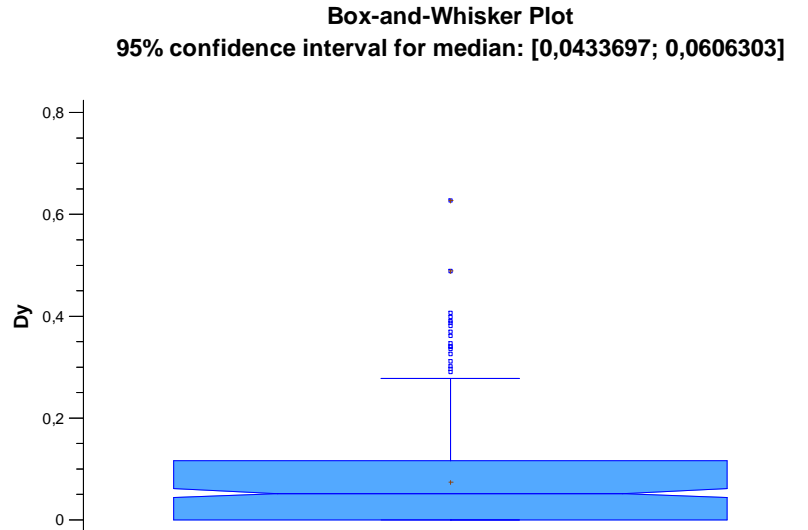


Figura 222. Diagrama Box-Plot para el disprosio

En suelos los contenidos de disprosio oscilaron entre los 7,98 mg/kg de un suelo cerca del pueblo de Urrez y los 0,49 mg/kg en Palazuelos de la Sierra.

### HAFNIO

Los contenidos de hafnio oscilan entre los máximos de *Agaricus arvensis* 0,82 mg/kg y *Amanita muscaria* 0,18 mg/kg y los mínimos de *Amanita panterina* 0,01 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 2,09 mg/kg en *Agaricus arvensis*. El contenido medio de todas las muestras fue 0,07 mg/kg.

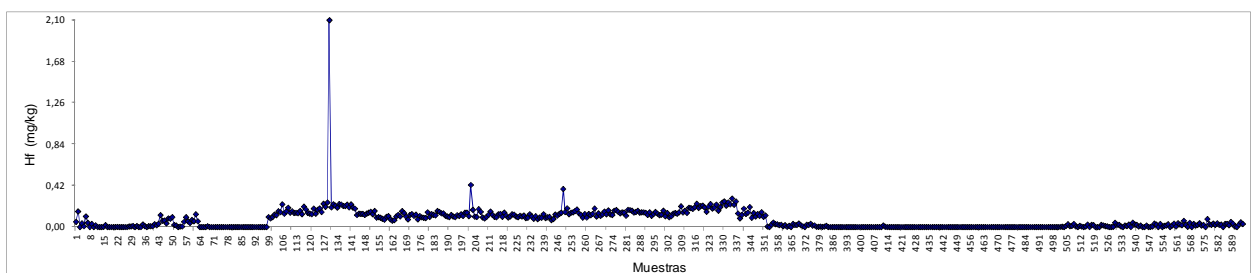


Figura 223. Concentración de hafnio en las muestras

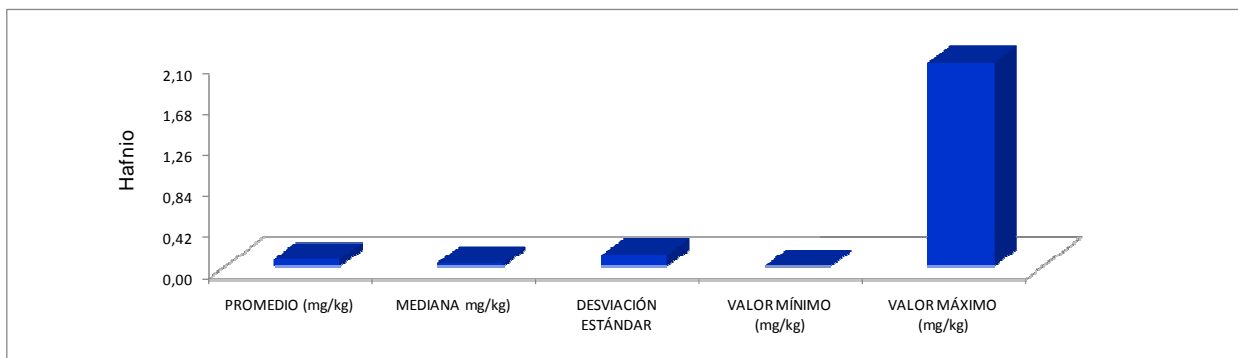


Figura 224. Valores estadísticos de los contenidos de hafnio en todas las muestras

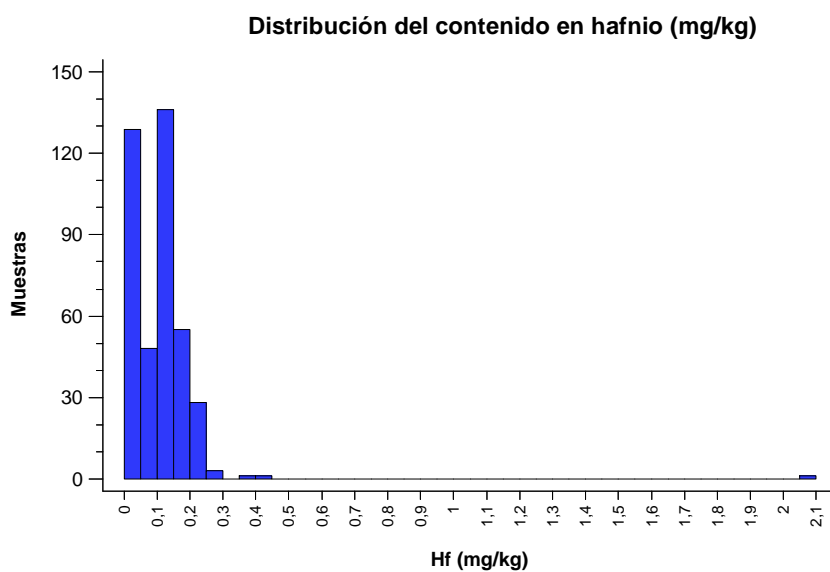


Figura 225. Distribución del contenido en hafnio

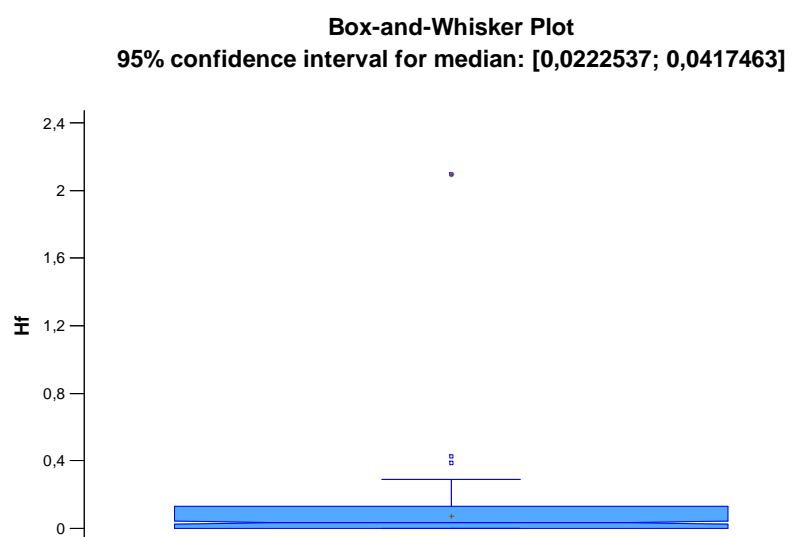


Figura 226. Diagrama Box-Plot para el hafnio

En suelos los contenidos de hafnio presentaron valores entre 3,10 mg/kg en el alto de Villalbilla y 0,11 mg/kg en un suelo forestal de San Juan de Ortega.

*Agaricus arvensis* acumula hafnio, su contenido es 11 veces superior al contenido medio.

## WOLFRAMIO

Los contenidos de wolframio oscilan entre los máximos de *Agaricus arvensis* 0,20 mg/kg y *Stropharia coronilla* 0,16 mg/kg y algunas especies en las que no se detectó wolframio.

El contenido máximo en una sola muestra fue 0,39 mg/kg en *Lactarius deliciosus*. El contenido medio de todas las muestras fue 0,07 mg/kg.

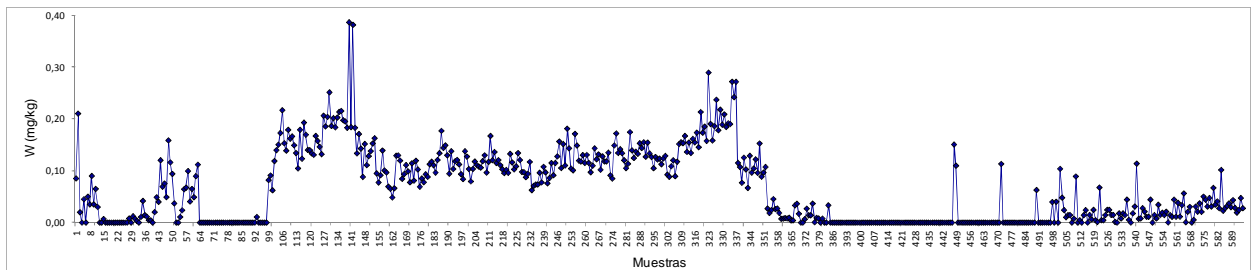


Figura 227. Concentración de wolframio en las muestras

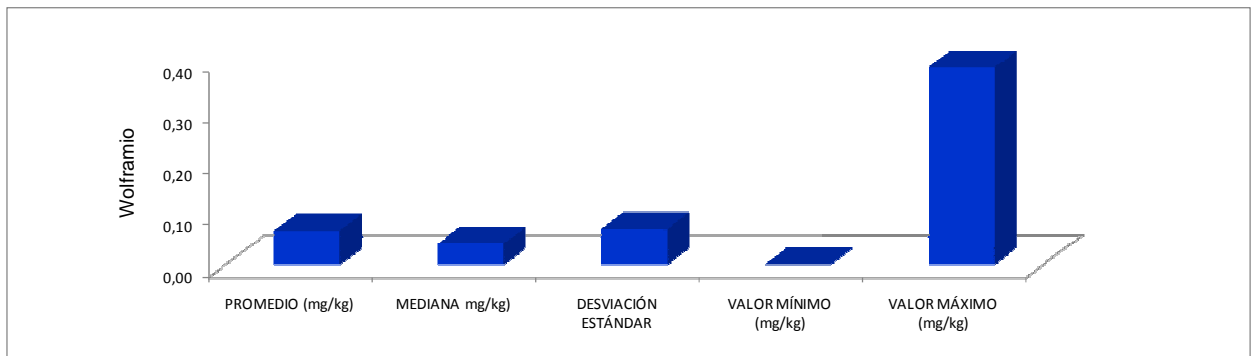


Figura 228. Valores estadísticos de los contenidos de wolframio en todas las muestras

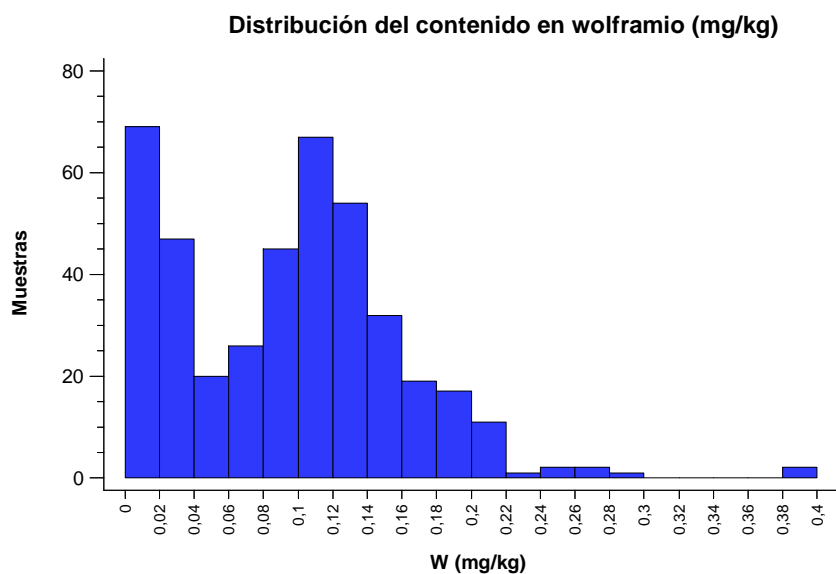


Figura 229. Distribución del contenido en wolframio

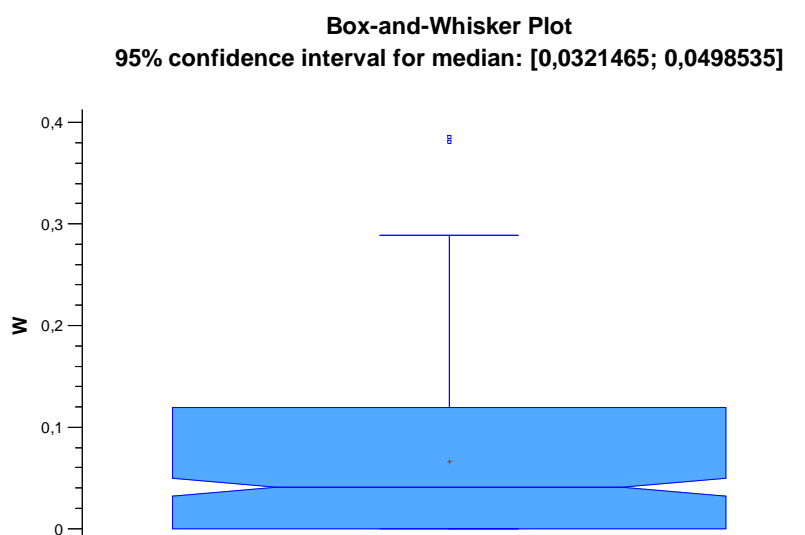


Figura 230. Diagrama Box-Plot para el wolframio

En suelos los contenidos de wolframio oscilaron entre los 3,45 mg/kg en el alto de Villalbilla y varios suelos en los que no se detectó wolframio.

## PLATINO

Los contenidos de platino oscilan entre los máximos de *Agaricus arvensis* 0,20 mg/kg y *Lycoperdon perlatum* 0,14 mg/kg. En algunas especies en las que no se detectó platino. El contenido máximo en una sola muestra fue 0,28 mg/kg en *Lycoperdon perlatum*. El contenido medio de todas las muestras fue 0,06 mg/kg.

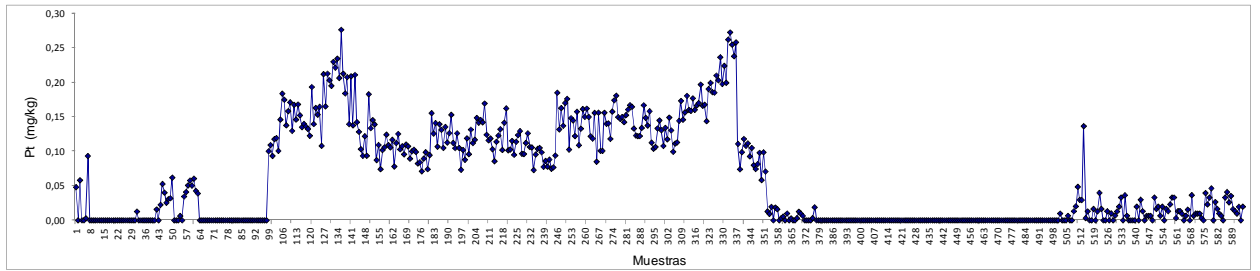


Figura 231. Concentración de platino en las muestras

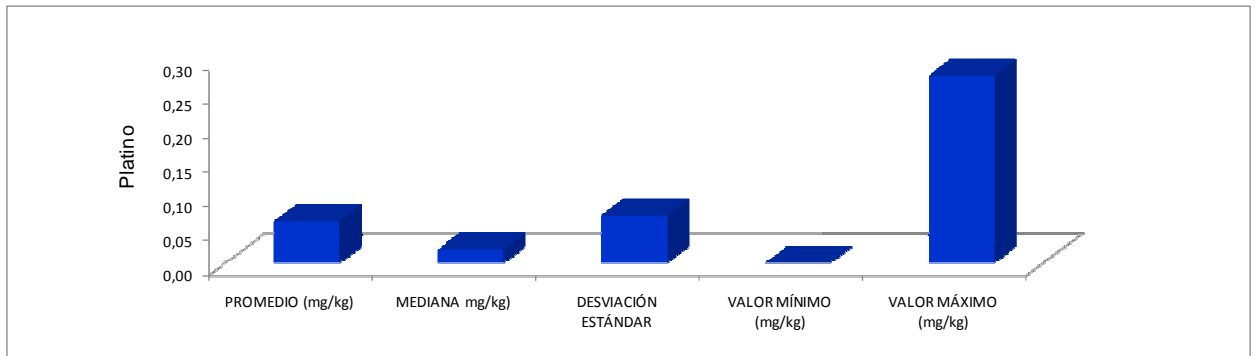


Figura 232. Valores estadísticos de los contenidos de platino en todas las muestras

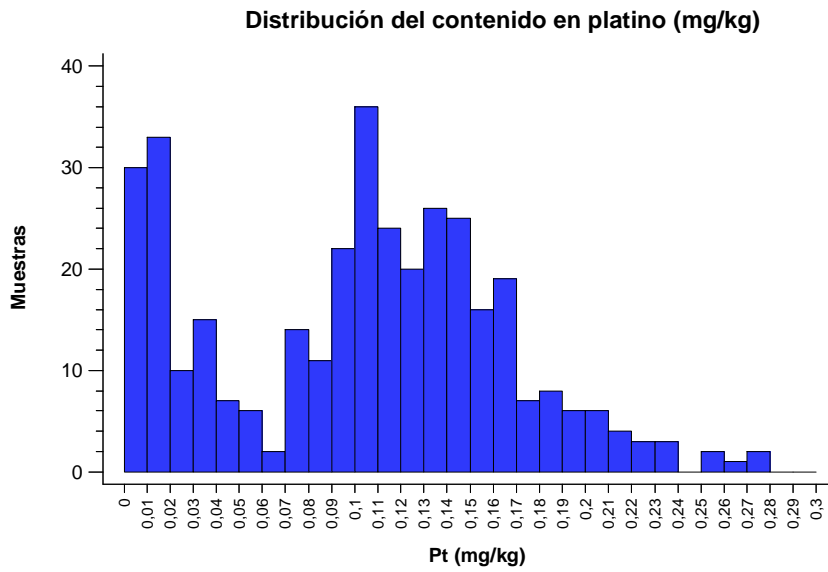


Figura 233. Distribución del contenido en platino

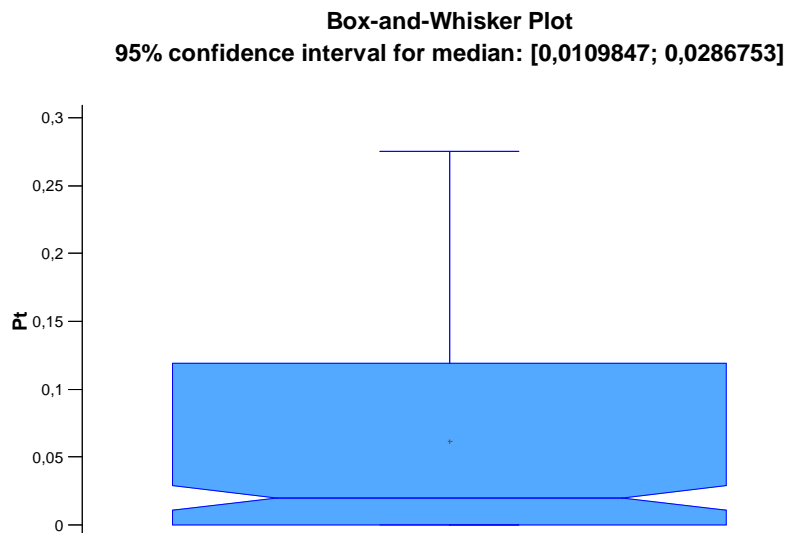


Figura 234. Diagrama Box-Plot para el platino

En suelos los contenidos de platino presentaron valores entre 4,08 mg/kg en el alto de Villalbilla y 0,02 mg/kg en un suelo forestal en Salguero de Juarros.

### ERBIO

Los contenidos de erbio oscilan entre los máximos de *Stropharia coronilla* 0,19 mg/kg y *Melanoleuca sp.* 0,16 mg/kg y los mínimos de *Agaricus langei* 0,01 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 0,35 mg/kg en *Melanoleuca sp.* El contenido medio de todas las muestras fue 0,05 mg/kg.

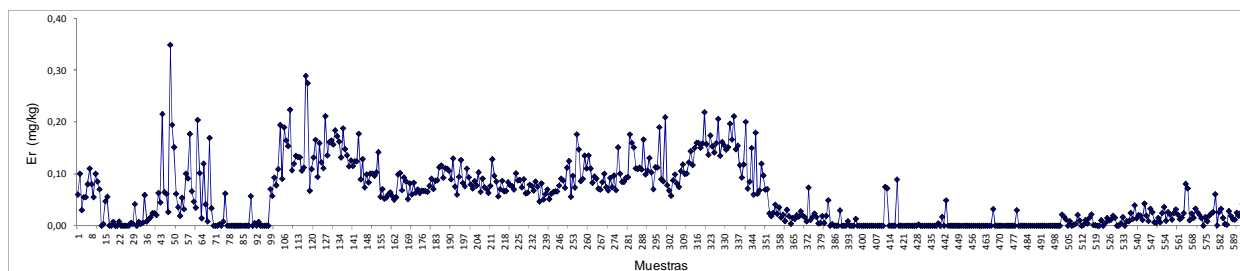


Figura 235. Concentración de erbio en las muestras

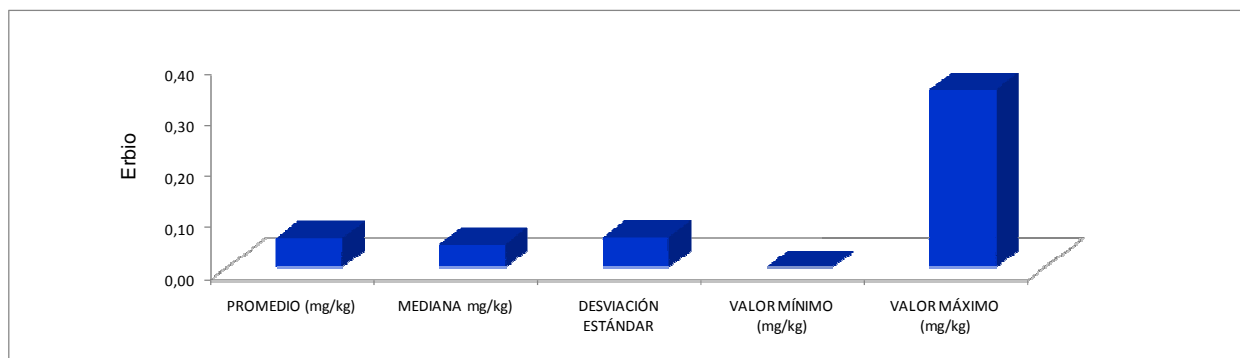


Figura 236. Valores estadísticos de los contenidos de erbio en todas las muestras

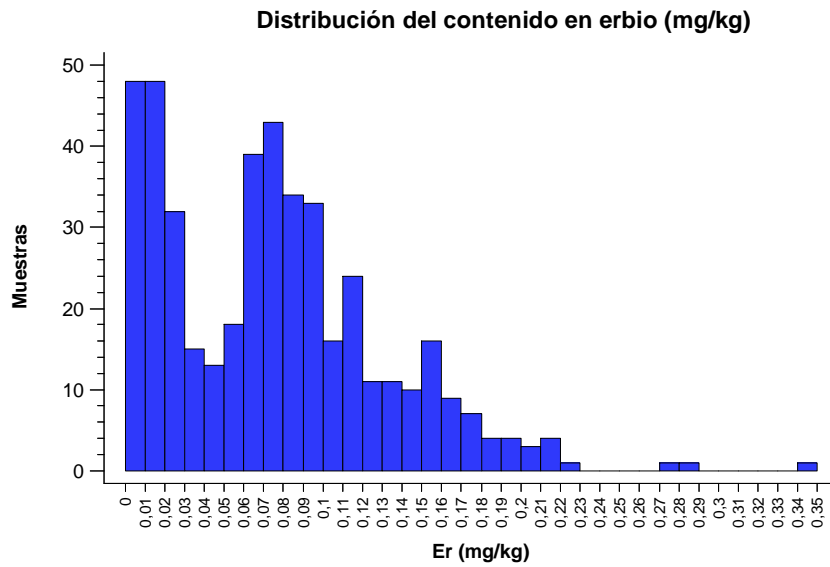


Figura 237. Distribución del contenido en erbio

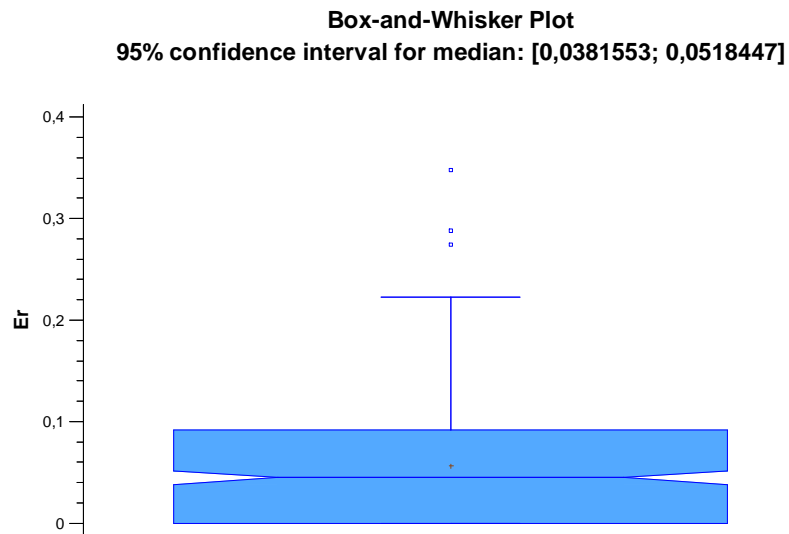


Figura 238. Diagrama Box-Plot para el erbio

En suelos los contenidos de erbio oscilaron entre los 5,43 mg/kg en un suelo cerca del pueblo de Urrez y un suelo de Villamiel de la Sierra en el que no se detectó erbio.

### ITERBIO

Los contenidos de iterbio oscilan entre los máximos de *Stropharia coronilla* 0,16 mg/kg y *Agaricus arvensis* 0,14 mg/kg y algunas especies en las que no se encontró iterbio. El contenido máximo en una sola muestra fue 0,26 mg/kg en *Stropharia coronilla*. El contenido medio de todas las muestras fue 0,05 mg/kg.

