

ESTUDIO DE LA CONTAMINACIÓN POR FLÚOR EN LAS INMEDIACIONES DEL COMPLEJO ALÚMINA-ALUMINIO DE SAN CIPRIÁN (LUGO).

Carlos Gago Rodríguez; Esperanza Álvarez Rodríguez y M^a Luisa Fernández Marcos.

Abstract: It has been studied the influence of fluoride emissions from an aluminium smelter in soils, vegetation and surface water within a radius of 3,5 km. It's observed that total fluoride contents in soils are not related to fluoride emissions from the factory, although available fluoride contents, determined in water extracts (1:10 and 1:1) and NH_4Cl 1M extract, and soluble fluoride contents are related to the distance from the factory. Free fluoride contents in the extracts are influenced by solution pH and its aluminium content. In vegetation it's observed a relationship between total fluoride contents in leaves and the proximity to the factory. Fluoride contents in water are not high, and analyzed samples don't present contents that could suppose a potential risk for human health.

Keywords: Fluoride pollution, fluoride, soil, vegetation, water. Aluminium.

Resumen: Se ha investigado la influencia de las emisiones de compuestos fluorados procedentes de una planta productora de aluminio mediante electrólisis, en suelos, vegetación y aguas en un radio de 3,5 km. Se observa que los contenidos de flúor total en suelos no están relacionados con las emisiones de flúor de esta factoría, si bien el flúor asimilable, determinado en los extractos acuosos 1:1 y 1:10, así como en el extracto de NH_4Cl 1M y los contenidos de flúor soluble sí lo están. El flúor libre en los extractos está influenciado por el pH de la disolución y el contenido de aluminio de la misma. En la vegetación se observa una fuerte relación entre el contenido de flúor total en hoja y la proximidad a la factoría. Los contenidos de flúor encontrados en aguas no son elevados, no presentando las muestras analizadas un riesgo potencial para la salud humana.

Palabras clave: Flúor, contaminación, suelo, vegetación, agua, aluminio.

INTRODUCCIÓN.

El complejo Alúmina-Aluminio, perteneciente al grupo INESPAL, se ubica en el noroeste español, en la provincia de Lugo, concretamente en la comarca de *la Mariña Lucense*, compartiendo los términos municipales de Cervo y Xove. El complejo se encuentra a pie de costa. Consta de dos plantas, Alúmina Española S.A., donde se produce alúmina para las plantas productoras de aluminio, y Aluminio Español S.A.,

que produce aluminio primario así como ánodos para su propio consumo y la exportación. En esta última factoría, Aluminio Español S.A., se produce aluminio mediante el proceso electrolítico Hall-Héroult. En este proceso se utiliza criolita (Na_3AlF_6) como fundente en el proceso redox, lo que implica que se produzcan emisiones de fluoruros y otros contaminantes a la atmósfera en forma de HF y partículas consistentes principalmente en NaAlF_4 (Nestaas, 1970. Citado por Arnesen et al, 1995).

El entorno que rodea a la factoría está formado básicamente por vegetación forestal y otros cultivos y aprovechamientos de carácter familiar.

Los vientos predominantes en la zona son de componente Este y de componente WSW, existiendo una importante influencia de las brisas mar-tierra y tierra-mar.

Los objetivos del estudio son determinar los contenidos de flúor en planta suelo y aguas y estudiar la variación de los mismos con la distancia.

MATERIAL Y MÉTODOS.

Para llevar a cabo el estudio se realizaron análisis de 42 muestras de suelos correspondientes a dos profundidades (0-10 cm y de 10-20 cm) y a diferentes distancias y con distintas orientaciones con respecto a la factoría (de 0,7 a 3,5 km), así como muestras de vegetación forestal distinguiendo hojas proximales y distales dentro de un mismo estrato. También se tomaron muestras de otras especies vegetales en la zona más próxima a la fábrica. Se analizaron asimismo 8 muestras de aguas continentales superficiales próximas a la factoría. Tanto en vegetación como en suelos se utilizaron muestras control fuera del radio de influencia de la factoría con el fin de contrastar los resultados obtenidos.

En las muestras de suelo, secas al aire y tamizadas por tamiz de 2 mm se determinaron los contenidos de flúor total y asimilable. El flúor total se determinó mediante fusión alcalina y digestión con NaOH 17 M (McQuaker y Gurney, 1977). La determinación de flúor asimilable se realizó en extractos acuosos 1:1 (Adriano et al., 1999), 1:10 (Arnesen et al., 1995). El extracto 1:10 se preparó a partir de 20 g. de suelo seco al aire y 200 mL de agua destilada, durante la extracción 72 h. con agitación intermitente, procediéndose después al filtrado a través de un filtro de membrana de 0,45µm de diámetro de poro. El extracto 1:1 se

preparó a partir de 100 g. de suelo y 100 mL de agua destilada permaneciendo en contacto durante 3 horas tras las que se procedió al filtrado de la suspensión a vacío a través de un filtro de membrana de 0,45 µm. de diámetro de poro. En los extractos 1:10 y 1:1 se determinó el contenido de flúor total mediante un ionómetro Metrohm 692 y un electrodo selectivo de flúor, previa adición de TISAB IV en proporción 1:1 con el fin de ajustar la fuerza iónica de la disolución y mantener el pH entre 5,0 y 5,5 permitiendo así una buena medida (Orion, 1976). En el extracto 1:10 se determinó además el flúor libre mediante la adición de reactivo ISA en proporción 1:1. De forma similar se determinó el flúor total en las disoluciones resultantes de la fusión alcalina.

En los extractos de NH₄Cl 1M (preparados para la determinación de cationes de cambio) se midió asimismo el contenido de flúor total con objeto de comprobar su posible correlación con el flúor soluble.

RESULTADOS.

1.- SUELOS.

1.1.-Flúor total: Los contenidos de flúor total en las muestras superficiales de suelos forestales oscilan entre 13,1 y 662,9 mg kg⁻¹, con un valor medio de 225,8 mg kg⁻¹; en las muestras subsuperficiales de estos suelos entre 40,8 y 312,3 mg kg⁻¹ con una media de 195,0 mg kg⁻¹, y en suelos de cultivo (muestras superficiales) entre 54,1 y 298,4 mg kg⁻¹ con una media de 199,5 mg kg⁻¹. Por tanto, en las muestras superficiales de suelos forestales se encuentra un mayor rango de variación y niveles medios superiores a los obtenidos en las muestras subsuperficiales y de suelos de cultivo. Estos dos últimos grupos de muestras presentan un rango de variación y unos valores medios muy próximos. Cuando se comparan las muestras tomadas en torno a la factoría con las muestras control se observa que a 1 km. de distancia de

la factoría se encuentran muestras con contenidos de flúor total superiores e inferiores a los de las muestras control.

