LURRALDE
INVESTIGACION Y ESPACIO

ISSN: 0211-5891
N.º 9 (1986) p. 113-131

METALES PESADOS EN PLANTAS ANGIOSPERMAS DEL ENTORNO DE LA BAHIA DE PASAJES

L. GONDAT *, E. MILLAN * & L. CANTON **

* Escuela Universitaria del Profesorado de E.G.B.
San Sebastián.

** Departamento de Ciencias Naturales y Medio Ambiente.
Facultad de Ciencias Químicas, San Sebastián.

Palabras Clave: Metales pesados, Contaminación, Elementos traza en plantas angiospermas, Bahía de Pasajes.

Key Words: Heavy metals, Pollution, Trace elements in angiosperme plants, Pasajes Bay.

RESUMEN: METALES PESADOS EN PLANTAS ANGIOSPERMAS DEL ENTORNO DE LA BAHIA DE PASAJES.

Se han determinado Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn en 38 muestras de material vegetal (higuera, olmo, maíz, acelga, zarza y hortensia) localizadas en 8 puntos diferentes del entorno de la bahía de Pasajes.

Las plantas de este área presentan, en general, contenidos superiores a los considerados como normales. Sobre todo el punto situado en las proximidades de una acería. Los valores más altos encontrados para los metales Cr (32 ppm), Cu (92 ppm), Pb (946 ppm), Zn (7813 ppm), Ni (19 ppm), Fe (4800 ppm) y Cd (35 ppm) corresponden a la higuera y el valor más alto de Mn (1668 ppm) al olmo.

Se han encontrado, para la higuera, correlaciones altamente significativas entre todos los contenidos de pares de metales. En el resto de las plantas aparecen significativas, gran número de veces, las correlaciones Zn-Cd, Pb-Cd y Pb-Zn.

Han aparecido correlaciones significativas aire-planta para la mayoría de los metales analizados.

LABURPENA: METAL ASTUNAK PASAIA BAILARAKO LANDARE ANGIOSPERMOETAN

Pasaia bailarako zortzi puntutan hartutako 38 landare-laginetan (pikondo, zumar, arto, azelga, masusta eta hortensi) Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb eta Zn metalen edukinak neurtak izan dira.

Orokorki, bailara honetako landareek dituzten metalen edukinak normaltzat kintsideratzen direnak baino handiagoak dira. Aurkitutako edukinik altuenak ondoko hauek izan dira: Cr (32 ppm), Cu (92 ppm), Pb (946 ppm), Zn (7813 ppm), Ni (19 ppm), Fe (4800 ppm) eta Cd (35 ppm) pikondoari dagozkio eta Mn (1668 ppm) zumarrari.

Pikondoan metalek, binaka hartutik, oso korrelazio esanahitsuak azaltzen dituzte.

Gainontzeko landareetan Pb-Cd, Pb-Zn eta Cd-Zn korrelazioak sarritan esanahitsuak agertzen dira.

Analisaturiko metalen gehiengoarentzat aire-landare korrelazio esanahitsuak agertu dira.

SUMMARY: HEAVY METALS IN ANGIOSPERME PLANTS FROM THE SORROUNDINGS OF PASAJES BAY

38 samples of plant material (fig tree, elm tree, corn, spinach beet, blackberry bush and hidrangea) were taken from different places of the sorroundings of Pasajes bay. In these samples Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn were determined. Iron was analysed by colorimetry and the rest of metals by atomic absorption spectroscopy.

Generally plants of this area show contents to be greater than these are considered normals. This behaviour is more marked for the samples from a place locates near a steelwork factory. In the fig tree the highest values were found for the following metals: Cr (32 ppm), Cu (92 ppm), Pb (946 ppm), Zn (7813 ppm), Fe (4800 ppm) and Cd (35 ppm). The highest content for Mn (1668 ppm) was found in elm tree.

Correlations between the different metal contents were determined. Highly significant correlations between every couple of metals were found for the fig tree. For the other plants the correlations that appeared more frequently are Zn-Cd, Pb-Cd and Pb-Zn.

Significant correlations air-plant were found for the most of metal analysed.

INTRODUCCION.

Muchos de los microelementos presentes en los seres vivos son esenciales para las actividades biológicas de las plantas. Sin embargo, alguno de ellos, en concentraciones elevadas, puede ser tóxico para las mismas o afectar indirectamente a los seres humanos por la ingestión de alimentos. Entre estos elementos potencialmente tóxicos se incluyen: arsénico, boro, cadmio, cobre, fluor, plomo, mercurio, molibdeno, niquel, selenio y zinc (THORTON, 1981).

La contaminación producida por las aglomeraciones urbanas o industriales contribuye a aumentar las concentraciones de elementos traza en vegetales y suelos. En las plantas se acumulan por una parte, por deposición en la superficie foliar, y por otra parte en los tejidos merced a los procesos de absorción radicular (PAGE y CHANG, 1979).

Son muchos los investigadores que se han dedicado al estudio de niveles críticos, de niveles de toxicidad y también de las variaciones fisiológicas provicadas por el aumento de un determinado elemento (DAVIS y BECKET, 1978; DAVIS, BECKET y WOLLAN, 1978; FOY et al., 1978; PUCKETT y BURTON, 1981).

Un paso prioritario dentro de este área de investigación consiste en disponer de los niveles de elementos traza en zonas altamente polucionadas. En esta línea se han planteado el presente trabajo con los objetivos principales siguientes:

— Conocer la situación de elementos traza en diferentes especies vegetales en el área de la Bahía de Pasajes.

— Ver la relación existente entre los contenidos de elementos en cada especie vegetal.

— Determinar, para la zona objeto de estudio, la relación entre los contenidos de los elementos en la atmósfera y en las plantas.

MATERIAL Y METODOS.