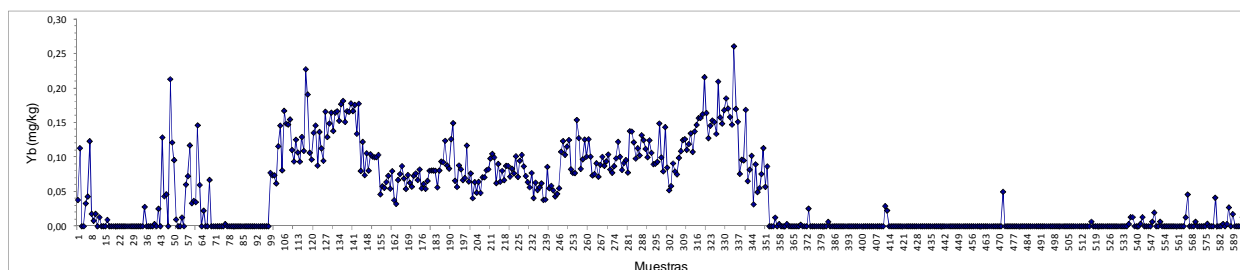


Figura 239. Concentración de iterbio en las muestras

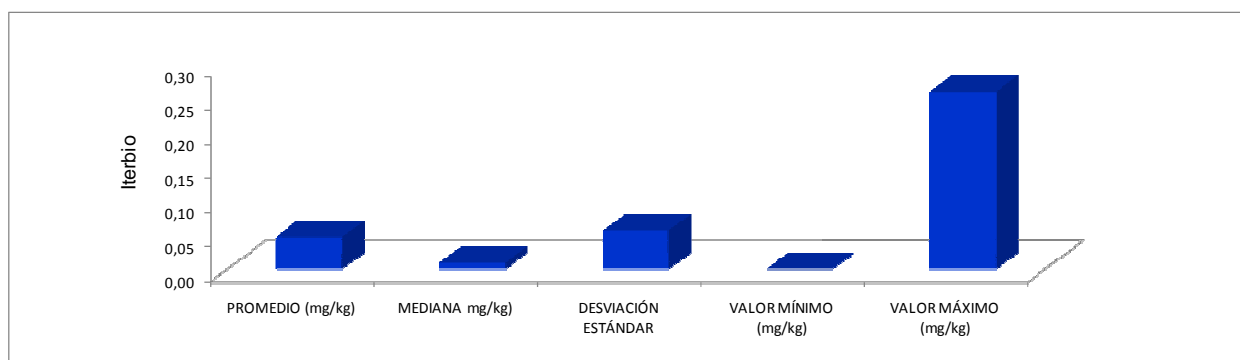


Figura 240. Valores estadísticos de los contenidos de iterbio en todas las muestras

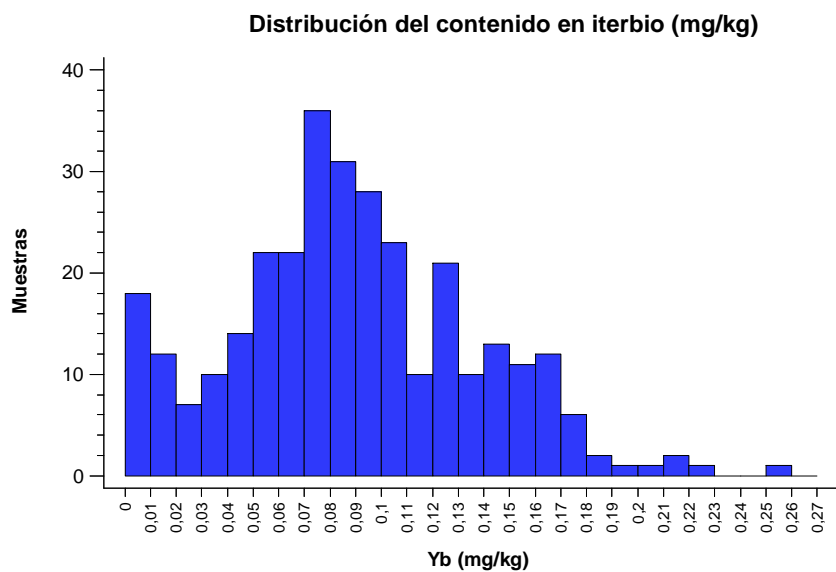


Figura 241. Distribución del contenido en iterbio



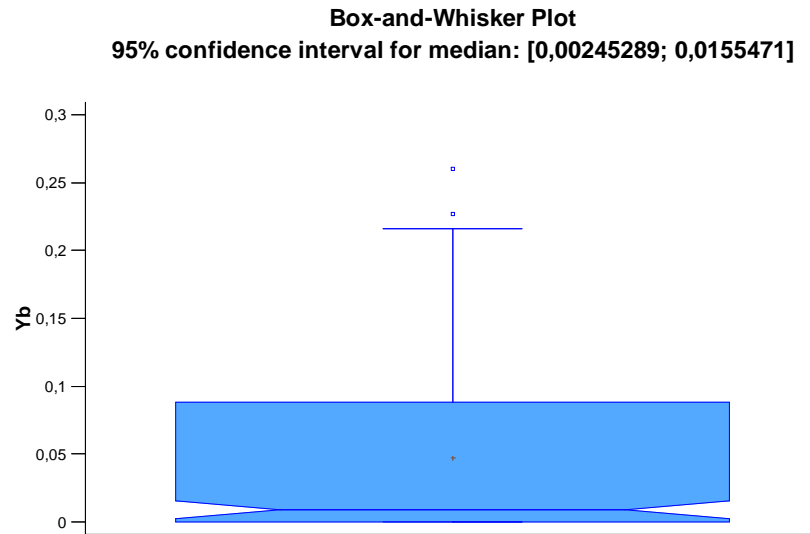


Figura 242. Diagrama Box-Plot para el iterbio

En suelos los contenidos de iterbio presentaron valores entre 3,32 mg/kg cerca del pueblo de Urrez y 0,18 mg/kg en Palazuelos de la Sierra.

## ORO

Los contenidos de oro oscilan entre los máximos de *Agaricus arvensis* 0,16 mg/kg y *Calocybe constricta* 0,14 mg/kg y algunas especies en las que no se detectó oro. El contenido máximo en una sola muestra fue 0,35 mg/kg en *Agaricus campestris*.

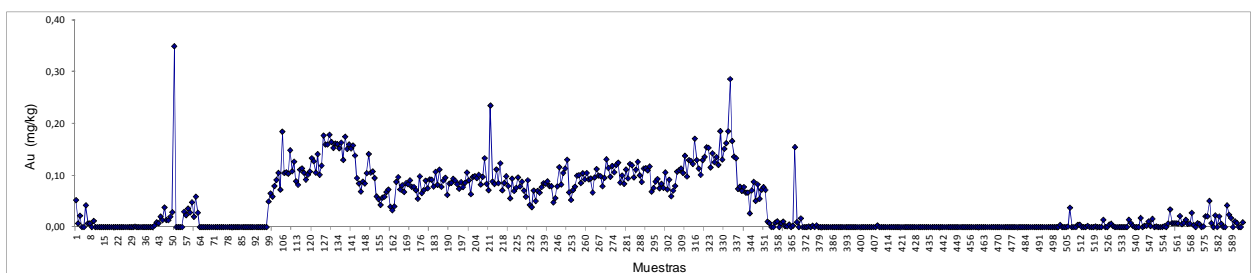


Figura 243. Concentración de oro en las muestras

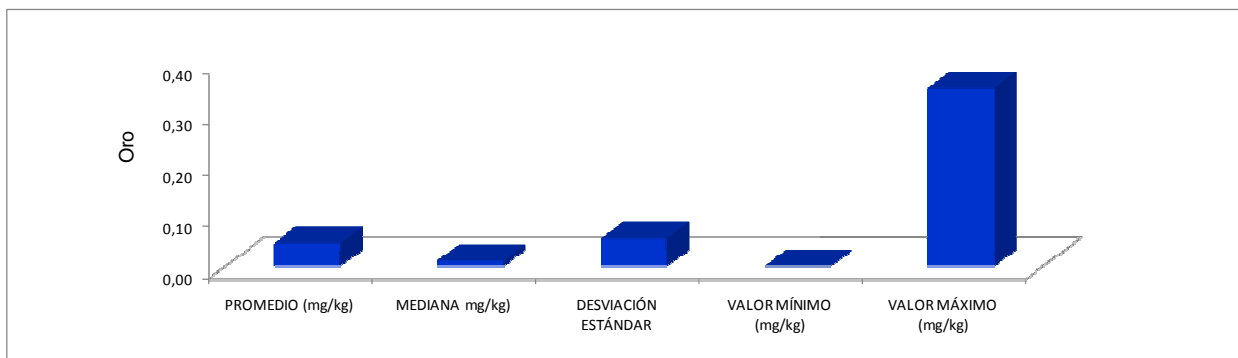


Figura 244. Valores estadísticos de los contenidos de oro en todas las muestras

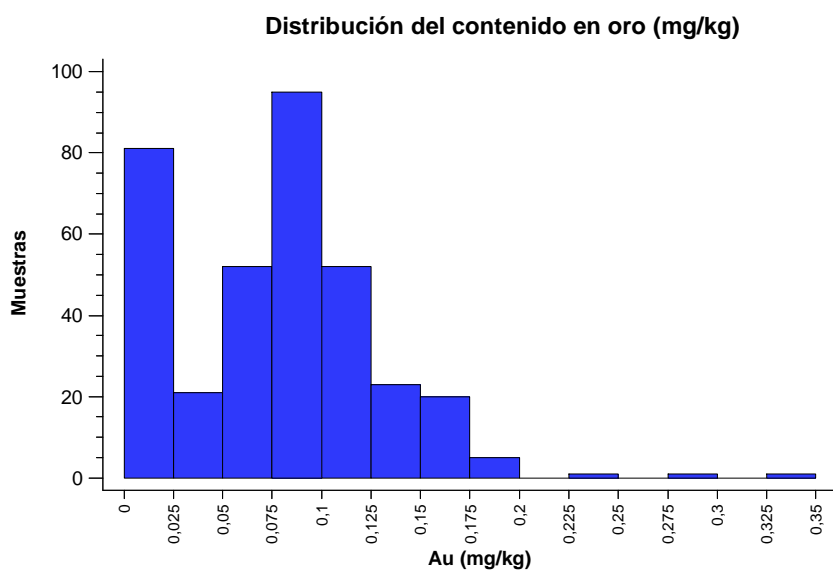


Figura 245. Distribución del contenido en oro

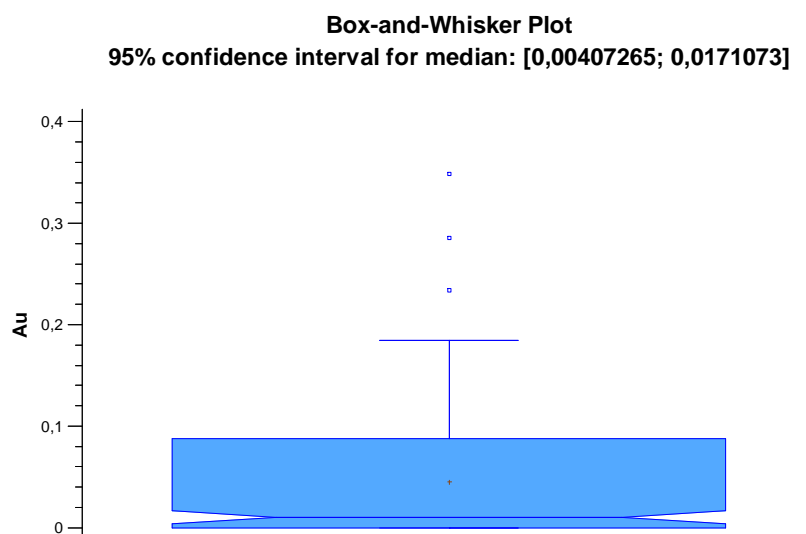


Figura 246. Diagrama Box-Plot para el oro

En suelos los contenidos de oro oscilaron entre los 2,8 mg/kg en el alto de Villalbilla y varios suelos en los que no se detectó oro.

Se considera el contenido medio de oro en setas menor de 0,02 mg/kg; en nuestra tesis el contenido medio de todas las muestras es 0,05 mg/kg, ligeramente superior. Byrne *et al* (1979) citan un contenido máximo de 0,78 mg/kg en *Agaricus campestris*.

## URANIO

Los contenidos de uranio oscilan entre los máximos de *Coprinus comatus* 0,56 mg/kg y *Clitocybe houghtonii* 0,54 mg/kg y muchas especies en las que no se llegó a detectar uranio. El contenido máximo en una sola muestra fue 2,55 mg/kg en *Coprinus comatus*. El contenido medio de todas las muestras fue 0,04 mg/kg.

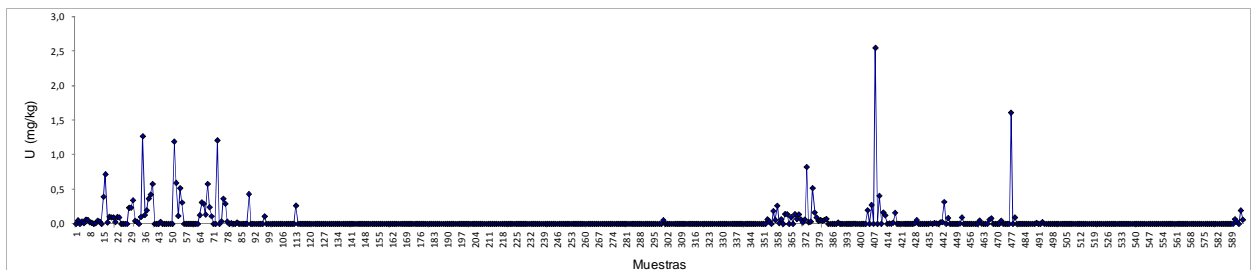


Figura 247. Concentración de uranio en las muestras

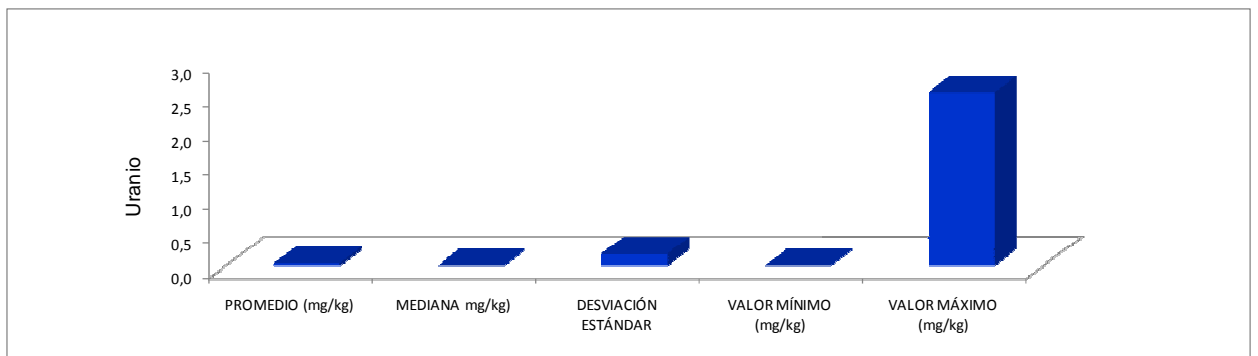


Figura 248. Valores estadísticos de los contenidos de uranio en todas las muestras

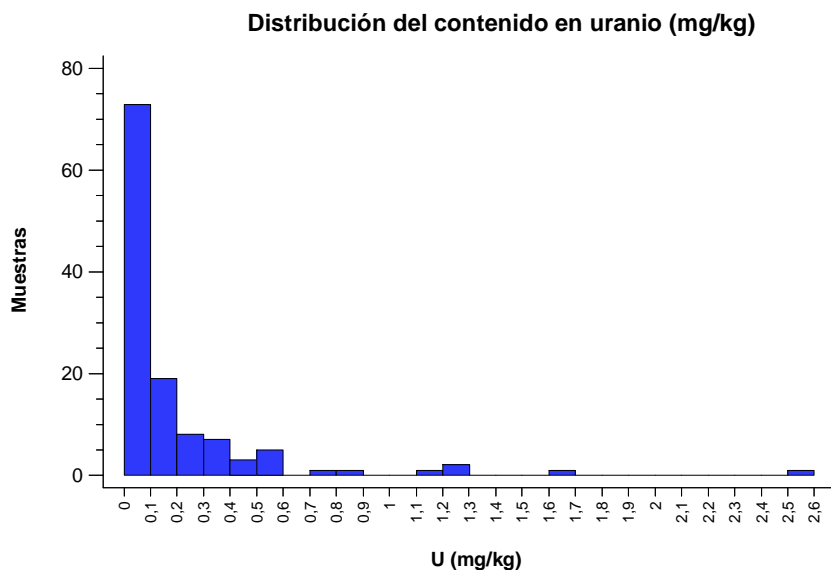


Figura 249. Distribución del contenido en uranio



Figura 250. Diagrama Box-Plot para el uranio

En suelos los contenidos de uranio presentaron valores entre 2,64 mg/kg en Villamiel de la Sierra y 0,17 mg/kg en un suelo junto al embalse de Uzquiza.

Es de destacar que *Coprinus comatus* acumula uranio, su contenido ha sido 14 veces superior al contenido medio.

La EFSA (Agencia Europea de seguridad alimentaria) ha mantenido los límites establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS) para el uranio en 0,6 mg/kg

de peso corporal al día al considerar que la exposición de los consumidores europeos a este metal, frecuente sobre todo en el agua, se encuentra por debajo de esta cifra. Ninguna muestra de nuestro estudio presenta riesgo de toxicidad por uranio.

## EUROPIO

Los contenidos de europio oscilan entre los máximos de *Stropharia coronilla* 0,12 mg/kg y *Suillus bovinus* 0,10 mg/kg y los mínimos de *Chroogomphus rutilus* 0,002 mg/kg y *Clitocybe houghtonii* 0,003 mg/kg. El contenido máximo en una sola muestra fue 0,30 mg/kg en *Suillus bovinus*. El contenido medio de todas las muestras fue 0,03 mg/kg.

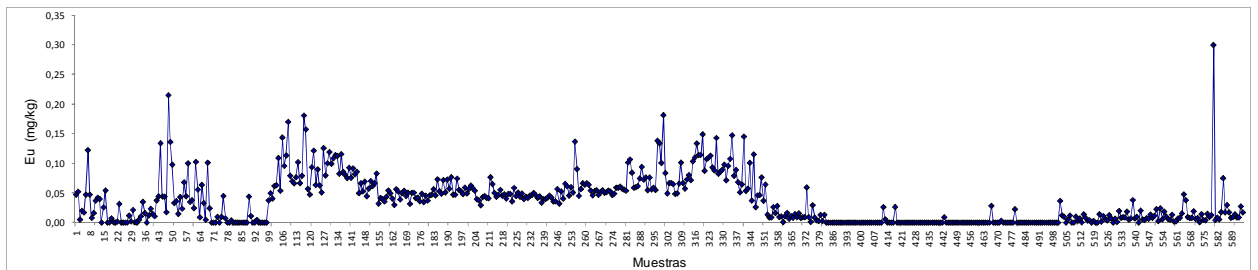


Figura 251. Concentración de europio en las muestras

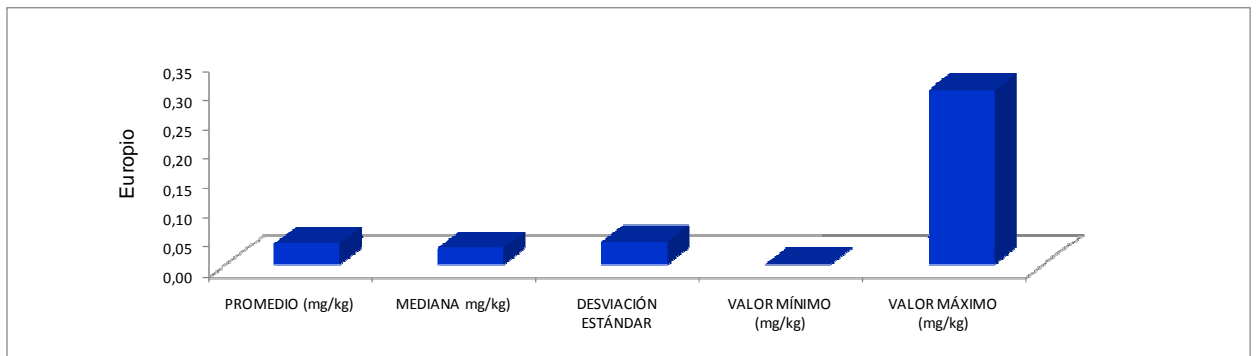


Figura 252. Valores estadísticos de los contenidos de europio en todas las muestras

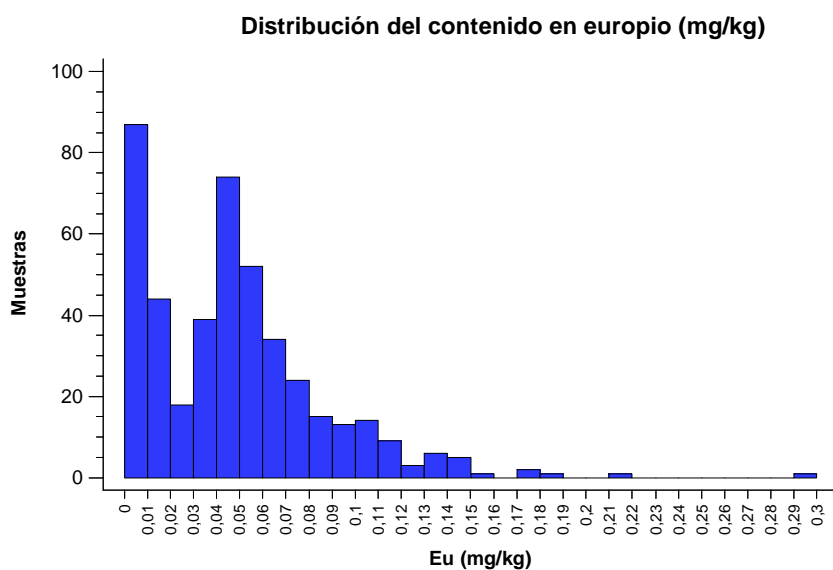


Figura 253. Distribución del contenido en europio

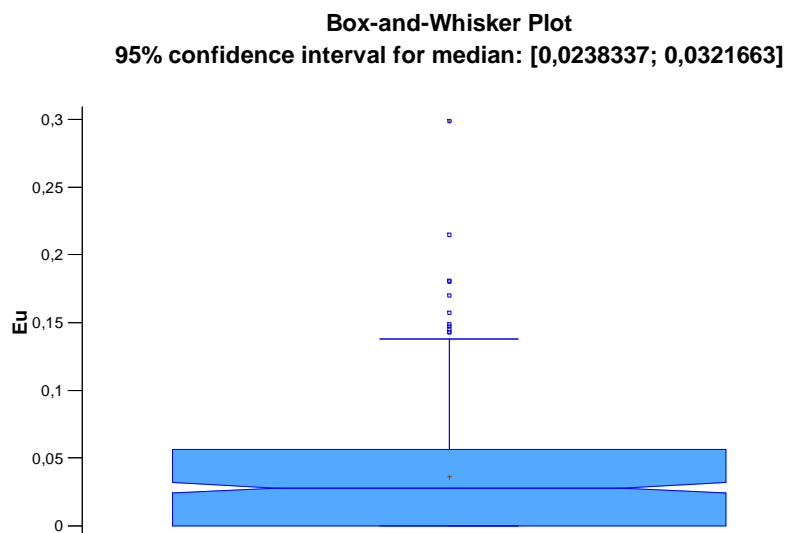


Figura 254. Diagrama Box-Plot para el europio

En suelos los contenidos de europio oscilaron entre los 1,90 mg/kg en el alto de Villabilla y los 0,36 mg/kg junto al embalse de Uzquiza.

El europio es el más reactivo de todos los elementos de tierras raras, pero no hay referencias de toxicidad.

RENIO

Los contenidos de renio oscilan entre los máximos de *Agaricus arvensis* 0,11 mg/kg y *Entoloma lividoalbum* 0,08 mg/kg y algunas especies en las que no se llegó a encontrar renio. El contenido máximo en una sola muestra fue 0,16 mg/kg en *Suillus granulatus*. El contenido medio de todas las muestras fue 0,03 mg/kg.

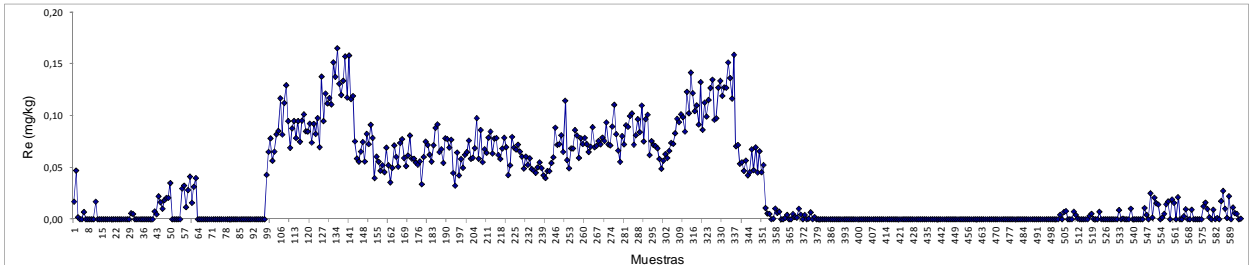


Figura 255. Concentración de renio en las muestras

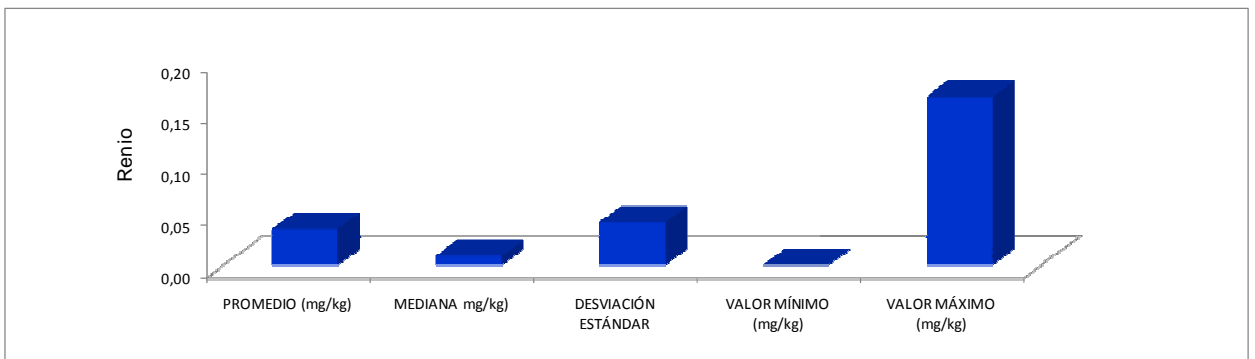


Figura 256. Valores estadísticos de los contenidos de renio en todas las muestras

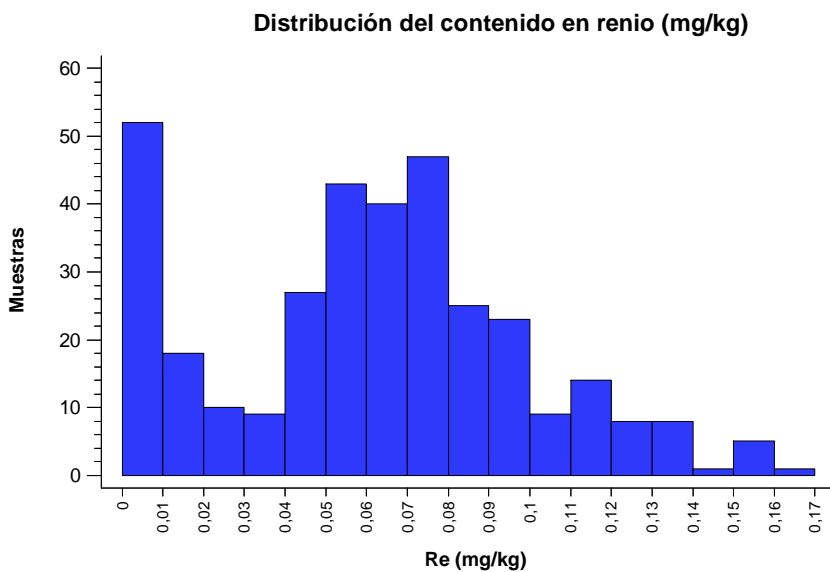


Figura 257. Distribución del contenido en renio

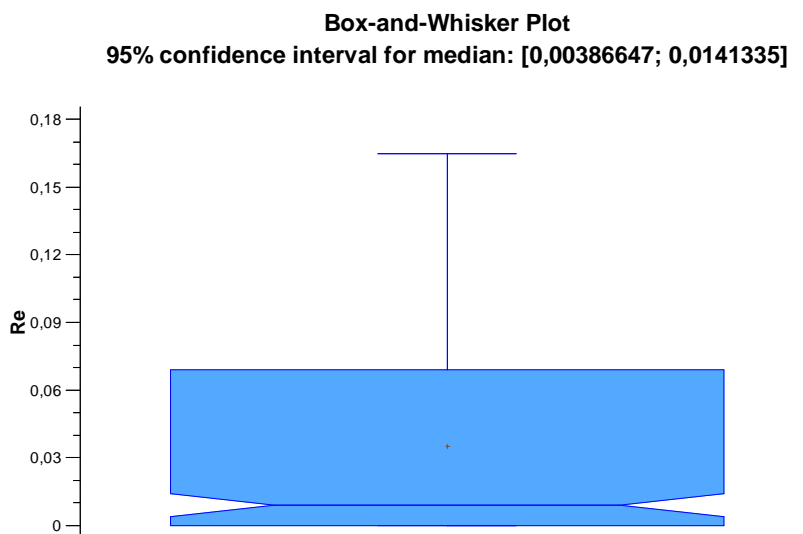


Figura 258. Diagrama Box-Plot para el renio

En suelos los contenidos de renio presentaron valores entre 2,01 mg/kg en el alto de Villalbilla y varios suelos en los que no se detectó renio.

### TERBIO

Los contenidos de terbio oscilan entre los máximos de *Amanita muscaria* 0,57 mg/kg *Stropharia coronilla* 0,07 mg/kg y niveles de no detectado. El contenido máximo en una sola muestra fue 3,84 mg/kg en *Amanita muscaria*. El contenido medio de todas las muestras fue 0,02 mg/kg.

