

**DEPÓSITO CONTAMINANTE Y SUS POSIBLES EFECTOS
SOBRE CIERTAS ESPECIES ARBÓREAS DE LA CAPV.**

H. Casado

D. Encinas

I. Calzada

FACULTAD DE FARMACIA. U.P.V./E.H.U.

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA II . VITORIA-GASTEIZ

INTRODUCCIÓN

La utilización de combustibles fósiles en la producción de energía, genera una serie de contaminantes, hoy en día bien definidos, que reaccionan en la baja atmósfera con especies químicas propias de la misma, en presencia de luz.

Tiene particular interés el conocimiento de las inmisiones de ozono en zonas urbanas y rurales, debido a que esta especie química se considera "el combustible" que junto a los grupos hidroxilo, oxígeno atómico y radicales peróxido, puede desencadenar una serie de complejas reacciones, sobre todo si se encuentran en un medio físico mezcla de óxidos de nitrógeno, hidrocarburos y presencia de luz, tal como ocurre en las zonas de intenso tráfico. La fotólisis de una traza de ozono libera el hidroxilo que dispara la cadena de reacciones que forman el "smog" urbano.

Los productos así formados, ampliamente descritos en la bibliografía, son incorporados de alguna manera a las masas nubosas, o bien son eliminados de la atmósfera durante la precipitación, dando lugar al fenómeno que se ha venido en llamar "lluvia ácida", fenómeno de deposición húmeda del material contaminante, que aunque no es el único mecanismo de deposición, sí es el más importante. Se le considera responsable de la acidificación de las aguas dulces, del deterioro del patrimonio artístico, de la acidificación de los suelos y consiguientes desplazamientos iónicos y del declinar de los bosques, entre otros efectos.

Como decimos, el mecanismo de deposición húmeda de las especies contaminantes generadas en la baja atmósfera, es uno de los aspectos más importantes del problema medioambiental, ya que el transporte transfrontera de aquellas especies, procura efectos dañinos, como decimos, sobre los más diversos ecosistemas, aunque estos estén muy alejados del punto donde se emitieron a la atmósfera las especies químicas primitivas.

Es un tema que requiere tratamiento científico, si se quieren comprender los mecanismos de formación, transformación de las especies en la atmósfera, transporte, deposición, captación y efectos sobre los diversos ecosistemas. Con tal fin se hace imprescindible adquirir, de manera empírica, datos suficientes que den validez estadística al estudio del fenómeno de la deposición húmeda contaminante y sus efectos sobre un tipo de vegetación bien concreta.

Por estar estrechamente vinculada a la deposición húmeda, posee relevante importancia la fracción de materia particulada de diámetro inferior a $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}), que se encuentra en suspensión en la atmósfera, debido a los graves problemas que puede generar, especialmente la fracción inferior a $2.5\ \mu\text{m}$. Son estas partículas las que alcanzan los alvéolos pulmonares, por lo que se hace

indispensable el estudio de su composición en función de la distribución de tamaños y su relación con el material depositado de forma húmeda.

Los efectos que la deposición húmeda pueda ejercer sobre la vegetación se han hecho visibles en las últimas décadas. Es pues otro aspecto a tener en cuenta. Pasamos entonces a detallar los diversos estudios que sobre este tema hemos y seguimos realizando.

A. ASPECTOS FISICO-QUIMICOS DEL DEPÓSITO HÚMEDO

Este apartado comprende:

- a) Estudio de las **características químicas del depósito húmedo** y **origen** de las especies iónicas registradas.
- b) Estudio de las **características químicas del depósito total**.
- c) Estudio de la **fracción particulada atmosférica** y de la distribución de **tamaños del aerosol**.

Actualmente recogemos las muestras en las estaciones de Vitoria (Facultad de Farmacia) e Igueldo (Centro Territorial de Meteorología de Igueldo).