Esto parece estar de acuerdo con estudios similares realizados por otros autores en otros países (Arnesen et al., 1995) en las inmediaciones de factorías reductoras de aluminio, donde se observó que el flúor total encontrado en muestras de suelo está poco relacionado con las emisiones de este tipo de industria. El material geológico de partida y otros factores (en particular la fertilización fosfatada) parecen ser las fuentes más importantes de este elemento. En este sentido, en la figura 1 se observa en los suelos de cultivo una relación entre los niveles de fósforo asimilable y los niveles de flúor total ($R^2=0.68$), que no aparece en los suelos de monte.

1.2.-Flúor asimilable.

Flúor en el extracto acuoso 1:1: Los mayores contenidos de flúor asimilable estimados por este método (Tabla 1) se presentan en las muestras más próximas a la factoría y a medida que nos distanciamos de la misma se

observa una tendencia a la disminución. Comparando los valores de flúor de las muestras superficiales de suelos forestales del entorno de la factoría con los de las muestras control se observa que la mayoría de aquéllas presentan contenidos de flúor muy superiores a los registrados en las muestras control y solamente tres muestras (SS5, SS7 y SS10) que distan más de 2 km. de la factoría, presentan valores del mismo orden de los obtenidos en las muestras control (Figura 2; Tabla 1). En las muestras subsuperficiales de suelos forestales y en los suelos de cultivo los valores de flúor en este extracto no difieren significativamente cuando se comparan muestras del entorno de la factoría y muestras control. En el primer caso la razón puede ser la escasa movilidad del fluoruro en el suelo; en los suelos de cultivo el aporte por los fertilizantes puede ser superior al de las emisiones de la factoría

Flúor en el extracto acuoso 1:10: Los mayores contenidos de flúor (tabla 1) se obtienen en las muestras más próximas a la factoría. En suelos forestales a medida que aumenta la distancia al foco emisor se observa una tenden-

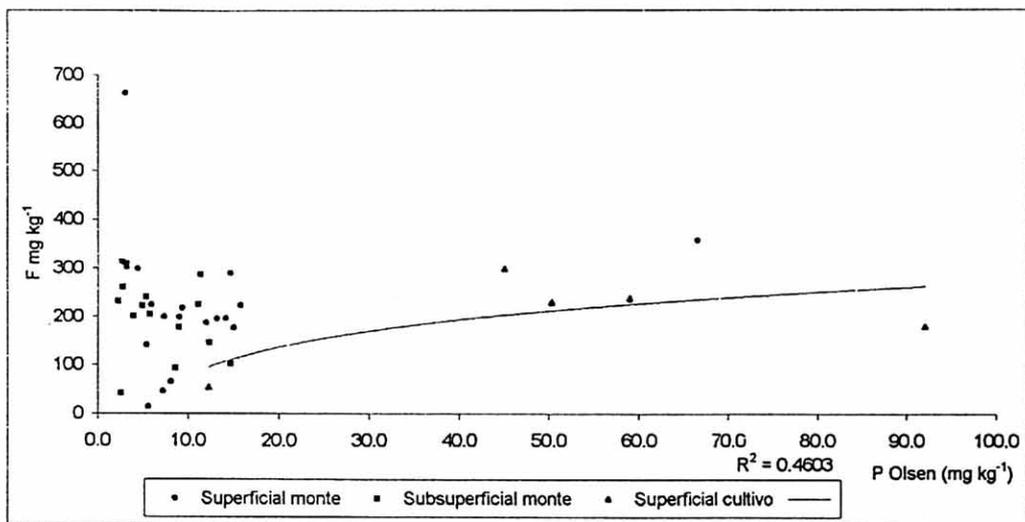


Figura 1: Relación entre el fósforo asimilable (Olsen) y el flúor total en la fase sólida del suelo.

Tabla 1: Contenidos de las distintas formas de flúor para diferentes tipos de suelos. Relación con la distancia.

MUESTRAS		F Total	Flúor asimilable			Flúor en disolución. E:1:10			DISTANCIA	AZIMUT	
			NH ₄ G	E:1:10	E:1:1	F Total	F Libre	X			Y
		mg kg ⁻¹			mg L ⁻¹			m	* centésimas		
Muestras superficiales en suelos de monte	SS1	139.94	34.7	10.290	1.027	1.029	0.565	-626	902	1097.9	361.38
	SS2	300.47	59.9	11.885	1.179	1.188	0.645	-999	-999	1412.8	250.00
	SS3	175.73	23.1	4.990	0.693	0.499	0.200	-1004	-456	1102.7	272.86
	SS4-NP	288.44	4.4	1.919	0.076	0.192	0.092	311	-3250	3264.8	193.93
	SS5	662.89	10.5	2.154	0.241	0.215	0.114	-429	-978	1068.0	226.32
	SS6	193.66	14.5	1.894	0.228	0.189	0.156	-338	-690	768.3	229.00
	SS7	195.37	2.1	4.000	0.121	0.400	0.167	1907	-1560	2463.8	143.65
	SS9	223.91	11.5	1.806	0.395	0.181	0.181	-1099	-98	1103.4	294.34
	SS10	65.49	7.7	3.623	0.142	0.362	0.096	-267	-2281	2296.6	207.42
	SS11	309.45	63.9	6.224	1.145	0.622	0.499	605	-709	932.0	155.03
	SS16	297.24	35.1	5.454	1.049	0.545	0.428	-792	-873	1178.7	246.91
	SS17	222.72	22.5	6.432	0.678	0.643	0.200	623	-1618	1733.8	176.60
	SS18	185.71	11.3	4.253	0.377	0.425	0.104	1563	-622	1682.2	124.11
	SS19	216.78	39.0	4.201	0.865	0.420	0.341	-1355	-240	1376.1	288.84
	SS20NP	13.12	18.5	2.663	0.469	0.266	0.160	-1836	-887	2039.0	271.35
	SS21	196.75	10.1	4.338	0.373	0.434	0.195	-759	-1478	1661.5	230.20
	S4	358.26	11.4	8.269	0.554	0.827	0.827	-459	-553	718.7	244.10
	S6	45.94	64.2	11.554	2.881	1.155	0.540	-618	-401	736.7	263.36
	S8	198.64	47.2	7.746	1.452	0.775	0.273	-771	-427	881.3	267.80
	MÁXIMO	662.89	64.2	11.885	2.881	1.188	0.827				
	MÍNIMO	13.12	2.1	1.806	0.076	0.181	0.092				
	MEDIO	225.82	25.9	5.458	0.734	0.546	0.304				
	DESV. STD.	139.16	20.5	3.195	0.660	0.320	0.217				
Control	BS3	218.40	3.1	0.472	0.088	0.047	0.042				
	BS4	266.84	5.1	1.820	0.119	0.182	0.137				