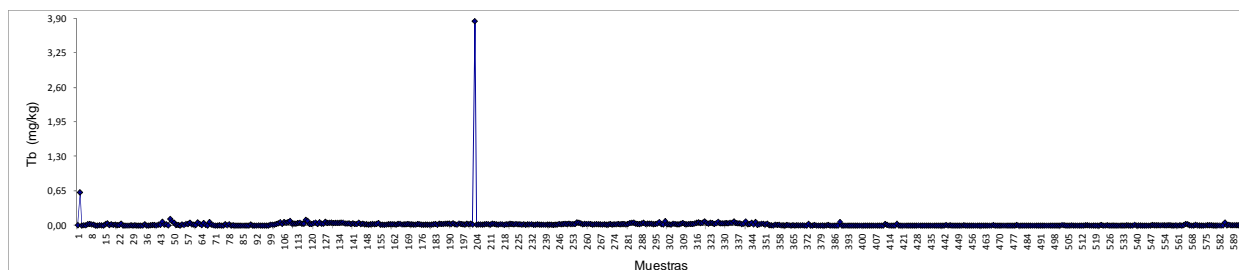


Figura 259. Concentración de terbio en las muestras



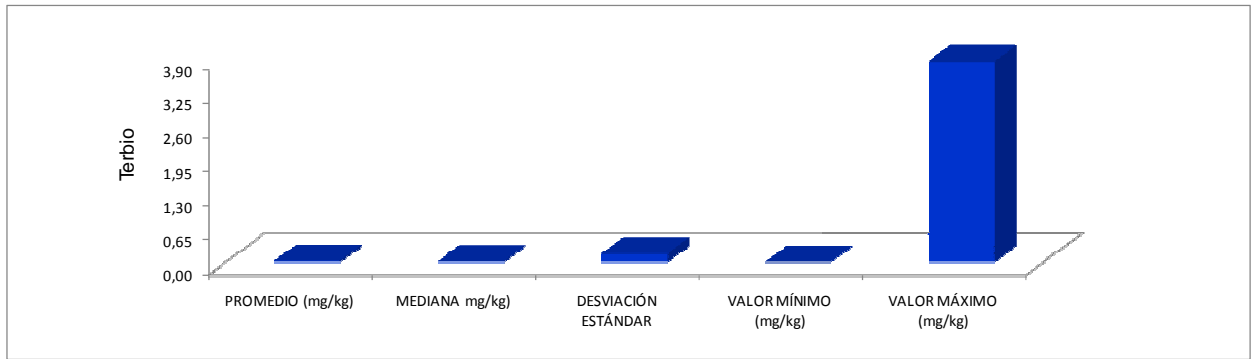


Figura 260. Valores estadísticos de los contenidos de terbio en todas las muestras

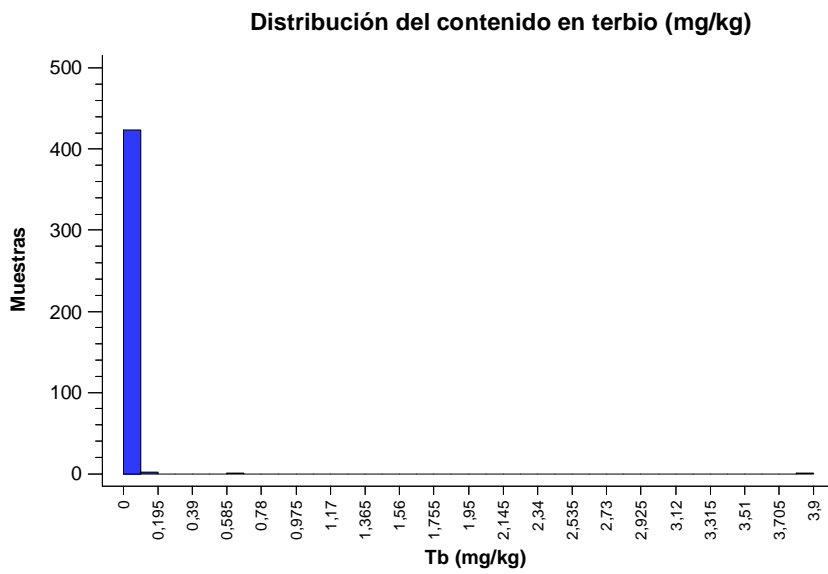


Figura 261. Distribución del contenido en terbio

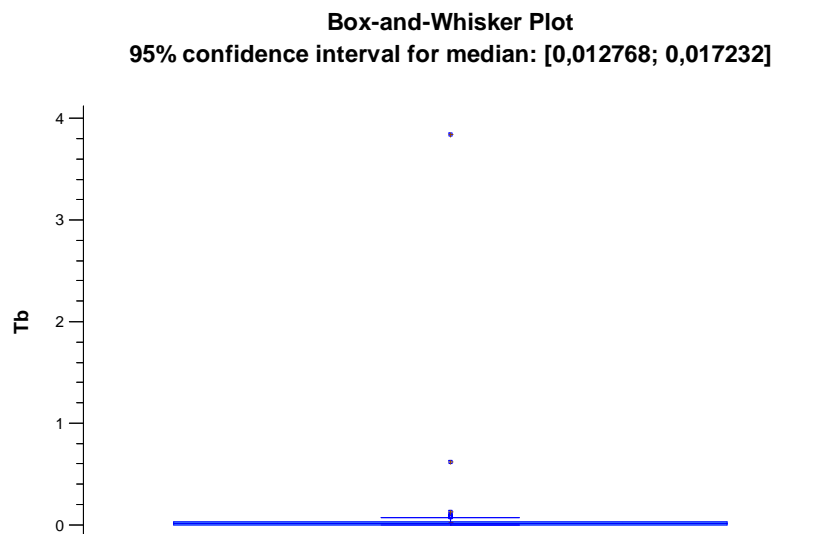


Figura 262. Diagrama Box-Plot para el terbio

En suelos los contenidos de terbio oscilaron entre los 1,16 mg/kg cerca del pueblo de Urrez y los 0,12 mg/kg en Palazuelos de la Sierra.

*Amanita muscaria* acumula terbio siendo su contenido es 22 veces mayor que el contenido medio.

### IRIDIO

Los contenidos de iridio oscilan entre los máximos de *Agaricus arvensis* 0,07 mg/kg y *Entoloma lividoalbum* 0,06 mg/kg y varias especies en las que no se llegó a detectar iridio. El contenido máximo en una sola muestra fue 0,10 mg/kg en *Lepiota naucina*. El contenido medio de todas las muestras fue 0,02 mg/kg.

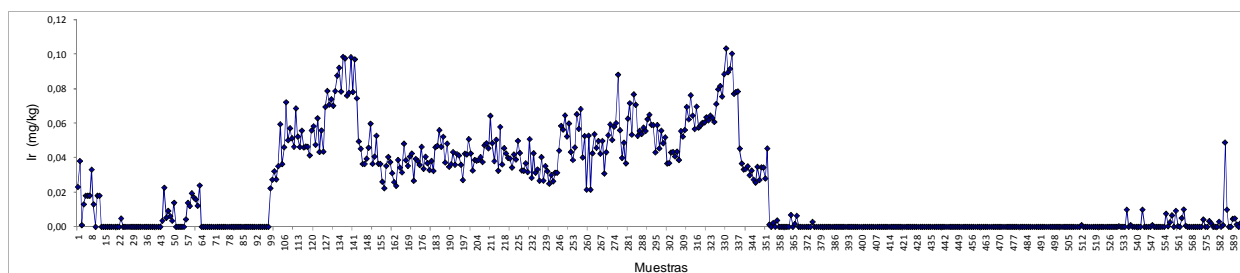


Figura 263. Concentración de iridio en las muestras

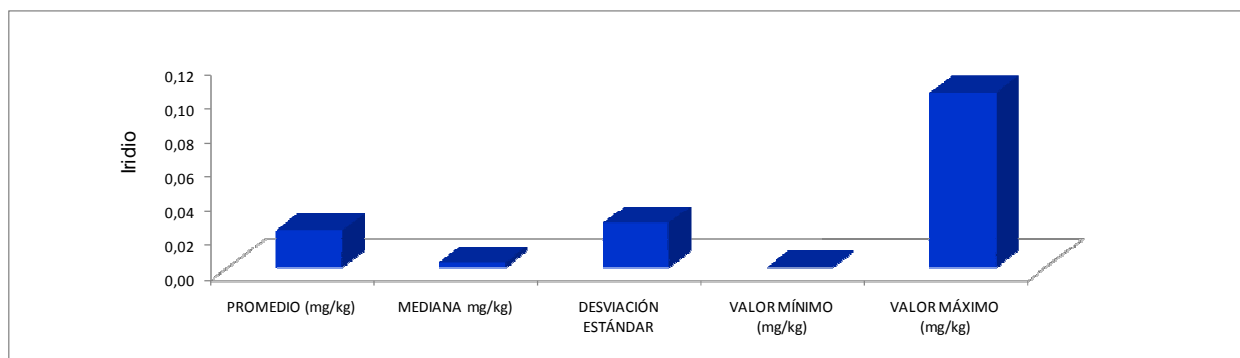


Figura 264. Valores estadísticos de los contenidos de iridio en todas las muestras

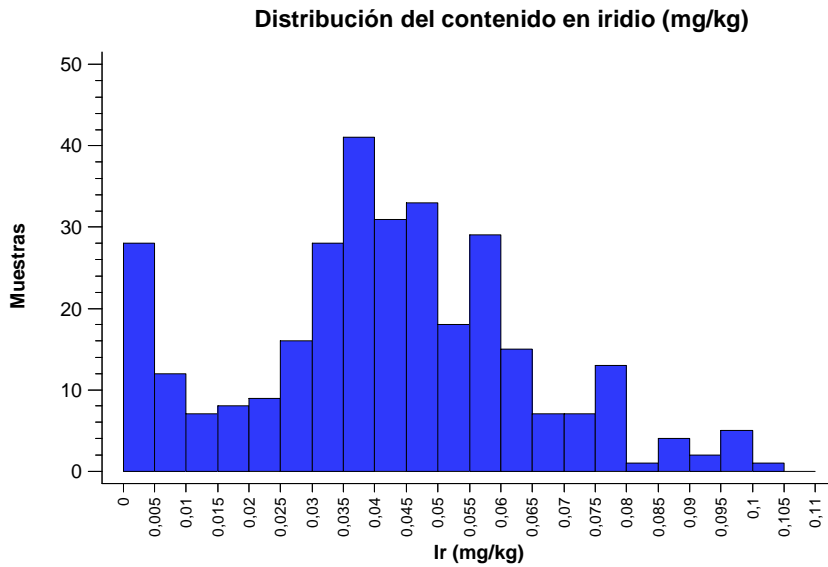


Figura 265. Distribución del contenido en iridio

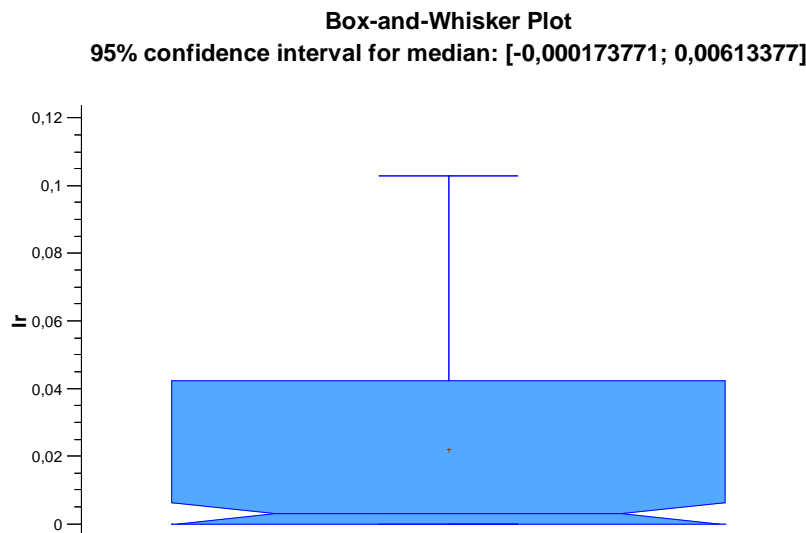


Figura 266. Diagrama Box-Plot para el iridio

En suelos los contenidos de iridio presentaron valores entre 2,01 mg/kg en el alto de Villabilla y un suelo forestal de Bujedo en el que no se detectó iridio.

## HOLMIO

Los contenidos de holmio oscilan entre los máximos de *Stropharia coronilla* 0,06 mg/kg y *Melanoleuca sp.* 0,05 mg/kg y los mínimos de alguna especie en la que no se encontró

holmio. El contenido máximo en una sola muestra fue 0,29 mg/kg en *Hypholoma fasciculare*. El contenido medio de todas las muestras fue 0,02 mg/kg.

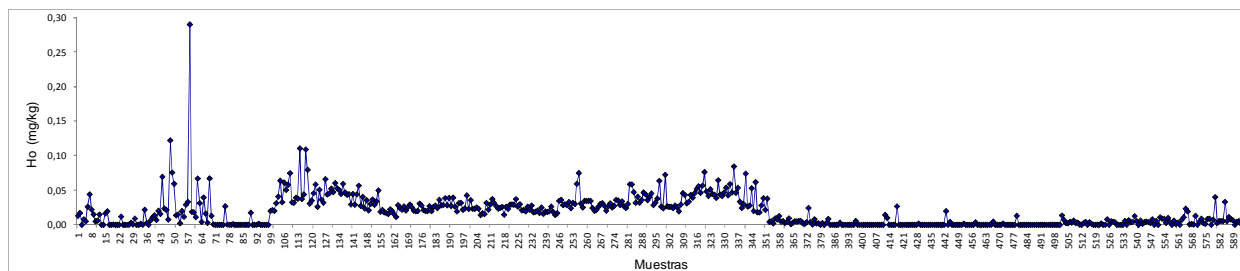


Figura 267. Concentración de holmio en las muestras

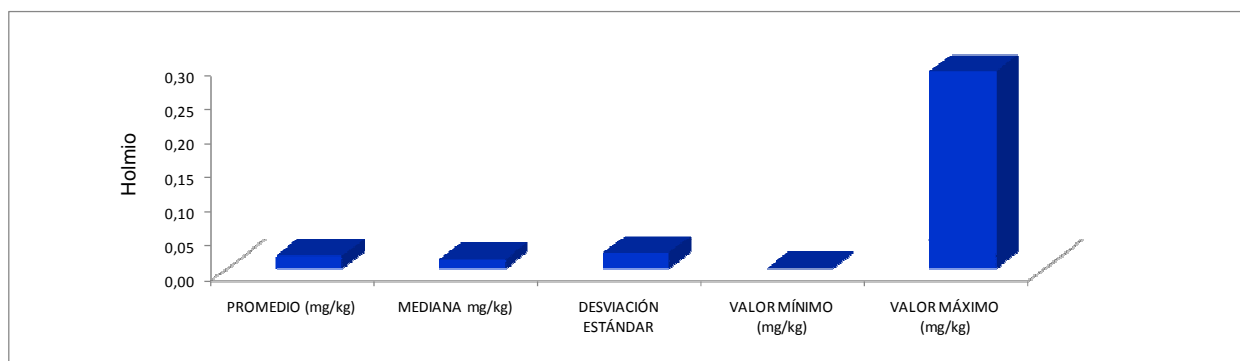


Figura 268. Valores estadísticos de los contenidos de holmio en todas las muestras

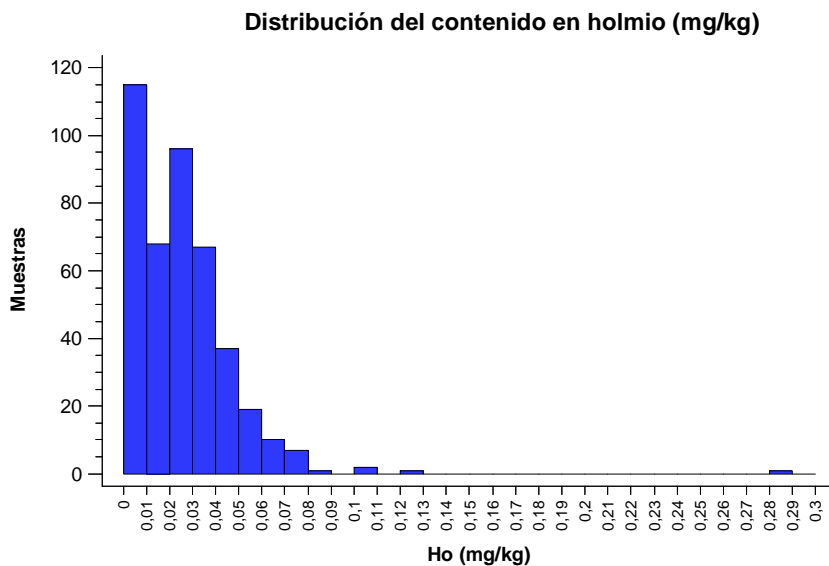


Figura 269. Distribución del contenido en holmio

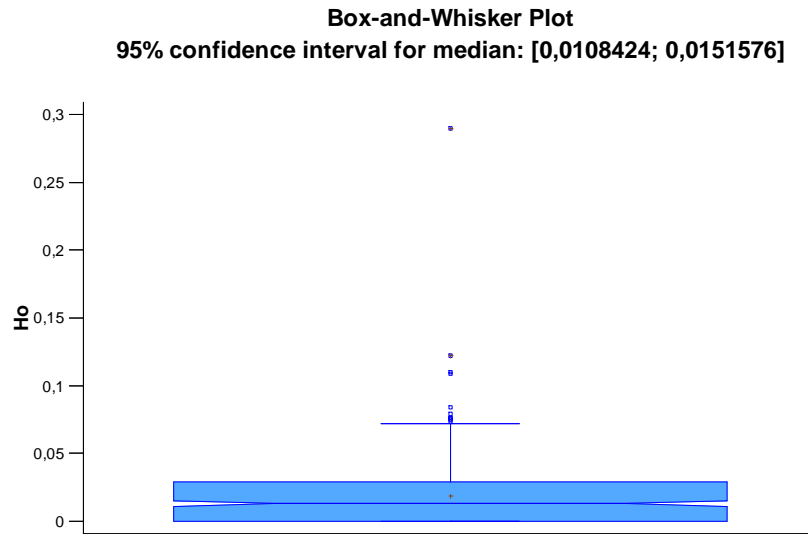


Figura 270. Diagrama Box-Plot para el holmio

En suelos los contenidos de holmio oscilaron entre los 1,66 mg/kg cerca del pueblo de Urrez y dos suelos en los que no se detectó holmio.

### RODIO

Los contenidos de rodio oscilan entre los máximos de *Agaricus arvensis* 0,05 mg/kg y *Lycoperdon perlatum* 0,03 mg/kg y varias especies en las que no se llegó a detectar rodio. El contenido máximo en una sola muestra fue 0,07 mg/kg en *Agaricus arvensis*. El contenido medio de todas las muestras fue 0,01 mg/kg.

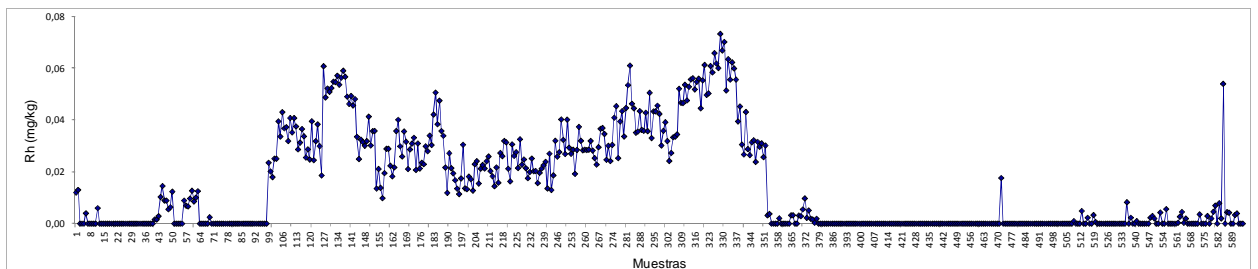


Figura 271. Concentración de rodio en las muestras

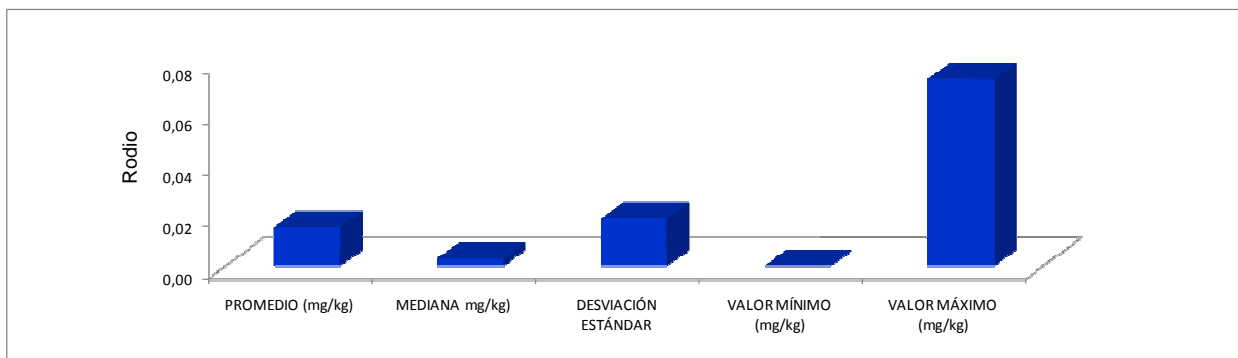


Figura 272. Valores estadísticos de los contenidos de rodio en todas las muestras

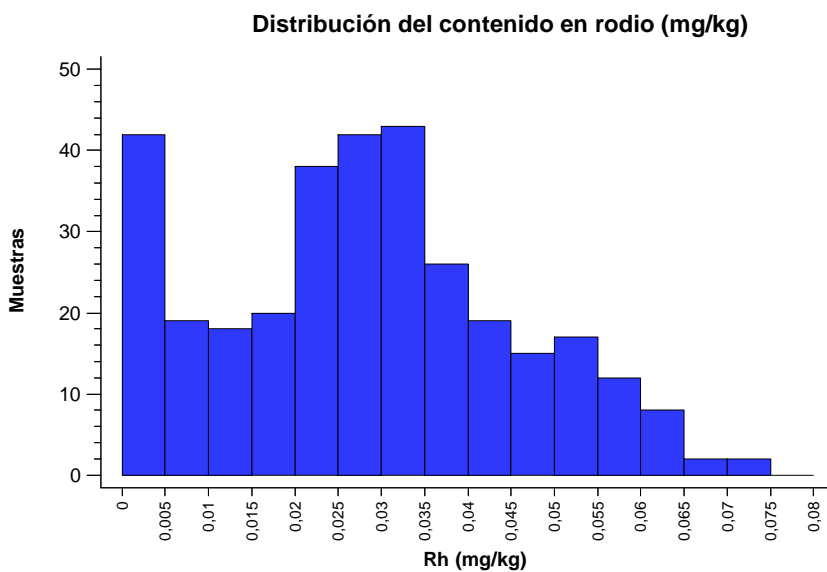


Figura 273. Distribución del contenido en rodio

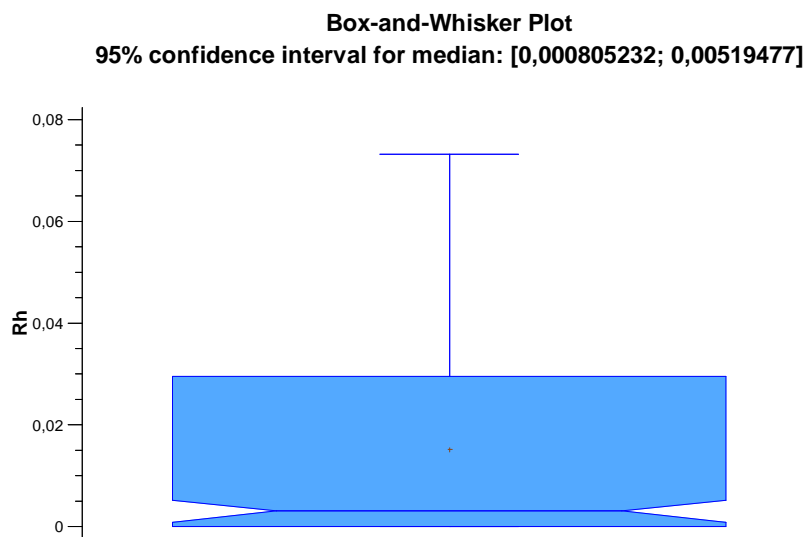


Figura 274. Diagrama Box-Plot para el rodio

En suelos los contenidos de rodio presentaron valores entre 1,06 mg/kg en el alto de Villalbilla y varios suelos en los que no se detectó rodio.

No hay referencias en la bibliografía a contenidos de rodio en setas.

## TULIO

Los contenidos de tulio oscilan entre los máximos de *Agaricus arvensis* y *Stropharia coronilla* ambos con niveles de 0,04 mg/kg y los mínimos de alguna especie en la que no se encontró tulio. El contenido máximo en una sola muestra fue 0,09 mg/kg en *Russula violacea*. El contenido medio de todas las muestras fue 0,01 mg/kg.

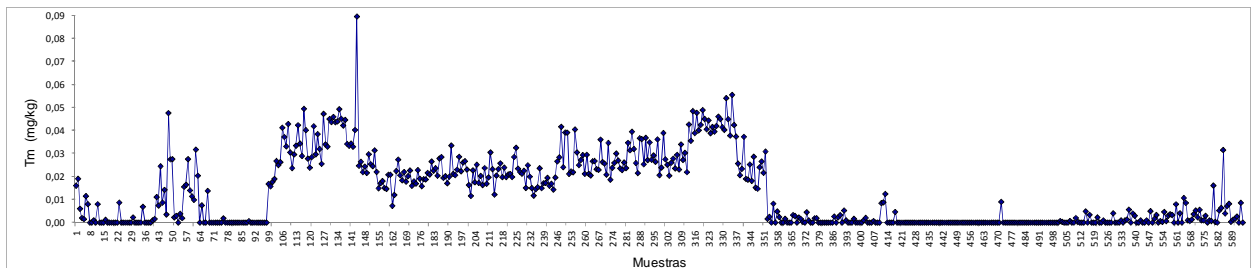


Figura 275. Concentración de tulio en las muestras

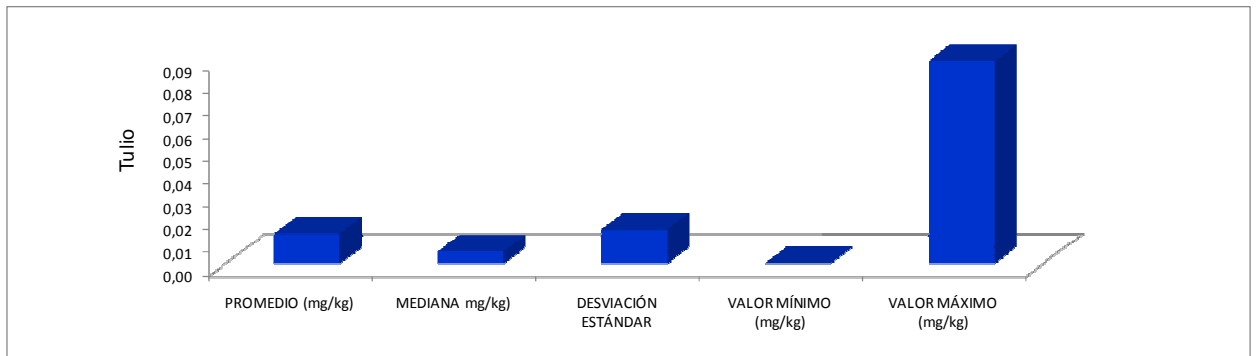


Figura 276. Valores estadísticos de los contenidos de tulio en todas las muestras

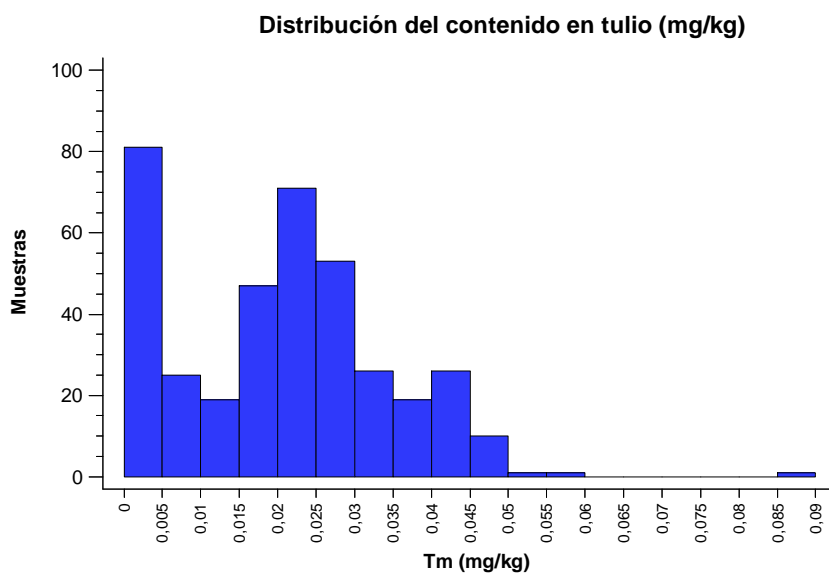


Figura 277. Distribución del contenido en tulio

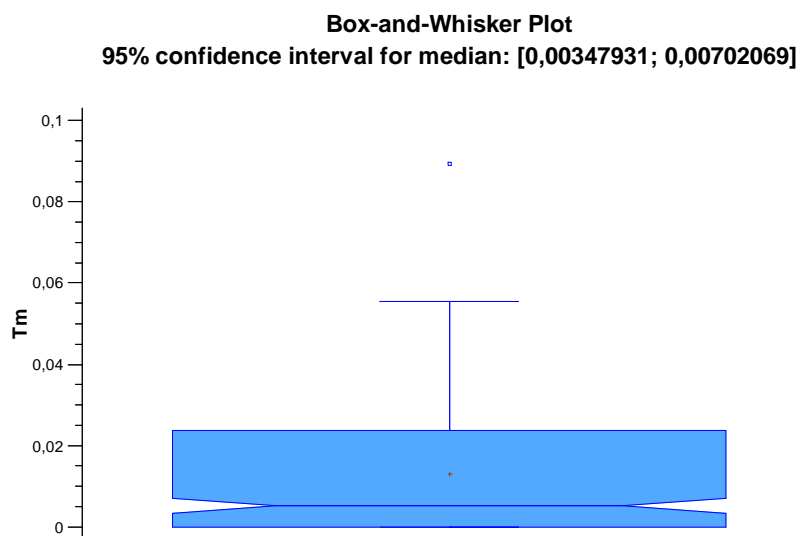


Figura 278. Diagrama Box-Plot para el tulio

En suelos los contenidos de tulio oscilaron entre los 0,81 mg/kg en el alto de Villalbilla y un suelo de Humienta en el que no se detectó tulio.

TANTALO



Los contenidos de tántalo oscilan entre los máximos de *Agaricus arvensis* 0,04 mg/kg y *Lycoperdon perlatum* 0,03 mg/kg y varias especies en las que no se llegó a detectar tántalo. El contenido máximo en una sola muestra fue 0,06 mg/kg en *Agaricus silvicola*.