1. DEPÓSITO HÚMEDO

El depósito húmedo de las especies químicas se calcula teniendo en cuenta la cantidad de precipitación recogida en un determinado proceso de lluvia y las concentraciones iónicas encontradas.

1.1. SISTEMA DE CAPTACIÓN Y TÉCNICAS ANALÍTICAS

La figura A.1 representa el captador automático secuencial utilizado para coleccionar la precipitación en las estaciones de Vitoria e Igueldo.

Los captadores del agua de lluvia, de apertura automática, previenen el depósito seco de materia particulada. Por ser secuenciales (100 fracciones de 0.13 mm de precipitación), nos permite seguir la variación de las concentraciones iónicas a lo largo de los episodios de precipitación y, por tanto, estudiar la eficiencia de lavado atmosférico en cada proceso lluvioso.

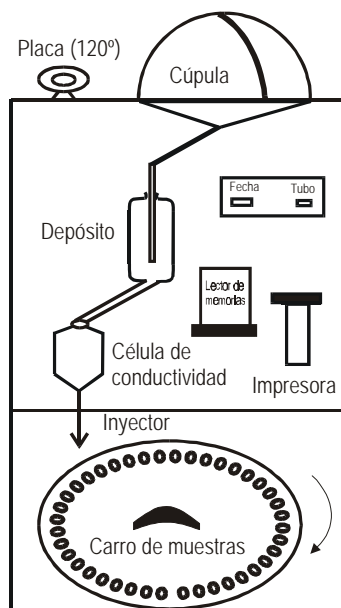


Figura A.1. Captador automático secuencial

- * Especies iónicas analíticamente determinadas: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} .
- * Técnica analítica: cromatografía iónica con detección conductimétrica.
- * Mediciones de pH y conductividad mediante técnicas analíticas estandarizadas.

1.2. RESULTADOS GENERALES

1.2.1. Valores medios de cuatro últimos años

Vitoria: Depósito dominado por el ión SO_4^{2-} con valores comprendidos entre 16.7 y 21.6 $\text{kg ha}^{-1} \text{a}^{-1}$.
El depósito húmedo medio anual del ión H^+ varía entre 7.4 y 38.1 $\text{g ha}^{-1} \text{a}^{-1}$.

Igueldo: Las especies predominantes son, lógicamente, los iones Cl^- y Na^+ . Entre 110.9 y 84.0 $\text{kg ha}^{-1} \text{a}^{-1}$ y entre 66.9 y 52.5 $\text{kg ha}^{-1} \text{a}^{-1}$ respectivamente.
Importante depósito de SO_4^{2-} , entre 63.8 y 45.1 $\text{kg ha}^{-1} \text{a}^{-1}$.
El depósito húmedo medio anual del ión H^+ , entre 2.6 y 23.6 $\text{g ha}^{-1} \text{a}^{-1}$.

El depósito húmedo colectado en ambas estaciones tiene características de **acidez media: pH** entre 5.2 y 5.9 en Vitoria y entre 5.8 y 6.6 en Igueldo.

1.2.2. Origen de la contaminación presente en el depósito húmedo

Al estudiar en una zona determinada las características químicas de la precipitación, uno de los principales problemas que se plantea es la identificación de las diversas **fuentes que dan lugar a las concentraciones iónicas encontradas** en cada muestra colectada.

El método que empleamos es el cálculo de las retrotrayectorias, junto con los métodos estadísticos “Análisis en Componentes Principales, ACP” y “Clasificación Automática, CA”.

1.2.2.1 Cálculo de las retrotrayectorias

Utilizamos un método informatizado que digitaliza las superficies isobaras del mapa sinóptico a 850 hPa a las 12 horas TMG, correspondientes al día considerado y al día anterior.

