

Lurralde	11	1988	p. 149-165	ISSN 0211-5891
----------	----	------	------------	----------------

CDU 543.8 : 546.3 : 582.5/9 + 628.39 (466.2)

EVOLUCION DE LOS CONTENIDOS DE METALES PESADOS EN HIERBA (*Lolium spp.*) Y AIRE DE LOS ALREDEDORES DE UNA ACERIA*

Recibido: 1987-10-01

E. MILLAN

E. U. del Profesorado de E.G.B., San Sebastián

I. LEGORBURU & L. CANTON

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

RESUMEN: Evolución de los contenidos de metales pesados en hierba (*Lolium spp.*) y aire de los alrededores de una acería.

Se han determinado Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn en 24 muestras de hierba (*Lolium spp.*) y en 60 muestras en inmisión de aire. Estas muestras se han recogido en tres ubicaciones diferentes de los alrededores de una acería durante el periodo de Junio a Septiembre de 1986. Todos los metales han sido analizados por espectrofotometría de absorción atómica. Se ha constatado después del cierre, una disminución notable en los contenidos de metales pesados con respecto a niveles anteriores cuando la acería mantenía una marcha regular en su producción. Estos niveles han sido superiores en el primer punto de muestreo, en cuyo periodo estuvo funcionando la acería de manera intermitente. Han aparecido, en niveles de inmisión, correlaciones altamente significativas que muestran las asociaciones Fe-Mn-Cu-Cr y Fe-Mn-Pb. En hierba se han encontrado correlaciones significativas que señalan la asociación Fe-Pb-Cu.

Palabras Clave: Metales Pesados, Hierba (*Lolium spp.*), aire, contaminación, España, País Vasco, Guipúzcoa.

* El presente trabajo ha sido subvencionado por la Excma. Diputación Foral de Guipúzcoa.

SUMMARY: Evolution of air quality and grass (*Lolium* spp.) heavy metal contents near of a steelwork factory.

8 heavy metals in 24 grass samples (*Lolium* spp.) and 60 airborne particulate matter samples have been analysed by A.A.S. The samples, taken from tree points near a steelwork factory, were collected during June-September 1986. Heavy metal levels in air and grass (except Mn) from first sampling point have been greater than the others, because the steel factory was working intermittently through the period of sampling. A huge decrease between the precedent heavy metal contents, when the steelwork factory was normally working, and the present levels has been found. Correlations between the different pair metal levels in air and grass have been determined. Two association in air, Fe-Mn-Cu-Cr y Fe-Mn-Pb, and one in grass Fe-Pb-Cu have been found.

Key Words: Heavy metals, grass (*Lolium* spp.), air, pollution, Spain, Basque Country, Guipuzcoa.

LABURPENA: Altzairu baten inguruetan, aire eta belarretan (*Lolium* spp.) metal astunen edukinetako eboluzioa.

1986.ko ekainatik irailara altzairu baten inguruetakoko hiru puntu desberdinetan hartu izan diren 24 belar-laginetan eta 60 airearen inmisio-laginetan zortzi metalen edukinak neurtuak izan dira. A.A.E.-ren bidez Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb eta Zn aztertuak izan dira. Ikus daiteke, altzairutegia itxi ondoren metal astunen edukinak, lantegia martxan zegoen artean zeudenak baino askoz txikiagoak direla. Lehen laginketa puntuan, aipatutako edukinak haundienak izan dira, garai hartan altzairutegia aldizka funtzionatzen ari bait zen. Inmisio edukinetan korrelazio oso adierazgarriak agertu dira, Fe-Mn-Cu-Cr eta Fe-Mn-Pb elkarrekin erakutsiz. Bestalde, belarretan aurkitu diren korrelazio esanahitsuek Fe-Pb-Cu elkarrekin edierazten dute.

INTRODUCCION.

Las emisiones de metales pesados a la atmósfera como consecuencia de la actividad humana ha provocado una alarmante contaminación del aire, vegetación y suelo en los alrededores de zonas industriales y urbanas. Llegando en algunos casos, a alcanzar concentraciones que no solo resultan fitotóxicas para las plantas sino que pueden llegar a causar problemas nocivos en la salud del hombre.

La medida de los niveles en metales en un área determinada nos proporciona varios índices de contaminación:

- La medida de inmisión en aire ofrece la situación de periodos cortos (horas o días).
- La medida en planta nos da información de periodos más largos (semanas o meses) debido a que las plantas pueden acumular metales durante su periodo de crecimiento.

Con respecto a estos parámetros en el Departamento de Ciencias Naturales y Medio Ambiente se han llevado a cabo una serie de trabajos analizando muestras próximas a focos contaminantes del entorno de la Bahía de Pasajes (IZCO et al., 1986; GONDAT et al., 1986; LEGORBURU y MILLAN, 1986). Los resultados de estos estudios concluyen y coinciden en los altos niveles de metales pesados que aparecen, tanto en inmisión de aire como en vegetación, en la zona objeto de estudio.

En ellos se destacan los contenidos, muy superiores al resto, que se detectan en el lugar conocido como Urre-Leku. Este punto se encuentra altamente influenciado por la proximidad de una fábrica dedicada a la producción de aceros y derivados, situándose además en la dirección de los vientos predominantes (NW). Los contenidos de metales pesados en las plantas de este punto superan, en algunos casos, no sólo los valores estimados como normales sino los considerados como críticos para las plantas.

La fábrica origen de los excesivos contenidos de metales pesados, encontrados en el punto anteriormente mencionado, instaló en el invierno del 84 un equipo de depuración, con el fin de lograr una disminución de la carga contaminante hasta entonces emitida. En el verano del 86, y tras un periodo de intermitencia en el trabajo, la fábrica cerró definitivamente sus instalaciones.