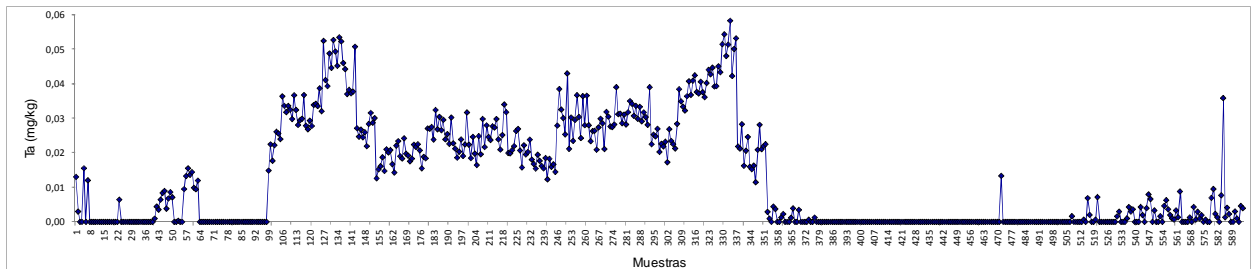


Figura 279. Concentración de tántalo en las muestras

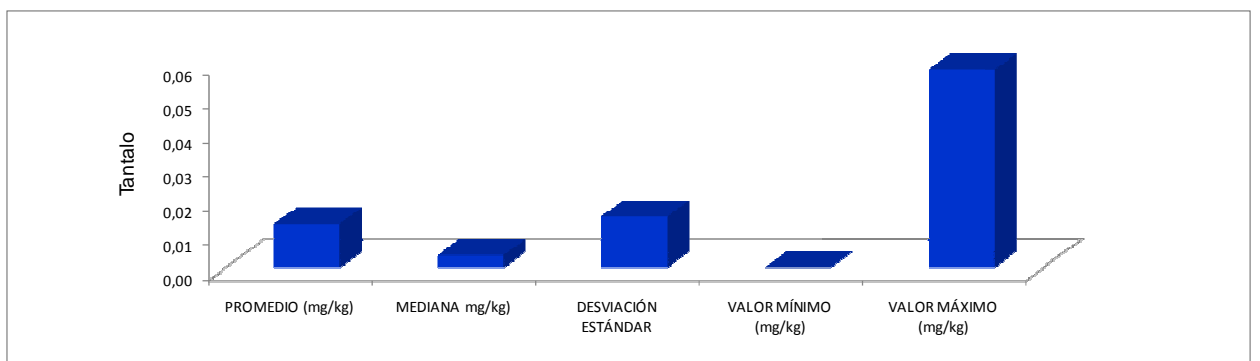


Figura 280. Valores estadísticos de los contenidos de tántalo en todas las muestras

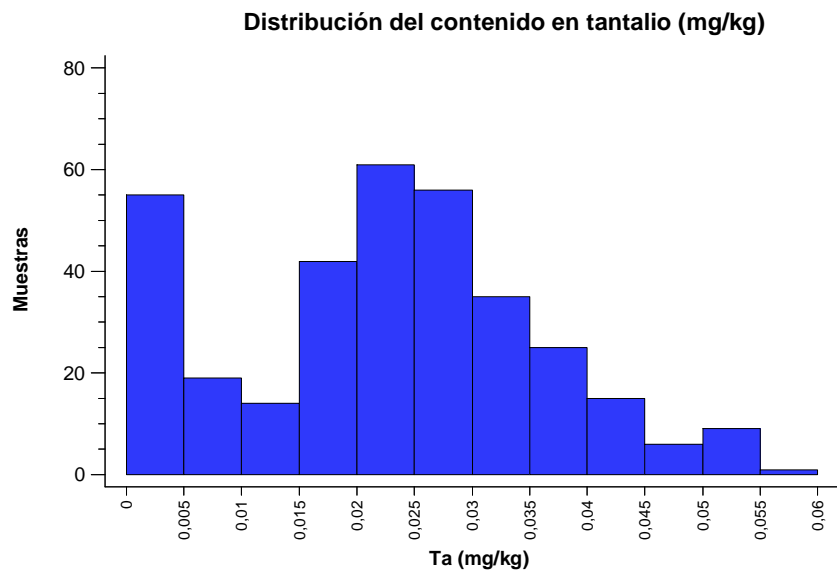


Figura 281. Distribución del contenido en tántalo

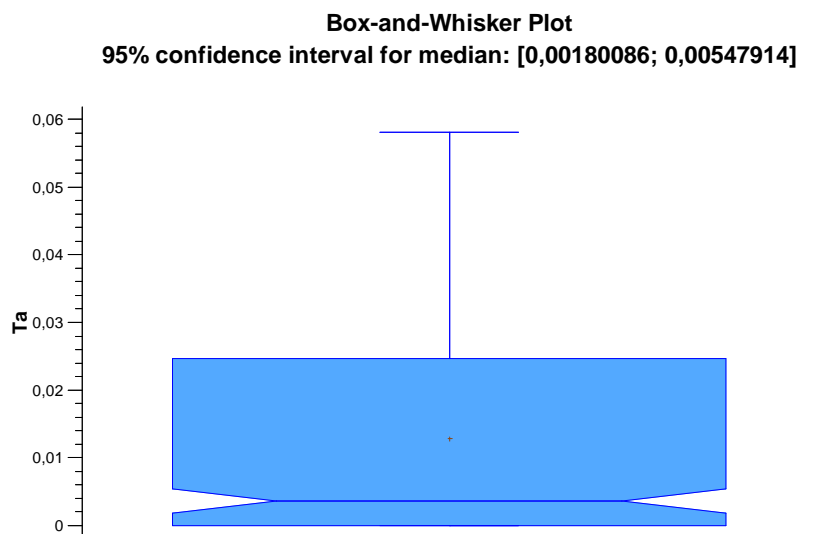


Figura 282. Diagrama Box-Plot para el tántalo

En suelos los contenidos de tántalo presentaron valores entre 16,35 mg/kg en un suelo del Polígono industrial de Villalonquéjar y varios suelos en los que no se detectó tántalo.

### LUTECIO

Los contenidos de lutecio oscilan entre los máximos de *Agaricus arvensis* 0,05 mg/kg y *Stropharia coronilla* 0,03 mg/kg y varias especies en las que no se descubrió lutecio. El contenido máximo en una sola muestra fue 0,05 mg/kg en *Suillus luteus*.

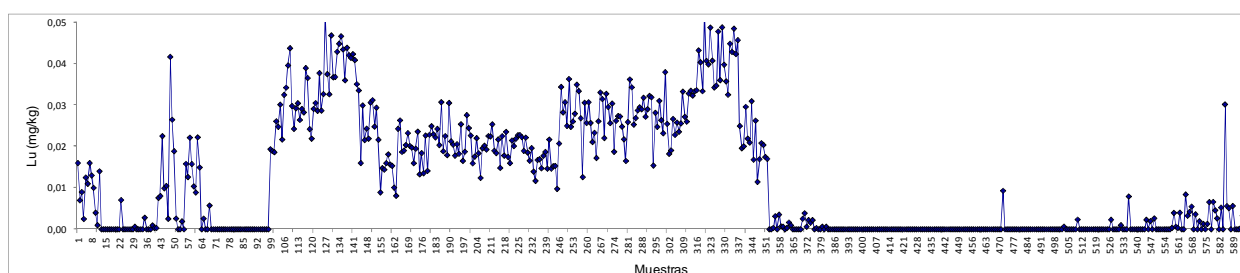


Figura 283. Concentración de lutecio en las muestras

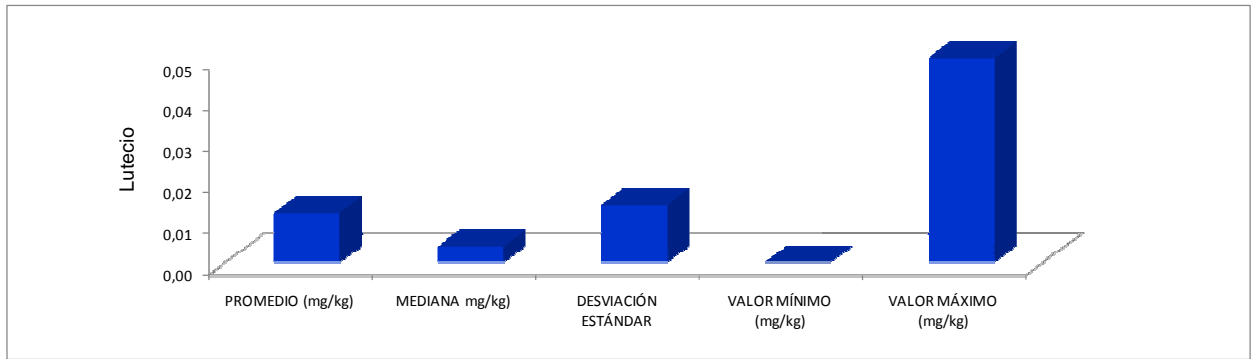


Figura 284. Valores estadísticos de los contenidos de lutecio en todas las muestras

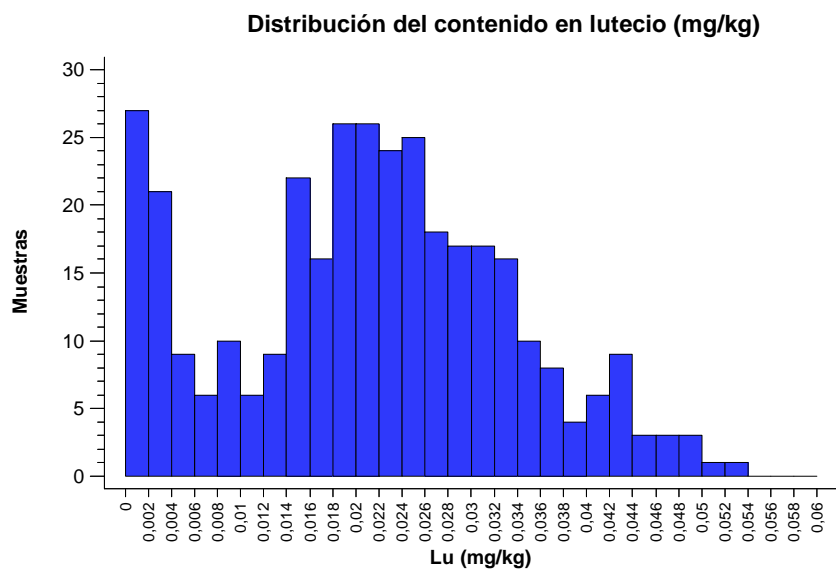


Figura 285. Distribución del contenido en lutecio

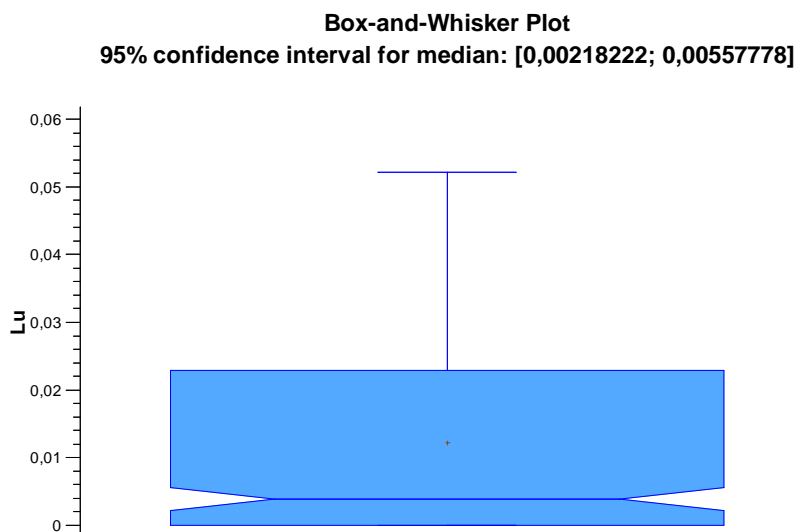


Figura 286. Diagrama Box-Plot para el lutecio

En suelos los contenidos de lutecio oscilaron entre los 0,80 mg/kg en el alto de Villabilla y dos suelos en los que no se detectó lutecio.

## 5.2 ESTUDIO DE ACUMULACION DE METALES POR ESPECIES

Dependiendo de las especies se puede observar que algunas tienden a acumular numerosos elementos; por ejemplo *Stropharia coronilla* muestra los contenidos más altos de 17 elementos, de ellos 11 pertenecen a los llamados “tierras raras”; *Agaricus arvensis* presenta los contenidos más altos para 14 elementos y *Lactarius quietus* en siete elementos.

Algunos resultados comparados con la media de contenido de todas las muestras manifiestan una acumulación apreciable de algún elemento:

*Agaricus arvensis* acumula cadmio con un contenido más de 10 veces superior al contenido medio de todas las muestras; acumula cobalto casi 4 veces superior al contenido medio; selenio mas de 3 veces superior a la media; telurio en cantidades 5 veces superiores al contenido medio; hafnio en cantidades 11 veces superiores al contenido medio; acumula oro en cantidades 4 veces superiores al contenido medio

*Agaricus silvicola* acumula plata en cantidades 4 veces superiores al contenido medio

*Agaricus silvaticus* plata en cantidades más de 4 veces superiores al contenido medio

*Agaricus Xanthodermus* acumula plata en cantidades más de 18 veces superiores al contenido medio; mercurio en cantidades más de 5 veces superiores al contenido medio

*Agrocybe aegerita* acumula manganeso con un contenido 4 veces superior al contenido medio

*Amanita muscaria* acumula vanadio en cantidades 50 veces superiores al contenido medio; es conocido que esta seta acumula vanadio (Byrne *et al*, 1976) en este trabajo se confirma esta acumulación y viene a corroborar que es una característica propia de la especie y no debido al terreno o al entorno. Las diferencias entre los resultados de cada muestra de seta son grandes, hay ejemplares con un contenido de 28 y el máximo con 328 mg/kg.

*Amanita muscaria* acumula también níquel en cantidades 18 veces superiores al contenido medio, el máximo contenido llega a 18,74 mg/kg; acumula circonio en cantidades 15 veces superiores al contenido medio, cadmio en cantidades 4 veces superiores al contenido medio, y quizás terbio en cantidades 25 veces superiores al contenido medio

*Amanita pantherina* acumula torio en cantidades más de 10 veces superiores al contenido medio

*Calocybe constricta* acumula estroncio en cantidades 4 veces superiores al contenido medio.

*Clitocybe inversa* acumula bromo, el contenido es más de 3 veces superior al contenido medio. Los contenidos de bromo son algo mayores que los citados en otros trabajos (Byrne *et al*, 1976), algunos citan al género amanita con tendencia a acumular bromo, pero en este trabajo solo amanita muscaria presentaba un contenido algo mayor

*Clitocybe odora* acumula cobre 4 veces superior a la media

*Clitocybe cerusata* acumula estaño en cantidades 5 veces superiores al contenido medio

*Clitocybe geotropa* acumula boro 9 veces más que la media; acumula galio 4 veces más que la media; cobalto casi 4 veces superior a la media; arsénico casi 6 veces superior a la media; acumula indio en cantidades 40 veces superiores al contenido medio; acumula talio en cantidades 9 veces superiores al contenido medio; acumula bismuto en cantidades 30 veces superiores al contenido medio

*Clitocybe houghtonii* podría acumular uranio con cantidades 12 veces superiores a la media

*Cystoderma amianthinum* acumula cadmio en cantidades más de 4 veces superiores a la media.

*Coprinus comatus* acumula boro en cantidades más de 4 veces superiores al contenido medio; acumula bismuto en cantidades 9 veces superiores al contenido medio; podría acumular uranio en cantidades 13 veces superiores al contenido medio

*Entoloma lividoalbum* acumula yodo en cantidades 5 veces superiores al contenido medio

*Entoloma lividum* acumula arsénico en cantidades 7 veces superiores a la media

*Higrophoropsis aurantiaca* acumula hierro 15 veces superior a la media

*Higrocybe cónica* acumula estaño en cantidades casi 4 veces superiores al contenido medio

*Lactarius quietus* acumula cobalto en cantidades 10 veces superiores al contenido medio.

*Panaeolus papilionaceus* acumula torio en cantidades 6 veces superiores al contenido medio

*Panaeolus sphinctrinus* acumula manganeso en cantidades 20 veces superiores al contenido medio

*Pluteus atricapillus* acumula manganeso en cantidades 8 veces superiores al contenido medio

*Pholiota flavida* acumula arsénico en cantidades 24 veces superiores a la media.

*Psatirella velutina* acumula paladio en cantidades 11 veces superiores al contenido medio.

*Stropharia coronilla* acumula aluminio en cantidades 4 veces superiores al contenido medio, calcio en cantidades 15 veces superiores al contenido medio, acumula estroncio en cantidades 13 veces superiores al contenido medio, acumula cromo en cantidades 4 veces superiores al contenido medio, hierro en cantidades 4 veces superiores al contenido medio, acumula galio en cantidades 4 veces superiores al contenido medio, ytrio en cantidades más de 5 veces superiores al contenido medio, yodo en cantidades 4 veces superiores al contenido medio, bario en cantidades casi 5 veces superiores al contenido medio, lantano en cantidades más de 5 veces superiores al contenido medio, cerio en cantidades casi 5 veces superiores al contenido medio.

*Suillus bovinus* acumula rubidio con un contenido 6 veces superior al contenido medio; acumula circonio con un contenido 14 veces superior al contenido medio; acumula niobio con un contenido 56 veces superior al contenido medio; acumula molibdeno con un contenido 32 veces superior al contenido medio; acumula estaño con un contenido 5 veces superior al contenido medio; acumula antimonio con un contenido 14 veces superior al contenido medio; acumula cesio con un contenido 39 veces superior al contenido medio.

*Tricholoma pessundatum* acumula rubidio en cantidades más de 5 veces superiores al contenido medio; acumula cesio en cantidades casi 14 veces superiores al contenido medio

*Tricholoma terreum* acumula boro en cantidades 4 veces superiores al contenido medio, indio en cantidades 8 veces superiores al contenido medio, talio en cantidades 15 veces superiores al contenido medio y bismuto en cantidades 12 veces superiores al contenido medio.

*Tricholomopsis rutilans* acumula níquel con contenido más de 4 veces superior al contenido medio.

El género *Cortinarius* acumula rubidio.

Un tema muy discutido entre los distintos autores es si las setas pueden servir de indicadores de contaminación o como posibles agentes descontaminantes. Según Stijve and Besson (1976) *Boletus edulis* podría servir como indicador de contaminación para mercurio y cadmio porque tiene un factor de bioconcentración alto. Kalac *et al* (1996) dicen que las setas no son bioindicadores fiables de contaminación por metales pesados. Para Falandysz *et al* (2002) los hongos no deberían ser considerados buenos indicadores de contaminación ambiental, aunque en otro artículo (Falandysz and Chwir, 1997) dice que *Macrolepiota procera* podría servir de indicador para el mercurio visto que su factor de bioacumulación no varía al variar la concentración del elemento en el suelo. Alonso *et al* (1997) indican que *Coprinus comatus* podría ser un buen indicador de plomo. Según Kalac and Svoboda (2000) *Mycena pura*, *Lepista nuda* y *Lycoperdon perlatum* no sirven como indicadores de contaminación, pero podrían tener valor informativo para el plomo. Alonso *et al* (2000) afirman que *Agaricus campestris* podría ser utilizada como bioindicador del plomo, pero no para cadmio y mercurio por contaminación originada por el tráfico. Svoboda *et al* (2000) concluyen que los hongos no son buenos indicadores.

Falandysz *et al* (2002) explican que *Leccinum griseum* y *Xerocomus badius* podrían servir como indicadores de contaminación de mercurio en el suelo. En un estudio posterior (Falandysz and Frankowska, 2003) se estudió la posibilidad de que *Boletus edulis* sirviera como bioindicador de mercurio a través de la estimación de su “factor de concentración”. Los datos obtenidos no resultaron concluyentes dada la enorme variabilidad de dicho “factor de concentración” según el lugar e incluso con la época del año. Cocchi *et al* (2006) dudan de que las setas puedan servir como bioindicadores, porque a veces presentan contenidos muy altos de algunos elementos en zonas no contaminadas. El gran problema es la variabilidad en los contenidos de metales ya que dos muestras de la misma especie sobre un mismo tipo de suelo pueden presentar contenidos muy diferente con lo que mientras no conozcamos mejor la explicación de esas diferencias será difícil poder emplearlas como bioindicadores.



Para ser utilizadas en biorremediación habría que estudiar la posibilidad de implantar una especie de seta en la zona contaminada que se quiere reparar. Habría que descartar especies simbiotes con árboles dado el largo número de años que requiere el árbol para crecer.

De los resultados de nuestro estudio podríamos emplear las siguientes especies para disminuir los niveles de algunos metales en suelos de acuerdo con la siguiente lista:

*Agaricus arvensis* podría utilizarse para el cadmio

*Agaricus Xanthodermus* para el mercurio

*Amanita muscaria* podría utilizarse para el níquel

*Collybia tenacella* podría utilizarse para el boro, antimonio y cromo

*Coprinus comatus* podría utilizarse para el uranio

*Entoloma clypeatum* podría utilizarse para el estaño

*Entoloma lividum* podría utilizarse para el arsénico

*Lactarius quietus* podría utilizarse para el cobalto, plomo y bismuto

*Pholiota flavida* podría utilizarse para el arsénico

*Stropharia coronilla* podría utilizarse para el aluminio, estroncio y cromo

### 5.3 ESTUDIO POR ZONAS

Se observa que hay dos zonas en las que hay más abundancia de elementos metálicos o metaloides, en La Brújula y en el Polígono industrial de Villalonquéjar; en estos dos puntos podría deberse a contaminación. También hay que señalar concentraciones más elevadas de algunos elementos junto al pueblo de Urrez, aunque en esta zona sólo se han recogido 3 muestras.

Aparece una mayor concentración de tierras raras en zonas de recogida cercanas entre sí: Pueblo de Urrez, Salas, Puerto del Manquillo, Contreras, Salguero de Juarros y Bujedo.

En las muestras próximas al pueblo de Urrez hay un poco más de oro (3,5 veces más que el valor medio de todas las muestras), un poco más de platino, un poco más de iridio, un

poco más de osmio, y de otros elementos como Re, W, Ta, Hf, Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy, Gd, Eu, Sm, Te, Sb, Rh, Ru, Nb, Ge y Ti.

Algo parecido, pero en menor medida ocurre en las muestras de Salas y del Puerto del Manquillo

En muestras recogidas en jardines de Burgos se acumula claramente plomo ( 4 veces). En torno a Burgos ciudad se acumula estroncio (en la zona del Castillo 25 veces más)

En la zona del Polígono Industrial Villalonquéjar se acumula plomo (casi cuatro veces más que el valor medio), cromo (más de tres veces el valor medio), aluminio (más de tres veces el valor medio) y litio (dos veces más que el valor medio).

El contenido de plomo en el suelo del Polígono Industrial Villalonquéjar es el más alto de todos los suelos analizados (algo más del doble del contenido medio de los suelos). El contenido de cromo y de aluminio es algo superior a la media de los suelos, pero hay 6 suelos (de los 21 analizados) con contenido mayor. El contenido en litio del suelo en esta zona es un contenido medio.

En la zona del Puerto de la Brújula se acumulan: talio (concentraciones 13 veces superiores a las del valor medio), bismuto (más de 10 veces sobre valor medio), indio (9 veces más), boro (5 veces más) y galio.

En los suelos de la zona del Puerto de la Brújula el contenido en talio es un contenido medio, el contenido en boro e indio es nulo y el contenido en bismuto es la cuarta parte del contenido medio

Se acumula estaño en dos zonas próximas entre sí: Caborredondo y las Mijaradas.

En las Machorras y en Huidobro se acumula selenio con valores 3'5 veces superiores a valor medio.

En las Machorras se acumula asimismo paladio con valores 5 veces superiores a la media.

Se acumula algo arsénico en dos zonas próximas Quintanar (3 veces más) y Palacios de la Sierra.

En San Juan de Ortega se acumula rubidio (con niveles tres veces superiores a los de otras zonas), el contenido de rubidio en el suelo aquí es menor que la media; también se detectaron niveles más elevados de rubidio en setas recogidas en Neila.

En Palacios de la Sierra se da cierta acumulación de plata (con valores casi 7 veces superiores al valor medio de todas las muestras). El contenido de plata en el suelo es inapreciable.

Se acumula algo de plata en Ibeas (unas 6 veces más que el valor medio de todas las muestras).

Se acumula algo de cinc en Neila (más de 5 veces).

Se acumula níquel en Palazuelos (14 veces más) y en el pinar de Urrez. El contenido de níquel en este suelo de Palazuelos es bastante inferior al contenido medio.

Se acumula boro en la unión de las dos carreteras de Juarros, entre Bujedo y Palazuelos (8 veces más).

## 6. ANALISIS ESTADISTICO

A los datos obtenidos en este trabajo se les aplicaron distintas técnicas estadísticas empleando el soporte Statgraphics Centurion XVI.I (2009).

### ANÁLISIS MULTIVARIANTE

El análisis multivariante es un conjunto de técnicas estadísticas que se aplican para analizar numerosas variables realizando un tratamiento multidimensional de los datos (Bisquerra, 1989; Cuadras, 2010). Su desarrollo se ha incrementado enormemente durante los últimos años y su empleo está siendo imprescindible para la interpretación de los resultados experimentales. El análisis multivariante ha logrado caracterizar numerosos alimentos entre los que destacan, entre otros, leches, zumos, quesos, mieles, bebidas, y alimentos hortofrutícolas (Sancho et al., 1991a y b; López-Mahía et al., 1992a y b; Cámara et al., 1995; Califano y Bevilacqua, 1999; Ortiz-Estarellas et al., 2001; Maeztu et al., 2001; Padín et al., 2001; Peña et al., 2001; Meléndez et al., 2001; Pérez –Magariño et al., 2002; Alcázar et al., 2002; Mato, 2004; Serrano et al., 2004; Serrano et al., 2008; Suárez-Luque, 2010).

### TÉCNICAS DE CLASIFICACIÓN

#### TÉCNICAS NO SUPERVISADAS: ANÁLISIS DE AGRUPAMIENTOS (ANÁLISIS *CLUSTER*)

Las técnicas multivariantes no supervisadas son las más generales, puesto que de partida no se sabe si los datos o variables están relacionados, ni si pueden o no agruparse.

El análisis de agrupamientos (conocido como análisis *cluster*) se basa en la medida de la distancia de separación entre los datos. Es una técnica multivariante de clasificación no supervisada que busca grupos similares de variables o muestras que van agrupándose en conglomerados (*clusters*) homogéneos. Los objetos clasificados en un mismo conglomerado tienen de algún modo características similares. El resultado del análisis *cluster* se representa gráficamente en forma de dendogramas bidimensionales que muestran el valor de la distancia de aglomeración a la que surgen los conglomerados formados y las muestras o parámetros agrupados. Los conglomerados pueden sugerir

categorías o clases que sirven de orientación para futuras clasificaciones (Cancela, 1986; Bisquerra, 1989; Sancho et al., 1991a; Miller y Miller, 2002; Mato, 2004).

En este trabajo se aplicó el análisis *cluster* a los resultados de los 67 elementos minerales analizados en la totalidad de las setas. Como medida de similitud entre las muestras se empleó la distancia euclídea al cuadrado, que es la suma de las distancias al cuadrado de cada elemento respecto al elemento del centro del conglomerado al que pertenece. Para establecer las diferencias entre los conglomerados se utilizó el método del "vecino más próximo" en el cual en cada etapa un conglomerado se une con el más cercano, siendo la distancia entre ambos el valor mínimo de las distancias entre dos elementos, uno de cada conglomerado.

En la Figura 287 se representan los agrupamientos obtenidos para los elementos minerales estudiados. En el dendograma se ponen de manifiesto los siguientes grupos de parámetros:

GRUPO 1: Constituido por Al, Ce, La, Nd, Pr e Y.

GRUPO 2: Constituido por Au, Dy, Gd, Sm, Eu, Er, Ge, Ir, Os, Re, Ta, Pt, Lu, Yb,  
Tm, Rh, Ru, W, Te y Ho.

Los grupos 1 y 2 están asimismo moderadamente correlacionados, ya que forman un único conglomerado a una distancia superior.

GRUPO 3: Constituido por Cr, Li y Ga

GRUPO 4: Constituido por Bi, Tl, e In.

GRUPO 5: Constituido por Th y U.

GRUPO 6: Constituido por Ca y Sr.

GRUPO 7: Constituido por B y Sb.

GRUPO 8: Constituido por Mo y Nb. En la Figura 287 este grupo guarda una considerable distancia con el resto de grupos, poniéndose también de manifiesto una fuerte correlación entre ambos elementos, que se relacionan de manera moderada con el Zr.

GRUPO 9: Constituido por Tb y V.

GRUPO 10: Constituido por Pd y Sn.

GRUPO 11: Constituido por Cs y Rb.

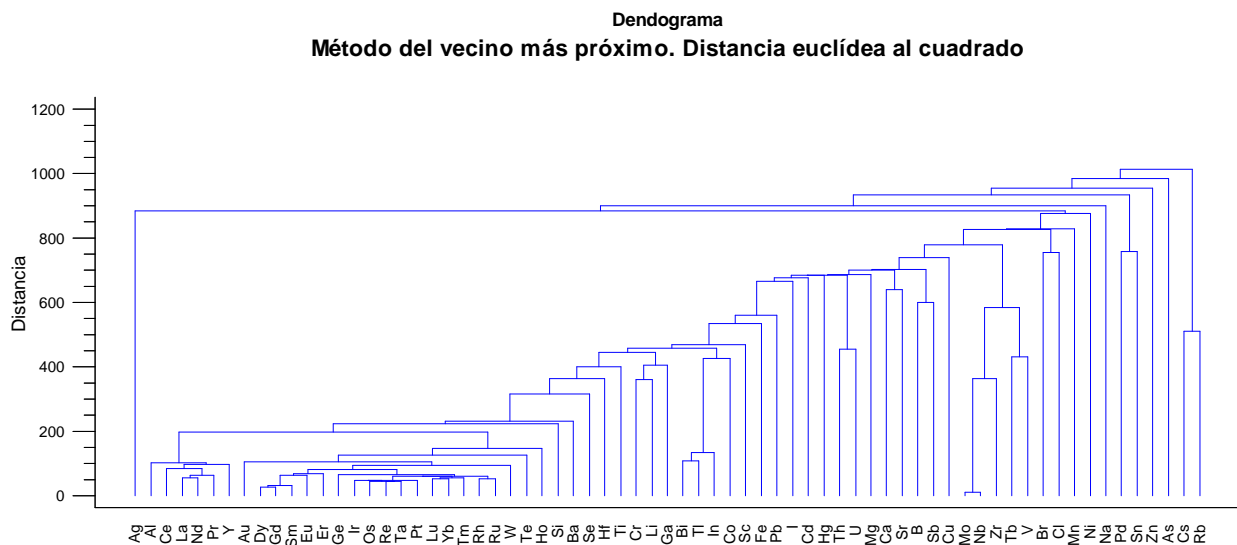


Figura 287: Dendrograma del análisis de agrupamientos aplicado a las variables objeto de estudio.