1.- Descripción de la zona de estudio y localización de los puntos de muestreo.

Desde el punto de vista topográfico, el área objeto de estudio (entorno de la Bahía de Pasajes), puede considerarse como una depresión que se encuentra al Norte rodeada por los montes de Jaizquibel (con cotas de 100 a 300 m.) y Ulía (de 100 a 250 m.); al Sur por los montes de San Marcos y Txoritokieta (de 100 a 300 m.) y al Este por las estribaciones de Peñas de Aia. La zona encerrada entre estos límites tiene unas dimensiones de 5 × 2 km.

Los vientos dominantes, de NW, son desviados por los montes Ulía y Jaizquibel hacia las capas más altas de forma que la única ventilación efectiva tiene lugar mediante la corriente de aire que penetra por la bocana del puerto, la cual transporta la contaminación originada en la bahía hacia los núcleos habitados que se encuentran al Este de la zona.

Además la existencia de un cerco de cotas, superiores a los 100 m. de altura, favorece la formación de situaciones de inversión térmica, con el consiguiente aumento de los niveles de contaminación.

La presencia en la zona de aglomeraciones, urbanas e industriales, origina una gran densidad de focos contaminantes, pudiendo distinguir tres tipos: a) de carácter industrial, b) de carácter urbano y c) de carácter móvil. LEGORBURU (1983) hace una descripción detallada de los focos contaminantes más importantes de la zona así como de los metales que aparecen en la emisión de los mismos, mostrando que el espectro de elementos se corresponde con otros trabajos reseñados en la bibliografía (MAMURO 1979 a, b, c).

Los puntos en los cuales se han tomado las muestras de material vegetal han sido los siguientes (Figura 1):

Punto 1.- Caserío Urre-Leku (Lezo)
Punto 2.- Caserío Sagasti-Berri (Lezo)
Punto 3.- Etxebeste Etxea (Lezo)
Punto 4.- Ladera de Jaizquibel
Punto 5.- Asilo (Rentería)
Punto 6.- Torre de Capuchinos (Rentería)
Punto 7.- Carretera de San Marcos (Pasai Antxo)
Punto 8.- Listorreta (Rentería).

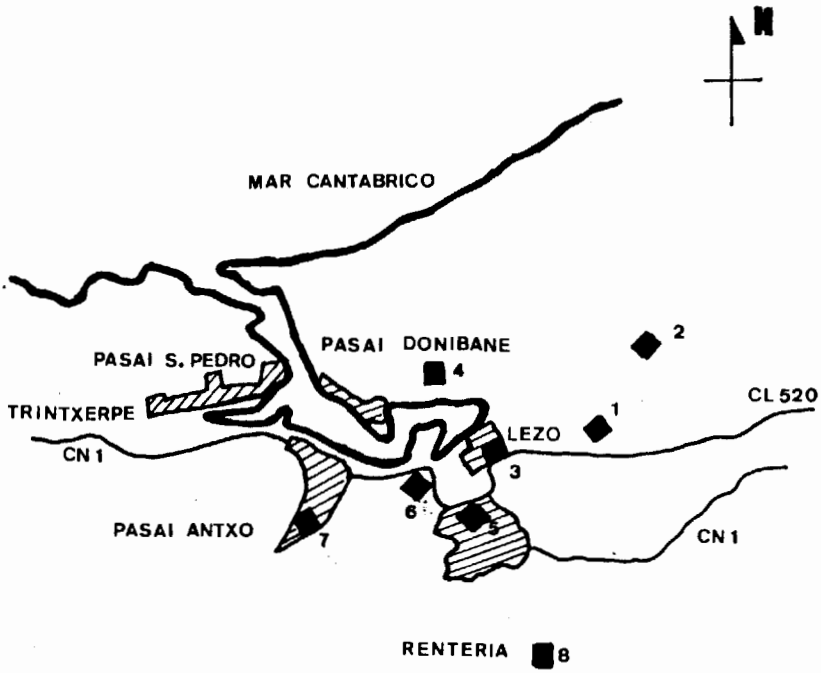

FIGURA 1.- LOCALIZACION DE LOS PUNTOS DE MUESTREO.
FIGURE 1.- LOCATION OF SAMPLING POINTS.

La elección de los siete primeros se ha debido a su proximidad con los sensores colocados por la Jefatura de Sanidad y los Exmos. Ayuntamientos de Lezo, Pasaia y Rentería para el estudio de metales pesados por inmisión en el aire realizado por LEGORBURU (1983, 1984).

El punto 8 ha sido elegido como testigo, ya que es una zona rural; no hallándose en sus alrededores ningún foco contaminante industrial, siendo su densidad de población baja y el tráfico rodado escaso. Este punto fue también utilizado como blanco en el estudio sobre la contaminación atmosférica realizado por el Escuela Superior de Ingenieros Industriales (1981).

2.- Material vegetal y elementos estudiados.

El estudio se ha realizado sobre las siguientes especies: higuera (**Ficus carica**, L.), olmo (**Ulmus campestris**, L.), maíz (**Zea mays**, L.), acelga (**Beta vulgaris**, L. cv. Cicla), zarza (**Rubus fruticosus**, L.) y hortensia (**Hydrangea macrophilla**, Thumb, D.C.).

De las especies presentes en cada uno de los puntos de estudio se procedió, durante los meses de octubre y noviembre, a la toma de muestras de material vegetal. Se recogieron hojas completamente desarrolladas de 15-20 plantas por especie elegidas al azar entre la población de las respectivas áreas de muestreo.

Teniendo en cuenta la emisión de contaminantes que originan las diversas industrias y focos urbanos y móviles de la zona, los elementos analizados han sido: cadmio, cromo, cobre, hierro, manganeso, niquel, plomo y zinc.