Se ha visto conveniente, por lo tanto, volver a realizar un seguimiento de la zona ya estudiada, con intención de valorar la situación actual, tras el cierre de la acería, tanto en aire como en planta.

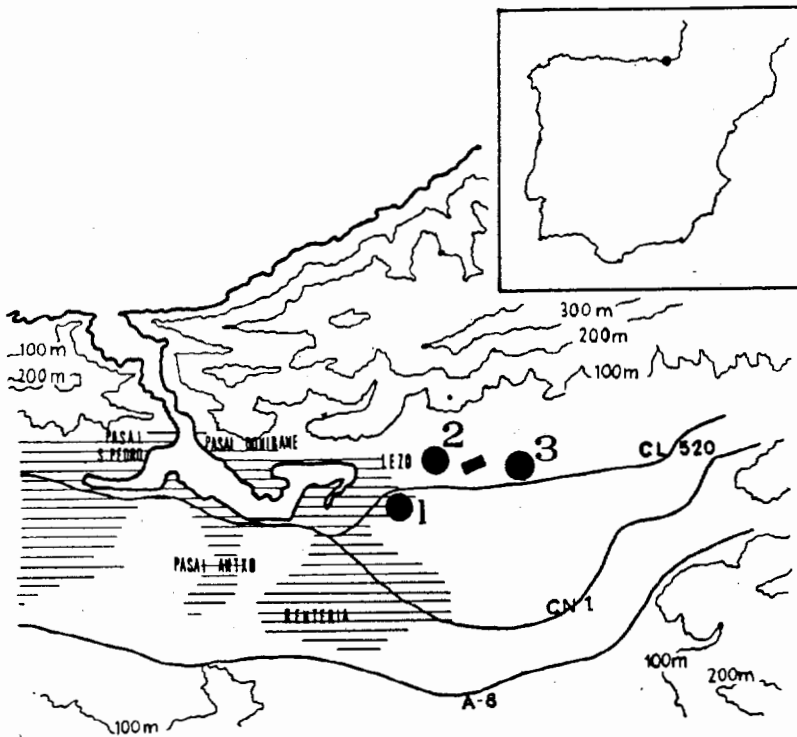


Fig. 1a.- Localización de los tres puntos de muestreo y de la acería. Location of the steelwork factory and the sampling points.

METODOLOGIA.

1.- Puntos de muestreo

La toma de muestras se ha realizado en tres ubicaciones próximas a la fábrica. En la figura 1 a y 1 b se indica la situación de los tres puntos de muestreo así como la de la fábrica objeto de seguimiento.

- Punto 1 Cruce de carreteras Lezo-Gaintxurisketa.
- Punto 2 Cementerio de Lezo.
- Punto 3 Caserío de Urre-Leku.

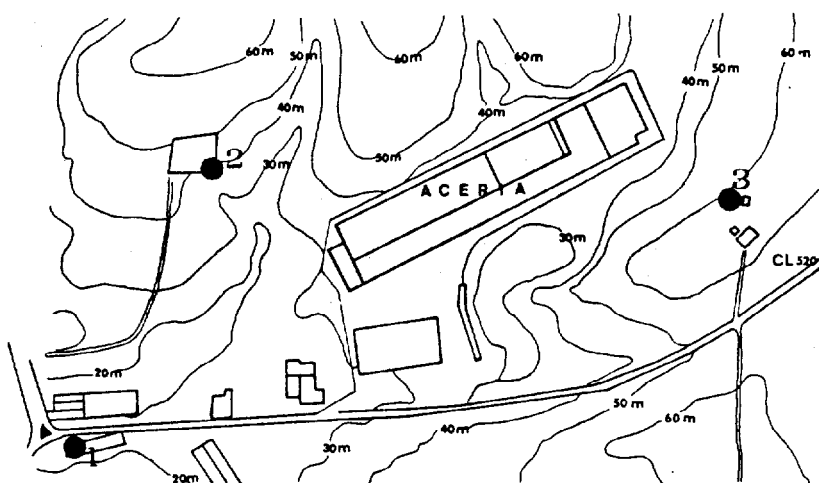


Fig.1b.- Localización de los tres puntos de muestreo y de la acería. Location of the steelwork factory and the three sampling points.

2.- Toma de muestras.

2.1.- Filtros de fibra de vidrio.

El captador de alto volumen (CAV-A de la casa MCV S. A.) se instaló en el primero de los puntos durante el periodo de 10 de Junio a 8 de Julio. En la segunda de las ubicaciones desde el 15 de Julio al 11 de Agosto y en el tercero durante el intervalo del 18 de Agosto al 12 de Septiembre. En cada uno de los puntos de muestreo se colocaron 20 filtros de fibra de vidrio WATHMAN G.F/A de tamaño de poro $> 1 \mu\text{m}$ que fueron recogidos al cabo de 24 horas tras aspirar un caudal de aire aproximado de 480 m^3 . Se han calculado los metros cúbicos normalizados teniendo en cuenta los metros cúbicos contabilizados y la presión (en bar) y temperatura medias proporcionadas por el Instituto Nacional de Meteorología - Centro Meteorológico de San Sebastián.

2.2.- Material vegetal

Se han recogido 8 muestras, dos a la semana, de material vegetal (*Lolium spp.*) en cada uno de los puntos de muestreo durante los tres periodos en que estuvo ubicado el captador. Estas muestras se han recolectado durante los meses de Junio, Julio, Agosto y Septiembre. Fechas en las que parecen ser menores las variaciones debidas al crecimiento y las influencias estacionales (LUX, 1981).

3.- Análisis de las muestras.

3.1.- Determinación de metales en filtros de fibra de vidrio.

Se han tomado dos pequeños círculos (de 3 cm. de diámetro) de cada uno de los filtros almacenados; uno más cercano al centro y otro más próximo al exterior, situados ambos en posiciones opuestas. Estos filtros han sido tratados, calentados en tubos Pyrex, primero con ácido nítrico concentrado, luego con ácido perclórico y finalmente con agua oxigenada (todos los reactivos han sido de calidad Suprapur de Merck).