## ANÁLISIS DE CORRELACIONES

Con los conglomerados de parámetros constituidos en el análisis de agrupamientos se llevó a cabo un análisis de correlaciones en el que se comprobó que existían relaciones significativas bilaterales para un nivel de confianza del 95% entre todos los parámetros que formaban cada conglomerado, puesto que los valores de *P* eran en todos los casos inferiores a 0,05.

### CORRELACIONES SIGNIFICATIVAS FUERTES

Se encontraron relaciones muy significativas (coeficientes de correlación superiores a 0,7000) entre los parámetros de los conglomerados del Grupo 1, Grupo 2, Grupo 4 y Grupo 8.

Como ejemplos, a continuación se muestran la Tablas 7 y 8 y Figuras 288 y 289, representativas de las fuertes correlaciones encontradas entre los parámetros del Grupo 1 y entre los parámetros del Grupo 4.

**Tabla 7:** Correlaciones entre los parámetros del Grupo 1.

	Al	Ce	La	Nd	Pr	Y
Al		0,8428	0,8735	0,8811	0,8514	0,9145
		(595)	(595)	(595)	(595)	(595)
		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ce	0,8428		0,9215	0,9298	0,8961	0,8774
	(595)		(595)	(595)	(595)	(595)
	0,0000		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
La	0,8735	0,9215		0,9534	0,9230	0,8877
	(595)	(595)		(595)	(595)	(595)
	0,0000	0,0000		0,0000	0,0000	0,0000
Nd	0,8811	0,9298	0,9534		0,9468	0,9188
	(595)	(595)	(595)		(595)	(595)
	0,0000	0,0000	0,0000		0,0000	0,0000
Pr	0,8514	0,8961	0,9230	0,9468		0,8793
	(595)	(595)	(595)	(595)		(595)
	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		0,0000
Y	0,9145	0,8774	0,8877	0,9188	0,8793	
	(595)	(595)	(595)	(595)	(595)	
	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	

Correlación  
(Tamaño de muestra)  
Valor de P

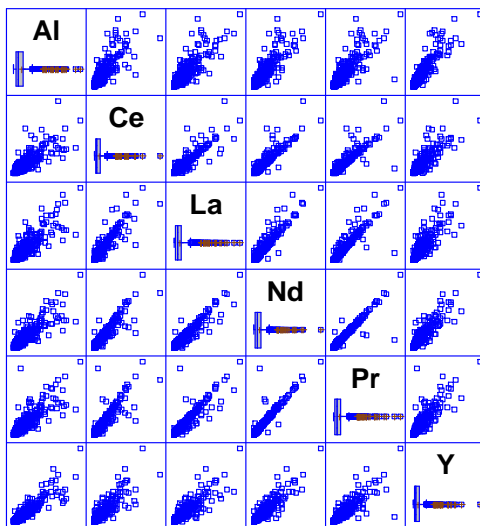


Figura 288: Gráfico de matrices de dispersión para los parámetros del Grupo 1.

**Tabla 8:** Correlaciones entre los parámetros del Grupo 4.

	Bi	In	Tl
Bi		0,8868	0,9094
		(595)	(595)
		0,0000	0,0000
In	0,8868		0,7964
	(595)		(595)
	0,0000		0,0000
Tl	0,9094	0,7964	
	(595)	(595)	
	0,0000	0,0000	

Correlación  
(Tamaño de muestra)  
Valor de P

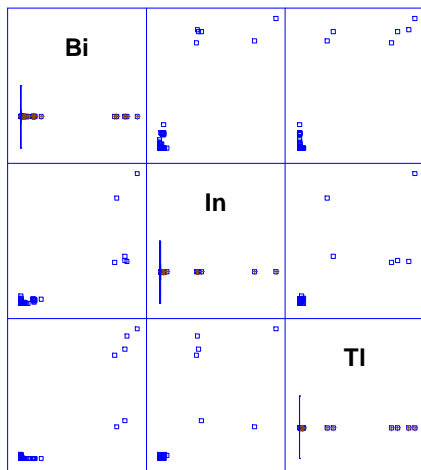


Figura 289: Gráfico de matrices de dispersión para los parámetros del Grupo 4.

Se observó una correlación lineal muy significativa entre el molibdeno y el niobio (parámetros del Grupo 8). En la Tabla 9 se muestran los datos estadísticos de esta correlación. En la Figura 290 se representa la relación entre ambos elementos.

Tabla 9: Correlación lineal Mo-Nb. A) Coeficientes. B) Análisis de la varianza.

**A) Coeficientes**

	<i>Mínimos cuadrados</i>	<i>Estándar</i>	<i>T</i>	
<i>Parámetro</i>	<i>Estimado</i>	<i>Error</i>	<i>Estadística</i>	<i>Valor-P</i>
Corte	-0,0600037	0,006804	-8,8189	0,0000
Pendiente	0,23323	0,00128313	181,766	0,0000

**B) Análisis de la varianza**

<i>Fuente</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Cuadrado de la media</i>	<i>Relación-F</i>	<i>Valor-P</i>
Modelo	894,1	1	894,1	33038,99	0,0000
Residual	16,0477	593	0,027062		
Total (Corr.)	910,148	594			

Coefficiente de correlación lineal = 0,991145

R-cuadrado (%)= 98,2368%. Este parámetro indica que el modelo de correlación lineal explica el 98,2368% de la variabilidad del Nb.



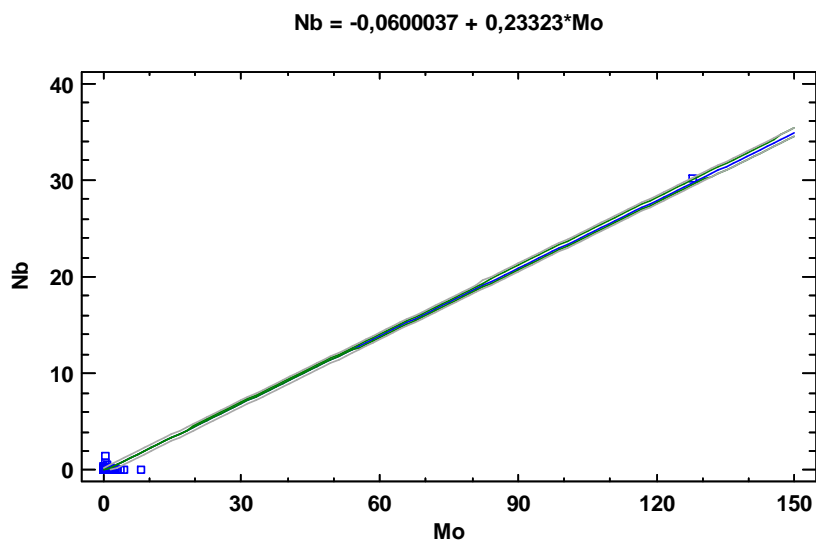


Figura 290: Representación gráfica de la correlación lineal encontrada entre el molibdeno y el niobio con la ecuación que relaciona ambos elementos (arriba centrada).

### CORRELACIONES SIGNIFICATIVAS MODERADAS

Se encontraron relaciones moderadas (coeficientes de correlación entre 0,5000 y 0,7000) entre los parámetros de los conglomerados del Grupo 3, Grupo 5, Grupo 8 con el Zr, Grupo 9 y Grupo 11. En las Tablas 10, 11, 12, 13 y 14 se muestran los parámetros de estas correlaciones.

**Tabla 10:** Correlaciones entre los parámetros del Grupo 3.

	Cr	Ga	Li
Cr		0,5952 (595)	0,6972 (595)
		0,0000	0,0000
Ga	0,5952 (595)		0,6592 (595)
	0,0000		0,0000
Li	0,6972 (595)	0,6592 (595)	
	0,0000	0,0000	

Correlación  
(Tamaño de muestra)  
Valor de P

**Tabla 11:** Correlaciones entre los parámetros del Grupo 5.

	Th	U
Th		0,6172 (595)
		0,0000
U	0,6172 (595)	
	0,0000	

Correlación  
(Tamaño de muestra)  
Valor de P

**Tabla 12:** Correlaciones entre los parámetros del Grupo 8 con el Zr.

	Zr	Mo	Nb
Zr		0,6807	0,6947
		(595)	(595)
		0,0000	0,0000
Mo	0,6807		0,9911
	(595)		(595)
	0,0000		0,0000
Nb	0,6947	0,9911	
	(595)	(595)	
	0,0000	0,0000	

Correlación  
(Tamaño de muestra)  
Valor de P

**Tabla 13:** Correlaciones entre los parámetros del Grupo 9.

	Tb	V
Tb		0,6371
		(595)
		0,0000
V	0,6371	
	(595)	
	0,0000	

Correlación  
(Tamaño de muestra)  
Valor de P

**Tabla 14:** Correlaciones entre los parámetros del Grupo 11.

	Cs	Rb
Cs		0,5713
		(595)
		0,0000
Rb	0,5713	
	(595)	
	0,0000	

Correlación  
(Tamaño de muestra)  
Valor de P

### OTRAS CORRELACIONES

Las correlaciones del resto de los conglomerados formados en el análisis de aglomerados (*cluster*), que son las de los Grupos 6, 7 y 10, fueron también significativas, con valores de  $P= 0,0000$  para un nivel de confianza del 95%, si bien los coeficientes de correlación en estos casos eran inferiores a 0,5000.

### TÉCNICAS SUPERVISADAS: ANÁLISIS DISCRIMINANTE

En las técnicas de clasificación supervisadas se establecen previamente grupos de muestras con características comunes. El análisis desarrolla un modelo que permite

clasificar las muestras en los grupos indicados relacionando las variables de agrupación con las variables medidas.

### CARACTERIZACIÓN DE LAS SETAS POR SU AÑO DE RECOGIDA

Con los datos de los elementos del sistema periódico analizados en este estudio, se aplicó el análisis discriminante para conocer si las muestras de setas podían diferenciarse por su año de cosecha. Se observó una clasificación correcta del 86,75% de las setas recogidas en 2005 y del 91,64% de las setas recogidas en 2006, siendo el porcentaje total de muestras correctamente clasificadas cercano al 90% (Tablas 15, 16 y 17).

Tabla 15: Valores de Lambda de Wilks, Chi-cuadrado, grados de libertad y P de la función discriminante obtenida tras la aplicación el análisis discriminante sobre los años de cosecha (2005 y 2009) de las setas analizadas.

FUNCIÓN DERIVADA	LAMBDA DE WILKS	CHI-CUADRADO	GRADOS DE LIBERTAD	VALOR DE P
1	0,445255	447,0325	59	0,0000

Tabla 16: Resultados de los coeficientes de la función discriminante obtenida con los valores de los elementos empleados para la clasificación de las setas por su año de recogida.

COEFICIENTES							
Fe	0,0678141	La	-0,298643	Ge	-1,30949	Sr	0,0434836
Ti	0,049083	Li	0,66715	Hf	0,1093	Ta	0,412433
Tm	-0,0736267	Lu	1,01865	Hg	-0,133226	Te	-0,877714
As	-0,031812	Mg	-0,379411	Ho	0,204697	Th	0,28402
Ag	0,0326778	Mn	0,201735	I	0,373846	Y	0,591109
Al	-0,589149	Mo	1,52134	In	-0,148425	Yb	0,560318
Au	-0,205974	Nb	-1,41882	Ir	0,57384	Sb	0,0654613
B	0,121329	Nd	0,320365	Cu	-0,131431	Sc	0,20287
Ba	0,0692756	Ni	0,0663006	Dy	0,30984	Se	-0,924639
Bi	-0,0499322	Os	0,634245	Er	0,124301	Si	0,0672722
Br	-0,0784158	Pb	0,0708717	Eu	-0,197468	Sm	-0,444216
Cd	0,11943	Pr	-0,0535426	Ga	-0,684307	Sn	0,0514408
Ce	-0,0939248	Pt	0,677137	Gd	-0,538976	Rh	-0,31456
Cl	-0,132459	Rb	-0,220087	Cr	0,100595	Ru	-0,215481
Co	0,0270078	Re	0,290392	Cs	0,152174		

Tabla 17: Clasificación de las setas por su año de recogida.

REAL	GRUPO	PREDICCIÓN POR "AÑO"	
		AÑO 2005	AÑO 2006
Año 2005	249	216	33
		( 86,75%)	( 13,25%)
Año 2006	335	28	307
		( 8,36%)	( 91,64%)

Porcentaje de muestras correctamente clasificadas: 89,55%

### CARACTERIZACIÓN DE LAS SETAS POR SU ZONA DE PRODUCCIÓN

Se ha aplicado también el análisis discriminante para intentar clasificar las setas dentro de sus zonas de producción (Arlanzón-Sierra de la Demanda, Burgos y Norte). Se ha comprobado que con los elementos del sistema periódico determinados se han clasificado correctamente el 75,14% de las setas (Tablas 18, 19 y 20 y Figura 291).

Tabla 18: Valores de Lambda de Wilks, Chi-cuadrado, grados de libertad y P de las funciones discriminantes obtenidas tras la aplicación del análisis discriminante sobre las zonas de producción de las setas analizadas.

FUNCIÓN DERIVADA	LAMBDA DE WILKS	CHI-CUADRADO	GRADOS DE LIBERTAD	VALOR DE P
1	0,433993	423,6236	116	0,0000
2	0,81258	105,3269	57	0,0001

Tabla 19: Resultados de los coeficientes de las funciones discriminantes obtenidas con los valores de los elementos empleados para la clasificación de las setas por su año de recogida.

ELEMENTO	COEFICIENTES		ELEMENTO	COEFICIENTES	
	1	2		1	2
Ta	-0,658314	-0,453205	Lu	0,142571	0,521078
Pd	-0,106943	-0,168443	Mg	0,323196	-0,089371
Mn	-0,102248	-0,136268	Nb	0,10889	-0,0704218
As	-0,0416967	-0,0567858	Nd	-0,112745	0,163088
Ga	-1,3374	-0,343258	Ni	-0,0789412	-0,134064
Gd	-0,340283	-1,16207	Os	-0,602563	0,245236
Ge	-0,688052	-0,343153	Pb	0,2936	0,143701
Yb	-0,0336069	1,63524	Pr	0,726984	-0,0591758
Ag	0,1316	0,0419626	Pt	0,446907	0,353883
Al	-0,711915	-0,116284	Rb	-0,0289372	-0,239947
Au	-0,0285321	-0,436161	Re	0,204662	0,287727
B	-0,230938	0,394712	Rh	-0,525624	-1,36438
Ba	0,495386	-0,320555	Sb	0,0422601	-0,124207
Bi	-0,616522	1,32765	Sc	1,18143	0,411264
Br	0,30209	0,0274555	Se	0,447354	0,0195517
Ca	0,0355166	0,301909	Si	0,0992637	0,381374
Cd	0,0566904	0,254127	Sm	0,485753	0,665482
Ce	-0,013757	-0,136735	Sn	-0,0872045	0,351202
Co	-0,0569606	-0,310227	Sr	0,294213	-0,230713
Cu	-0,0918715	-0,012166	Tb	0,0275326	-0,0173837
Er	-0,338288	-0,444308	Te	0,489133	-0,490789
Eu	0,0615131	0,667179	Th	-0,472725	0,213043
Fe	-0,0153609	0,10041	Ti	0,109711	0,0549341
Ho	0,0825318	0,485028	Tl	0,825327	-0,174741
I	0,0562256	0,151521	Tm	0,1366	-0,105815
In	0,0381148	-0,907786	U	0,395381	-0,101162
Ir	-0,562448	0,976131	V	-0,0722722	-0,166383
La	-0,544186	-0,339146	W	0,267755	-0,928663
Li	1,08977	-0,128137	Y	0,173715	-0,158809

**Tabla 20:** Clasificación de las setas por su zona de producción.

REAL	GRUPO	PREDICCIÓN POR "ZONA"		
		ARLANZON-SIERRA	BURGOS	NORTE
ZONA	TAMAÑO			
Arlanzon-Sierra	349	264 ( 75,64%)	16 ( 4,58%)	69 ( 19,77%)
Burgos	75	6 ( 8,00%)	63 ( 84,00%)	6 ( 8,00%)
Norte	115	29 ( 25,22%)	8 ( 6,96%)	78 ( 67,83%)

Porcentaje de muestras correctamente clasificadas: 75,14%

**Representación de las funciones discriminantes para "zona"**

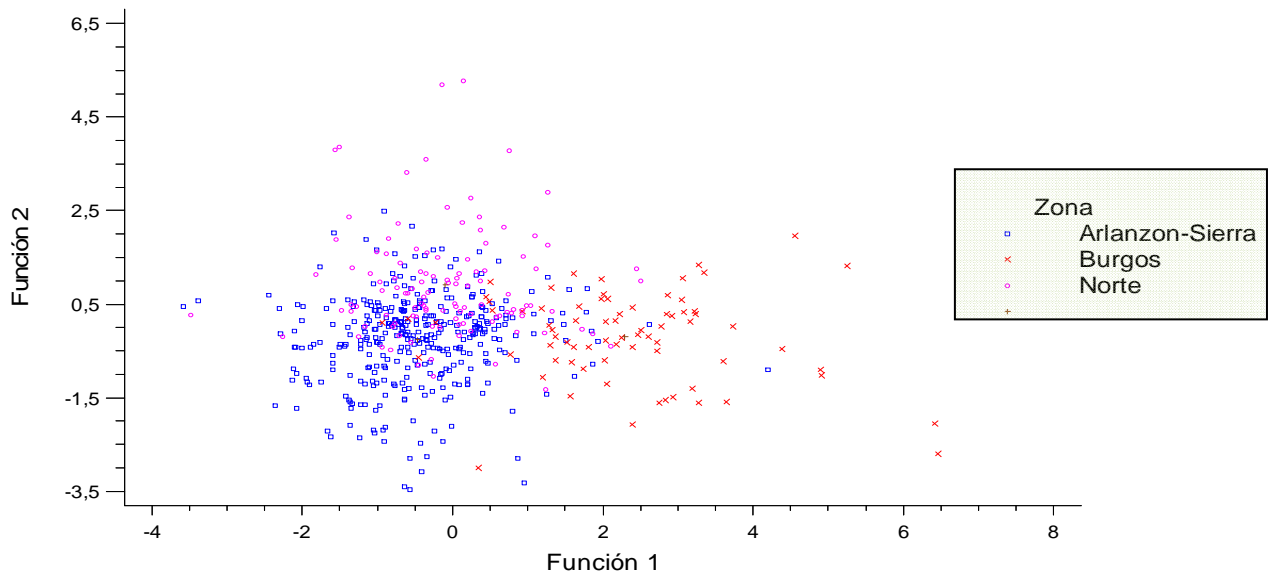


Figura 291: Representación de las funciones discriminantes 1 y 2 para la clasificación de las setas en sus zonas de producción.

**CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPECIES MÁS APRECIADAS DE LAS SETAS ESTUDIADAS**

Se aplicó el análisis discriminante para conocer si con la composición de los elementos químicos investigados, podían diferenciarse las nueve especies de setas más valoradas (*Agaricus arvensis*, *Agaricus campestris*, *Clitocybe geotropa*, *Clitocybe nebularis*, *Coprinus comatus*, *Lactarius deliciosus*, *Lepista nuda*, *Macrolepiota procera* y *Marasmius oreades*). Se comprobó que se clasificaban correctamente el 93,64% de las especies (Tablas 21, 22 y 23 y Figura 292), llegándose a una clasificación del 100% en el caso de *Agaricus arvensis*, *Clitocybe geotropa*, *Coprinus comatus*, *Lactarius deliciosus* y *Macrolepiota procera*.

Tabla 21: Valores de Lambda de Wilks, Chi-cuadrado, grados de libertad y P de la función discriminante obtenida tras la aplicación el análisis discriminante sobre las especies de setas más apreciadas dentro de las estudiadas en este trabajo.

FUNCIÓN DERIVADA	LAMBDA DE WILKS	CHI-CUADRADO	GRADOS DE LIBERTAD	VALOR DE P
1	0,0000120926	803,9272	536	0,0000
2	0,000181215	611,7239	462	0,0000
3	0,00148747	462,2582	390	0,0068
4	0,00997569	327,1399	320	0,3796
5	0,044385	221,1546	252	0,9199
6	0,160358	129,9545	186	0,9994
7	0,351516	74,2306	122	0,9998
8	0,644738	31,1627	60	0,9992

Tabla 22: Resultados de los coeficientes de las tres primeras funciones discriminantes obtenidas con los valores de los elementos empleados para la clasificación de las especies más apreciadas de setas investigadas en este trabajo.

ELEMENTO	COEFICIENTES						
	1	2	3	ELEMENTO	1	2	3
Sn	-0,513335	-0,222642	-0,0254394	Mo	0,325558	0,638951	-0,603602
V	1,77735	-0,514257	-2,95413	Na	1,92358	0,856551	-0,055193
Ag	1,55627	0,390766	0,316894	Nb	0,454837	-0,150854	0,417128
Al	-1,97402	0,454415	-0,0113615	Nd	-3,48945	2,71956	2,24679
As	0,459277	-0,123135	-0,247598	Ni	-0,220661	0,144101	0,0424268
Au	-0,064767	1,25006	-1,91403	Os	-2,48821	3,62653	-0,207695
B	2,48739	0,939911	-1,53695	Pb	0,300435	-0,729097	-0,371556
Ba	1,29493	-0,576158	0,697099	Pd	0,175301	0,45632	0,539517
Bi	1,72721	-2,74387	0,471258	Pr	1,22854	-1,23795	-0,933868
Br	-1,04337	0,701272	0,0041255	Pt	-4,17033	-1,90765	4,30826
Ca	-1,16345	0,174034	-0,754337	Rb	-0,259868	-1,13279	-2,04898
Cd	-0,761351	1,63919	0,15403	Re	-0,575723	0,705098	-1,33265
Ce	1,7684	0,118511	0,117777	Rh	2,81924	-1,44098	0,687639
Cl	0,740901	-0,411053	0,637827	Ru	-2,31012	3,60278	0,133925
Co	0,757186	-1,12097	0,030578	Sb	-0,296876	0,683462	0,987894
Cr	-1,26129	-0,30529	0,35803	Sc	-0,0886063	0,450785	-0,786906
Cs	-0,0160362	1,40714	1,63943	Se	0,308948	0,209595	1,03765
Cu	-1,64174	0,962791	0,1085	Si	-0,0480026	1,00859	-1,27946
Dy	-0,9742	2,32042	-2,56733	Sm	-0,532518	-0,758773	1,15778
Er	1,36761	1,43126	-2,53006	Sr	0,304401	-0,32826	0,484318
Eu	0,496785	0,630332	-2,22282	Ta	3,11289	-3,46451	0,471352
Fe	-0,267306	0,132724	0,597748	Tb	0,603496	-0,245517	-0,424641
Ge	2,49028	-1,65492	-1,49741	Te	-0,95376	-0,0203446	-0,344333
Hf	-0,515574	1,33357	0,174672	Th	0,152461	-0,0692997	-0,5492
Hg	0,48638	-0,134952	-0,891063	Ti	0,684255	-0,709231	0,107898
Ho	-0,0826821	-0,997053	-1,42319	Tl	1,26559	1,50042	1,5164
I	-2,2127	-1,32966	2,30976	Tm	0,204666	-1,89766	1,22859
In	-4,98892	1,41943	-0,188452	U	2,14067	0,595307	0,580574
Ir	0,279528	-2,06234	2,38041	W	0,120517	-0,257048	-2,86437
La	-0,747328	-1,15545	-0,699871	Y	0,38684	-1,21125	3,63448
Li	1,28259	-0,514852	0,191589	Yb	3,04986	-0,0480888	1,07513
Lu	-1,71136	1,3557	2,21502	Zn	0,740261	-0,890486	-0,731489
Mg	0,849792	-1,25225	1,07245	Zr	-1,60722	-0,0713739	2,57264
Mn	-0,118686	-0,19555	-0,395441				

**Tabla 23:** Clasificación de las especies más apreciadas de setas.

REAL	GRUPO	PREDICIÓN POR "ESPECIE"								
ESPECIE	TAMAÑO	<i>Agaricus arvensis</i>	<i>Agaricus campestris</i>	<i>Clitocybe geotropa</i>	<i>Clitocybe nebularis</i>	<i>Coprinus comatus</i>	<i>Lactarius deliciosus</i>	<i>Lepista nuda</i>	<i>Macrolepiota procera</i>	<i>Marasmius oreades</i>
<i>Agaricus arvensis</i>	3	3	0	0	0	0	0	0	0	0
		(100,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)
<i>Agaricus campestris</i>	19	0	17	0	1	0	0	0	1	0
		( 0,00%)	( 89,47%)	( 0,00%)	( 5,26%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 5,26%)	( 0,00%)
<i>Clitocybe geotropa</i>	3	0	0	3	0	0	0	0	0	0
		( 0,00%)	( 0,00%)	(100,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)
<i>Clitocybe nebularis</i>	13	0	0	0	11	0	1	0	1	0
		( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 84,62%)	( 0,00%)	( 7,69%)	( 0,00%)	( 7,69%)	( 0,00%)
<i>Coprinus comatus</i>	9	0	0	0	0	9	0	0	0	0
		( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	(100,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)
<i>Lactarius deliciosus</i>	9	0	0	0	0	0	9	0	0	0
		( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	(100,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)
<i>Lepista nuda</i>	15	0	0	0	1	0	1	13	0	0
		( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 6,67%)	( 0,00%)	( 6,67%)	( 86,67%)	( 0,00%)	( 0,00%)
<i>Macrolepiota procera</i>	17	0	0	0	0	0	0	0	17	0
		( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	(100,00%)	( 0,00%)
<i>Marasmius oreades</i>	22	0	1	0	0	0	0	0	0	21
		( 0,00%)	( 4,55%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 95,45%)

Porcentaje de muestras correctamente clasificadas: 93,64%

**Representación de las funciones discriminantes para "especies"**

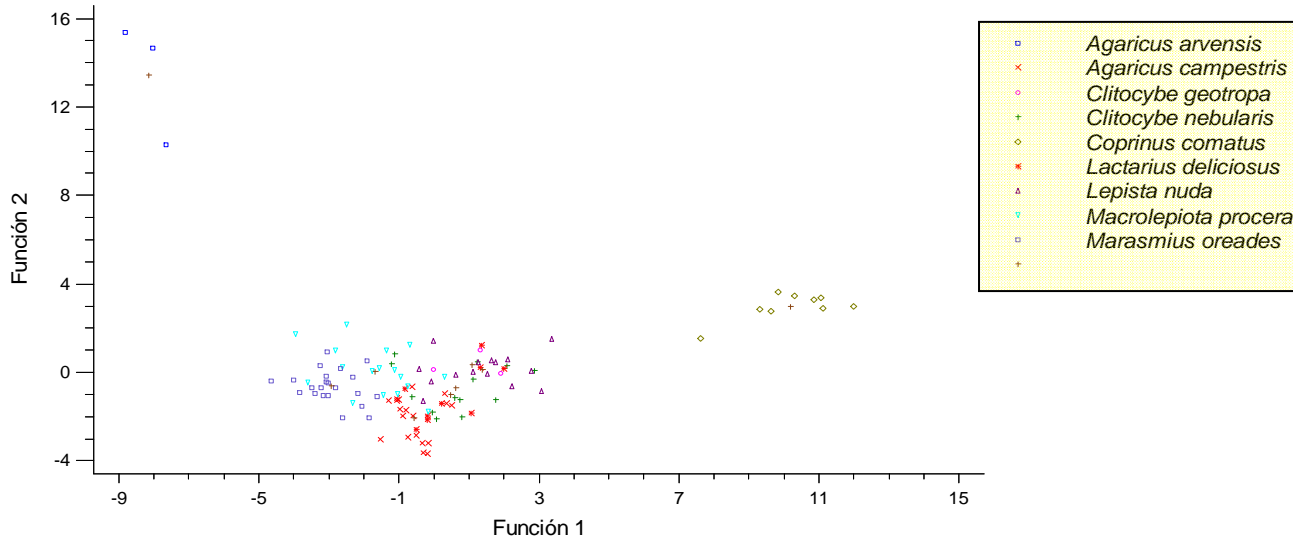


Figura 292: Representación de las funciones discriminantes 1 y 2 para las especies de setas más apreciadas aplicando el análisis discriminante sobre los elementos del sistema periódico estudiados.

**CARACTERIZACIÓN DE LAS SETAS MÁS ACUMULADORAS DE ELEMENTOS DEL SISTEMA PERIÓDICO**

El análisis discriminante aplicado para intentar diferenciar las siete especies de setas más acumuladoras de elementos químicos (*Agaricus arvensis*, *Agaricus xanthodermus*, *Amanita muscaria*, *Clitocybe geotropa*, *Stropharia coronilla*, *Suillus bovinus* y

*Tricholoma terreum*), mostró que con los elementos analizados se clasificaban correctamente el 100% de las muestras.

A fin de conocer qué grupo de elementos era el más importante para la clasificación, se realizaron análisis discriminantes con los no metálicos (B, Si, As, Se, Te, I), metales alcalinos (Li, Rb, Cs), alcalinotérreos (Mg, Ca, Sr, Ba), lantánidos (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), actínidos (Th, U), metales del bloque p (Al, Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi) y metales de transición (Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd). Tanto con los resultados de los metales alcalinotérreos, como con los de los actínidos se clasificaban correctamente el 34,38% de las muestras. Con los datos de los metales alcalinos la clasificación fue del 50%. Con los resultados de los elementos no metálicos el porcentaje de diferenciación fue del 56,25%. Los metales del bloque p clasificaron correctamente el 65,63% de las especies de setas más acumuladoras de elementos. El grupo de los lantánidos (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) clasificó correctamente el 84,38% de las setas con una diferenciación correcta de las muestras de *Agaricus arvensis*, *Amanita muscaria*, *Clitocybe geotropa*, y *Stropharia coronilla*, si bien en el caso del *Tricholoma terreum* la composición en lantánidos sólo clasificó bien el 50% de las setas de esta especie (Tablas 24, 25 y 26).