3.- Método de análisis.

El material foliar recogido, antes de proceder al análisis por duplicado, ha sido sometido a un lavado exhaustivo con agua destilada y desionizada.

El método utilizado en este trabajo ha sido el de calcinación de 1 g. de material vegetal y posterior disolución de las cenizas con HNO_3 y HCl (A.O.A.C., 1980).

Una vez obtenida la disolución, en análisis de los metales Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, Ni y Zn se ha llevado a cabo en un espectrofotómetro de absorción atómica (PERKIN ELEMER 2380). Las muestras fueron analizadas, preparando las estandar adecuadas, por el método de adición de patrones con el fin de eliminar las posibles interferencias químicas.

Para el análisis de hierro se ha empleado un método colorimétrico con oıfenantrolina (RODIER, 1981) en un colorímetro VITATRON.

RESULTADOS Y DISCUSION.

1.- Contenidos de metales pesados.

Los valores de los distintos metales (µg/g peso seco) figuran en las tablas 1 a 6.

En la higuera (tabla 1) no aparecen los datos correspondientes a los puntos 5 y 7 ya que en ellos no se pudo recoger muestra de esta especie. El punto 8, a excepción del Zn, presenta los menores contenidos de los metales estudiados. Los valores correspondientes al punto 1 son muy superiores a todos los demás, llegando en algunos casos (Cd, Mn Zn) a ser diez veces mayor que el segundo valor hallado. Si estos valores se comparan con los correspondientes al blanco se observa que, en el caso del niquel, se cuadruplica el contenido, para el manganeso y plomo llega a ser treinta veces mayor y para el zinc setenta y tres veces.

Los valores correspondientes al punto 2 son también muy superiores a los demás, siendo en el zinc siete veces mayor que el blanco, en el hierro casi tres veces y en el manganeso 4, 5 veces. El resto de las muestras, en prácticamente todos los casos, presentan contenidos superiores al testigo pero sin llegar a los altos niveles de los puntos 1 y 2.

En la tabla 2 no se consignan valores de los puntos 5, 6 y 7 por no tener material foliar del olmo. El punto 2 es el que presenta mayor contenido de cobre, manganeso, plomo, zinc y cadmio, siendo de destacar el contenido de manganeso que es veintisiete veces superior al que le sigue en magnitud (punto 1). Precisamente a este punto le corresponden los mayores contenidos en cromo y niquel.

Tabla 1.- Contenido (µg/g peso seco), de los distintos metales, en higuera de seis puntos de muestreo.

	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn	Ni	Fe	Cd
Punto 1	32	92	1400	946	7813	19	4800	36
Punto 2	5	31	213	137	729	9	1027	-
Punto 3	5	35	64	86	213	10	836	2
Punto 4	9	22	144	60	180	8	1140	2
Punto 6	7	30	61	50	99	8	866	2
Punto 8	4	13	47	31	106	5	345	2

Tabla 2.- Contenido (µg/g peso seco), de los distintos metales, en olmo de cinco puntos de muestreo.

	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn	Ni	Fe	Cd
Punto 1	11	21	60	74	320	10	1079	2
Punto 2	7	35	1668	168	1541	8	737	5
Punto 3	6	23	31	35	130	8	439	1
Punto 4	8	18	43	54	253	8	1165	2
Punto 8	4	25	35	31	114	6	383	1

Tabla 3.- Contenido (µg/g peso seco), de los distintos metales, en maiz de seis puntos de muestreo.

	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn	Ni	Fe	Cd
Punto 1	19	27	247	93	1250	9	193	4
Punto 2	7	28	281	40	522	5	530	2
Punto 3	4	21	30	22	113	7	444	1
Punto 4	8	34	156	36	234	6	365	1
Punto 6	3	21	48	20	116	4	471	1
Punto 8	4	17	40	19	57	4	80	1

Tabla 4.- Contenido (µg/g peso seco), de los distintos metales, en acelga de siete puntos de muestreo.

	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn	Ni	Fe	Cd
Punto 1	4	20	182	65	408	8	688	3
Punto 2	4	25	132	24	195	6	505	2
Punto 3	9	31	52	31	159	6	414	3
Punto 4	5	18	192	17	505	6	92	4
Punto 6	4	30	45	15	270	5	715	3
Punto 7	3	19	482	14	64	7	343	2
Punto 8	2	22	51	7	68	4	154	1

Tabla 5.- Contenido (µg/g peso seco), de los distintos metales, en zarza de siete puntos de muestreo.

	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn	Ni	Fe	Cd
Punto 1	8	37	333	134	782	6	885	3
Punto 2	5	30	173	82	511	5	643	2
Punto 3	11	29	134	24	124	5	429	1
Punto 4	2	27	183	10	107	5	181	1
Punto 6	4	28	78	37	90	7	509	1
Punto 7	4	24	107	24	115	5	583	1
Punto 8	1	28	476	11	68	4	176	1

Tabla 6.- Contenido (µg/g peso seco), de los distintos metales, en hortensia de siete puntos de muestreo.

	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn	Ni	Fe	Cd
Punto 1	5	20	74	93	271	6	527	2
Punto 2	5	25	271	70	355	10	219	2
Punto 3	7	36	37	50	120	7	435	1
Punto 4	3	17	142	41	98	4	115	1
Punto 5	4	24	29	36	145	8	209	1
Punto 6	4	24	43	39	90	5	352	1
Punto 8	1	23	163	15	91	5	253	1

Los valores de las plantas de maíz, excepto los puntos 5 y 7, se recogen en la tabla 3. En el punto 8, salvo en el manganeso, aparecen los menores contenidos. Por el contrario, la muestra del punto 1 presenta los niveles más altos de cromo, plomo, zinc, niquel y cadmio. Es de destacar el valor alcanzado de zinc, que es de dos veces y media mayor que el considerado como testigo. Los mayores contenidos en hierro y manganeso corresponden al punto 2.