Muestras subsuperficiales en suelos de monte	SP1	40.83	4.8	5.423	0.314	0.542	0.353	-626	902	1097.9	331.38	
	SP2	221.71	40.3	4.883	0.430	0.488	0.318	-999	-999	1412.8	250.00	
	SP3	177.11	12.2	2.611	0.197	0.261	0.108	-1004	-456	1102.7	272.86	
	SP5	312.31	10.1	2.323	0.309	0.232	0.112	-429	-978	1068.0	226.32	
	SP6	145.06	14.6	3.945	0.255	0.395	0.170	-338	-690	768.3	229.00	
	SP7	224.00	1.8	2.801	0.153	0.280	0.225	1907	-1560	2463.8	143.65	
	SP9	260.25	10.3	3.900	0.311	0.390	0.195	-1099	-98	1103.4	294.34	
	SP10	92.82	9.4	2.984	0.185	0.298	0.100	-267	-2281	2296.6	207.42	
	SP11	285.20	49.5	7.956	0.917	0.796	0.383	605	-709	932.0	155.03	
	SP16	199.43	40.8	6.019	0.567	0.602	0.291	-792	-873	1178.7	246.91	
	SP17	239.06	23.4	4.999	0.543	0.500	0.194	623	-1618	1733.8	176.60	
	SP18	229.97	20.3	2.633	0.576	0.263	0.176	1563	-622	1682.2	124.11	
	SP19	101.59	30.7	5.830	0.726	0.583	0.132	-1355	-240	1376.1	288.84	
	SP21	202.69	10.8	3.200	0.354	0.320	0.182	-759	-1478	1661.5	230.20	
		MÁXIMO	312.31	49.5	7.956	0.917	0.796	0.383				
		MÍNIMO	40.83	1.8	2.323	0.153	0.232	0.100				
		MEDIA	195.14	19.9	4.251	0.417	0.425	0.210				
		DESV. STD.	76.81	14.9	1.658	0.223	0.166	0.092				

Muestras superficiales en suelos de cultivo	S1	237.56	6.7	2.760	0.206	0.276	0.218	-1153	-470	1245.1	275.36	
	S2	298.35	3.6	6.882	0.390	0.688	0.634	-976	-104	981.5	293.24	
	S3	178.89	5.3	7.406	0.513	0.741	0.663	-1073	-630	1244.3	266.20	
	S5	228.78	6.4	6.607	0.413	0.661	0.564	-836	-556	1004.0	262.64	
	S7	54.09	5.8	10.780	0.717	1.078	1.038	-1355	-240	1376.1	288.84	
		MÁXIMO	298.35	6.7	10.780	0.717	1.078	1.038				
		MÍNIMO	54.09	3.6	2.760	0.206	0.276	0.218				
		MEDIO	199.54	5.6	6.887	0.448	0.689	0.624				
	DESV. STD.	91.72	1.2	2.852	0.187	0.285	0.292					
Control	BS1	314.47	12.4	5.942	0.397	0.594	0.514					
	BS2	240.06	2.5	4.082	0.313	0.408	0.384					

SS: Muestra superficial.
 SP: Muestra subsuperficial.
 SS NP: Muestra superficial (no hay subsuperficial).
 S: Muestra superficial (no se toma subsuperficial).
 BS: Muestra control.

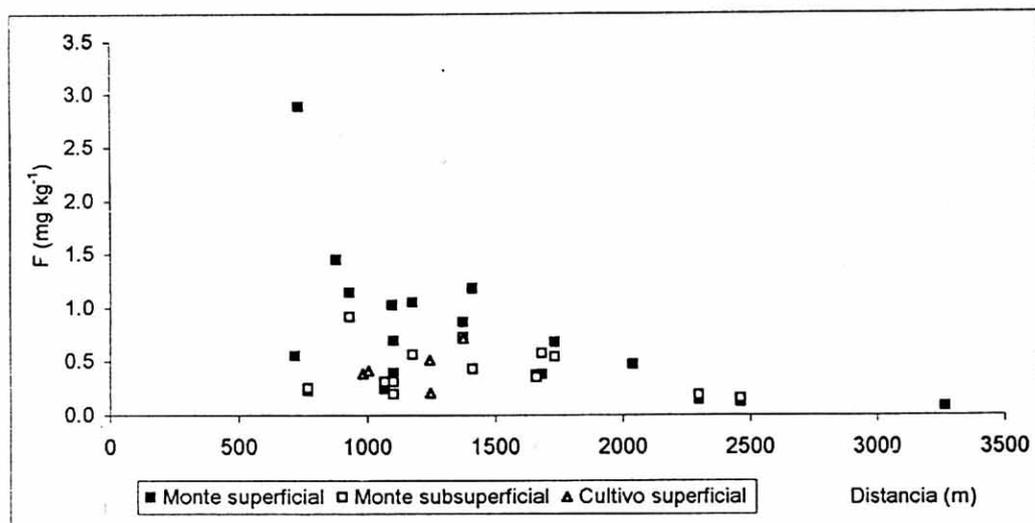


Figura 2: Relación entre el flúor asimilable determinado en el extracto acuoso 1:1 y la distancia a la factoría.

cia a la disminución (figura 3), lo mismo que ocurría con el flúor estimado mediante los extractos 1:1. En muestras de suelos de cultivo se observa que los valores de las muestras control son elevados, superando incluso a alguna muestra próxima a la factoría. Estos mayores contenidos posiblemente estén relacionados con un aporte de fertilizantes, que enmascare la influencia de la factoría.