Tabla 24: Valores de Lambda de Wilks, Chi-cuadrado, grados de libertad y P de las funciones discriminantes obtenidas tras la aplicación el análisis discriminante sobre los lantánidos a fin de clasificar a las especies de setas más acumuladoras de elementos.

FUNCIONES DERIVADAS	LAMBDA DE WILKS	CHI-CUADRADO	GRADOS DE LIBERTAD	VALOR DE P
1	0,00446967	110,9140	84	0,0263
2	0,0414961	65,2342	65	0,4685
3	0,224615	30,6140	48	0,9761
4	0,486182	14,7840	33	0,9974
5	0,737116	6,2527	20	0,9985
6	0,918797	1,7361	9	0,9950

Tabla 25: Resultados de los coeficientes de las funciones discriminantes obtenidas con los valores de los lantánidos y empleadas para diferenciar entre los distintos tipos de setas más acumuladoras de elementos.

COEFICIENTES						
	1	2	3	4	5	6
La	2,25263	-1,83121	0,873616	-0,612661	1,12003	-0,937343
Ce	-1,79826	2,50999	-0,497828	0,371056	-0,723551	-1,03847
Pr	3,40487	-10,0582	5,09622	10,6946	0,44703	-5,03871
Nd	-1,82131	12,8962	-3,78427	-11,4982	-1,05944	8,33659
Sm	-1,13165	-5,39914	2,61606	-3,80883	-0,761226	-3,6271
Eu	-0,986811	1,57002	2,86359	2,43688	1,00686	-0,305434
Gd	3,33251	-2,17594	-3,63791	3,87872	2,63411	2,04491
Tb	-0,256089	0,25161	0,0624714	0,0369978	-0,495345	0,0576916
Dy	-5,43094	-1,79075	-4,17258	-0,0170779	0,0993762	-0,0146115
Ho	-0,293249	1,28211	2,37427	-1,78631	-0,8524	-1,66365
Er	4,94027	4,15557	-1,13012	0,0313119	-1,10347	1,54097
Tm	-0,0827201	-0,167065	2,08196	1,16553	0,420278	0,136363
Yb	-2,69832	-0,243641	-2,47478	0,693669	-3,74554	-0,0214869
Lu	1,15303	0,440733	0,011933	-1,99885	2,54655	0,427405



Tabla 26: Resultados de la clasificación de las especies de setas más acumuladoras de elementos aplicando el análisis discriminante sobre los lantánidos.

REAL	GRUPO	PREDICCIÓN POR "ACUMULADORAS"						
"ACUMULADORAS"	TAMAÑO	<i>Agaricus arvensis</i>	<i>Agaricus xanthodermus</i>	<i>Amanita muscaria</i>	<i>Clitocybe geotropa</i>	<i>Stropharia coronilla</i>	<i>Suillus bovinus</i>	<i>Tricholoma terreum</i>
<i>Agaricus arvensis</i>	3	3	0	0	0	0	0	0
		(100,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)
<i>Agaricus xanthodermus</i>	5	0	4	0	0	0	0	1
		( 0,00%)	( 80,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 20,00%)
<i>Amanita muscaria</i>	7	0	0	7	0	0	0	0
		( 0,00%)	( 0,00%)	(100,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)
<i>Clitocybe geotropa</i>	3	0	0	0	3	0	0	0
		( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	(100,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)
<i>Stropharia coronilla</i>	4	0	0	0	0	4	0	0
		( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	(100,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)
<i>Suillus bovinus</i>	4	0	0	0	0	0	3	1
		( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 75,00%)	( 25,00%)
<i>Tricholoma terreum</i>	6	0	0	0	2	0	1	3
		( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 33,33%)	( 0,00%)	( 16,67%)	( 50,00%)

Porcentaje de especies correctamente clasificadas: 84,38%

Al aplicar el análisis discriminante a los resultados obtenidos para la composición en metales de transición (excluyendo lantánidos y actínidos), se observó que se clasificaban correctamente el 100% de las especies de setas más acumuladoras de elementos (Tablas 27, 28 y 29 y Figura 293). De esto se desprende que las distintas especies de setas más acumuladoras de elementos presentan una composición claramente diferenciada entre sí en lo que respecta a los metales de transición.

Tabla 27: Valores de Lambda de Wilks, Chi-cuadrado, grados de libertad y P de las funciones discriminantes obtenidas tras la aplicación el análisis discriminante sobre los metales de transición a fin de clasificar a las especies de setas más acumuladoras de elementos.

FUNCIONES DERIVADAS	LAMBDA DE WILKS	CHI-CUADRADO	GRADOS DE LIBERTAD	VALOR DE P
1	3,47638E-9	292,1591	150	0,0000
2	0,00000249528	193,5166	120	0,0000
3	0,000417388	116,7224	92	0,0419
4	0,0241379	55,8596	66	0,8088
5	0,145553	28,9083	42	0,9378
6	0,476568	11,1172	20	0,9431

Tabla 28: Resultados de los coeficientes de las funciones discriminantes obtenidas con los valores de los metales de transición y empleadas para diferenciar entre los distintos tipos de setas más acumuladoras de elementos.

COEFICIENTES						
	1	2	3	4	5	6
Mo	-11,5045	-1,01946	1,01786	1,20171	0,222559	0,902787
Zn	12,8555	-0,296999	0,642381	-1,66248	-0,431099	-0,434807
Cd	40,5791	-25,2819	-17,9967	-7,52072	-3,74101	0,779256
Ta	153,086	-114,637	20,6769	-9,49809	-27,2807	-0,347623
Sc	20,2337	-12,9181	-6,25172	-3,92638	-2,3313	-0,336296
Y	6,00409	2,41412	-0,804797	-0,702313	-0,0942904	0,983322
Ti	67,2564	1,98553	-7,31271	-1,04728	-0,914488	0,836859
V	-87,7067	46,2013	-5,00514	4,50496	6,98339	-0,141866
W	-24,0736	13,0326	-10,7126	-5,4904	2,72923	-2,80588
Zr	67,3293	-40,6786	13,4228	-2,10693	-5,67482	-0,25232
Rh	54,0196	-30,2589	-1,34776	-3,5462	-1,79816	-0,896369
Pd	0,745858	-9,40902	-0,447126	-1,16861	-1,33934	0,35412
Pt	61,6557	-8,04801	16,3263	-1,49608	-10,8337	0,985158
Re	-72,0249	77,9539	-0,185336	9,89856	15,3647	1,26307
Os	-48,6999	50,5209	-11,1049	0,885053	7,55611	-0,653158
Nb	-37,1018	-15,1807	15,1224	4,98398	-1,6619	-0,147141
Ni	-35,666	20,7274	-6,88407	1,52402	3,25283	-0,355035
Mn	-8,321	0,220527	2,65799	1,25617	0,652421	-0,171894
Ir	-72,5499	28,5552	17,2059	11,8858	10,4161	3,06456
Hf	-50,1741	20,543	-4,23157	1,85216	3,30425	0,419809
Cu	1,73956	-3,39859	4,2221	2,03456	0,0207563	0,324425
Cr	-18,8993	10,7403	0,650765	-0,489594	2,45699	-0,727336
Co	-63,2259	30,9205	12,0602	8,2346	2,84427	0,116197
Au	-18,432	-15,192	-33,4981	-3,83191	3,36359	-0,76441
Ag	-5,39469	8,58006	2,00945	1,27133	2,35115	-0,442393

Tabla 29: Resultados de la clasificación de las especies de setas más acumuladoras de elementos aplicando el análisis discriminante sobre los metales de transición.

REAL	GRUPO	PREDICCIÓN POR "ACUMULADORAS"						
		<i>Agaricus arvensis</i>	<i>Agaricus xanthodermus</i>	<i>Amanita muscaria</i>	<i>Clitocybe geotropa</i>	<i>Stropharia coronilla</i>	<i>Suillus bovinus</i>	<i>Tricholoma terreum</i>
"ACUMULADORAS"	TAMAÑO							
<i>Agaricus arvensis</i>	3	3	0	0	0	0	0	0
		(100,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)
<i>Agaricus xanthodermus</i>	5	0	5	0	0	0	0	0
		( 0,00%)	(100,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)
<i>Amanita muscaria</i>	7	0	0	7	0	0	0	0
		( 0,00%)	( 0,00%)	(100,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)
<i>Clitocybe geotropa</i>	3	0	0	0	3	0	0	0
		( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	(100,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)
<i>Stropharia coronilla</i>	4	0	0	0	0	4	0	0
		( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	(100,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)
<i>Suillus bovinus</i>	4	0	0	0	0	0	4	0
		( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	(100,00%)	( 0,00%)
<i>Tricholoma terreum</i>	6	0	0	0	0	0	0	6
		( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	( 0,00%)	(100,00%)

Porcentaje de especies correctamente clasificadas: 100,00%

Representación de las funciones discriminantes para " acumuladoras "

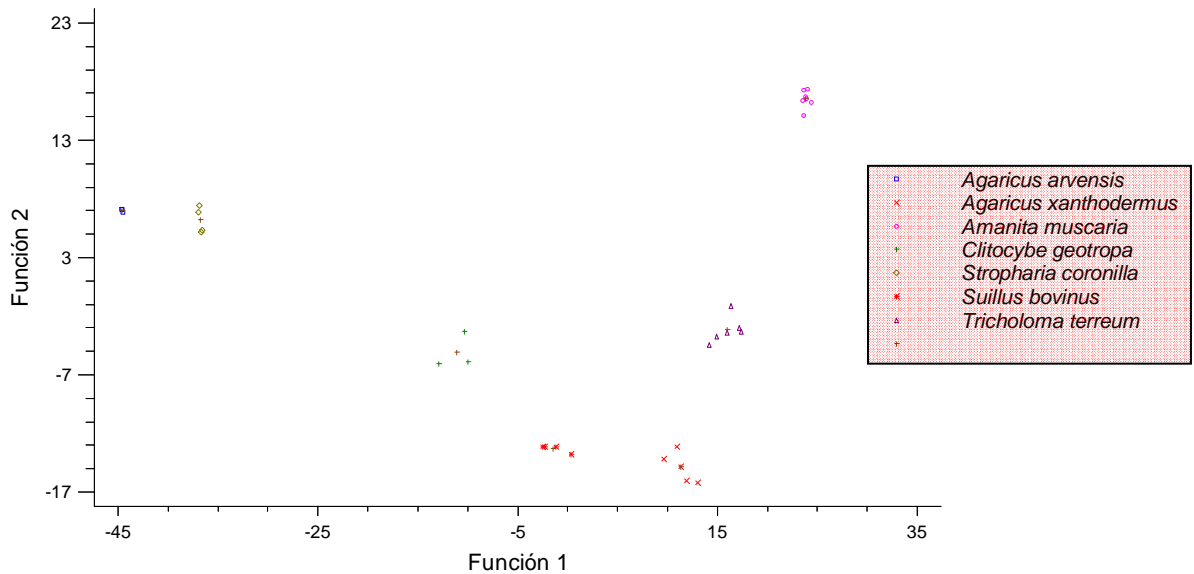


Figura 293: Representación de las funciones discriminantes 1 y 2 para las especies de setas más acumuladoras de elementos aplicando el análisis discriminante sobre los metales de transición.

## 7. CONCLUSIONES

1.- Se observa que ninguna las especies de setas analizadas acumula significativamente Li ni Si.

2.- Se comprueba que siete especies de setas: *Agaricus arvensis*, *Agaricus xanthodermus*, *Amanita muscaria*, *Clitocybe geotropa*, *Stropharia coronilla*, *Suillus bovinus* y *Tricholoma terreum* presentan una elevada capacidad de acumulación de elementos químicos. A continuación se señalan para cada especie los elementos del sistema periódico más acumulados y entre paréntesis, su tasa de acumulación entendida como el número de veces que los valores promedio obtenidos en cada especie superan a las medias del conjunto de setas del presente estudio.

-*Agaricus arvensis*: Hf (11), Cd (10), Te (5), Co (4), Au (4) y Se (3).

-*Agaricus Xanthodermus*: Ag (18) y Hg (5).

-*Amanita muscaria*: V (50), Tb (25), Ni (18), Zr (15) y Cd (4).

-*Clitocybe geotropa*: In (40), Bi (30), B (9), Tl (9), As (6), Co (4) y Ga (4).

-*Stropharia coronilla*: Ca (15), Sr (13), Ba (5), Ce (5), La (5), Y (5), Al (4), Cr (4), Fe (4), Ga (4) y I (4).

-*Suillus bovinus*: Nb (56), Cs (39), Mo (32), Sb (14), Zr (14), Rb (6) y Sn (5).

-*Tricholoma terreum*: Tl (15), Bi (12), In (8) y B (4).

3.- Otras especies acumuladoras de metales son:

-*Agaricus silvícola*: Ag (4).

-*Agaricus silvaticus*: Ag (4).

-*Agrocybe aegerita*: Mn (4).

-*Amanita pantherina*: Th (10).

-*Calocybe constricta*: Sr (4).

-*Clitocybe odora*: Cu (4).

-*Clitocybe cerusata*: Sn (5).

-*Cystoderma amianthinum*: Cd (4).

-*Coprinus comatus*: U (13), Bi (9), B (4).

-*Entoloma lividoalbum*: I (5).

-*Entoloma lividum*: As (7).

-*Higrophoropsis aurantiaca*: Fe (15).

- Higrocybe cónica*: Sn (4).
- Lactarius quietus*: Co (10).
- Panaeolus papilionaceus*: Th (6).
- Panaeolus sphinctrinus*: Mn (20).
- Pluteus atricapillus*: Mn (8).
- Pholiota flavida*: As (24).
- Psatirella velutina*: Pd (11).
- Tricholoma pessundatum*: Cs (14) y Rb (5).
- Tricholomopsis rutilans*: Ni (4).

4.- El género *Cortinarius* acumula Rb (7,7 veces más que el contenido medio de todas las muestras), siendo *Cortinarius diosmus* la especie con un mayor contenido en este elemento (2.756,93 mg/kg).

5.- En relación con las especies comestibles estudiadas, se aconseja el consumo moderado de especies del género *Agaricus*, en especial *Agaricus arvensis* que presenta elevados contenidos de Se y sobre todo de Cd, con niveles medios de este último elemento que superan en más de 20 veces el límite establecido por la Legislación europea para setas comestibles no cultivadas.

6.- Otras setas con valores medios de Cd por encima de los límites marcados en la Unión Europea son *Tricholoma terreum*, *Agaricus campestris*, *Agaricus silvaticus*, *Clitocybe geotropa*, *Xerocomus badius*, *Macrolepiota procera* y *Agrocybe aegerita*.

7.- Con respecto al Al, del que se aconseja un consumo semanal que no supere 1mg por kg de peso corporal, se han encontrado valores medios que podrían suponer un riesgo moderado para el consumidor en las especies: *Agaricus campestris*, *Amanita vaginata*, *Marasmius oreades*, *Coprinus comatus* y *Pleurotus eryngii*.

8.- Se observan concentraciones de Pb más elevadas en setas recogidas en zonas con mayor densidad de tráfico, aunque no en niveles que puedan presentar riesgo para los consumidores.

9.- Se pone de manifiesto que las setas recogidas en La Brújula y en el Polígono industrial de Villalonquejar presentan más abundancia de elementos químicos, lo que podría deberse a unos mayores niveles de contaminación en ambas zonas. En la zona de La Brújula las setas presentan mayores contenidos en Tl, Bi, In, B y Ga. En la zona del polígono de Villalonquejar las setas presentan mayores contenidos de Pb, Cr, Al y Li.

10. Otras zonas donde se observa mayor concentración de metales en setas con respecto a los niveles medios son:

#### ZONA ARLANZÓN Y SIERRA DE LA DEMANDA

En Ibeas de Juarros: Ag (6).

En Palazuelos: Ni (14)

Entre Bujedo y Palazuelos: B (8).

En el pueblo de Urrez y alrededores: Au (3,5) y diversos metales de transición.

En Salas de los Infantes y Puerto del Manquillo: metales de transición.

En Quintanar de la Sierra: As (3).

En Palacios de la Sierra: Ag (7) y As (3).

En Neila: Zn (5) y Rb (2,4)

#### ZONA BURGOS

En Burgos capital "zona del castillo": Sr (25), "zonas ajardinadas": Pb (4).

En San Juan de Ortega: Rb (3)

#### ZONA NORTE

En las Machorras: Pd (5) y Se (3,5).

En Huidobro: Se (3,5).

En Caborredondo y las Mijaradas: Sn (6).

11.- El análisis de agrupamientos ("cluster") aplicado a los elementos del sistema periódico analizados en las setas, mostró 11 grupos de parámetros. Se observaron correlaciones estadísticamente significativas entre los componentes de cada grupo, destacando por sus elevados coeficientes de correlación las constituidas por: "Al, Ce, La, Nd, Pr e Y"; "Au, Dy, Gd, Sm, Eu, Er, Ge, Ir, Os, Re, Ta, Pt, Lu, Yb, Tm, Rh, Ru, W, Te y Ho"; "Bi, Tl e In" y "Mo y Nb". En el caso del Mo y Nb se comprobó que existía una excelente correlación lineal entre ambos elementos ( $r= 0,9911$ ).

12.- El análisis discriminante aplicado sobre los elementos del sistema periódico analizados clasificó correctamente al 89,55% de las setas en sus años de recogida (2005 y 2006) y al 75,14% en sus zonas de producción (Arlanzón-Sierra de la Demanda, Burgos y Norte).

13.- Al aplicar el análisis discriminante sobre los elementos estudiados para diferenciar las especies de setas más apreciadas (*Agaricus arvensis*, *Agaricus campestris*, *Clitocybe geotropa*, *Clitocybe nebularis*, *Coprinus comatus*, *Lactarius deliciosus*, *Lepista nuda*, *Macrolepiota procera* y *Marasmius oreades*), se obtuvo una separación del 93,64% de las especies, estando correctamente clasificadas las muestras de *Agaricus arvensis*, *Clitocybe geotropa*, *Coprinus comatus*, *Lactarius deliciosus* y *Macrolepiota procera*.

14.- El análisis discriminante separó correctamente a las especies de setas más acumuladoras de elementos químicos (*Agaricus arvensis*, *Agaricus xanthodermus*, *Amanita muscaria*, *Clitocybe geotropa*, *Stropharia coronilla*, *Suillus bovinus* y *Tricholoma terreum*). Se comprobó que tan sólo con los valores de los lantánidos, la diferenciación de estas especies era del 84,38%. Asimismo, se puso de manifiesto que empleando solamente los resultados de los metales de transición, el análisis discriminante clasificaba bien el 100% de las setas citadas en este párrafo, lo que indicaba que las especies de setas más acumuladoras de elementos presentaban una composición claramente diferente en lo que respecta a los metales de transición.

## 8. BIBLIOGRAFIA

Abakumov, E.; Fujitake N. and Kosaki T. (2009) Humus and Humic Acids of Luvisol and Cambisol of Jiguli Ridges, Samara Region, Russia Applied and Environmental Soil Science: doi:10.1155/2009/671359

Adjimani, J.P. and T. Emery, Iron uptake in *Mycelia sterilia* EP-76. Journal of Bacteriology, 1987. 169(8): p. 3664-3668.

Admon, S., M. Green, and Y. Avnimelech. 2001. Biodegradation kinetics of hydrocarbon in soil during land treatment of oily sludge. Bioremediation J. 5:193-209.

Adrian, P., In Der Wiesche, C., Gabriel, J., Nerud, F., and Zadrazil, F. 2000. Influence of cadmium and mercury on activities of ligninolytic enzymes and degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by *Pleurotus ostreatus* in soil. Appl. and Environ. Microbiol. 66:2471-2478.

Aichberger, K. and O. Horak, Mercury uptake by champignons (*Agaricus bisporus*) from artificially contaminated substrate. Die Bodenkulture, 1975. 26: p. 8-14.

Alcaraz Ariza, F.A.A.e.a., La vegetación de España. Universidad de Alcalá de Henares ed, ed. M. Peinado Lorca y S. Rivas Martínez 1987

Alcázar, A.; Pablos, F.; Martín, M.J.; González A.G. 2002. Multivariate characterisation of beers according to their mineral content. Talanta 57: 45-52.

Alexander, M. 1997 Introduction to soil Microbiology. 2°. ed. Ed. Wiley and Sons.

Alexopoulos, C.J.; Mims C.W., Introducción a la Micología. Omega ed. 1985, Madrid.

Allúe Andrade, J.L., Subregiones fitoclimáticas de España, ed. M.d. Agricultura. 1966, Madrid.

ALLUE ANDRADE, J.L., 1990: Atlas fitoclimático de España. Taxonomías. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Instituto Nacional de Investigaciones Agrarias. Madrid.

Alonso Díaz, J. y M.R., M. J., Hongos silvestres comestibles en la provincia de Lugo; contaminación por plomo y cadmio y repercusiones toxicológicas, ed. D.P.d. Lugo. 1997, Lugo.

Alonso, J. et al., Accumulation of mercury in edible macrofungi: Influence of some factors. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2000. 38(2): p. 158-162.



- Alonso, J. et al., The concentrations and bioconcentration factors of copper and zinc in edible mushrooms. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2003. 44(2): p. 180-188.
- Alonso, J. et al., Macrofungi as potential bioremediation agent in compost material contaminated with heavy metals. *Acumulación de metales pesados en macromicetos comestibles y factores que influyen en su captación*, 2004. 21(1): p. 11-15.
- Angelova, V., R. Ivanova, and K. Ivanov, Heavy metal accumulation and distribution in oil crops. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2004. 35(17-18): p. 2551-2566.
- Anraku, Y., et al., Structure and function of the yeast vacuolar membrane proton ATPase. *Journal of Bioenergetics and Biomembranes*, 1989. 21(5): p. 589-603.
- Aronson, J.M., The cell wall. *The Fungi*, 1965. 1: p. 49-76.
- Arroyo Méndez, L.A., Mecanismos de acumulación de metales pesados en plantas. Su aplicación como bioindicadores y en fitorremediación, in ciencias ambientales. 2000, Universidad Autónoma: Madrid.
- Aruguete, D.M., J.H. Aldstadt Iii, and G.M. Mueller, Accumulation of several heavy metals and lanthanides in mushrooms (Agaricales) from the Chicago region. *Science of the Total Environment*, 1998. 224(1-3): p. 43-56.
- Atlas, R. and Bartha, R. 1998. *Microbial Ecology Fundamentals and Applications*. Fourth Edition. Benjamin Cummings Publishing Company. Menlo Park, Ca. USA. pp:694.
- Baldrian, P., Fungal laccases-occurrence and properties. *FEMS Microbiology Reviews*, 2006. 30(2): p. 215-242.
- Baldrian, P., Wood-inhabiting ligninolytic basidiomycetes in soils: Ecology and constraints for applicability in bioremediation. *Fungal Ecology*, 2008. 1(1): p. 4-12.
- Barcan, V.S., E.F. Kovnatsky, and M.S. Smetannikova, Absorption of heavy metals in wild berries and edible mushrooms in an area affected by smelter emissions. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1998. 103(1-4): p. 173-195.
- Barr, D. P., and Aust, S. D.1994. Mechanisms white rot fungi use to degrade pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 28:794-874.
- Bartha, R. 1986. Biotechnology of petroleum pollutant biodegradation. *Microb. Ecol.* 12:155-172
- Bartnicki-Garcia, S.E.L., Fungal Morphogenesis: Cell Wall Construction in *Mucor rouxii* Science 18 July 1969, 1969. 165. no. 3890: p. 302-304.
- Belde, P.J.M., et al., Cd<sup>2+</sup> uptake, Cd<sup>2+</sup> binding and loss of cell K<sup>+</sup> by a Cd-sensitive and a Cd-resistant strain of *Saccharomyces cerevisiae*. *FEMS Microbiology Letters*, 1988. 49(3): p. 493-498.

Bell, A.A. and M.H. Wheeler, Biosynthesis and functions of fungal melanins. *Annu. Rev. Phytopathol.*, 1986. 24: p. 411-451.

Bem, H., et al., Accumulation of <sup>137</sup>Cs by mushrooms from Rogozno area of Poland over the period 1984-1988. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1990. 145(1): p. 39-46.

Benito Calvo, A., Análisis geomorfológico y reconstrucción de paleopaisajes neógenos y cuaternarios en la Sierra de Atapuerca y valle medio del río Arlanzón, in *Geodinámica*. 2004, Universidad Complutense: Madrid.

Berg B, Steffen KT, McClaugherty C, 2007. Litter decomposition rate is dependent on litter Mn concentrations. *Biogeochemistry* 82: 29–39.

Bertl, A. and C.L. Slayman, Cation-selective channels in the vacuolar membrane of *Saccharomyces*: Dependence on calcium, redox state, and voltage. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1990. 87(20): p. 7824-7828.

Bertrand, D., trace elements in mushrooms. *Soc. Chim. Biol. Bull.*, 1953. 25 (1953) 194.

BEUTTENMULLER, A. and R. DZIAK, 2007. The Effects of Strontium Citrate on Osteoblast Proliferation and Differentiation. SDM College of Dental Sciences, Buffalo, NY, USA.

Bezalel, L., Hadar, Y., and Cerniglia, C. E. 1997. Enzymatic mechanisms involved in phenanthrene degradation by the white-rot fungus *Pleurotus ostreatus*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 63:2495-2501.

Bianchi, M.E., et al., Mutants resistant to manganese in *Saccharomyces cerevisiae*. *Current Genetics*, 1981. 4(3): p. 215-220.

Bisquerra, R. 1989. Introducción conceptual al análisis multivariable. Un enfoque informático con los paquetes SPSS-X, BMDP, LISREL Y SPAD. Ed. Promociones y publicaciones universitarias S.A. Barcelona. España.

Blunden, S.J., L.A. Hobbs, and P.J. Smith, The environmental chemistry of organotin compounds. *Environmental Chemistry*, 1984: p. 49-77.

Bogan, B. W. and Lamar, R. T. 1996. Polycyclic aromatic hydrocarbon-degrading capabilities of *Phanerochaete laevis* HHB-1625 and its extracellular ligninolytic enzymes. *Appl. Environ. Microbiol.*, 62:1597-1603.

Borovicka, J., Z. Randa, and E. Jelinek, Antimony content of macrofungi from clean and polluted areas. *Chemosphere*, 2006. 64(11): p. 1837-1844.

Borovicka, J. and Z. Randa, Distribution of iron, cobalt, zinc and selenium in macrofungi. *Mycological Progress*, 2007. 6: p. 249-259.

Borst-Pauwels, G.W.F.H., Ion Transport in yeast. *BBA - Reviews on Biomembranes*, 1981. 650(2-3): p. 88-127.

- Borst-Pauwels, G.W.F.H., Simulation of all-or-none K<sup>+</sup> efflux from yeast provoked by xenobiotics. *BBA - Biomembranes*, 1988. 937(C): p. 88-92.
- Bowman, B.J. and E.J. Bowman, H<sup>+</sup>-ATPases from mitochondria, plasma membranes, and vacuoles of fungal cells. *Journal of Membrane Biology*, 1986. 94(2): p. 83-97.
- Braddock, J., Ruth, M., Catterall, P., Walworth, J. and McCarthy, K. 1997. Enhancement and inhibition of microbial activity in hydrocarbon-contaminated arctic soils: implications for nutrient amended bioremediation. *Environ. Sci. Technol.* 31: 2078–2084.
- Brunnert, H. and F. Zadrazil, The translocation of mercury and cadmium into the fruiting bodies of six higher fungi - A comparative study of species specificity in five lignocellulolytic fungi and the cultivated mushroom *Agaricus bisporus*. *European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology*, 1983. 17(6): p. 358-364.
- Brunnert, H. and F. Zadrazil, The influence of zinc on the translocation of cadmium and mercury in the fungus *Agrocybe aegerita* (A model system). *Angewandte Botanik*, 1985. 59(5-6): p. 469-477.
- Budd, K., Role of the membrane potential in the transport of zinc by *Neocosmospora vasinfecta*. *Experimental Mycology*, 1989. 13(4): p. 356-363.
- Bumpus, J. A. 1989. Biodegradation of polycyclic hydrocarbons by *Phanerochaete chrysosporium*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 55:154-158.
- Butt, T.R. and D.J. Ecker, Yeast metallothionein and applications in biotechnology. *Microbiological Reviews*, 1987. 51(3): p. 351-364.
- Byrne, A.R., V. Ravnik, and L. Kosta, TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS IN HIGHER FUNGI. *Science of the Total Environment*, 1976. 6(1): p. 65-78.
- Byrne, A.R., M. Dermelj, and T. Vakselj, Silver accumulation by fungi. *Chemosphere*, 1979. 8(10): p. 815-821.
- Byrne, A.R., et al., STUDIES OF THE UPTAKE AND BINDING OF TRACE-METALS IN FUNGI .2. ARSENIC COMPOUNDS IN *LACCARIA-AMETHYSTINA*. *Applied Organometallic Chemistry*, 1991. 5(1): p. 25-32.
- Byrne, A.R., et al., ARSENOBETAINE AND OTHER ARSENIC SPECIES IN MUSHROOMS. *Applied Organometallic Chemistry*, 1995. 9(4): p. 305-313.
- Cabana, H., J.P. Jones, and S.N. Agathos, Elimination of endocrine disrupting chemicals using white rot fungi and their lignin modifying enzymes: A review. *Engineering in Life Sciences*, 2007. 7(5): p. 429-456.
- Caja de Ahorros Municipal, d.B., Estudio socioagrario de la provincia de Burgos, ed. C.d.A. Municipal. 1980, Burgos.
- Califano, A.N.; Bevilacqua, A.E. 1999. Freezing low moisture Mozzarella cheese: changes in organic acid content. *Food Chem.* 64: 193-198.