Observando los valores correspondientes al zinc y al hierro del resto de los puntos se ve que, para el primero, los contenidos son como mínimo el doble del valor hallado para el punto 8 y, para el segundo, son por lo menos 4, 5 veces superiores.

En la tabla 4 se indican los valores de las muestras de acelga recogidas en siete de los puntos de muestreo. Se obtienen para el punto 1 los mayores contenidos en plomo y niquel.

Menos en el punto 5 se tomaron muestras de zarza en todos los demás y sus valores figuran en la tabla 5. El punto 1 es el que mayor contenido presenta en cobre, plomo, zinc, hierro y cadmio; siendo de destacar los niveles de zinc y de plomo que son, con respecto al punto 8, once veces y media y doce veces y media superiores. La muestra en el punto 8, tomada como testigo, es la de mayor contenido en manganeso. Los niveles de cromo, zinc, niquel y hierro de esta muestra son inferiores a todos los demás.

Finalmente en la tabla 6 se dan los contenidos para la hortensia, en siete de los puntos de muestreo. En esta planta, salvo para el plomo, no se observa la norma general de que al punto 1 le correspondan los mayores contenidos y al 8 los menores.

Con el fin de conocer los niveles de contaminación, independientemente de la especie vegetal considerada, se han hallado las medias aritméticas con los datos experimentales. Debido a la falta de material vegetal en los puntos 5 y 7, y a que el olmo sólo se recogió en cinco de los puntos, las medias han sido realizadas en seis de los puntos y para cinco especies vegetales: higuera, maíz, zarza, hortensia y acelga.

En la figura 2 se recogen los valores medios (ppm o μg/g peso seco) de los elementos estudiados con las salvedades anteriormente expuestas.

Como puede observarse en la citada figura, los máximos, en todos los metales, corresponden al punto 1, con una gran diferencia sobre el resto. Este hecho puede deberse a que es el lugar más cercano a una acería que produce gran carga contaminante y que hasta el momento carece del adecuado dispositivo para depuración.

El punto 2 ocupa el segundo lugar en los contenidos de manganeso, plomo, hierro, cadmio, zinc y niquel. Estos niveles pueden ser explicados por el hecho de encontrarse, con respecto al lugar de emisión, en la trayectoria de los vientos dominantes.

Los mínimos, excepto en manganeso, corresponden al punto 8 que ha sido considerado como testigo.

Las medias correspondientes a los restantes puntos, en general, no presentan grandes diferencias entre sí, si bien son todas inferiores a las correspondientes al punto 1 y superiores al 8, con la excepción anteriormente citada.

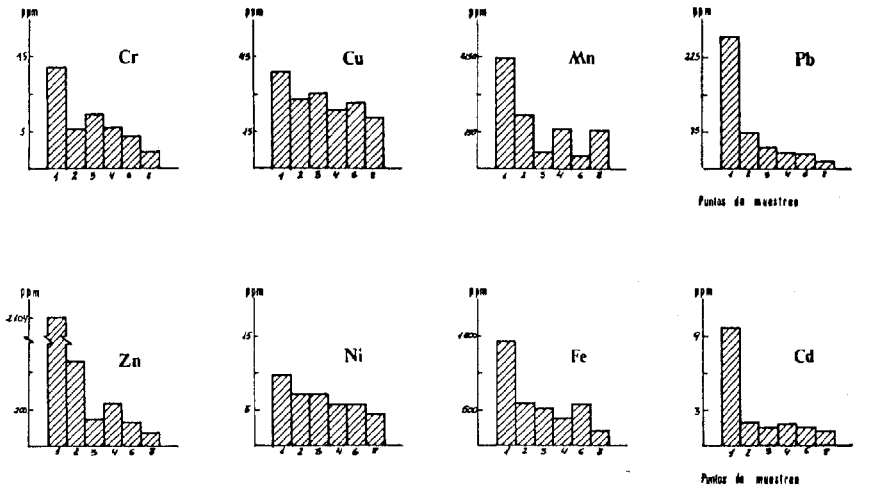

FIGURA 2.- MEDIAS DE LOS CONTENIDOS EN PLANTAS (PPM O µG/G PESO SECO), DE LOS MATERIALES ESTUDIADOS, EN SEIS PUNTOS DE MUESTREO.

FIGURE 2.- AVERAGE PLANT CONTENTS (PPM OR µG/G DRY MATTER) OF METALS STUDIED AT THE SIX SAMPLING POINTS.

2.- Estudio comparativo.

Se ha realizado un estudio comparativo, con respecto a los datos encontrados en la bibliografía, por una parte para el máiz independientemente, dada la importancia agronómica de éste y por otra parte conjunta para el resto de las especies vegetales.

2.1.- Maíz.

Los valores de contenidos normales y tóxicos para esta especie vegetal, así como sus referencias, revisados en la bibliografía se recogen en la tabla 7.

Se han comparado estos niveles de contenidos, normal y tóxico, con los valores obtenidos en las muestras de maíz (tabla 3); representando a continuación (figura 3), con respecto a estos niveles la situación de los puntos de muestreo.

Cada uno de los ocho sectores circulares de la figura 3 corresponde a un metal. En estos se representa con trazo continuo los valores o rangos de contenidos normales y con trazo discontinuo los niveles de toxicidad. Se puede ver claramente, en la mayoría de los metales, la situación del punto 1 que supera los contenidos normales y se aproxima o incluso supera los niveles tóxicos.

2.2.- Higuera, olmo, zarza, acelga y hortensia.

Los contenidos normales y tóxico para plantas en general, así como sus referencias bibliográficas, están recogidos en la tabla 8.