Flúor en el extracto de NH_4Cl 1M: La determinación de flúor en los extractos de NH_4Cl 1M se realizó dado que se consideró que el flúor contenido en los mismos podría presentar alguna relación con el extraído por CaCl_2 0,01 M utilizado por algunos autores como estima del flúor asimilable (Larsen y Widdowson, 1971), a pesar de la notable diferencia de concentración entre ambos extractantes. En suelos de monte se observa una disminución del contenido de flúor en este extracto a medida que nos alejamos de la factoría. (Tabla 1) siendo en general los contenidos de flúor mayores que los de las muestras control. En suelos de cultivo los contenidos de las muestras analizadas son más bajos, existiendo valores de muestras control

como la BS1 superiores a los contenidos de todas las muestras tomadas dentro del área de influencia de la fábrica.

Relación entre los extractos utilizados para estimar el flúor asimilable.

A./ Relación entre los extractos acuosos 1:1 y 1:10.

Atendiendo a los contenidos de flúor en mg kg^{-1} de suelo, se obtienen valores más altos en el extracto 1:10 (incluso 10 veces superiores), probablemente debidos al mayor tiempo de contacto del agua con el suelo, tres días frente a tres horas, además de la mayor dilución de la disolución en contacto con el suelo (Tabla 1; Figuras 2 y 3).

La correlación entre el flúor total del extracto 1:10 y del 1:1 es buena ($R^2=0,52$).

B./ Relación entre el flúor asimilable en los extractos acuosos 1:10, 1:1 y en NH_4Cl

Se observa que los valores obtenidos en el extracto de NH_4Cl son muy superiores a los

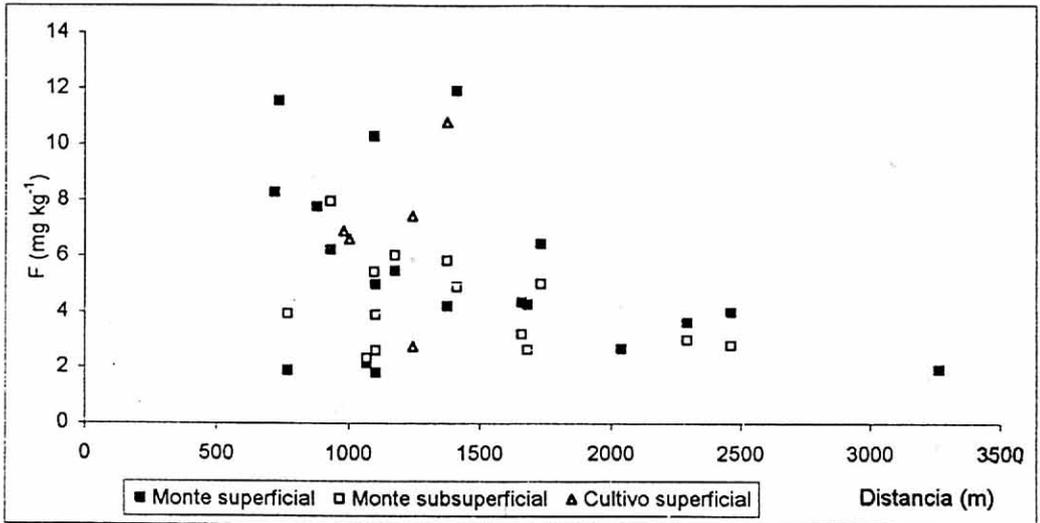


Figura 3: Relación entre el flúor asimilable determinado en el extracto acuoso 1:10 y la distancia a la factoría.

obtenidos en los extractos acuosos 1:10 y 1:1 en suelos de monte. (hasta 10 y 50 veces mayor respectivamente). En los suelos de cultivo, sin embargo, los valores obtenidos en los extractos de NH_4Cl y acuoso 1:10 no son tan diferentes e incluso se obtienen en algunas muestras contenidos más elevados en los extractos acuosos 1:10. En cualquier caso, se observa una buena correlación entre el flúor desplazado en el extracto de NH_4Cl y los extractos acuosos 1:1 ($R^2=0,66$), mientras que la correlación es pobre ($R^2=0,32$) entre el flúor extraído por NH_4Cl y por agua en relación suelo agua 1:10.

1.3.-Flúor en la disolución del suelo: El extracto acuoso 1:10 se utiliza como aproximación de la disolución del suelo, de acuerdo con Álvarez y Monterroso (1992).

En este extracto se determinaron flúor total y libre.

Flúor total: Los contenidos de flúor total determinados en el extracto acuoso 1:10 (Tabla 1) oscilan en muestras superficiales de suelos de monte entre 0,18 y 1,19 mg L^{-1} ($\bar{x}=0,55$); de

0,23 a 0,80 mg L^{-1} ($\bar{x}=0,43$) en muestras subsuperficiales de los mismos suelos, y de 0,28 a 1,08 mg L^{-1} ($\bar{x}=0,69$) en muestras superficiales de suelos de cultivo. En los suelos de monte los contenidos presentan tendencia a disminuir a medida que aumenta la distancia a la factoría (Figuras 4a y 4b), siendo siempre superiores a los que aparecen en las muestras control. En los suelos de cultivo, los valores de las muestras control son elevados, incluso superiores a los valores medios de las muestras sometidas a la influencia de la factoría.

Flúor libre: Los valores observados de flúor libre en este extracto (Tabla 1) varían de 0,09 a 0,83 mg L^{-1} ($\bar{x}=0,30$) en muestras superficiales de suelos de monte; de 0,10 a 0,38 mg L^{-1} ($\bar{x}=0,21$) en las muestras subsuperficiales de los mismos suelos, y de 0,22 a 1,04 mg L^{-1} ($\bar{x}=0,62$) en muestras superficiales de suelos de cultivo. Al igual que sucede con el flúor total, se observa que los contenidos medios de flúor libre en superficie son mayores que en profundidad para suelos de monte (Figura 4a y 4b). En los suelos de cultivo, tanto las muestras control

como las sometidas a la influencia de la factoría presentan valores elevados.