La determinación de metales (Fe, Mn, Cu, Pb, Cd, Cr, Ni) en las disoluciones obtenidas se ha llevado a cabo con un espectrofotómetro Perkin-Elmer 2380 con llama aire-acetileno (Fe, Mn, Pb) y con cámara de grafito HGA-500 (Cu, Cd, Cr, Pb y Ni). No se ha podido determinar Zn debido a las altas concentraciones del propio filtro que enmascaran el zinc depositado. Esta apreciación coincide con la señalada por BYRNE (1983). En todas las tandas se ha incluido además un blanco.

3.2.- Determinación de metales en hierba.

Una vez acondicionada la muestra vegetal (lavado, secado y molienda) se toman 250 mg. de muestra y se lleva a un tubo Pyrex donde se trata primero con ácido nítrico concentrado y luego con agua oxigenada, ambos de calidad Suprapur de Merck. El análisis de cada muestra se realizó por duplicado incluyéndose un blanco y una muestra de material de referencia B. C. R. n.º 62 Olea europea (GRIEPINCK et al., 1983).

La determinación de metales (Fe, Mn, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni y Zn) de las disoluciones obtenidas se ha llevado a cabo con un espectrofotómetro Perkin-Elmer 2380 con llama aire-acetileno (Fe, Mn, Zn) y con cámara de grafito HGA-500 (Cu, Cd, Cr, Pb y Ni). Los valores de hierro, manganeso y zinc se han calculado a partir de las lecturas realizadas con adición de patrones en cada una de las muestras.

RESULTADOS Y DISCUSION.

1.- Metales en inmisión de aire.

Se recogen en las tablas números 1 (punto 1), 2 (punto 2) y 3 (punto 3) los valores de los diferentes metales en inmisión de aire, expresados en $\mu\text{g m}^{-3}$. Estos valores se han calculado como media de los obtenidos con los dos filtros menos el blanco dividido por el volumen aspirado, en metros cúbicos normalizados, por una superficie de 3 cm. de diámetro.

nº muestra	Fe	Mn	Cu	Pb	Cd	Cr	Ni
1	7.63	0.16	0.19	1.92	$2.6 \cdot 10^{-3}$	0.019	$12 \cdot 10^{-3}$
2	5.72	0.26	0.13	1.53	$0.5 \cdot 10^{-3}$	0.019	$12 \cdot 10^{-3}$
3	6.51	0.28	0.21	0.76	$0.2 \cdot 10^{-3}$	0.042	$12 \cdot 10^{-3}$
4	8.26	0.40	0.19	0.89	$0.3 \cdot 10^{-3}$	0.072	$9.7 \cdot 10^{-3}$
5	15.42	0.26	0.33	3.43	$2.1 \cdot 10^{-3}$	0.049	$40 \cdot 10^{-3}$
6	6.90	0.18	0.18	1.16	$1.0 \cdot 10^{-3}$	0.018	$3.1 \cdot 10^{-3}$
7	11.23	0.35	0.23	2.02	$2.0 \cdot 10^{-3}$	0.032	$3.4 \cdot 10^{-3}$
8	11.37	0.25	0.57	0.91	$0.6 \cdot 10^{-4}$	0.032	$20 \cdot 10^{-3}$
9	9.41	0.26	0.21	1.82	$2.6 \cdot 10^{-3}$	0.023	$23 \cdot 10^{-3}$
10	14.41	0.51	0.30	3.13	$3.6 \cdot 10^{-3}$	0.065	$28 \cdot 10^{-3}$
11	11.54	0.22	0.19	1.30	N.D.	0.023	$25 \cdot 10^{-3}$
12	17.98	0.41	0.41	3.06	$1.1 \cdot 10^{-3}$	0.066	$25 \cdot 10^{-3}$
13	6.71	0.10	0.08	0.65	N.D.	0.012	$27 \cdot 10^{-3}$
14	8.38	0.13	0.15	5.14	$0.9 \cdot 10^{-4}$	0.015	$14 \cdot 10^{-3}$
15	8.30	0.17	0.14	0.52	$0.5 \cdot 10^{-3}$	0.005	$13 \cdot 10^{-3}$
16	9.65	0.21	0.10	1.69	$1.0 \cdot 10^{-3}$	0.006	$17 \cdot 10^{-3}$
17	6.46	0.06	0.10	0.39	$0.3 \cdot 10^{-3}$	0.010	$8 \cdot 10^{-3}$
18	5.46	0.08	0.11	0.39	$0.6 \cdot 10^{-3}$	0.010	$9 \cdot 10^{-3}$
19	3.51	0.04	0.09	0.26	$0.1 \cdot 10^{-3}$	0.006	$14 \cdot 10^{-3}$
20	3.20	0.04	0.06	0.26	$0.3 \cdot 10^{-3}$	0.010	$6 \cdot 10^{-3}$

Tabla 1.- Niveles en aire de los distintos metales ($\mu\text{g m}^{-3}$) en el primer punto de muestreo.