Cámara M.; Díez C.; Torija E. 1995. Chemical characterization of pineapple juices and nectars. Principal components analysis. Food Chem. 54: 93-100.

Cancela, R. 1986. Estudio de problemas notables en análisis cluster. Tesis Doctoral en Matemáticas. Departamento de Estadística e Investigación Operativa. Universidad de Santiago de Compostela.

Cano Parrilla M<sup>a</sup> Angeles, Contenidos totales y formas cambiables de Zn, Cu, Pb Y Cd, en suelos agrícolas de la zona suroccidental de Madrid. 1993 Tesis. Universidad Complutense. Farmacia. Madrid.

Carbonell Barrachina, A.A. et al; Arsénico en el sistema Suelo-planta. 1995. Universidad de Alicante

Cavalier-Smith, T., Rooting the tree of life by transition analyses, . Biol Direct., 2006. 1: 19. doi: 10.1186/1745-6150-1-19. .

Cela, P.G., Contribución al estudio florístico de las comarcas de la Lora y Páramo de Masa (Burgos). 1990, Tesis. U. Politecnica de Madrid: Madrid.

CERVERA, M.L., Desarrollo, evaluación y aplicación de metodologías analíticas mediante técnicas de espectroscopía atómica para la determinación de arsénico en alimentos elaborados”. 1990, Universidad de Valencia: Valencia.

Chang, S.T. and K.Y. Chan, QUANTITATIVE AND QUALITATIVE CHANGES IN PROTEINS DURING MORPHOGENESIS OF BASIDIOCARP OF VOL-VARIELLA-VOLVACEA. Mycologia, 1973. 65(2): p. 355-364.

Chefetz, B., Y. Chen, and Y. Hadar, Purification and characterization of laccase from Chaetomium thermophilum and its role in humification. Applied and Environmental Microbiology, 1998. 64(9): p. 3175-3179.

Chiu, S.W., et al., Cadmium and manganese in contrast to calcium reduce yield and nutritional values of the edible mushroom Pleurotus pulmonarius. Mycological Research, 1998. 102(4): p. 449-457.

Chojnacka, K., et al., Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants. Science of the Total Environment, 2005. 337(1-3): p. 175-182.

Chudzynski, K., and Falandysz, J., (2008) Multivariate analysis of elements content of Larch Bolete (*Suillus grevillei*). Chemosphere, 73, 1230-1239.

Clapp, C. E.; Hayes, M. H. B. (1999) Sizes and Shapes of Humic Substances. Soil Science 164, 777-789

COATES, J.D.; DEBRA J. ELLIS; ELIZABETH L. BLUNT-HARRIS; CATHERINE V. GAW; ERIC E. RODEN; DEREK R. LOVLEY. Recovery of Humic-Reducing Bacteria from a Diversity of Environments. 1998. Applied and Environmental Microbiology 64 (4), pp. 1504-1509

Cobb, N. S., Mopper, S., Gehring, C.A., Caoutte, M., Christensen, K.M, and Whitham T. G. 1997. Increased matterbivory associated with environmental stress of pinyon pinee at local and regionallevels. *Oecología* 109:389-397.

Cocchi, L., et al., Heavy metals in edible mushrooms in Italy. *Food Chemistry*, 2006. 98(2): p. 277-284.

Colchen, M., *Geología de la Sierra de la Demanda*. 1974, Madrid: Instituto Geológico y Minero de España.

Collins, Y.E. and G. Stotzky, Factors affecting the toxicity of heavy metals to microbes, P. 31-90. In *Metal Ions and Bacteria*, John Wiley & Sons, New York., 1989.

Cooney, J.J. and S. Wuertz, Toxic effects of tin compounds on microorganisms. *Journal of Industrial Microbiology*, 1989. 4(5): p. 375-402.

Cuadras, C.M. 2010. *Nuevos métodos de análisis multivariante*. CMC Editions. Barcelona. España.

Dameron, C.T., et al., A copper-thiolate polynuclear cluster in the ACE1 transcription factor. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1991. 88(14): p. 6127-6131.

Deacon, J., *Introducción a la micología moderna*. Limusa ed. 1988, Mexico.

Deacon J. (2005), *Fungal Biology*, Cambridge, MA: Blackwell Publishers,

Dehorter, B. and R. Blondeau, Extracellular enzyme activities during humic acid degradation by the white rot fungi *Phanerochaete chrysosporium* and *Trametes versicolor*. *FEMS Microbiology Letters*, 1992. 94(3): p. 209-216.

Demirbas, A., Accumulation of heavy metals in some edible mushrooms from Turkey. *Food Chemistry*, 2000. 68(4): p. 415-419.

Demirbas, A., Heavy metal bioaccumulation by mushrooms from artificially fortified soils. *Food Chemistry*, 2001a. 74(3): p. 293-301.

Demirbas, A., Concentrations of 21 metals in 18 species of mushrooms growing in the East Black Sea region. *Food Chemistry*, 2001b. 75(4): p. 453-457.

DERACHE, R. 1990. "Toxicología y seguridad de los alimentos". Ediciones Omega. Barcelona

DESOILLE, H., MARTÍ MERCADEL, LA., SCHERRER, J. y TRUHAUT, R. (1986). *Medicina del Trabajo*. Ed. Masson 5. A.

Devlin, T. M. 2004. *Bioquímica*, 4ª edición. Reverté, Barcelona.

*Dictionary of the Fungi*. 2008. Edited by P M Kirk, International Mycological Institute, Egham, UK , P F Cannon, CABI, UK, J A Stalpers, CBS, The Netherlands.

Dietl, G., Wild mushrooms as bioindicators for heavy metals. WILDPILZE SPEICHERN SCHWERMETALLE, 1987. No. 1-2: p. 24-26.

Drbal, K., et al., Content of copper in some edible mushrooms (Czech). Ceska Mykologie, 1975. 29(3): p. 184-186.

Drbal, K. and P. Kalac, Content of cobalt in some edible mushrooms (Czech). Ceska Mykologie, 1976. 30(1): p. 24-26.

Dudka, S.; Ponce-Hernández, R.; Hutchinson, T.C. (1995). Current level of total element concentrations in the surface layer of Sudbury's soils. The Science of the Total Environment 162, 161-171.

Dudka, S.; Ponce-Hernández, R.; Tate, G.; Hutchinson, T.C. (1996). Forms of Cu, Ni and Zn in soils of Sudbury, Ontario and the metal concentrations in plants. Water, Air and Soil Pollution 90, 531-542.

Dursun, N., et al., Mineral contents of 34 species of edible mushrooms growing wild in Turkey. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2006. 86(7): p. 1087-1094.

Eilam, Y., H. Lavi, and N. Grossowicz, Cytoplasmic Ca<sup>2+</sup> homeostasis maintained by a vacuolar Ca<sup>2+</sup> transport system in the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. Journal of General Microbiology, 1985. 131(3): p. 623-629.

Eilam, Y. and D. Chernichovsky, Uptake of Ca<sup>2+</sup> driven by the membrane potential in energy-depleted yeast cells. Journal of General Microbiology, 1987. 133: p. Pt 6/.

Eilam, Y., M. Othman, and D. Halachmi, Transient increase in Ca<sup>2+</sup> influx in *Saccharomyces cerevisiae* in response to glucose: Effects of intracellular acidification and cAMP levels. Journal of General Microbiology, 1990. 136(12): p. 2537-2543.

Elías Castillo, F.y.R.B.L., Agroclimatología de España, ed. INIA. 1977, Madrid: Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación.

Enke, M., H. Matschiner, and M.K. Achtzehn, Accumulation of heavy metals in fungi. SCHWERMETALLANREICHERUNGEN IN PILZEN, 1977. 21(1): p. 7-12.

Enke, M., et al., UPTAKE OF LEAD, CADMIUM AND MERCURY BY CULTIVATED MUSHROOMS. Nahrung-Food, 1979. 23(7): p. 731-737.

Falandysz, J., H. Bona, and D. Danisiewicz, SILVER CONTENT OF WILD-GROWN MUSHROOMS FROM NORTHERN POLAND. Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung Und-Forschung, 1994. 199(3): p. 222-224.

Falandysz, J. and A. Chwir, The concentrations and bioconcentration factors of mercury in mushrooms from the Mierzeja Wislana sand-bar, Northern Poland. Science of the Total Environment, 1997. 203(3): p. 221-228.

- Falandysz, J. and L. Bielawski, 2001a Mercury content of wild edible mushrooms collected near the town of Augustow. *Polish Journal of Environmental Studies*,. 10(1): p. 67-71.
- Falandysz, J. and L. Bielawski, 2001a Mercury content of wild edible mushrooms collected near the town of Augustow. *Polish Journal of Environmental Studies*,. 10(1): p. 67-71.
- Falandysz, J., et al., 2001b ICP/MS and ICP/AES elemental analysis (38 elements) of edible wild mushrooms growing in Poland. *Food Additives and Contaminants*,. 18(6): p. 503-513.
- Falandysz, J., et al., 2002, Total mercury in mushrooms and underlying soil substrate from the Borecka Forest, northeastern Poland. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 42(2): p. 145-154.
- Falandysz, J. and A. Frankowska, Accumulation factors of mercury by King Bolete *Boletus Edulis*. *Journal De Physique Iv*, 2003. 107: p. 439-442.
- Falandysz, J. and M. Guca, Bioconcentration factors of mercury by Parasol Mushroom (*Macrolepiota procera*). *Environmental Geochemistry and Health*, 2008. 30(2): p. 121-125.
- Ferreira Gregorio, A.P., et al., Changes in production of lignin degrading enzymes during interactions between mycelia of the tropical decomposer basidiomycetes *Marasmiellus trojanus* and *Marasmius pallescens*. *Mycological Research*, 2006. 110(2): p. 161-168.
- Fischer, R.G., et al., Bioaccumulation of methylmercury and transformation of inorganic mercury by macrofungi. *Environmental Science and Technology*, 1995. 29(4): p. 993-999.
- Fokkema, N. J., and Schippers, B. 1986. Phyllosphere versus rhizosphere as environments for saprophytic colonization. In N. J. Fokkema and J. Van den Heuvel ed. *Microbiology of the phyllosphere*. Cambridge University Press, Cambridge, England. pp: 137-159.
- Forteza Bonnin, J.y.o., Mapa de suelos de castilla y León, ed. S.d.O.d.T.y. Cartografía. 1988, Valladolid: Junta de Castilla y León.
- Fragoero, S., Use of fungi in bioremediation of pesticides. 2005, Cranfield University: Bedford. UK.
- Fricker, et al, Mycelial network: structure and dynamics, in *Ecology of saprotrophic basidiomycetes*, J.C.F. L. Boddy Editor. 2008, Academic Press: Amsterdam.
- Furst, P. and D. Hamer, Cooperative activation of a eukaryotic transcription factor: Interaction between Cu(I) and yeast ACE1 protein. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1989. 86(14): p. 5267-5271.
- Gabriel, J., et al., Heavy metal content in wood-decaying fungi collected in Prague and in the National Park Sumava in the Czech Republic. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1997. 59(4): p. 595-602.

Gadd, G.M., 1986b The responses of fungi towards heavy metals, in *Microbes in extreme environments*, H.R.A.C. G.A., Editor., Academic Press: London. p. 83-110.

Gadd, G.M., 1990a Metal tolerance. *Microbiology of Extreme Environments*,: p. 178-210.

Gadd, G.M., 1990b Fungi and yeasts for metal accumulation. *Microbial Mineral Recovery*, 1990: p. 249-275.

Gadd, G.M., Molecular biology and biotechnology of microbial interactions with organic and inorganic heavy metal compounds. *Molecular Biology and Biotechnology of Extremophiles*, 1992: p. 225-257.

Gadd, G.M. and C. White, Copper uptake by *Penicillium ochro-chloron*: Influence of pH on toxicity and demonstration of energy-dependent copper influx using protoplasts. *Journal of General Microbiology*, 1985. 131(8): p. 1875-1879.

Gadd, G.M. and C. White, 1989a Removal of thorium from simulated acid process streams by fungal biomass. *Biotechnol. Bioeng.*, 33: p. 592-597.

Gadd, G.M. and C. White, 1989b Heavy metal and radionuclide accumulation and toxicity in fungi and yeasts. *Metal-Microbe Interactions*,: p. 19-38.

Galán Cela, P., Contribucion al estudio florístico de las Comarcas de La Lora y Páramo de Masa (Burgos), in *Botanica*. 1989, Universidad Complutense Madrid.

Galvao, L.A.C. y Corey, G. (1987) Serie Vigilancia 5. Cromo. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud. Organización Mundial de la Salud, Mextepec, México.

GARATE, A., MATEOS, M. y SÁNCHEZ-ANDREU, J., Estudio de la relación entre la dinámica de elementos trazas (Cd, Co, Cr, Cu, Ni y Zn) y factores edáficos. 1. pH y textura. *Agrochimica*, 1982. XXVI(4): p. 362-370.

García Fernández, J., Estudio geomorfológico de las Loras, ed. U.V. Departamento Geografía. 1980, Valladolid.

García López, J.M.A.C., C, Aproximación al catálogo florístico de la provincia de Burgos. *Ecología*, 2001. 15: p. 111-168.

García López, J.M.A.C., C.; y Pinto Cebrián M. A., Novedades para el catálogo de la flora de Burgos. *Lazaroa*, 2001. 21: p. 161-163.

Garcia, M.A., et al., Lead content in edible wild mushrooms in northwest Spain as indicator of environmental contamination. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1998. 34(4): p. 330-335.

García Rollán, M. *Manual para buscar setas*. 2ª edición. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Madrid 1982.

Gast, C.H., et al., Heavy metals in mushrooms and their relationship with soil characteristics. *Chemosphere*, 1988. 17(4): p. 789-799.



- Ge, Y.; M., P.; Hendershot, W.H. , Trace metal speciation and bioavailability in urban soils. *Environmental Pollution*, 2000. 107: p. 137-144.
- Goffeau, A., et al., Novel transport ATPases in yeast. *Biochimica et Biophysica Acta - Bioenergetics*, 1990. 1018(2-3): p. 200-202.
- GOLDICH, S.S., Study in rock weathering. *J. Geol*, 1938. 46: p. 17-58.
- Gramss, G., D. Ziegenhagen, and S. Sorge, Degradation of soil humic extract by wood- and soil-associated fungi, bacteria, and commercial enzymes. *Microbial Ecology*, 1999. 37(2): p. 140-151.
- Granit, T., Y. Chen, and Y. Hadar, Humic acid bleaching by white-rot fungi isolated from biosolids compost. *Soil Biology and Biochemistry*, 2007. 39(5): p. 1040-1046.
- Grayston, S. J, Wang, S., Campbell, C.D, and Firestone, M.K. 1999. Mapping of sugar amino acid availability in the rhizosphere. *Soil Biol. Biochem.* 30:369-378.
- Greco, M.A., et al., Cu, Zn superoxide dismutase and copper deprivation and toxicity in *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of Bacteriology*, 1990. 172(1): p. 317-325.
- Grinhut, T., Y. Hadar, and Y. Chen, Degradation and transformation of humic substances by saprotrophic fungi: processes and mechanisms. *Fungal Biology Reviews*, 2007. 21(4): p. 179-189.
- Günther T., Perner B., Gramss G. (1998) Activities of phenol oxidizing enzymes of ectomycorrhizal fungi in axenic culture and in symbiosis with Scots pine (*Pinus sylvestris* L.). *J Basic Microbiol* 38:197–206
- Gutierrez González, C.F., 2009 “Nuevos materiales cerámica – niobio con aplicaciones biomédicas. Tesis. Químicas. Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. Madrid 2009
- Haemmerli, S. D., Leisola, M. S. A., Sanglard, D., and Fiechter, A. (1986) Oxidation of benzo(a)pyrene by extracellular ligninases of *Phanerochaete chrysosporium*. *J. Biol. Chem.*, 261:6900-6903.
- Hammel, K. E., Kalyanaraman, B., and Kirk, T. K. 1986. Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons and dibenzo[p]-dioxins by *Phanerochaete chrysosporium* ligninase. *J. Biol. Chem.*, 261:16948-16952.
- Hatakka, A. 1994. Lignin-modifying enzymes from selected white-rot fungi: production and role in lignin degradation. *FEMS Microbiol. Rev.*, 13:125-135.
- Hatakka, A. 2001. Biodegradation of lignin. In M. Hofrichter and A. Steinbüchel (eds). *Lignin, Humic Substances and Coal*. Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, Germany. 129-180.
- Hawkes, H.E. and Webb., J.S., *Geochemistry of Mineral Exploration*. 1962, New York: Harper and Row.

Hayashi, Y., et al., The change of cadystin components in Cd-binding peptides from the fission yeast during their induction by cadmium. *Biochem. Cell Biol.*, 1988. 66(4): p. 288-295.

Higson, F.K. 1991. Degradation of xenobiotics by white rot fungi. *Ver. Environ. Contamin. Toxicol.* 122: 111-152.

Hoiland, K., Reaction of some decomposer basidiomycetes to toxic elements. *Nordic Journal of Botany*, 1995. 15(3): p. 305-318.

Holmgren, G.G.S.; Meyer, M.W.; Chaney, R.L.; Daniels, R.B. (1993). Cadmium, lead, zinc, copper and nickel in agricultural soils of the United States of America. *Journal of Environmental Quality* 22, 335-348

Horovitz, C.T., H.H. Schock, and Horovitz.La, CONTENT OF SCANDIUM, THORIUM, SILVER, AND OTHER TRACE-ELEMENTS IN DIFFERENT PLANT SPECIES. *Plant and Soil*, 1974. 40(2): p. 397-403.

Horyna, J. and Z. Randa, UPTAKE OF RADIOCESIUM AND ALKALI-METALS BY MUSHROOMS. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-Letters*, 1988. 127(2): p. 107-120.

Hu, S., P. Furst, and D. Hamer, The DNA and Cu binding functions of ACE1 are interdigitated within a single domain. *New Biologist*, 1990. 2(6): p. 544-555.

Hughes, M.N. and R.K. Poole, Metal speciation and microbial growth - The hard (and soft) facts. *Journal of General Microbiology*, 1991. 137(4): p. 725-734.

Huibregtse, J.M., D.R. Engelke, and D.J. Thiele, Copper-induced binding of cellular factors to yeast metallothionein upstream activation sequences. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1989. 86(1): p. 65-69.

IGMEspaña, I.G.y.M., Atlas del medio hídrico de la provincia de Burgos. 1998.

IGMEspaña, Atlas del medio físico de la provincia de Burgos. 1988.

Ingrao, G., P. Belloni, and G.P. Santaroni, MUSHROOMS AS BIOLOGICAL MONITORS OF TRACE-ELEMENTS IN THE ENVIRONMENT. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-Articles*, 1992. 161(1): p. 113-120.

Institute of Medicine. Food and Nutrition Board. *Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc*. National Academy Press, Washington, DC, 2001.

Institute of Medicine. Food and Nutrition Board. *Dietary Reference Intakes for Vitamin C, Vitamin E, Selenium, and Carotenoids*. National Academy Press, Washington, DC, 2000.

Instituto Tecnológico Geominero, d.E., Atlas del Medio Físico de la ciudad de Burgos y su marco provincial. 1988, Madrid.

Isildak, Ö., Turkekul, I., Elmastas, M., & Aboul-Enein, H. Y. (2007). Bioaccumulation of heavy metals in some wild-grown edible mushrooms. *Analytical Letters*, 40, 1099–1116.

Isiloglu, M., F. Yilmaz, and M. Merdivan, Concentrations of trace elements in wild edible mushrooms. *Food Chemistry*, 2001a. 73(2): p. 169-175.

Isiloglu, M., M. Merdivan, and F. Yilmaz, Heavy metal contents in some macrofungi collected in the northwestern part of Turkey. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2001b. 41(1): p. 1-7.

JECFA Comité Mixto FAO/OMS de Expertos en Aditivos Alimentarios . Resumen y conclusiones de la 67ª reunión. Aditivos alimentarios. Roma, del 20 al 29 de junio de 2006.

Jones, R.P. and G.M. Gadd, Ionic nutrition of yeast - Physiological mechanisms involved and implications for biotechnology. *Enzyme and Microbial Technology*, 1990. 12(6): p. 402-418.

Jorhem, L. and B. Sundstrom, LEVELS OF SOME TRACE-ELEMENTS IN EDIBLE FUNGI. *Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung Und-Forschung*, 1995. 201(4): p. 311-316.

Junghans, K. and G. Straube, Biosorption of copper by yeasts. *Biology of Metals*, 1991. 4(4): p. 233-237.

Junta de Castilla y León. Mapa de suelos de Castilla y León. 1988. Valladolid

Junta de Castilla y León. Anuario de 1999. Consejería de Agricultura y Ganadería. Valladolid

Kaasalainen, M. and M. Yli-Halla, Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils. *Environmental Pollution*, 2003. 126(2): p. 225-233.

Kabata-Pendias, A., Trace elements in soils and plants. tercera ed. 2001, USA: CRC Press.

Kabe, Y., et al., Decolorization of coal humic acid by extracellular enzymes produced by white-rot fungi. *Coal Preparation*, 2005. 25(4): p. 211-220.

Kalac, P., Wittingerova, M., Staskova, I., Simak, M., Bastl, J. 1989 Contents of mercury, lead and cadmium in mushrooms. *Ceskoslovenska Hygiene* 34 (10), pp. 568-576

Kalac, P., J. Burda, and I. Staskova, CONCENTRATIONS OF LEAD, CADMIUM, MERCURY AND COPPER IN MUSHROOMS IN THE VICINITY OF A LEAD SMELTER. *Science of the Total Environment*, 1991. 105: p. 109-119.

Kalac, P., et al., Concentrations of mercury, copper, cadmium and lead in fruiting bodies of edible mushrooms in the vicinity of a mercury smelter and a copper smelter. *Science of the Total Environment*, 1996. 177: p. 251-258.

Kalac, P. and Slapetova, M 1997. Mercury contents in fruiting bodies of wild growing edible mushrooms. *Potravinarske Vedy*, 15, 405-410.

Kalac, P. and L. Svoboda, A review of trace element concentrations in edible mushrooms. *Food Chemistry*, 2000. 69(3): p. 273-281.

Kalac, P. and L.S., B. Havlickova, Contents of detrimental metals mercury, cadmium and lead in wild growing edible mushrooms: a review. *Energy Education Science and Technology*, 2004. 13(1).

Kalac, P., 2010. Trace element contents in European species of wild growing edible mushrooms: a review for the period 2000-2009. *Food chemistry* 122, 2-15.

Karin, M., R. Najarian, and A. Haslinger, Primary structure and transcription of an amplified genetic locus: The CUP1 locus of yeast. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1984. 81(2 I): p. 337-341.

Kaschl A, Romheld V, Chen Y, 2002. Cadmium binding by fractions of dissolved organic matter and humic substances from municipal solid waste compost. *Journal of Environmental Quality* 31: 1885–1892

Kastner, M. and Hofrichter, M., Biodegradation of humic substances, in *Biopolymers lignin, humic substances and coal*, M.H.a.A. Steinbuchel, Editor. 2001: Weinheim (Germany).

Kersten, P. and D. Cullen, Extracellular oxidative systems of the lignin-degrading Basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium*. *Fungal Genetics and Biology*, 2007. 44(2): p. 77-87.

Kessels, B.G.F., P.J.M. Belde, and G.W.F.H. Borst-Pauwels, Protection of *Saccharomyces cerevisiae* against Cd<sup>2+</sup> toxicity by Ca<sup>2+</sup>. *Journal of General Microbiology*, 1985. 131(10): p. 2533-2537.

Keum, Y.S. and Q.X. Li, Copper dissociation as a mechanism of fungal laccase denaturation by humic acid. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2004. 64(4): p. 588-592.

Kierans, M., et al., Silver tolerance and accumulation in yeasts. *Biology of Metals*, 1991. 4(2): p. 100-106.

Kihn, J.C., C.M. Dassargues, and M.M. Mestdagh, Preliminary ESR study of Mn(II) retention by the yeast *Saccharomyces*. *Canadian journal of microbiology*, 1988. 34(11): p. 1230-1234.

Kilaru, S., P.J. Hoegger, and U. Kes, The laccase multi-gene family in *Coprinopsis cinerea* has seventeen different members that divide into two distinct subfamilies. *Current Genetics*, 2006. 50(1): p. 45-60.

Klionsky, D.J., P.K. Herman, and S.D. Emr, The fungal vacuole: Composition, function, and biogenesis. *Microbiological Reviews*, 1990. 54(3): p. 266-292.

Kluczek-Turpeinen, B., et al., Modification of humic acids by the compost-dwelling deuteromycete *Paecilomyces inflatus*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2005. 66(4): p. 443-449.

Kojo, M. and Lodenius M., Cadmium and mercury in macrofungi- Mechanisms of transport and accumulation. *Angew. Botanik*, 1989. 63: p. 279-292.

Konetzka, A.W., Microbiology of metal transformation. *Microorganisms and Minerals*, 1977. 3: p. 317-337.

Kosta, L., V. Zelenko, and P. Stegnar, Fate and significance of mercury residues in an agricultural ecosystem. *ISOTOPE TRACES STUDIES OF CHEMICAL RESIDUES IN FOOD AND THE AGRICULTURAL ENVIRONMENT: PROCEEDINGS*, 1974: p. 87-102.

Kucak, A. and M. Blanusa, Validation of microwave digestion method for determination of trace metals in mushrooms. *Arhiv za Higijenu Rada i Toksikologiju*, 1998. 49(4): p. 335-342.

Kuusi, T., et al., LEAD, CADMIUM, AND MERCURY CONTENTS OF FUNGI IN THE HELSINKI AREA AND IN UNPOLLUTED CONTROL AREAS. *Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung Und-Forschung*, 1981. 173(4): p. 261-267.

Kuypers, G.A.J. and G.M. Roomans, Mercury-induced loss of K<sup>+</sup> from yeast cells investigated by electron probe X-ray microanalysis. *Journal of General Microbiology*, 1979. 115(1): p. 13-18.

Laaksovirta, K. and P. Alakuijala, LEAD, CADMIUM AND ZINC CONTENTS OF FUNGI IN PARKS OF HELSINKI. *Annales Botanici Fennici*, 1978. 15(4): p. 253-257.

Laaksovirta, K. and M. Lodenius, MERCURY CONTENT OF FUNGI IN HELSINKI. *Annales Botanici Fennici*, 1979. 16(3): p. 208-212.

Lamble, K.J. and S.J. Hill, Microwave digestion procedures for environmental matrices. *Analyst*, 1998. 123(7): p. 103R-133R.

Lange, J.E.L., D.M. ; y Llimona, X., *Guía de campo de los hongos de Europa*. Omega ed. 1981, Barcelona.

Larsen, E.H., M. Hansen, and W. Gossler, Speciation and Health Risk Considerations of Arsenic in the Edible Mushroom *Laccaria Amethystina* Collected from Contaminated and Uncontaminated Locations. *Applied Organometallic Chemistry*, 1998. 12(4): p. 285-291.

Latiff, L.A., A.B.M. Daran, and A.B. Mohamed, Relative distribution of minerals in the pileus and stalk of some selected edible mushrooms. *Food Chemistry*, 1996. 56(2): p. 115-121.

Laub, E., F. Waligorski, and R. Woller, Cadmium uptake by mushrooms. *UBER DIE CADMIUMANREICHERUNG IN CHAMPIGNONS*, 1977. 164(4): p. 269-271.

Laurence, O.S., J.J. Cooney, and G.M. Gadd, Toxicity of organotin towards the marine yeast *Debaryomyces hansenii*. *Microbial Ecology*, 1989. 17(3): p. 275-285.

Lepsova, A. and V. Mejstrik, 1988a ACCUMULATION OF TRACE-ELEMENTS IN THE FRUITING BODIES OF MACROFUNGI IN THE KRUSNEHORY MOUNTAINS, CZECHOSLOVAKIA. *Science of the Total Environment*. 76(2-3): p. 117-128.

Lepsova, A. and R. Kral, 1988b LEAD AND CADMIUM IN FRUITING BODIES OF MACROFUNGI IN THE VICINITY OF A LEAD SMELTER. *Science of the Total Environment*. 76(2-3): p. 129-138.

Lepsova, A. and V. Mejstrik, Trace elements in fruit bodies of fungi under different pollution stress. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 1990. 28(1-4): p. 305-312.

Lin, C.C. ;SicherJ., R. C. ; ARONSON , J. M.,  
Hyphal wall chemistry in *Apodachlya*. *Archives of microbiology* 1976. 108: p. 85-91.

Lin, C.M. and D.J. Kosman, Copper uptake in wild type and copper metallothionein-deficient *Saccharomyces cerevisiae*. Kinetics and mechanism. *Journal of Biological Chemistry*, 1990. 265(16): p. 9194-9200.

Liukkonen Lilja, H., T. Kuusi, and K. Laaksovirta, The effect of lead processing works on the lead, cadmium and mercury contents of fungi. *Z. LEBENSMITT. UNTERSUCH. FORSCH.*, 1983. 176(2): p. 120-123.

Lobersli, E., E. Gjengedal, and E. Steinnes, Impact of soil acidification on the mobility of metals in the soil-plant system. *Heavy Metals in the Environment*, 1991: p. 37-53.

López Domínguez, M. G.; “Distribución y fitodisponibilidad de metales pesados (Sb, Hg, As) en los jales de la mina de antimonio de Wadley, estado de San Luis Potosí” Tesis 2009. Universidad de Mejiaco

López Errasquin, E., Tolerancia y captación de metales pesados por hongos filamentosos aislados de lodos de depuradora y compost, in *Microbiología*. 2000, Universidad Complutense: Madrid.

Lopez Lafuente, A. (2005) Estructura del suelo. Un universo invisible bajo nuestros pies Volume,

López-Mahía, P. Paseiro-Losada, P.; Simal-Lozano, J.; Simal-Gándara, J. 1992a: Aplicación de técnicas multivariantes a resultados de los análisis en leche natural de vaca: II. Análisis cluster. *Anal. Bromatol.* 54: 237-245.