Relación flúor libre-flúor total: Se observan pocas diferencias entre los valores de flúor

libre y total en el extracto para las muestras de cultivo, debido al elevado pH que presentan estas muestras. Así, se puede apreciar un aumento en la concentración de flúor libre y de la

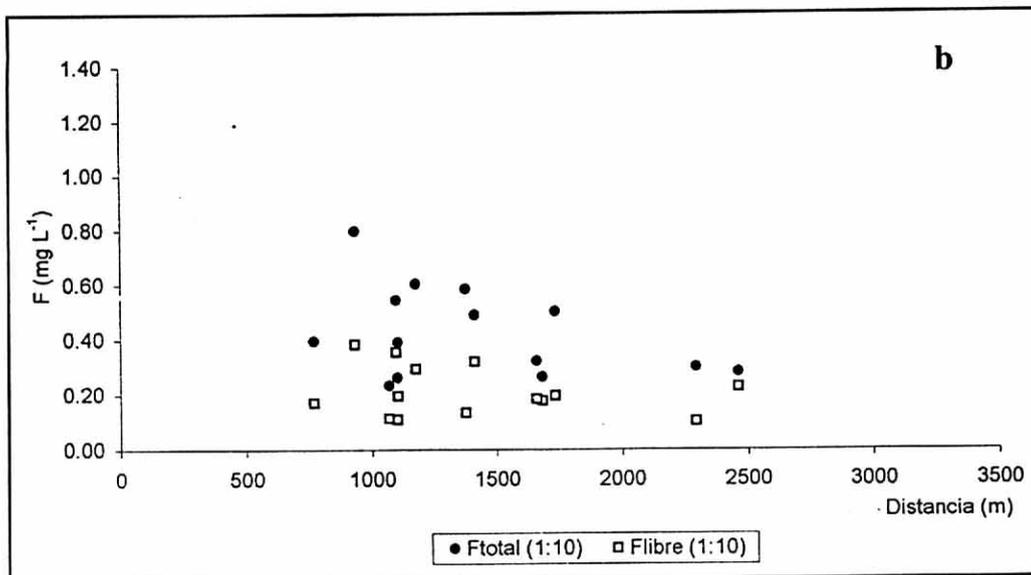
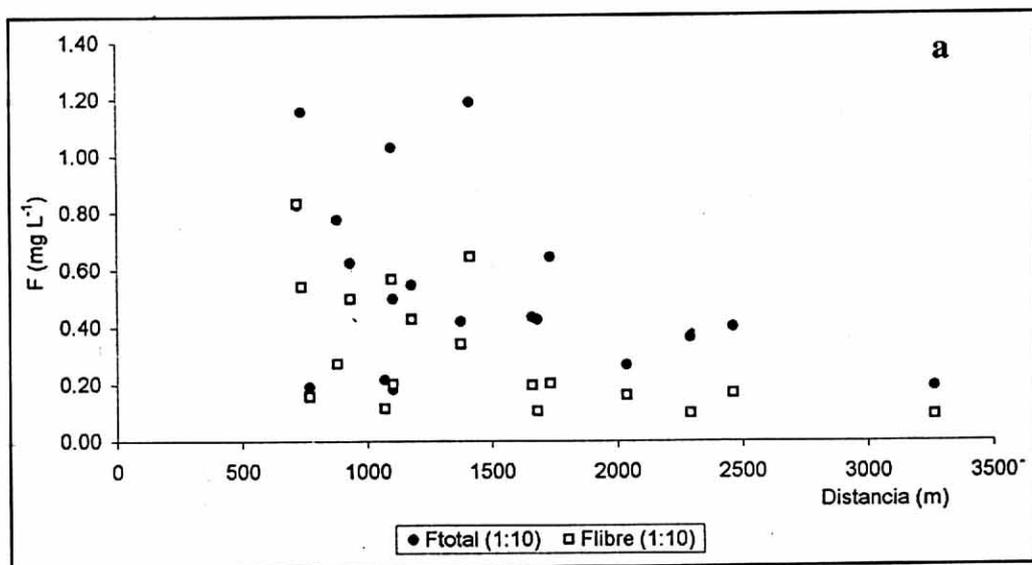


Figura 4a: Flúor libre y total en relación con la distancia a la factoría en muestras superficiales de suelos de monte.

Figura 4b: Flúor libre y total en relación con la distancia a la factoría en muestras subsuperficiales de suelos de monte.

relación flúor libre/total (figuras 5a y 5b) a medida que se eleva el pH. Esto es debido a la disminución que experimenta el contenido de aluminio, que desaparece de la disolución para precipitar en forma de $Al(OH)_3$ dejando libre el flúor ligado a él. Así se observa una débil correlación negativa entre la relación Flibre/Ftotal y el aluminio de cambio (figura 5c), lo que hace pensar que una parte del flúor total determinado en el extracto acuoso 1:10 puede estar ligado a aluminio de cambio fácilmente solubilizable.

2.- VEGETACIÓN.

La vegetación estudiada fue principalmente forestal. Se estudiaron, en las muestras de *E. Globulus* los contenidos de flúor en hojas distales y proximales de un mismo estrato. En las muestras de otras especies, fundamentalmente de cultivo hortícola se determinaron contenidos de flúor total en limbo y peciolo de las hojas estudiadas. Los resultados obtenidos se pueden ver en la tabla 2.

VEGETACIÓN FORESTAL: La vegetación forestal fue la inicialmente tomada para estudiar la distribución de flúor en la zona de influencia, dado que la vegetación implantada en terreno de cultivo puede estar interferida por altos contenidos de este elemento procedentes de fertilizantes fosforados. En las especies forestales se observa una correlación negativa entre el flúor y la distancia (figuras 6a y 6b). Valores de 30 mg kg^{-1} en planta son comúnmente aceptados como límite por encima del cuál se pueden considerar indicios de contaminación (Larsen y Widdowson, 1971). No obstante el tipo de especie es determinante, ya que la sensibilidad a este elemento varía interespecíficamente (Haidouti et al., 1993). Por lo general son las coníferas y en concreto las resinosas las especies forestales más sensibles (Vike et al, 1995). En la zona próxima a la factoría se encuentran valores muy superiores a 30 mg kg^{-1} . Concretamente los valores más elevados corresponden a especies poco abundantes en la zona (pino y roble) así como a

muestras de helecho (figura 6b). Así por ejemplo, en el caso del helecho encontramos en la periferia de la factoría una muestra con $755,9 \text{ mg kg}^{-1}$ de flúor total, presentando la muestra control $9,2 \text{ mg kg}^{-1}$. Para el caso del roble, los valores son de $400,8$ y $18,5 \text{ mg kg}^{-1}$ para la muestra próxima a la factoría y la muestra control respectivamente.