nº muestra	Fe	Mn	Cu	Pb	Cd	Cr	Ni
1	4.66	0.09	0.15	0.26	$0.8 \cdot 10^{-3}$	0.001	$0.4 \cdot 10^{-3}$
2	7.69	0.25	0.21	0.53	$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.020	$50 \cdot 10^{-3}$
3	4.36	0.04	0.02	0.05	$0.2 \cdot 10^{-3}$	0.007	$8 \cdot 10^{-3}$
4	4.40	0.09	0.03	0.07	$0.3 \cdot 10^{-3}$	0.015	$6 \cdot 10^{-3}$
5	6.02	0.17	0.09	0.66	$0.7 \cdot 10^{-3}$	0.013	$10 \cdot 10^{-3}$
6	1.83	0.01	0.03	0.01	$0.4 \cdot 10^{-3}$	0.003	$6 \cdot 10^{-3}$
7	1.80	0.01	0.10	0.02	$0.1 \cdot 10^{-3}$	0.004	$4 \cdot 10^{-3}$
8	0.78	0.01	0.06	0.01	$0.3 \cdot 10^{-3}$	0.003	$7 \cdot 10^{-3}$
9	1.06	0.01	0.17	0.03	$0.2 \cdot 10^{-3}$	N.D.	$5 \cdot 10^{-3}$
10	4.91	0.04	0.08	0.09	$0.2 \cdot 10^{-3}$	0.007	$6 \cdot 10^{-3}$
11	1.04	0.01	0.09	0.02	$0.2 \cdot 10^{-3}$	0.003	$13 \cdot 10^{-3}$
12	1.46	0.01	0.05	0.04	$0.4 \cdot 10^{-3}$	0.007	$29 \cdot 10^{-3}$
13	1.15	0.01	0.11	0.07	$0.4 \cdot 10^{-3}$	0.002	$6 \cdot 10^{-3}$
14	1.52	0.01	0.08	0.07	$0.5 \cdot 10^{-3}$	0.003	$6 \cdot 10^{-3}$
15	1.80	0.01	0.08	0.06	$0.5 \cdot 10^{-3}$	0.002	$7 \cdot 10^{-3}$
16	1.92	0.02	0.10	0.08	$0.3 \cdot 10^{-3}$	0.005	$7 \cdot 10^{-3}$
17	2.38	0.01	0.10	0.02	$0.3 \cdot 10^{-3}$	0.013	$2 \cdot 10^{-3}$
18	1.54	0.01	0.10	0.06	$0.3 \cdot 10^{-3}$	0.006	$5 \cdot 10^{-3}$
19	1.15	N.D.	0.08	0.10	$0.2 \cdot 10^{-3}$	0.002	$2 \cdot 10^{-3}$
20	1.97	0.01	0.09	0.05	$0.6 \cdot 10^{-3}$	0.001	$7 \cdot 10^{-3}$

Tabla 2.- Niveles en aire de los distintos metales ($\mu\text{g m}^{-3}$) en el segundo de los puntos de muestreo.

nº muestra	Fe	Mn	Cu	Pb	Cd	Cr	Ni
1	2.68	0.05	0.05	0.05	$0.3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
2	2.96	0.05	0.10	0.07	$0.5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
3	3.47	0.07	0.09	0.11	$0.9 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	N.D.
4	5.24	0.09	0.14	0.10	$0.1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
5	1.62	0.03	0.06	0.04	$0.3 \cdot 10^{-3}$	N.D.	N.D.
6	4.86	0.08	0.14	0.15	$0.1 \cdot 10^{-3}$	$11 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$
7	0.42	0.04	0.09	0.06	$0.4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
8	0.90	0.02	0.05	0.08	$0.2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	N.D.
9	0.87	0.04	0.06	0.06	$0.2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
10	0.46	N.D.	0.08	0.04	N.D.	N.D.	$7 \cdot 10^{-3}$
11	2.45	0.02	0.11	0.13	$0.5 \cdot 10^{-4}$	$0.2 \cdot 10^{-3}$	$17 \cdot 10^{-3}$
12	3.29	0.08	0.13	0.20	$0.6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
13	1.80	0.01	0.12	0.08	$0.2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
14	3.72	0.04	0.15	0.19	$0.7 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
15	2.22	0.05	0.09	0.12	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
16	1.45	0.02	0.08	0.08	$0.8 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	N.D.
17	1.50	0.01	0.09	0.03	$0.4 \cdot 10^{-3}$	N.D.	$2 \cdot 10^{-3}$
18	3.89	0.09	0.14	0.13	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
19	6.28	0.06	0.17	0.11	$0.7 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}$
20	3.85	0.04	0.14	0.07	$0.6 \cdot 10^{-3}$	N.D.	$2 \cdot 10^{-3}$

Tabla 3.- Niveles en aire de los distintos metales ($\mu\text{g m}^{-3}$) en el tercer punto de muestreo.

A partir de estos valores se ha obtenido la media geométrica \bar{X}_g ($\mu\text{g m}^{-3}$) y la desviación (s_g) correspondientes a los distintos contenidos de metales en las tres ubicaciones del captador. Estos valores aparecen representados en la figura 2.