Al igual que para el maíz, se han confrontado estos valores con los obtenidos en las muestras de higuera (tabla 1), olmo (tabla 2), acelga (tabla 4),

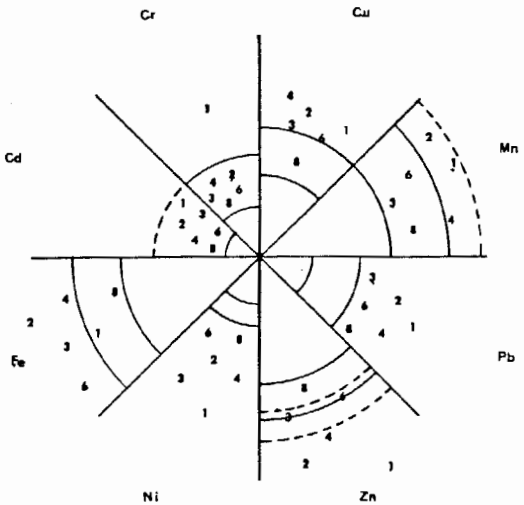

FIGURA 3.- COMPARACION CON NIVELES DE REFERENCIA DEL CONTENIDO EN METALES DEL MAIZ.
FIGURE 3.- COMPARISON OF THE METAL CONTENTS IN THE CORN WITH REFERENCE CONTENT LEVELS.

zarza (tabla 5) y hortensia (tabla 6). Se ha representado en la figura 4 los puntos que sobrepasa, cada especie vegetal, los valores reseñados en la tabla 8 para los diferentes metales. También aquí es de notar el número de veces, independientemente de la especie vegetal, que sobrepasa el punto 1 el nivel de normalidad. Otra situación destacable es el gran número de muestras vegetales que en cobre, zinc e hierro supera estos niveles.

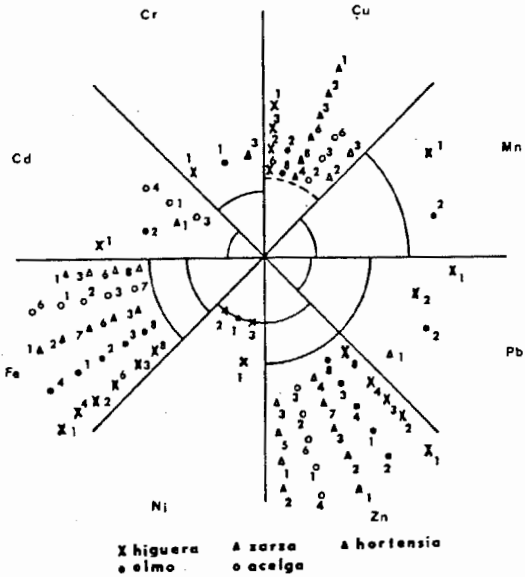

FIGURA 4.- COMPARACION CON NIVELES DE REFERENCIA DEL CONTENIDO EN METALES DE DISTINTAS PLANTAS.
FIGURE 4.- COMPARISON OF THE METAL CONTENTS IN SEVERAL PLANTS WITH REFERENCE CONTENT LEVELS.

Tabla 7.- Contenidos normales y tóxicos y referencias bibliográficas de los mismos para los distintos metales en maiz.

Metal	Contenido (µg/g peso seco)		Referencia bibliográfica
Cr	Normal	1	COTTENIE et al. (1979)
	Normal	10	RENAN et al. (1976)
Cu	Normal	6 a 20	SULLIVAN (1972)
Mn	Normal	21 a 150	SULLIVAN (1972)
	Tóxico	350	SULLIVAN (1972), CHETELAT (1978)
Pb	Normal	1 a 10	COTTENIE et al. (1979)
Zn	Normal	25 a 100	CAPMAN (1967)
	Tóxico	81	TAKKAR Y MANNN (1978)
		150	SULLIVAN (1972), CHETELAT (1978)
Ni	Normal	0,9 a 2,5	KEENY y WALSH (1975)
Fe	Normal	31 a 300	SULLIVAN (1972)
Cd	Normal	0,4	PAGE et al. (1981)
	Tóxico	10	CHETELAT (1978)

Tabla 8.- Contenidos normales y tóxicos y referencias bibliográficas de los mismos para los distintos metales en planta.

Metal	Contenido (µg/g peso seco)		Referencia bibliográfica
Cr	Normal	10	LYON et al. (1971)
Cu	Tóxico	25	CHETELAT (1978)
Mn	Normal	5 a 500	WIJNDAELE y COTTENIE (1981)
Pb	Normal	3 a 100	O'NEILL et al. (1983)
Zn	Normal	10 a 100	COTTENIE et al. (1979)
Ni	Normal	10	HUTCHINSON (1981)
Fe	Normal	42	SMITH et al. (1974)
		229	MEMON et al. (1979)
Cd	Normal	1,7	PAGE et al. (1981)

3.- Correlaciones entre contenidos.

En este trabajo se han estudiado dos tipos de correlaciones lineales: 1) las existentes entre los contenidos de los diferentes metales para cada planta y 2) la referente al contenido de metales en planta y la concentración de éstos en el aire.

3.1.- Correlación metal-metal para cada especie vegetal.

En las tablas 9 (higuera), 10 (olmo), 11 (maíz), 12 (acelga), 13 (zarza) y 14 (hortensia) se recogen los coeficientes de correlación metal-metal para cada especie vegetal.