Se observan valores superiores para las hojas proximales (más viejas) frente a las distales, lo que hace pensar en una acumulación de flúor con el tiempo. Existe buena correlación entre los contenidos de flúor en las hojas distales y proximales ($R_2=0,65$).

VEGETACIÓN NO FORESTAL: Los valores de flúor total en este tipo de vegetación son superiores a las muestras control analizadas. Se encuentran valores de flúor en pradera superiores a los límites admisibles en la ración de algunos rumiantes como los bovinos, que no soportan contenidos por encima de los $40-50 \text{ mg kg}^{-1}$ (Manual Merck de Veterinaria, 1993), llegando las muestras analizadas a valores de $65,9$ y $149,5 \text{ mg kg}^{-1}$. Se observa también una tendencia a disminuir el contenido de flúor a medida que aumenta la distancia a la factoría, a pesar de que como se aprecia en la figura 6c, el rango de distancias en estas muestras es muy estrecho y el número de muestras reducido.

El contenido de flúor en el peciolo parece ser superior al de limbo, si bien dado el pequeño número de muestras, tiene una baja significatividad.

De forma común para ambos tipos de vegetación, forestal y de cultivo, se puede decir que los valores encontrados en la zona de influencia son claramente más elevados que en las muestras control analizadas, recogidas en zonas alejadas del foco emisor, superando pocas de estas últimas los 30 mg kg^{-1} .

A 3 km ya no parece haber influencia de la fábrica.

Relación entre los contenidos de flúor en suelo y planta

Para estudiar la relación entre los conteni-

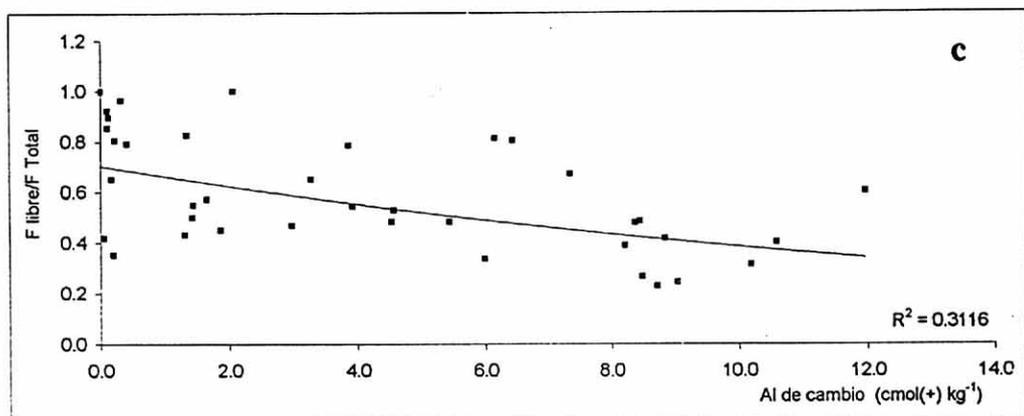
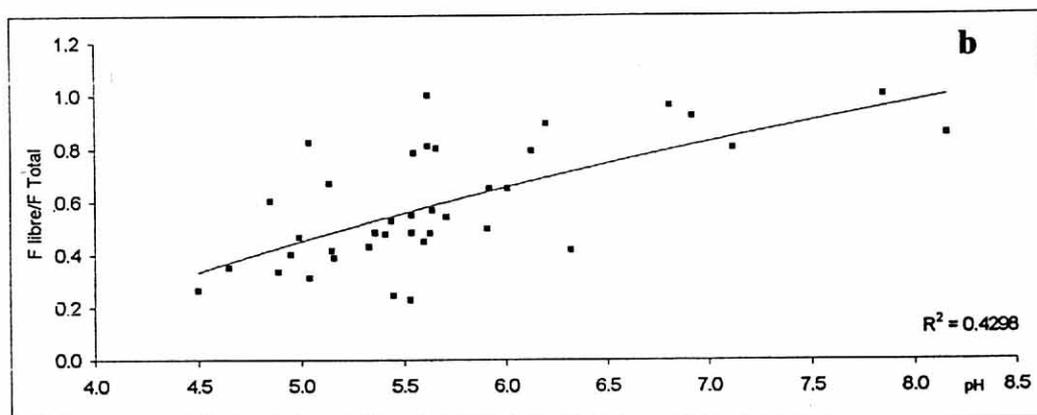
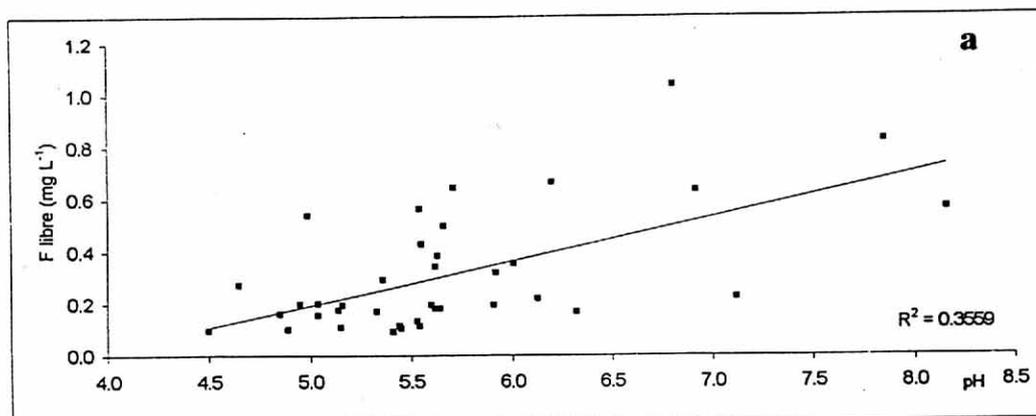


Figura 5a: Relación entre pH y el flúor libre en el contacto acuoso 1:10.

Figura 5b: Relación entre la relación Flibre/FTotal y el pH en el extracto acuoso 1:10.

Figura 5c: Relación entre la relación Flibre/FTotal y el aluminio de cambio.

Tabla 2: Contenidos de flúor total en distintas especies.