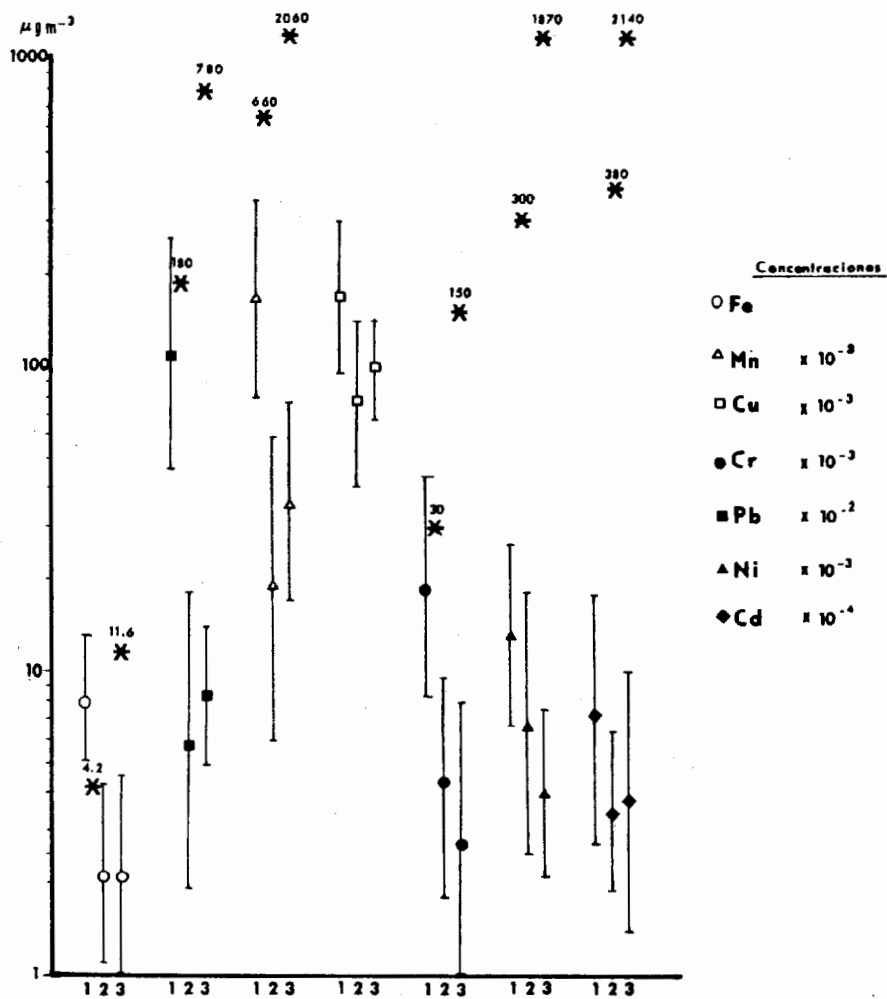


Fig. 2.- Medias ($\mu\text{g m}^{-3}$) y desviaciones estándar geométricas de los distintos metales en inmisión de aire en los tres puntos de muestreo. Geometric averages ($\mu\text{g m}^{-3}$) and standard deviations of heavy metal contents in air from three sampling points.

Es de destacar la gran diferencia de niveles entre el punto 1 y los puntos 2 y 3. Ello es debido a que durante el periodo correspondiente a la ubicación del captador en el punto 1, la acería estuvo funcionando de manera intermitente, mientras que dejó de hacerlo cuando se estaba muestreando en los puntos segundo y tercero. Además el contenido de plomo en el punto 1 es muy superior al del 2 (19 veces) y al del 3 (13 veces), lo que es posible achacar tanto a la acería como a su situación próxima a un cruce de carreteras con alta densidad de tráfico (WALDRON, 1980).

Los niveles medios (medias geométricas) de metales en inmisión que se obtuvieron en el periodo Mayo-Julio del año 1983 en dos de los puntos de muestreo aparecen representados en la figura número 2 por medio de un asterisco. Uno de los puntos de muestreo coincide con el actual número 3 y el otro se situó en una posición intermedia entre la primera y la segunda de las ubicaciones de este trabajo. No ha sido posible representar datos previos de cobre al carecer de los mismos.

Si comparamos el punto 3 observamos una disminución notable en todos los metales. Lo mismo sucede en casi todos los casos al confrontar los puntos 1 y 2. Solo se nota un mantenimiento de niveles en Pb, como era de esperar ya que permanece uno de los focos contaminantes, el tráfico; y niveles superiores en hierro, sin que éstos alcancen los del punto 3 detectados en 1983.

Al confrontar las medias geométricas (véase figura 2) de los contenidos de metales pesados, encontrados en nuestro estudio, con los datos proporcionados por diferentes investigadores, observamos que para:

- **Fe** los niveles de los puntos 2 y 3 se encuentran en el rango de zona urbana, aproximándose el valor del punto 1 a los niveles de área contaminadas (ELEINDER y PISCATOR, 1979; KRETZSMACMAR et al., 1980).
- **Mn** los contenidos son ligeramente inferiores o próximos a los de zonas urbanas en las ubicaciones segunda y tercera, y superior a éstas, aproximándose a valores de áreas industriales en el punto 1 (PISCATOR, 1979; SALTZMAN et al., 1985).
- **Cu** los niveles de los puntos 2 y 3 se sitúan en valores intermedios entre las zonas limpias y contaminadas, acercándose más el punto 1 a estos últimos valores (PISCATOR, 1979; KRETZSCHMAR et al., 1980).
- **Cd** los valores obtenidos son muy bajos, cercanos a los de zonas rurales e inferiores a los de áreas urbanas (DAVIDSON et al., 1985; SALTZMAN et al., 1985).
- **Cr** el nivel en el punto 1 es ligeramente inferior al rango urbano dado en U.S.A. y los niveles de los puntos 2 y 3 se corresponden con los de zonas rurales (LANGAR y NORSETH, 1979; SALTZMAN et al., 1985).
- **Ni** los contenidos hallados en las tres ubicaciones son inferiores al rango urbano encontrado en U.S.A. y próximos al límite de zonas contaminadas (KRETZSCHMAR et al., 1980; SALTZMAN et al., 1985).

— **Pb** en los puntos 2 y 3 se han obtenido valores correspondientes a zonas rurales, estando el punto 1 dentro del rango de zonas urbanas y próximo al límite de áreas contaminadas (WALDRON, 1980; KRETZSCHMAR et al., 1980; SALTZMAN et al., 1985).

Se han calculado a partir de los datos de las tablas 1, 2 y 3 los coeficientes de correlación entre los pares de valores de los niveles de metales en aire. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 4.

	Fe	Mn	Cu	Pb	Cd	Cr	Ni
Fe	-	0.8899 ^a	0.7701 ^a	0.7863 ^a	0.5044 ^a	0.8101 ^a	0.4718 ^a
Mn		-	0.7192 ^a	0.7017 ^a	0.4193 ^b	0.9102 ^a	0.4089 ^b
Cu			-	0.5623 ^a	0.3016 ^c	0.7016 ^a	0.4874 ^a
Pb				-	0.4715 ^a	0.6535 ^a	0.5100 ^a
Cd					-	0.3526 ^c	0.2920
Cr						-	0.5224 ^a
Ni							-

a significativo al 0.05 %

b significativo al 0.5 %

c significativo al 1.0 %

Tabla 4 .- Coeficientes de correlación de los niveles de metales en inmisión de aire.