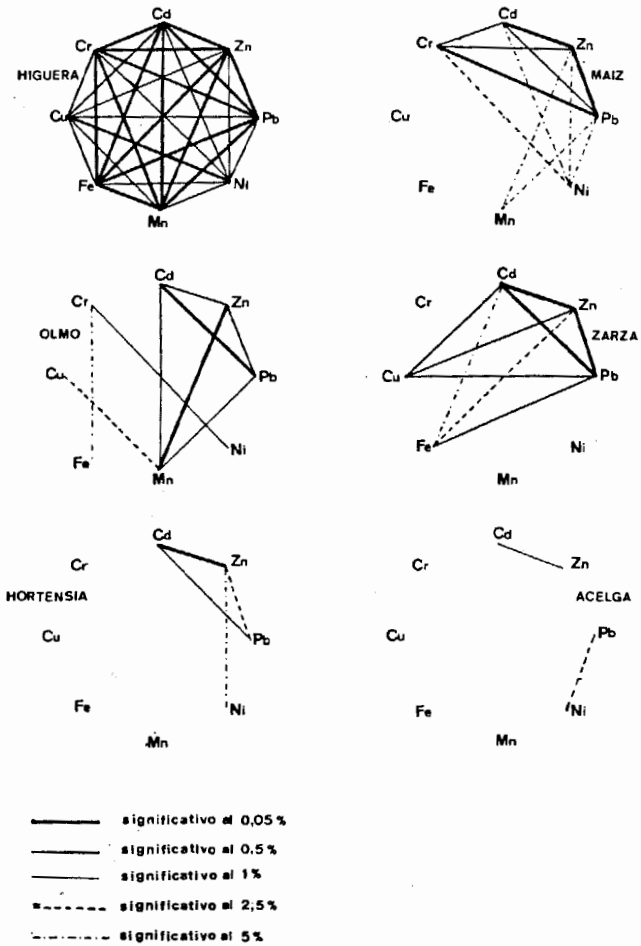

FIGURA 5.- CORRELACIONES DE LOS CONTENIDOS METAL-METAL PARA LAS ESPECIES VEGETALES ESTUDIADAS.
FIGURE 5.- CORRELATIONS OF METAL-METAL CONTENTS FOR THE STUDIED VEGETAL SPECIES.

Además se han representado las correlaciones significativas halladas para cada planta en la figura 5. Aquellos metales que se encuentran correlacionados aparecen unidos por medio de un segmento de diferente diseño según el nivel de significación.

Si se observa la figura citada se puede deducir que las posibles relaciones entre contenidos de los diferentes materiales son distintos para cada planta.

Solamente hay una correlación que se mantiene en todas las plantas, aunque con diferente nivel de significación, la correspondiente al par Zn-Cd.

Las correlaciones existentes en los pares Pb-Cd y Pb-Zn se da en todas las plantas excepto en la acelga.

Tabla 9.- Coeficientes de correlación metal-metal correspondientes a la higuera.

	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn	Ni	Fe	Cd
Cr	1	0,949[b]	0,983[a]	0,978[a]	0,980[a]	0,935[b]	0,992[a]	0,986[a]
Cu		1	0,961[b]	0,973[b]	0,965[b]	0,992[a]	0,973[b]	0,963[b]
Mn			1	0,997[a]	0,998[a]	0,946[b]	0,992[a]	0,997[a]
Pb				1	0,999[a]	0,957[b]	0,990[a]	0,998[a]
Zn					1	0,945[b]	0,988[a]	0,999[a]
Ni						1	0,966[b]	0,942[b]
Fe							1	0,987[a]
Cd								1

a significativo al 0,05 %

b significativo al 0,5 %

Tabla 10.- Coeficientes de correlación metal-metal correspondientes al olmo.

	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn	Ni	Fe	Cd
Cr	1	0,343	-0,029	0,257	0,094	0,956[c]	0,846[e]	0,223
Cu		1	0,884[d]	0,748	0,827	-0,220	-0,592	0,715
Mn			1	0,956[c]	0,991[a]	0,012	-0,025	0,956[c]
Pb				1	0,985[b]	0,270	0,230	0,991[a]
Zn					1	0,120	0,096	0,984[b]
Ni						1	0,688	0,215
Fe							1	0,267
Cd								1

a significativo al 0,05 %

b significativo al 0,5 %

c significativo al 1 %

d significativo al 2,5 %

e significativo al 5 %

Tabla 11.- Coeficientes de correlación metal-metal correspondientes al maiz.

	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn	Ni	Fe	Cd
Cr	1	0,469	0,698	0,993[a]	0,963[b]	0,821[d]	-0,347	0,942[b]
Cu		1	0,445	0,694	0,395	0,379	0,306	0,277
Mn			1	0,730[e]	0,774[e]	0,414	0,146	0,723
Pb				1	0,987[a]	0,809[e]	-0,277	0,970[b]
Zn					1	0,761[e]	-0,207	0,991[a]
Ni						1	-0,153	0,737[e]
Fe							1	-0,263
Cd								1

a significativo al 0,05 %

b significativo al 0,5 %

d significativo al 2,5 %

e significativo al 5 %

Tabla 12.- Coeficientes de correlación metal-metal correspondientes a la acelga.

	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn	Ni	Fe	Cd
Cr	1	0,559	-0,300	0,264	0,171	0,174	0,081	0,559
Cu		1	-0,645	-0,071	-0,279	-0,368	0,474	0,023
Mn			1	-0,022	-0,123	0,585	-0,160	-0,041
Pb				1	0,457	0,767[d]	0,566	0,343
Zn					1	0,365	0,094	0,841[c]
Ni						1	0,371	0,396
Fe							1	0,129
Cd								1

c significativo al 1 %

d significativo al 2,5 %

Es de destacar el caso de la higuera, ya que en ella todos los metales se encuentran significativamente correlacionados.

Los coeficientes de correlación negativos, que aparecen en las tablas 9 a 14, tienen una significación menor que las correlaciones positivas encontradas.

3.2.- Correlación concentración metal en aire-contenido metal en planta.