	VEGETACIÓN				LOCALIZACIÓN.		
	MUESTRAS.	(mg kg ⁻¹)		m.			°C
		Hojas proximales	Hojas distales	X	Y	DISTANCIA	
Eucalipto	V1/1	23.1	13.0	-626	902	1097.9	361.4
	V2/1	93.7	63.9	-429	-978	1068.0	226.3
	V3/1	80.6	52.6	-1004	-456	1102.7	272.9
	V4/1	11.1	8.9	311	-3250	3264.8	193.9
	V5/1	9.4	8.1	-1355	-240	1376.1	288.8
	V6/1	80.8	60.6	623	-1618	1733.8	176.6
	V7/1	17.8	12.8	1907	-1560	2463.8	143.7
	V9/1	15.3	8.4	-792	-873	1178.7	246.9
	V10/1	238.3	62.0	-267	-2281	2296.6	207.4
	V11/1	412.9	216.9	-338	-690	768.3	229.0
	V16/1	17.9	13.1	2216	-1234	2536.4	132.4
	V17/1	56.3	43.4	-999	-999	1412.8	250.0
	V18/1	42.4	144.4	605	-709	932.0	155.0
	V19/1	16.5	13.9	1563	-622	1682.2	124.1
	V20/1	95.6	105.1	-1099	-98	1103.4	294.3
	V21/1	13.3	11.1	-759	-1478	1661.5	230.2
	V22/1	10.2	15.1	-1836	-887	2039.0	271.4
	V11/2	321.8		-459	-553	718.7	244.1
	V15/2	397.3	132.3	-618	-401	736.7	263.4
	V20/2	210.6	138.8	-916	-655	1126.1	260.5
	V21/2	158.8	132.1	-614	-1008	1180.3	234.8
	V23/2	112.8	87.6	-1243	-546	1357.6	273.7
		MÁXIMO	412.9	216.9			
	MÍNIMO	9.4	8.1				
	MEDIA	110.8	64.0				
	DESV. STD.	127.1	60.1				
Control	BV5	24.7	10.0				
	BV6	35.5	15.1				
Roble	V10/2	400.8		-618	-516	805.1	255.7
	BV9	18.5					
Pino	V12/2	540.20		-730	-319	796.66	273.77
	V19/2	428.00		-1058	-188	1074.57	288.80
	V22/2	183.20		-781	-726	1066.32	252.32
Control	BV7	18.3					
Helecho	V16/2	755.9		-618	-401	736.7	263.4
Control	BV8	9.2					
Hierba monta	V17/2	392.1		-771	-427	881.3	267.8
LIMBO PECIOLO							
Berza	V2/2	34.0	50.0	-1355	-240	1376.1	288.8
	V3/2	31.0	60.0	-1152	-470	1244.2	275.3
	V6/2	46.0	83.5	-966	-295	1010.0	281.1
Control	BV1	14.8	18.7				
	BV2	18.2	40.8				
Patata.	V4/2	85.6		-1152	-470	1244.2	275.3
Pradera	V5/2	65.9		-976	-104	981.5	293.2
	V18/2	149.5		4	-708	708.0	199.6
Control	BV3	7.0					
Nispero	V7/2	175.2		842	-797	1159.4	148.3
Lechuga.	V9/2	72.9		842	-797	1159.4	148.3
Rododendro	V13/2	105.0	192.9	-836	-556	1004.0	262.6
Limonero	V14/2	117.1	240.0	-771	-427	881.3	267.8
	V8/2	75.2	134.3	-1073	-630	1244.3	266.2
Control	BV4	33.5	17.8				
Camelia	V1/2	100.9		-1101	-424	1179.8	276.6

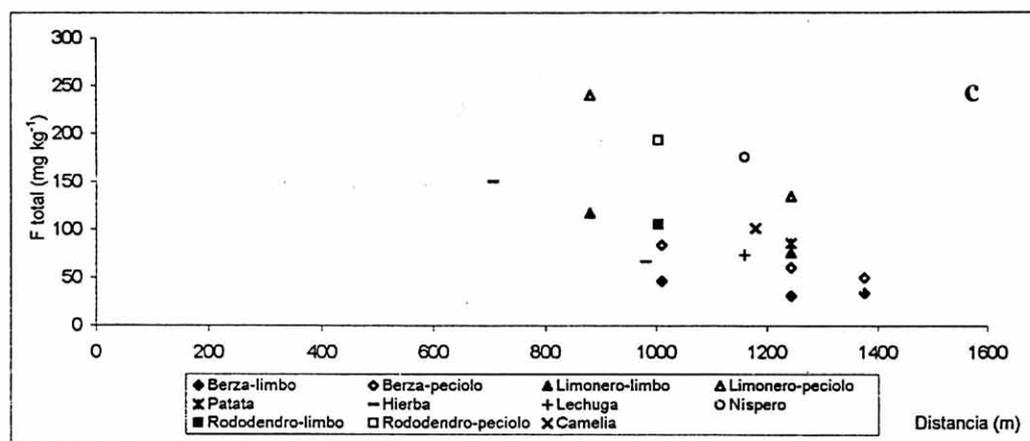
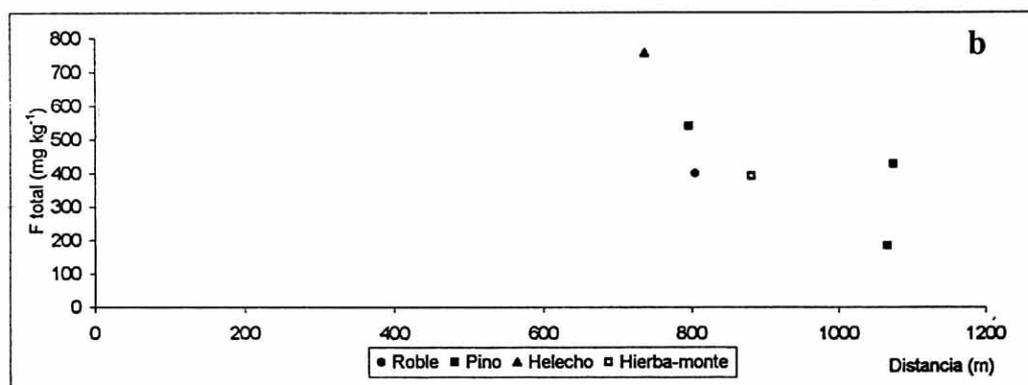
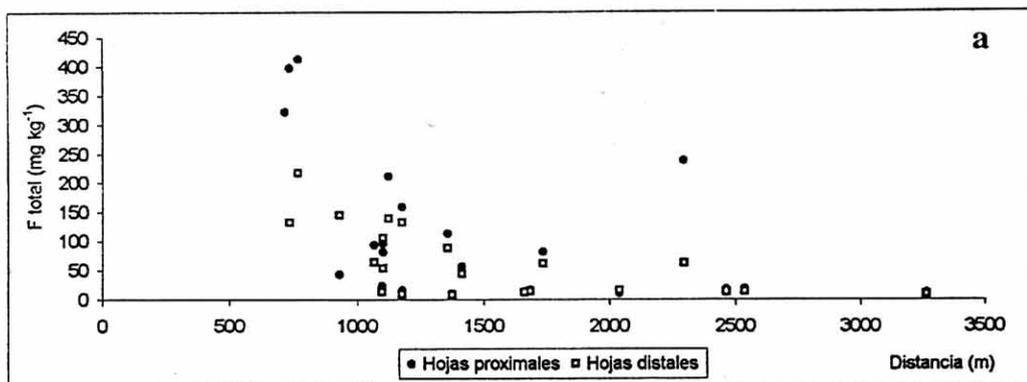