Son de destacar las correlaciones altamente significativas en los pares de valores Fe-Mn, Fe-Cu, Fe-Cr, Fe-Pb, Mn-Cu, Mn-Cr, Mn-Pb, Cu-Cr y Pb-Cr. Esto revela la existencia de asociaciones Fe-Mn-Cu-Cr y Fe-Mn-Pb. Algunas de estas correlaciones ya aparecieron en trabajos anteriores.

2.- Metales en hierba.

Se incluyen en la tabla número 5 los valores de los diferentes metales en las ocho muestras de *Lolium sp.* (expresados en $\mu\text{g g}^{-1}$) recogidas en cada uno de los tres puntos de muestreo. Estos niveles han sido calculados teniendo en cuenta la media de dos muestras menos el valor del blanco

En la figura 3 se han representado los valores correspondientes a las medias aritméticas y desviaciones estandar de las muestras de hierba en los tres puntos.

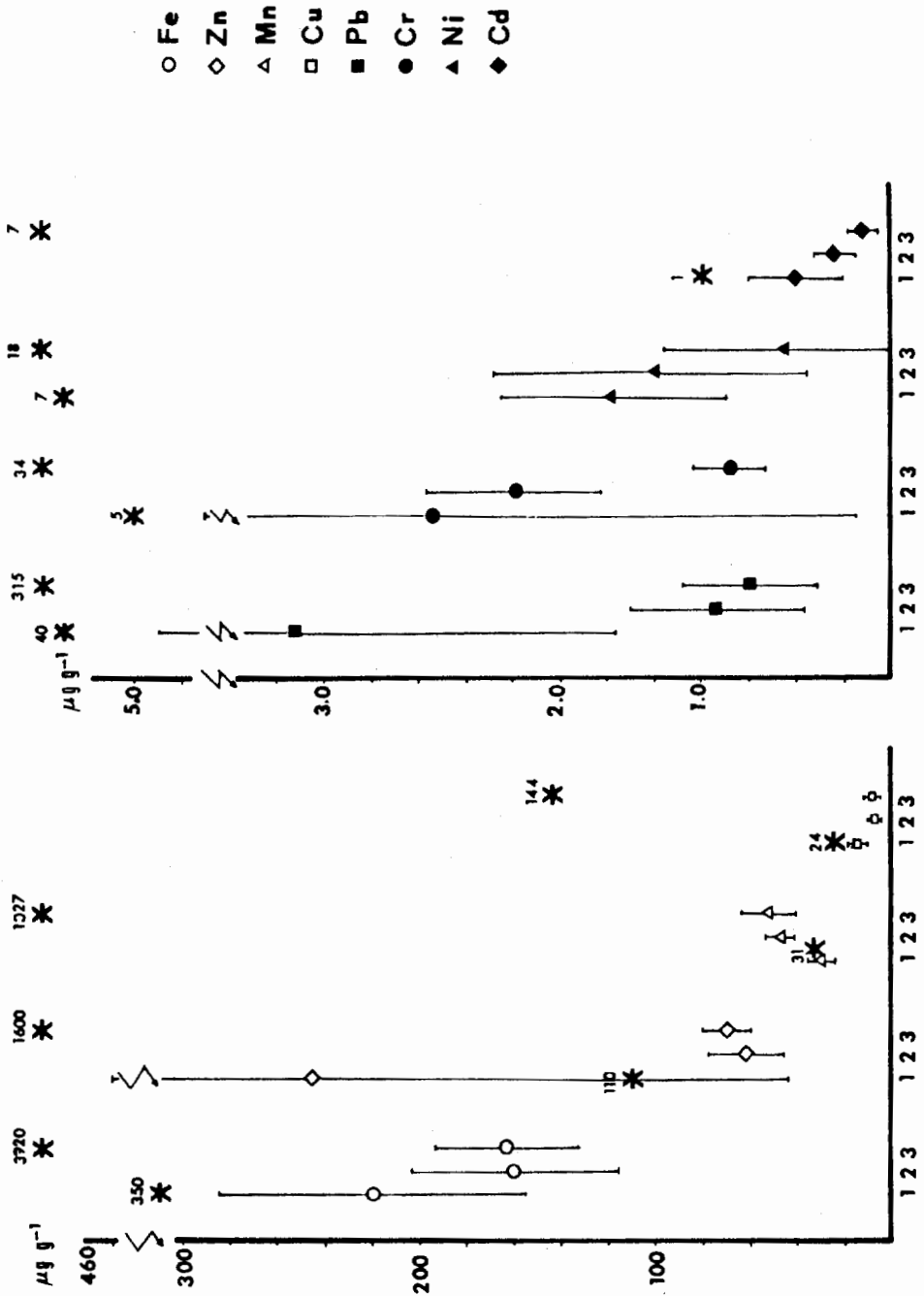


Fig. 3.- Medias ($\mu\text{g m}^{-1}$ peso seco) y desviaciones estandar de los distintos metales en hierba de los tres puntos de muestreo. Averages ($\mu\text{g m}^{-1}$ dry matter) and estandar deviations of heavy metal contents in grass from the three sampling points.