Para este estudio correlacional se han utilizado los valores proporcionados por LEGORBURU (1983) e IZCO et al. (1984) y que se señalan en la tabla 15.

Tabla 13.- Coeficientes de correlación metal-metal correspondientes a la zarza.

	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn	Ni	Fe	Cd
Cr	1	0,481	-0,282	0,431	0,396	0,252	0,548	0,366
Cu		1	0,404	0,877[b]	0,888[b]	0,306	0,617	0,900[b]
Mn			1	0,160	0,234	-0,505	-0,182	0,301
Pb				1	0,979[a]	0,401	0,881[d]	0,979[a]
Zn					1	0,239	0,881[d]	0,993[a]
Ni						1	0,520	0,254
Fe							1	0,795[e]
Cd								1

a significativo al 0,05 %

b significativo al 0,5 %

d significativo al 2,5 %

e significativo al 5 %

Tabla 14.- Coeficientes de correlación metal-metal correspondientes a la hortensia.

	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn	Ni	Fe	Cd
Cr	1	0,646	-0,285	0,626	0,385	0,499	0,545	0,314
Cu		1	-0,267	-0,058	-0,062	0,415	0,385	-0,189
Mn			1	0,102	0,550	0,329	-0,464	0,492
Pb				1	0,797[d]	0,376	0,556	0,870[c]
Zn					1	0,734[e]	0,181	0,954[a]
Ni						1	-0,007	0,518
Fe							1	-0,212
Cd								1

a significativo al 0,05 %

c significativo al 1 %

d significativo al 2,5 %

e significativo al 5 %

Los contenidos de metales correspondientes a las plantas recogidas en el punto 8 no han sido tenidos en cuenta, al realizar este análisis correlacional, por no tener los datos correspondientes al aire en este punto. Así mismo no se han podido determinar las correlaciones de cobre por no disponer de los niveles de este metal en aire.

Los coeficientes de correlación obtenidos con las concentraciones de los diferentes metales en el aire y los contenidos de estos mismos metales en planta figuran en la tabla 16.

Tabla 15.- Niveles medios de inmisión en el aire de los metales analizados expresados en $\mu g/m^3$ (Legorburu, 1983-4).

	Cr	Mn	Pb	Zn	Ni	Fe	Cd
Punto 1	0,15	2,06	7,8	32,35	1,87	11,67	0,214
Punto 2	0,13	0,56	2,5	8,10	2,20	3,68	0,155
Punto 3	0,03	0,66	1,8	4,39	0,71	4,21	0,032
Punto 4	0,03	0,29	1,4	2,94	0,89	1,13	0,005
Punto 5	0,09	0,24	1,3	1,73	2,13	0,61	0,009
Punto 6	0,09	0,16	1,0	2,08	1,14	2,33	0,012
Punto 7	0,04	0,25	0,8	2,34	1,42	3,66	0,005

Tabla 16.- Coeficientes de correlación entre las concentraciones en el aire y el contenido de los metales Cr, Mn, Pb, Zn, Ni, Fe y Cd para las diferentes especies vegetales estudiadas.

	Cr	Mn	Pb	Zn	Ni	Fe	Cd
HIGUERA	0,592	0,965[b]	0,977[b]	0,993[a]	0,427	0,941[c]	0,992[b]
OLMO	0,629	-0,267	0,035	-0,097	0,413	0,171	0,443
MAIZ	0,612	0,493	0,974[b]	0,977[b]	0,096	-0,761	0,932[c]
ZARZA	0,107	0,922[b]	0,913[b]	0,916[b]	0,014	0,843[d]	0,976[a]
HORTENSIA	-0,024	-0,131	0,923[b]	0,563	0,690	0,813[d]	0,972[b]
ACELGA	-0,445	-0.093	0,975[a]	0,385	0,429	0,555	-0,247

a significativo al 0,05 %

b significativo al 0,5 %

c significativo al 1 %

d significativo al 2,5 %

La única planta que no presenta correlaciones es el olmo. No se han encontrado coeficientes de correlación significativos para cromo y niquel, lo que parece indicar que no existe una correlación entre las concentraciones de estos metales en el aire y su contenido en los vegetales estudiados.

El plomo presenta correlaciones significativas en todos los vegetales estudiados con la excepción del olmo antes citada.

La higuera y la zarza dan el mayor número de correlaciones significativas (manganeso, plomo, zinc, hierro y cadmio). Por ello podría deducirse que las variaciones de las concentraciones de estos metales en el aire influyen en el contenido de los mismos en las plantas.

CONCLUSIONES.

Las conclusiones generales que se deducen de este estudio son las siguientes:

1.- Las plantas analizadas del entorno de la bahía de Pasajes poseen contenidos en elementos traza, superiores a los considerados como normales. Los contenidos correspondientes al punto más próximo a una acería (punto 1) y situado en la trayectoria de los vientos dominantes mereeen ser destacados; ya que en varios casos superan los valores considerados de riesgo para las plantas.

2.- Se han encontrado correlaciones altamente significativas entre todos los pares de metales analizados en la higuera. En todas las plantas estudiadas se obtienen correlaciones significativas entre los valores de Zn y Cd. Así mismo, en la mayoría de las plantas, aparecen significativamente correlacionados los pares Pb-Cd y Pb-Zn.

3.- Se han hallado correlaciones significativas aire-planta para los metales analizados, excepto en cromo y niquel.

El plomo es el elemento que presenta mayor número de correlaciones significativas aire-planta.

Las concentraciones de cadmio, hierro, manganeso, plomo y zinc en el aire influyen sobre los contenidos de estos metales en la higuera y en la zarza.

BIBLIOGRAFIA.

ASSOCIATION OFFICIAL ANALYTICAL CHEMIST. Official methods of the association official analytical chemist. Ed. W. Horwitz. Washington, D.C., (1980).