Figura 6a: Relación entre los contenidos de flúor total en hojas de Eucalipto y la distancia a la factoría.

Figura 6b: Relación entre los contenidos de flúor total en hoja y la distancia a la factoría en distintas especies forestales.

Figura 6c: Relación entre los contenidos de flúor total en hoja y la distancia a la factoría en distintas especies de cultivo.

dos de flúor en planta y flúor en el suelo se han utilizado las muestras forestales, en concreto las de *E. Globulus*. En el caso de otras especies forestales como pino y roble, así como de especies de cultivo, dado el pequeño número de muestras de cada especie, no permiten un tratamiento fiable de los datos.

No se aprecia correlación del contenido de flúor total en hoja con el flúor total en suelos ni con el flúor asimilable (en los extractos 1:10, 1:1 y de NH_4Cl). Esto parece indicar que el contenido de flúor en hoja no está originado por una absorción de flúor del suelo sino más bien por la atmósfera contaminada que genera la factoría. Así pues podemos suponer que la fuente de flúor más importante en la zona es la atmósfera contaminada, si bien el material geológico y los aportes fertilizantes pueden también contribuir.

3.- AGUAS.

Las concentraciones de flúor encontradas en aguas, no son elevadas, si bien hay que señalar que solamente fueron analizadas 8 muestras. Se estima, que concentraciones de flúor de 3-6 mg L^{-1} son perjudiciales para la salud en aguas de bebida (Alloway y Ayres, 1993). En el muestreo realizado la concentración más elevada encontrada es de 4,5 mg L^{-1} .

Los contenidos de flúor libre y flúor total son muy similares dado el elevado pH de las muestras, lo que condiciona contenidos bajos de aluminio en disolución aumentando la fracción libre de flúor.

CONCLUSIONES.

Los contenidos de flúor total en suelo no guardan relación con la distancia a la factoría. Sin embargo, el flúor asimilable determinado en los tres extractos (1:10, 1:1 y en NH_4Cl) sí lo está, apareciendo valores de flúor en suelo en la zona de influencia superiores a los encontrados en las muestras control.

Tanto en la vegetación forestal como en la no forestal se observan valores de flúor por encima de los valores considerados normales para plantas de zonas no contaminadas.

La relación con la distancia muestra que a partir de 3,5 km de distancia al foco emisor los niveles de flúor en vegetación se aproximan a los obtenidos en las muestras control. Sin embargo en la zona de influencia se encuentran especies no forestales (pradera), en la que los niveles de flúor son elevados, comprometiendo la producción e incluso la salud humana como último eslabón en la cadena trófica.

No aparece ninguna relación entre los contenidos de flúor en planta y flúor en suelo, lo que descarta la absorción del suelo como posible fuente de flúor en la planta, siendo la atmósfera la fuente más probable de este elemento.

Los contenidos de flúor en aguas son bajos, no suponiendo en general las muestras analizadas un riesgo para la salud pública.

BIBLIOGRAFÍA

- ADRIANO, D.C. Y DONER, H.E., 1982. Bromine, Chlorine and Fluorine. En: Page et al (Eds.). Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological properties, SSSA. Madison, Wisconsin, USA.
- ALLOWAY, B.J. y AYRES D.C., 1993. Chemical principles of environmental pollution. Chapman and Hall. Oxford. Great Britain.
- ÁLVAREZ, E. y C. MONTERROSO., 1992. Predicción de la composición de la disolución de suelos de mina a partir de extractos acuosos. III Congreso Nacional de la Ciencia del Suelo. Pamplona. Páginas 93-98.
- ARNESEN, A.K.M.; ABRAHAMSEN, G.; SANDVIK, G. y KROGSTAD, T., 1995. Aluminium-smelters and fluoride pollution of soil and soil solution in Norway. The Science of the Total Environment 163 (1995) 39-53.

- HAIDOUTI, C., 1991. Fluoride distribution in soils in the vicinity of a point emission source in Greece. *Geoderma*, 49 (1991) 129-138. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.
- HAIDOUTI, C.; CHRONOPOULOU, A. y CHRONOPOULOS, J., 1993. Effects of Fluoride Emissions from Industry on the Fluoride Concentration of Soils and Vegetation. *Biochemical Systematics and Ecology*, Vol.21, No. 2, pp. 195-208
- HORNTVEDT, RICHARD, 1995. Fluoride uptake in conifers related to emissions from aluminium smelters in Norway. *The Science of the Total Environment* 163 (1995) 35-37
- LARSEN, S., AND WIDDOWSON, A.E. 1971. Soil fluorine. *J. Soil Sci.* 22:210-211.
- Mc QUAKER, N. R. y GURNEY, M., 1977. Determination of total fluoride in soil and vegetation using alkali fusion-selective ion electrode technique. *Anal. Chem.* 49:53-56
- MERCK&CO., Inc., 1993. El Manual Merck de veterinaria. 4ª ed. pp:1899-1900. MERCK&CO. Inc. RAHWAY, N.J., E.U.A. 1993. OCEANO/CENTRUM. BARCELONA, ESPAÑA, 1993.
- ORION, (1976). Instructions manual : fluoride electrodes. Orion Research Inc. Cambridge, MA.
- VIKE, EVA; HÅBJØRG, ATLE., 1995. Variation in fluoride content and leaf injury on plants associated with three aluminium smelters in Norway. *The Science of the Total Environment* 163 (1995) 25-34.