n ^o muestra	Fe	Mn	Cu	Zn	Cd	Cr	Ni	Pb
Punto 1								
1	172	37	11.3	404	0.7	7.7	2.5	1.6
2	180	36	14.2	667	0.6	3.1	1.0	1.5
3	126	38	10.0	201	0.3	1.2	0.6	1.6
4	293	30	17.1	211	0.5	1.2	1.3	5.7
5	312	27	15.2	238	0.4	1.6	1.6	5.4
6	256	35	16.8	92	0.9	1.8	1.1	3.9
7	236	36	18.3	101	0.2	1.6	1.7	3.2
8	183	40	15.3	63	0.2	1.1	2.0	2.3
Punto 2								
1	157	52	7.7	95	0.2	2.6	2.6	1.2
2	127	57	7.8	68	0.2	2.3	1.3	0.9
3	230	43	8.2	66	0.3	2.1	1.9	1.5
4	203	48	7.7	57	0.3	2.1	0.1	1.3
5	177	38	7.9	56	0.2	1.5	1.5	1.1
6	168	46	9.3	62	0.4	1.2	1.0	0.9
7	121	47	7.2	47	0.4	1.9	1.5	0.2
8	97	47	7.7	47	0.4	2.0	0.1	0.2
Punto 3								
1	136	61	11.4	63	0.2	1.1	0.9	0.6
2	121	57	9.5	68	0.1	0.8	0.9	0.6
3	166	44	7.9	71	0.2	0.6	0.3	1.5
4	173	65	6.6	54	0.1	1.1	1.1	0.9
5	152	35	7.4	82	0.1	0.8	0.4	0.8
6	223	45	8.3	74	0.2	0.9	0.2	0.7
7	170	40	7.7	61	0.1	0.7	N.D.	0.5
8	162	64	10.9	84	0.2	0.8	1.9	0.3

Tabla 5.- Contenidos de los distintos metales ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) en hierba de los tres puntos de muestreo.

Al igual que en aire se detecta para todos los metales, excepto el manganeso, el contenido más alto en el punto 1. Ello es debido, como se indicó en aire, a la cercanía de la fábrica que mantuvo sus instalaciones funcionando de manera intermitente durante el primer periodo de muestreo.

En el caso del plomo el nivel alcanzado es consecuencia de la cercanía del punto de muestreo a la carretera, inferior a 20 metros, y procede casi en su totalidad de la deposición atmosférica sobre la superficie de la planta (TJELL y HOVMAND, 1979). Algunos investigadores (RODRIGUEZ FLORES Y RODRIGUEZ CASTELLON, 1982) señalan que la acumulación de Pb y Cd en los ecosistemas es apreciable hasta una distancia aproximada de 33 metros.

La situación inversa que se da en el manganeso puede ser debida a la competencia que existe entre este metal y el hierro, de tal manera que unos niveles más elevados de hierro suelen ir acompañados de una disminución del contenido en manganeso (WALLACE, 1982).

Los niveles que se obtuvieron en las muestras de hierba ($\mu\text{g g}^{-1}$) recolectados en el año 1983 para los puntos de muestreo 1 y 3 se han representado por un asterisco en la figura 3.

Se destaca sobre todo la enorme disminución que se ha producido en el punto de muestreo 3, donde los niveles actuales suponen de 17 a 450 veces menos que los detectados durante la época de funcionamiento de la fábrica.

Si comparamos los puntos 1 y 3 vemos que, con la ligera excepción del manganeso y la mayor del zinc, en el resto de los metales son inferiores los contenidos actuales, en menor medida que en la comparación comentada en el párrafo anterior, que los contabilizados en el año 1983. En ambos casos, la fábrica estaba en funcionamiento, si bien en el año 1986 de manera intermitente.

Finalmente si comparamos el punto 2 con el 3 comprobamos que, con la salvedad del manganeso, todos los demás metales presentan niveles más bajos (de 1,8 a 44 veces menores) que los datos obtenidos en los trabajos anteriores.

Al confrontar las medias aritméticas (véase figura 3) obtenidas en este trabajo con las reseñas revisadas de diferentes autores notamos que para:

- **Fe, Mn, Cu, Cd, Ni y Pb** los valores encontrados en los tres puntos de muestreo se hallan dentro del rango normal (COTTENIE et al., 1979; WIJDAELE y COTTENIE, 1980; KABATA y PIOTROWSKA, 1983).
- **Zn** los contenidos de los puntos 2 y 3 pueden considerarse normales (COTTENIE et al., 1979; KABATA y PIOTROWSKA, 1983) encontrándose el valor del punto 1 dentro del rango estimado como excesivo.
- **Cr** el nivel de los puntos 2 y 3 se aproxima al valor medio reseñado en la bibliografía para ryegrass, siendo el contenido del punto 1 ligeramente superior al considerado como excesivo en esta especie vegetal (COTTENIE et al., 1979).

Se han obtenido a partir de los datos de la tabla 5 los coeficientes de correlación entre los pares de valores de los niveles de metales en planta. Los valores hallados se recogen en la tabla 6.

	Fe	Mn	Cu	Zn	Cd	Cr	Ni	Pb
Fe	-	-0.3698	0.6082 ^b	0.1878	0.3520	-0.0154	0.1895	0.8550 ^a
Mn		-	-0.5143 ^c	0.4137	-0.4692	-0.1828	0.2072	-0.6609 ^a
Cu			-	0.3976	0.4925 ^c	0.0812	0.3478	0.7928 ^a
Zn				-	0.5630 ^c	0.5686 ^b	0.2159	0.2705
Cd					-	0.5639 ^c	0.2519	0.4558
Cr						-	0.4783 ^c	-0.1896
Ni							-	0.2748
Pb								-

a significativo al 0.05 %

b significativo al 0.5 %

c significativo al 1.0 %

Tabla 6.- Coeficientes de correlación de los niveles de metales en hierba.