López-Mahía, P. Paseiro-Losada, P.; Simal-Lozano, J.; Simal-Gándara, J. 1992b: Aplicación de técnicas multivariantes a resultados de los análisis en leche natural de vaca: III. Análisis discriminante. *Anal. Bromatol.* 54: 247-256.

Lorenz, H., Cadmium intake from wild mushrooms (author's transl). *Cadmiumaufnahme mit wild wachsenden Pilzen.*, 1981. 173(1): p. 7-8.

Lynch, I M, and Whipps, IM. 1990. Substrate flow in the rhizosphere. *Plant Soil*

- Machado, K.M.G., et al., Biodegradation of pentachlorophenol by tropical basidiomycetes in soils contaminated with industrial residues. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2005. 21(3): p. 297-301.
- Maeztu, L.; Andueza, S.; Ibáñez, C.; De Peña, M.P.; Bello, J.; Cid, C. 2001. Multivariate methods for characterization and classification of expresso coffees from different botanical varieties and types of roast by foam, taste and mouthfeel. *J. Agric. Food Chem.* 49: 4743-4747.
- Malinowska, E., P. Szefer, and J. Falandysz, Metals bioaccumulation by bay bolete, *Xerocomus badius*, from selected sites in Poland. *Food Chemistry*, 2004. 84(3): p. 405-416.
- Martínez Arroyo, M.C.; 2006 "Evolución del contenido en partículas totales en suspensión y en los metales, plomo, cinc, cadmio, cobre, hierro y manganeso, en el aerosol atmosférico de cartagena, durante el periodo 1995- 2000". Tesis Universidad Politecnica de Cartagena.
- Martínez Cobo, J.A., Estructura de la pared celular del micelio vegetativo de *Agaricus bisporus*, in *Microbiología*. 1989, Universidad Complutense. Facultad de Biológicas: Madrid.
- Mato, I. 2004. Estudio de los ácidos orgánicos no aromáticos en la miel. Tesis Doctoral en Nutrición y Bromatología. Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología. Universidad de Santiago de Compostela.
- Mattigod, S.V. and Page, A.L., Assessment of Metal Pollution in Soils., in *Applied Environmental Geochemistry*, T. (Edt.), Editor. 1983, Academic Press. p. 355-394.
- Mayer, A.M. and E. Gorham, The iron and manganese concentration of plants present in the natural vegetation of the English Lake District. *Ann. Bot.*, 1951. 15: p. 247-263.
- McCord, J.M. and Day E.D, Jr., Superoxide-dependent production of hydroxyl radical catalyzed by iron-EDTA complex. *FEBS Letts*, 1978. 139: p. 142-144.
- McKENZIE, J.M. and KAY, D.L. (1973). Urinary Excretion of cadmium, Zinc and Copper in Normotensive and Hypertensive Women. *N.Z. Med. J.* 78: 68-70.
- McLaughlin, M.J.P., D.R.; Clarke, J.M. , Metals and micronutrients-food safety issues. *Field Crops Research*, 1999. 60: p. 143-163.
- Mehra, R.K. and D.R. Winge, Metal ion resistance in fungi: Molecular mechanisms and their regulated expression. *Journal of Cellular Biochemistry*, 1991. 45(1): p. 30-40.
- Meisch, H.U., J.A. Schmitt, and W. Reinle, HEAVY-METALS IN HIGHER FUNGI CADMIUM, ZINC, AND COPPER. *Zeitschrift Fur Naturforschung C-a Journal of Biosciences*, 1977. 32(3-4): p. 172-181.

Meléndez, M.E.; Sánchez, M.S.; Íñiguez, M.; Sarabia, L.A.; Ortiz, M.C. 2001. Psychophysical parameters of color and the chemometric characterisation of wines of the certified denomination of origin "Rioja". *Anal. Chim. Acta* 446: 159-169.

Melgar, M.J., et al., Influence of some factors in toxicity and accumulation of cadmium from edible wild macrofungi in NW Spain. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 1998. 33(4): p. 439-455.

MENDAZA RINCÓN DE ACUÑA, R.; G. Díaz Montoya y otros, *Las setas en la naturaleza*, ed. Iberdrola. 1994, Bilbao.

Meunier PJ, Roux C, Seeman E et al. (2004). «effects of strontium ranelate on the risk of vertebral fracture in women with postmenopausal osteoporosis.» *New England Journal of Medicine*. Vol. 350. pp. 459–468.

Michelot, D., et al., Metal content profiles in mushrooms: Toxico-environmental implications and approach to the mechanism of bioaccumulation. *Toxicon*, 1995. 33: p. 1129.

Michelot, D., et al., Update on metal content profiles in mushrooms - Toxicological implications and tentative approach to the mechanisms of bioaccumulation. *Toxicon*, 1998. 36(12): p. 1997-2012.

Miller, A.J., G. Vogg, and D. Sanders, Cytosolic calcium homeostasis in fungi: Roles of plasma membrane transport and intracellular sequestration of calcium. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1990. 87(23): p. 9348-9352.

Miller, J.N.; Miller, J.C. 2002. *Estadística y quimiometría para Química Analítica*. 4ª ed. Ed. Pearson Education, S.A. Madrid. España.

Minagawa, K., Sasaki, T., Takizawa, Y., Tamura, R. 1980. Accumulation route and chemical form of mercury in mushroom species. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 25, 382-388.

Ministerio de Agricultura, *Mapa de cultivos y aprovechamientos hojas nº 200 y 238*. 1977, Madrid: Ministerio de Agricultura.

Morales Rodríguez, C.G., *El relieve de los Montes Obarenes (Burgos)*, Tesis in Geografía. 1999, Universidad de Valladolid: Valladolid.

Moreno Peña, J.L. (1993) *Burgos. Elementos del complejo ecológico provincial*. Burgos.cc Volume,

Moreno Peña, J.L., *Burgos. La configuración física del espacio provincial*, in *Historia de Burgos tomo I*, C.d.A. Municipal, Editor. 1984: Burgos.

Mullen, M.D., et al., Sorption of heavy metals by the soil fungi *Aspergillus niger* and *Mucor rouxii*. *Soil Biology and Biochemistry*, 1992. 24(2): p. 129-135.



- Münger, K., K. Lerch, and H.J. Tschierpe, METAL ACCUMULATION IN AGARICUS-BISPORUS - INFLUENCE OF CD AND CU ON GROWTH AND TYROSINASE ACTIVITY. *Experientia*, 1982. 38(9): p. 1039-1041.
- Mutoh, N., M. Kawabata, and Y. Hayashi, Tetramethylthiuram disulfide or dimethyldithiocarbamate induces the synthesis of cadystins, heavy metal chelating peptides, in *Schizosaccharomyces pombe*. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 1991. 176(3): p. 1068-1073.
- Mutsch, F., O. Horak, and H. Kinzel, TRACE-ELEMENTS IN HIGHER FUNGI. *Zeitschrift Fur Pflanzenphysiologie*, 1979. 94(1): p. 1-10.
- NAVARRO, F. & C. J. VALLE (1987): Castilla y León. In M. Peinado & S. Rivas-Martínez, eds., *La vegetación de España*. 544 pp. Serv. Pub. Univ. Alcalá de Henares.
- Navarro-Aviñó, J.P.; A.A., I.; López-Moya, J.R., Aspectos bioquímicos y genéticos de la tolerancia y acumulación de metales pesados en plantas. *Ecosistemas*, 2005. 16(nº 2): p. 10-25.
- Nicholson, F.A., et al., An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Science of the Total Environment*, 2003. 311(1-3): p. 205-219.
- Nikkarinen, M. and E. Mertanen, Impact of geological origin on trace element composition of edible mushrooms. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2004. 17(3-4): p. 301-310.
- Norris, P.R. and D.P. Kelly, Accumulation of Calcium and Cobalt by *Saccharomyces cerevisiae*. *Microb.*, 1977. 72: p. 173-184.
- Ochiai, E.I., *General Principles of biochemistry of the elements*. 1987, New York: Plenum Press.
- Ohsumi, Y., K. Kitamoto, and Y. Anraku, Changes induced in the permeability barrier of the yeast plasma membrane by cupric ion. *Journal of Bacteriology*, 1988. 170(6): p. 2676-2682.
- Okorokov, L.A., Main mechanisms of ion transport and regulation of ion concentrations in the yeast cytoplasm, in *Environmental regulation of microbial metabolism*, K.I.S.D. EA, Editor. 1985, Academic Press: London. p. 339-349.
- Okorokov, L.A., et al., Transmembrane gradient of K<sup>+</sup> ions as an energy source in the yeast *Saccharomyces carlsbergensis*. *Biochemistry International*, 1983. 6(4): p. 463-472.
- OMS Organización mundial de la salud. Informe técnico nº 681 (1982)
- OMS. Guías para la calidad del agua potable. 1997
- Oria de Rueda, J.A., *Los bosques de castilla y León*. 2003, Valladolid: Ambito.

Ortiz-Estarelles, O.; Martín-Biosca, Y.; Medina-Hernández, M.J.; Sagrado, S.; Bonet-Domingo, E. 2001. Multivariate data analysis of quality parameters in drinking water. *Analyst* 126: 91-96.

Padín, P.M.; Peña, R.M.; García, S.; Iglesias, R.; Barro, S.; Herrero, C. 2001. Characterization of Galician (N.W. Spain) quality brand potatoes: a comparison study of several pattern recognition techniques. *Analyst* 126: 97-103.

Parkin, T.B.; Robinson, J.A. (1993). Statistical evaluation of median estimators for lognormally distributed variables. *Soil Science Society of American Journal* 57, 317- 323.

Peberdy, J.F., Fungal cell walls - A review. *Biochemistry of Cell Walls and Membranes in Fungi*, 1990: p. 5-30.

Peña, R.M.; García, S.; Iglesias, R.; Barro, S.; Herrero, C. 2001. Authentication of Galician (N.W. Spain) quality brand potatoes using metal analysis. Classical pattern recognition techniques versus a new vector quantization-based classification procedure. *Analyst* 126: 2186-2193.

Peña-Cabriales, I J. and Valdés, M. 1975. Rhizosphere du Spain. (*Abies religiosa* L.) I. *Microbiologie activite microbienne. Rev. Lat. Amer. Microbiol.* 17: 25-31.

Pérez-Magariño, S.; Ortega-Heras, M.; González-San José, M.L. 2002. Multivariate classification of rosé wines from different Spanish protected designations of origin. *Anal. Chim. Acta* 458: 187-190.

Peris Mendoza, Mónica. Estudio de metales pesados en suelos bajo cultivos hortícolas de la provincia de Castellón. 2005. Tesis. Universidad de Valencia. Biología

Petrovska, B.B., Mineral composition of some Macedonian edible mushrooms. *Mineralni sastav nekih makedonskih jestivih gljiva*, 1999. 49(1): p. 59-64.

Piepponen, S., H. Liukkonenlilja, and T. Kuusi, THE SELENIUM CONTENT OF EDIBLE MUSHROOMS IN FINLAND. *Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung Und-Forschung*, 1983. 177(4): p. 257-260.

Pilz, F., et al., A high-affinity Zn<sup>2+</sup> uptake system controls growth and biosynthesis of an extracellular, branched  $\beta$ -1,3- $\beta$ -1,6-glucan in *Sclerotium rolfsii* ATCC 15205. *Experimental Mycology*, 1991. 15(3): p. 181-192.

Pirrone, N., Munthe, J., Barregard, L., Ehrlich, H., Petersen, G., Fernandez, R., Hansen, J., Grandjean, P., Horvat, M., Steinnes, E., Ahrens, R., Pacyna, J., Borowiak, A., Boffetta, P., and Wichmann-Fiebig, M.: Ambient Air Pollution by Mercury (Hg) - Position Paper, Tech. rep., European Commission, Bruxelles, [europa.eu.int/comm/environment/air/background.htm#mercury](http://europa.eu.int/comm/environment/air/background.htm#mercury), 2001

PNUMA. Resumen en español de la Evaluación mundial sobre el mercurio. Programa de las Naciones Unidas para el medio ambiente (UNEP) 2002. Ginebra (Publicado por el PNUMA sección productos químicos).

- Racz, L., et al., Trace element determination in cultivated mushrooms: An investigation of Manganese, Nickel, and Cadmium intake in cultivated mushrooms using ICP atomic emission. *Microchemical Journal*, 1996. 54(4): p. 444-451.
- Racz, L. and V. Oldal, Investigation of uptake processes in a soil/mushroom system by AES and AAS methods. *Microchemical Journal*, 2000. 67(1-3): p. 115-118.
- Raguzzi, F., E. Lesuisse, and R.R. Crichton, Iron storage in *Saccharomyces cerevisiae*. *FEBS Letters*, 1988. 231(1): p. 253-258.
- Ralph, J.P. and D.E.A. Catcheside, Transformations of low rank coal by *Phanerochaete chrysosporium* and other wood-rot fungi. *Fuel Processing Technology*, 1997. 52(1-3): p. 79-93.
- Rausser, W.E., Phytochelatins. *Annual Review of Biochemistry*, 1990. 59: p. 61-86.
- Reaves, G.A.; Berrow, M.L. (1984). Total lead concentrations in Scottish soils. *Geoderma* 32, 1-8.
- Rivas Martínez, S., Memoria del MAPA de Series de Vegetación de España. ICONA-MAPA. Madrid., 1987.
- Rivas-Martínez, S.; T.E. Díaz; J.A. Fernández Prieto; J. Loidi & Á. Penas (1984). La vegetación de la alta montaña cantábrica. Los Picos de Europa. 299 pp. Ediciones Leonesas. León.
- Rodríguez-Navarro, A. and J. Ramos, Dual system for potassium transport in *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of Bacteriology*, 1984. 159(3): p. 940-945.
- Roldán Fernández, A., Notas para una climatología de Burgos, in *Climatología de España*, I.N.d. Meteorología, Editor. 1987: Madrid.
- Rudawska, M. and T. Leski, Trace elements in fruiting bodies of ectomycorrhizal fungi growing in Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) stands in Poland. *Science of the Total Environment*, 2005. 339(1-3): p. 103-115.
- Sakaguchi, T. and A. Nakajima, Accumulation of uranium by biopigments. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1987. 40(2): p. 133-141.
- Sancho, M.T.; Muniategui, S.; Cancela, R.; Huidobro, J.F.; Simal, J. 1991a. Mieles del País Vasco: VIII. Análisis cluster aplicado a los parámetros físico-químicos. *Anal. Bromatol.* XLIII: 267-273.
- Sancho, M.T.; Muniategui, S.; Huidobro, J.F.; Simal, J. 1991b. Discriminant analysis of pollen spectra of Basque Country (N. Spain) honeys. *J. Apic. Res.* 30: 162-167.
- Sanders, D., Kinetic modelling of plant and fungal membrane transport systems. *Annual review of plant physiology and plant molecular biology*, 1990. 41: p. 77-107.

Sedlak, I. and R.H. Lindsay, Estimation of total protein-bound and non protein sulfhydryl groups in tissue with Elman reagent. *Anal Biochem*, 1968. 16: p. 259-364.

Seeger, R., Mercury content of mushrooms. 1976a. QUECKSILBERGEHALT DER PILZE. 160(3): p. 303-312.

Seeger, R., E. Meyer, and S. Schoenhut, Lead in mushrooms. BLEI IN PILZEN, 1976b. 162(1): p. 7-10.

Seeger, R., POTASSIUM CONTENT OF MUSHROOMS. *Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung Und-Forschung*, 1978a. 167(1): p. 23-31.

Seeger, R., Cadmium in mushrooms. CADMIUM IN PILZEN, 1978b. 166(1): p. 23-34.

Seeger, R., E. Meyer, and S. Schoenhut, Lead in mushrooms. BLEI IN PILZEN, 1976. 162(1): p. 7-10.

Seeger, R. and M. Beckert, MAGNESIUM CONTENT OF HIGHER FUNGI. *Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung Und-Forschung*, 1979. 168(4): p. 264-281.

Seeger, R. and P. Schweinshaut, OCCURRENCE OF CESIUM IN HIGHER FUNGI. *Science of the Total Environment*, 1981. 19(3): p. 253-276.

Seeger, R., H. Orth, and P. Schweinshaut, ON THE STRONTIUM CONTENT OF FUNGI. *Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung Und-Forschung*, 1982a. 174(5): p. 381-389.

Seeger, R. (1982b) Toxische Schwermetalle in Pilzen. *Dtsch Apoth Ztg* 122, 1835-1844.

Sentandreu, R.*et al.*, La pared celular de los hongos. *Investigación y ciencia*, 1983. n° 76 enero 1983.

Serrano, R., Plasma membrane ATPase of fungi and plants as a novel type of proton pump. *Current topics in cellular regulation*, 1984. 23: p. 87-126.

Serrano, S; Villarejo, M.; Espejo, R.; Jodral, M. 2004. Chemical and physical parameters of Andalusian honey: classification of *Citrus* and *Eucalyptus* honeys by discriminant analysis. *Food Chem.* 87: 619-625.

Serrano, S; Jiménez-Hornero, F.J.; Gutiérrez de Ravé, E.; Jodral, M. 2008. GIS design application for "Sierra Morena Honey" designation of origin. *Computers and Electronics in Agriculture* 64: 307-317.

Sesli, E. and M. Tuzen, Levels of trace elements in the fruiting bodies of macrofungi growing in the East Black Sea region of Turkey. *Food Chemistry*, 1999. 65(4): p. 453-460.

Sesli, E., M. Tuzen, and M. Soylak, Evaluation of trace metal contents of some wild edible mushrooms from Black sea region, Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 2008.

Shapiro, S. S.; Wilk, M. B. (1965). "An analysis of variance test for normality (complete samples)". *Biometrika* 52 (3-4): 591–611. doi:10.1093/biomet/52.3-4.591

Simpson, M.J., B. Chefetz, and P.G. Hatcher, Phenanthrene sorption to structurally modified humic acids. *Journal of Environmental Quality*, 2003. 32(5): p. 1750-1758.

Slekovec, M., W. Goessler, and K.J. Irgolic, Inorganic and organic arsenic compounds in Slovenian mushrooms: comparison of arsenic-specific detectors for liquid chromatography. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 1999. 11(4): p. 115-123.

Schmitt, J.A. and H.U. Meisch, Cadmium in mushrooms - distribution, growth effects and binding. *Trace Elements in Medicine*, 1985. 2(4): p. 163-166.

Snajdr, J.B. et al, Temperature affects the production, activity and stability of ligninolytic enzymes in *Pleurotus ostreatus* and *Trametes versicolor*. *Folia Microbiologica*, 2007. 52(5): p. 498-502.

Sova, Z., Cibulka, J., Szakova, J., Miholova, D. 1991. Contents of cadmium, mercury and lead in mushrooms from two areas in Bohemia. *Sbornik Agronomicke fakulty v C. Budejovicich, r zootech.*, 8 (1), 13-29.

Starling, A.P. and I.S. Ross, Uptake of manganese by *Penicillium notatum*. *Microbios*, 1990. 62(255): p. 93-100.

Statgraphics Centurion XVII.I. 2009. Statpoint Technologies. Inc.

Steffen, K.T., A. Hatakka, and M. Hofrichter, Degradation of humic acids by the litter-decomposing basidiomycete *Collybia dryophila*. *Applied and Environmental Microbiology*, 2002. 68(7): p. 3442-3448.

Steffen, K.T., et al., Enhancement of bioconversion of high-molecular mass polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated non-sterile soil by litter-decomposing fungi. *Biodegradation*, 2007. 18(3): p. 359-369.

Steffens, J.C., The heavy metal-binding peptides of plants. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 1990. 41(1): p. 553-575.

Stevenson, F.J., *Humus chemistry: Genesis, composition, reactions*. 2<sup>a</sup> ed. 1994, New York: John Wiley and Sons.

Stijve, T. and E. Cardinale, Selenium and mercury content of some edible mushrooms. *Mitteilungen aus den Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene*, 1974. 65(4): p. 476-478.

Stijve, T. and R. Besson, Mercury, cadmium, lead and selenium content of mushroom species belonging to the genus *Agaricus*. *Chemosphere*, 1976. 5(2): p. 151-158.

Stijve, T., Selenium content of mushrooms. *Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung Und-Forschung*, 1977. 164(3): p. 201-203.

Stijve, T., et al., Lanthanides and other less common metals in mushrooms. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 2002. 98(3): p. 82-87.

Strigul, N.; Agamemnon Koutsospyros, Per Arienti, Christos Christodoulatos, Dimitris Dermatas, Washington Braidá; Effects of tungsten on environmental systems. *Chemosphere*. 2005 Oct ;61 (2):248-58

Suárez-Luque, S. 2010. Determinación de aniones y cationes en la miel mediante electroforesis capilar. Tesis Doctoral en Nutrición y Bromatología. Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología. Universidad de Santiago de Compostela.

Sutton, R. and G. Sposito, Molecular structure in soil humic substances: The new view. *Environmental Science and Technology*, 2005. 39(23): p. 9009-9015.

Svoboda, L., K. Zimmermannová, and P. Kalac, Concentrations of mercury, cadmium, lead and copper in fruiting bodies of edible mushrooms in an emission area of a copper smelter and a mercury smelter. *Science of the Total Environment*, 2000. 246(1): p. 61-67.

Svoboda, L., B. Havlicková, and P. Kalac, Contents of cadmium, mercury and lead in edible mushrooms growing in a historical silver-mining area. *Food Chemistry*, 2006. 96(4): p. 580-585.

Temp, U., H. Meyrahn, and C. Eggert, Extracellular phenol oxidase patterns during depolymerization of low-rank coal by three basidiomycetes. *Biotechnology Letters*, 1999. 21(4): p. 281-287.

Theuvenet, A.P.R. and G.W.F.H. Borst-Pauwels, Effect of surface potential on Rb<sup>+</sup> uptake in yeast. The effect of pH. *BBA - Biomembranes*, 1983. 734(1): p. 62-69.

Thomet, U., E. Vogel, and U. Krahenbuhl, The uptake of cadmium and zinc by mycelia and their accumulation in mycelia and fruiting bodies of edible mushrooms. *European Food Research and Technology*, 1999. 209(5): p. 317-324.

Thorntwaite Ch. W. "An Approach Toward a Rational Classification of Climate", *Geographical Review*. 1948.

Thornton, I. and Webb, J.S., Regional distribución of Trace Element Problems in Great Britain, in *Applied Soil trace Elements*, B.E. Davies, Editor. 1980, John Wiley & Sons.

Tobin, J.M., D.G. Cooper, and R.J. Neufeld, Investigation of the mechanism of metal uptake by denatured *Rhizopus arrhizus* biomass. *Enzyme and Microbial Technology*, 1990. 12(8): p. 591-595.

Tohoyama, H., et al., Constitutive transcription of the gene for metallothionein in a cadmium-resistant yeast. *FEMS Microbiology Letters*, 1992. 95(1): p. 81-86.

Tuomela M, Steffen KT, Kerko E, Hartikainen H, Hofrichter M, Hatakka A, 2005. Influence of Pb contamination in boreal forest soil on the growth and ligninolytic activity of litter-decomposing fungi. *FEMS Microbiology Ecology* 53: 179–186.

Tuzen, M., M. Ozdemir, and A. Demirbas, Study of heavy metals in some cultivated and uncultivated mushrooms of Turkish origin. *Food Chemistry*, 1998. 63(2): p. 247-251.

Tuzen, M., E. Sesli, and M. Soylak, Trace element levels of mushroom species from East Black Sea region of Turkey. *Food Control*, 2007. 18(7): p. 806-810.

Tyler, G., 1980, Metals in sporophores of basidiomycetes. *Transactions of the British Mycological Society* 74 (1), 41-49.

Tyler, G., Leaching of metals from the A-horizon of a spruce forest soil. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1981. 15(3): p. 353-369.

Tyler, G., 1982a Accumulation and exclusion of metals in *Collybia peronata* and *Amanita rubescens* (*Anemone nemorosa*). *Transactions - British Mycological Society*,. 79(2): p. 239-245.

Tyler, G., 1982b METAL ACCUMULATION BY WOOD-DECAYING FUNGI. *Chemosphere*. 11(11): p. 1141-1146.

USEPA: ICR data, Tech. rep., US Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov/ttn/atw/combust/utltoxic/icrdata.xls>, 2002.

Valcárcel, M. y A. Ríos. *La Calidad en los Laboratorios Analíticos*. Ed. Reverté, Barcelona, 1992.

Van der Mortel, J.B.;T.A.B.-P.G., A putative K<sup>+</sup> selective channel in the plasma membrane of yeast that is blocked by micromolar concentrations of external divalent cations. *Biochimica et Biophysica Acta* 1990. 1026: p. 220-224.

Venkateswerlu, G., M.J. Yoder, and G. Stotzky, Morphological, ultrastructural, and chemical changes induced in *Cunninghamella blakesleeana* by copper and cobalt. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1989. 31(2): p. 204-210.

Vetter, J., 1994a Data on arsenic and cadmium contents of some common mushrooms. *Toxicon*,. 32(1): p. 11-15.

Vetter, J., MINERAL ELEMENTS IS THE IMPORTANT CULTIVATED MUSHROOMS *AGARICUS-BISPORUS* AND *PLEUROTUS-OSTREATUS*. *Food Chemistry*, 1994b. 50(3): p. 277-279.

Vetter, J. and E. Berta, Mercury content of some wild edible mushrooms. *Zeitschrift fur Lebensmittel -Untersuchung und -Forschung*, 1997a. 205(4): p. 316-320.

Vetter, J., Chromium and nickel, contents of some common edible mushroom species. *Acta Alimentaria*, 1997b. 26(2): p. 163-170.

Vetter, J., Arsenic content of some edible mushroom species. *European Food Research and Technology*, 2004. 219(1): p. 71-74.

Vetter, J., et al., Mineral composition of the cultivated mushrooms *Agaricus bisporus*, *Pleurotus ostreatus* and *Lentinula edodes*. *Acta Alimentaria*, 2005. 34(4): p. 441-451.

Wainwright, M. *Introducción a la biotecnología de los hongos* 1995. Editorial Acribia S.A. Zaragoza

Wakatsuki, T., et al., Purification and some properties of copper reductase from cell surface of *Debaryomyces hansenii*. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 1991. 72(3): p. 158-161.

Watkinson, J.H., A Selenium-accumulating plant of the humid regions: *Amanita muscaria*. *Nature*, 1964. 202(4938): p. 1239-1240.

Welch, J., et al., The CUP2 gene product regulates the expression of the CUP1 gene, coding for yeast metallothionein. *EMBO Journal*, 1989. 8(1): p. 255-260.

Wells, J.M. and L. Boddy, Phosphorus translocation by saprotrophic basidiomycete mycelial cord systems on the floor of a mixed deciduous woodland. *Mycological Research*, 1995. 99(8): p. 977-980.

White, C. and G.M. Gadd, The uptake and cellular distribution of zinc in *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of General Microbiology*, 1987. 133(3): p. 727-737.

Whittaker, R. H. & Margulis, L. (1978). Protist classification and the kingdoms of organisms. *Biosystems* 10, 3–18

Willmann, G. and R.M. Fakoussa, Biological bleaching of water-soluble coal macromolecules by a basidiomycete strain. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1997. 47(2): p. 95-101.

Winge, D.R., et al., Yeast metallothionein. *Journal of Biological Chemistry*, 1985. 260(27): p. 14464-14470.

Winkelmann, G., Structures and functions of fungal siderophores containing hydroxamate and complexone type iron binding ligands. *Mycological Research*, 1992. 96: p. 529-534.

Woidich, H. and W. Pfannhauser, The mercury content of edible mushrooms. *DER QUECKSILBERGEGHALT VON SPEISEPILZEN*, 1975. 71(5): p. 177-178.

Wondratschek, I. and U. Röder, Monitoring of heavy metals in soils by higher fungi. *Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment*, 1993: p. 345-363.

Woodward, S. and L. Boddy, Interactions between saprotrophic fungi. *Ecology of Saprotrophic Basidiomycetes*, 2008: p. 125-141.

Wuilloud, R.G., S.S. Kannamkumarath, and J.A. Caruso, Speciation of essential and toxic elements in edible mushrooms: Size-exclusion chromatography separation with on-line UV-inductively coupled plasma mass spectrometry detection. *Applied Organometallic Chemistry*, 2004a. 18(4): p. 156-165.

Yamac, M., et al., Heavy metals in some edible mushrooms from the Central Anatolia, Turkey. *Food Chemistry*, 2007. 103(2): p. 263-267.



Yilmaz, F., M. Isiloglu, and M. Merdivan, Heavy metal levels in some macrofungi. *Bazi Makrofunguslarda Agir Metal Seviyeleri*, 2003. 27(1): p. 45-56.

Yoshida, S., Y. Muramatsu, and M. Ogawa, RADIOCESIUM CONCENTRATIONS IN MUSHROOMS COLLECTED IN JAPAN. *Journal of Environmental Radioactivity*, 1994. 22(2): p. 141-154.

Yoshida, S. and Y. Muramatsu, Concentrations of alkali and alkaline earth elements in mushrooms and plants collected in a Japanese pine forest, and their relationship with <sup>137</sup>Cs. *Journal of Environmental Radioactivity*, 1998. 41(2): p. 183-205.

Zavarzina, A.G., et al., Biotransformation of soil humic acids by blue laccase of *Panus tigrinus* 8/18: An in vitro study. *Soil Biology and Biochemistry*, 2004. 36(2): p. 359-369.

Zimmermannova, K., L. Svoboda, and P. Kalac, Mercury, cadmium, lead and copper contents in fruiting bodies of selected edible mushrooms in contaminated Middle Spis region, Slovakia. *Ekologia-Bratislava*, 2001. 20(4): p. 440-446.

Zrodowski, Z., The influence of washing and peeling of mushrooms *Agaricus bisporus* on the level of heavy metal contaminations. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 1995. 45(45): p. 26-33.

Zurera Cosano, G.; R.-L.F., Pozo-Lora R., Lead and cadmium content of some edible mushrooms. 1988a.