COTTENIE, A., R. CAMERLYNCK, M. VERLOO & A. DHAESE. Fraction and determination of trace elements in plants, soils and sediments. *Pure Appl. Chem.* 52 (1979): 44-53.

CHAPMAN, H.D. Plant analysis values suggestive of nutrient status of selected crpos. In *Soil Testing and Plant Analysis. II Plant Analysis.* S.S.S.A. Madison (1967).

CHETELAT, A.A. Impact des elements traces sur la croissance des plantes cultivées (une étude bibliographique). *Rech. Agron. Suisse* 17 (3-4) (1978): 211-217.

DAVIS, R.D. & P.H.T. BECKETT. Upper critical levels of toxic elements in plants. II Critical levels of copper in young barley, wheat, rape, lettuce and ryegrass, and of nickel in young spring barley and ryegrass. *New Phytol.* 80 (1978): 23-32.

DAVIS, R.D., P.H.T. BECKETT & E. WOLLAN. Critical levels of twenty potentially toxic elements in young spring barley. *Plant Soil* 49 (1978): 395-408.

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES. Estudio sobre la contaminación atmosférica de la zona de la bahía de Pasajes. San Sebastián (1981).

FOY, C.D., R.L. CHANEY & M.C. WHITE. The physiology of metal toxicity in plants. *Ann. Rev. Plant Physiol.* 29 (1078): 511-566.

HUTCHINSON, T.C. Nickel. Heavy metal availability in swage sludge amended soils. In *Internat. Conf. on Heavy Metals in the Environment. Volume 2. Patways and Cycling* (Ed. T.C. Hutchinson) Institute for Environmental Studies, University of Toronto (1975).

IZCO, F., I. LEGORBURU, L. CANTON & A. CASADO. Metales en inmisión en aire. Bahía de Pasajes. XX Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química. Castellón (1984).

KEENY, D.R. & L.M. WALSH. Heavy metal availability in sewage sludge amended soils. In *Internat. Conf. on Heavy Metals in the Environment. Volume 2. Patways and Cycling* (ed. T.C. Hutchinson) Institute for Environmental Studies, University of Toronto (1975).

LEGORBURU, I. *Bahía de Pasajes. Metales pesados en inmisión en el aire.* Tesis de licenciatura. Facultad de Químicas. Universidad del País Vasco. San Sebastián (1983).

LYON, G.L., P.J. PETERSON, R.R. BROOKS & G.W. BUTLER. Calcium, magnesium and trace elements in a New Zeeland serpentine flora. *J. Ecol.* 59 (1981): 421-429.

MAMURO, T., A. MIZOHATA & T. KUBOTA. a) Elemental composition of suspended particles released from various boilers. *Ann. Rept. Rad. Ctr. Osaka* 20 (1979): 9-17.
b) Elemental composition of suspended particles released from iron and steel works. *Ann. Rept. Rad. Ctr. Osaka* 20 (1979): 19-28.
c) Elemental composition of suspended particles released from various small sources. *Ann. Rept. Rad. Ctr. Osaka* 20 (1979): 37-45.

MEMON, A.R., S. ITO & M. YATAZAWA. Absorption and acumulation of iron, manganese and copper in the temperate forest of central Japan. *Soil Sci. Plant Nut.* 25 (1979): 611-620.

O'NEILL, D.H., R.J. ROBEL & A. DAYTON. Lead contamination near Kansas higways: implications for wildlife enhancement programs. *Wildlife Society Bulletin* 11 (1983): 152-160.

PAGE, A.L. & A.C. CHANG. Contamination of soil and vegetation by atmospheric deposition of trace elements. *Am Phytop. Soc.* 69 (9) (1979): 1007-1011.

PAGE, A.L., F.T. BINGHAM & A.C. CHANG. Cadmium. In *Effect of heavy metal pollution on plants. Volume 1* (Ed. N.W. Lepp) London. Applied Science Publishers (1981).

PETERSON, P.J. & C.A. GIRLING. Other trace elements. In *Effect of heavy metal pollution on plants. Volume 1* (Ed. N.W. Lepp) London. Applied Science Publishers (1981).

PUCKETT, K.J. & M.A.S. BURTON. The effect of trace elements on lower plants. In *Effect of heavy metal pollution on plants. Volume 2* (Ed. N.Q. Lepp) London. Applied Science Publishers (1981).

RENAN, M.J., B.D. DRENAN, R.J. KEDDY & J.P.F. SELLSCHOP. Desophageal cancer in the Transkai: Determination of trace element in selected plant material by instrumental neutron activation analysis. In *Nuclear activation techniques in the Life Sciences.* International Agency Energia. Vienna (1978). Cited by Peterson & Girling (1981).

RODIER, J. Análisis de aguas naturales. Ed. Omega. Barcelona (1981).

SMITH, D., D.A. ROHWEDER & N.A. JORGENSEN. Chemical composition of three legume and four grass herbages harvested at early flower during three years. *Agron. J.* 66 (1974): 817-819.

SULLIVAN, L.J. Les problemes de l'Augmentation de la concentration des engrais oligoelements. *Phosphor. et Agric.* 60 (1972): 1-15.

TAKKAR, P.N. & M.S. MANN. Txoc levels of soils and plant Zn for maize and wheat. *Plant Soil* 49 (1981): 667669.

THORTON, I. Geochemical aspect of the distribution and forms of heavy metal in soils. In *Effect of heavy metal pollution on plants. Volume 2* (Ed. N.W. Lepp) London. Applied Science Publishers (1981).

WIJDAELE, M. & A. COTTENIE. Air borne trace elements and their impact on soils and plants. In *Trace elements in the agriculture and in the environment* (Ed. A. Cottenie) Laboratory Analitical and Agrochemistry. State University. Ghent. Belgium (1981).