En este material vegetal únicamente aparecen altamente significativas las correlaciones Fe-Cu, Fe-Pb, Cu-Pb y la correlación inversa Mn-Pb; esto revela una asociación entre Fe-Pb-Cu. Es difícil poder comparar los datos actuales con los anteriormente recogidos, pues los estudios previos reflejaron, en planta, unas correlaciones altamente significativas para casi todos los pares de valores que no se han vuelto a repetir en este estudio. Ello es sin duda debido a los altos contenidos que aparecieron en dos de los puntos de muestreo, que condicionaron el estudio correlacional.

CONCLUSIONES.

- 1.- Han aparecido niveles más altos de metales en inmisión en el primer punto de muestreo (cruce de carreteras Lezo-Gaintxurisketa), durante cuyo periodo de recogida de muestras estuvo funcionando de manera intermitente, la fábrica objeto de este estudio de seguimiento.
- 2.- Se han obtenido contenidos más altos de metales, a excepción de manganeso, en la hierba recolectada en el primero de los puntos de muestreo.
- 3.- Los altos niveles de plomo, tanto en aire como en planta en el primer punto, son debidos en parte a la proximidad de un cruce de carreteras.
- 4.- Los contenidos de metales, tanto en inmisión de aire como en planta, en las tres ubicaciones elegidas son inferiores a los niveles obtenidos en otros estudios anteriores de la zona, en los que la acería mantenía una marcha regular en su producción.
- 5.- En ningún caso se alcanzan contenidos que puedan superar los límites permisibles en aire, y con pocas excepciones, los tóxicos en planta.
- 6.- Se han encontrado en niveles en inmisión, correlaciones altamente significativas entre distintos pares de metales que muestran las asociaciones Fe-Mn-Cu-Cr y Fe-Mn-Pb.
- 7.- Han surgido correlaciones significativas, en niveles en hierba, que indican una asociación Fe-Pb-Cu.

BIBLIOGRAFIA.

- BYRNE, R. E. (1983). A rapid method for the determination of arsenic, cadmium, copper, lead and zinc in airborne particules by flame atomic absorption spectromety, *Anal. Chim. Acta*, 151, 187-194.
- COTTENIE, A.; CAMERLYNCK, R. & DHAESE, A. (1979). Fraction and determination of trace elements in plants, soil and sediments. *Pure Appl. Chem.*, 52, 44-53.
- DAVIDSON, C. I.; GOOLD, W. D.; MATHISON, T. P.; WILERSMA, G. B.; BROWN, K. W. & REILLY, M. T. (1985). Airborne Trace Elements in Great Smoky Mountains, Olympic and Glacier National Parks, *Enviro. Sci. Technol.*, 19, 27-35.
- ELINDER, C. G. & PISCATOR, N. (1979). Iron. In *Handbook on the toxicology of metals* (ed. L. Friberg, G. F. Nordberg, V. B. Vouk), Elsevier, Amsterdam.
- GONDAT, L.; MILLAN, E. & CANTON, L. (1986). Metales pesados en plantas angiospermas del entorno de la Bahía de Pasajes, *Lurralde*, 9, 113-131.

- GRIEPINK, B.; MUNTAU, H. & COLINET, E. (1983). Certification of the contents of cadmium, copper, manganese, mercury, lead and zinc in two plant materials of aquatic origin and in Olive leaves, *Fresenius Z. anal. Chem.*, 315, 193-196.
- IZCO, F., LEGORBURU, I. & CASADO, A. (1986). Metales pesados en la atmósfera de la Bahía de Pasajes, *An. Quimica*, 82, B, 174-178.
- KABATA, A. & PIOTROWSKA, M. (1983). Primary estimation of excessive levels of trace elements in soil and plants, *Spurenelementsymposium* (KMU Leipzig, FSU Jena).
- KRETZSCHMAR, J. G.; DELESPAUL, I. & DE RIJCK, TH. (1980). Heavy metal levels in Belgium. A five year survey, *Sci. Total Environ.*, 14, 85-97.
- LANGARD, S. & NORSETH, T. (1979). Chromium. In *Handbook on the toxicology of metals* (ed. L. Friberg, G. F. Norberg, V. B. Vouk) Elsevier, Amsterdam.
- LEGORBURU, I. & MILLAN, E. (1986). Trace metals in air, grass and soil in an urban and industrial area in North Spain: Impact of a steel factory, *Environ. Technol. Letters*, 7 (12), 643-646.
- LUX, V. W. (1981). Gesamtgehalte von Schwermetallen (As, Pb, Cu, Zn) in Böden und Pflanzen im Südosten Hamburgs, *Landwirtsch. Forsch., Sonderh.* 38, 363-372.
- PISCATOR, M. (1979). Copper. In *Handbook on the toxicology of metals* (ed. L. Friberg, G. F. Norberg, V. B. Vouk), Elsevier, Amsterdam.
- RODRIGUEZ FLORES, M. & RODRIGUEZ CASTELLON, E. (1982). Lead and cadmium levels in soil and plants near highways and their correlation with traffic density, *Environ. Pollut.*, B, 4, 281-290.
- SALTZMAN, B. E.; CHOLAK, J.; SCHAFER, L. J.; YEAGER, D. W.; MEINERS, B. G. & SVETLIK, J. (1985). Concentrations of six metals in the air of eight cities, *Environ. Sci. Technol.*, 19, 328-333.
- TJELL, J. Ch. & HOVMAND, M. F. (1979). Atmospheric lead pollution of grass grown in background area in Denmark, *Nature*, 280, 425-426.
- WALDRON, H. A. (1980). Lead. In *Metals in the environment* (ed. H. A. Waldron), Academic Press, New York.
- WALLACE, A. (1982). Additive, protective and synergistic effects on plants with excess trace elements, *Soil Sci.*, 133 (5), 319-323.
- WIJDAELE, M. & COTTENIE, A. (1981). Airborne trace elements and their impact on soils and plants. In *Trace elements in the agriculture and in the environment* (ed. A. Cottenie), State University, Ghent, Belgium.