Las trayectorias así obtenidas las clasificamos según su longitud y su origen en cuatro tipos representados en la figura A.2:

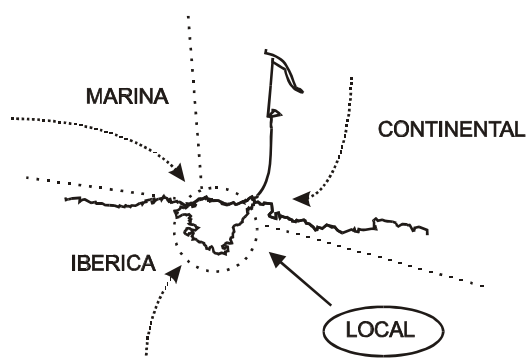


Figura A.2. Tipos de trayectorias según su longitud y origen

- Locales: Se asocian a situaciones en las que no superan los 200 km.
- Ibéricas: Proviene del interior de la Península.
- Marinas: Transitan por el Mar Cantábrico.
- Continentales: Proviene del sudoeste de Francia.

1.2.2.2 Análisis en Componentes Principales, ACP y Clasificación Automática, CA

El ACP es un método estadístico que presenta, en un espacio multidimensional, cada evento de precipitación asociado a un punto cuyas coordenadas son las concentraciones iónicas analizadas en él. El ACP transforma este sistema de coordenadas en una nueva base vectorial formada por unas variables sintéticas, llamadas ejes o componentes principales, que no están correlacionadas entre ellas y son, por lo tanto, ortogonales e indican la tendencia de la varianza de las variables. Estos ejes principales representan los diferentes procesos origen de la contaminación, de forma que la correlación (o anticorrelación) que presentan frente a las variables originales (concentraciones iónicas en nuestro

caso), nos permite determinar las características químicas de dichos procesos.

La CA es un método estadístico que consiste en agrupar los episodios de precipitación en un número determinado de grupos de contaminación que poseen características químicas similares.

1.2.2.3 Características de los grupos origen de la contaminación

Después de aplicar estos dos métodos estadísticos a la base de datos de precipitación, establecemos una relación biunívoca entre los procesos origen y los grupos obtenidos. Así podemos conocer los episodios que tienen lugar bajo cada proceso de contaminación, y por lo tanto, las características trayectoráficas del grupo, lo que nos permite determinar el origen y las fuentes contaminantes.

Hemos detectado la existencia de cinco procesos origen de la contaminación:

PROCESO MEDIO.- Están presentes prácticamente todos los iones (excepto el ión H^+), con alta correlación. Los eventos que participan de este proceso están poco influenciados por el tipo de trayectoria.

PROCESO MARINO.- Asociados a los iones Cl^- , Na^+ y Mg^{2+} y es característico de las trayectorias Marinas y Continentales.

PROCESO ANTROPOGENICO.- Posee los iones NO_3^- , SO_4^{2-} , H^+ , NH_4^+ y Ca^{2+} asociados a él y está anticorrelacionado al proceso Marino. Se da en trayectorias de tipo Local y Continental.

PROCESO TERRIGENO.- Se caracteriza principalmente por el ión Ca^{2+} anticorrelacionado al ión H^+ . Representa el efecto neutralizador que el ión Ca^{2+} ejerce sobre la acidez de la precipitación y es característico de las trayectorias de tipo Local e Ibérico.

PROCESO ACIDO.- Asociado al ión H^+ . Se da en trayectorias de tipo Local y Continental.

1.2.3. Lavado atmosférico (scavenging = rainout + washout)

El lavado atmosférico puede entenderse como la capacidad del agua de la nube y de lluvia para captar y arrastrar la materia particulada y gases de la atmósfera, por lo que los captadores secuenciales utilizados, son ideales para estudiar el fenómeno de lavado.

La conductividad de las sucesivas fracciones de precipitación nos indica la variación del contenido salino a lo largo de los eventos de lluvia. En general podemos decir que algo más del 10% del contenido salino de la precipitación se recoge en el primer mm.

La figura A.3. muestra la conductividad media de las fracciones de precipitación colectadas en Vitoria e Igueldo durante el año 2002.

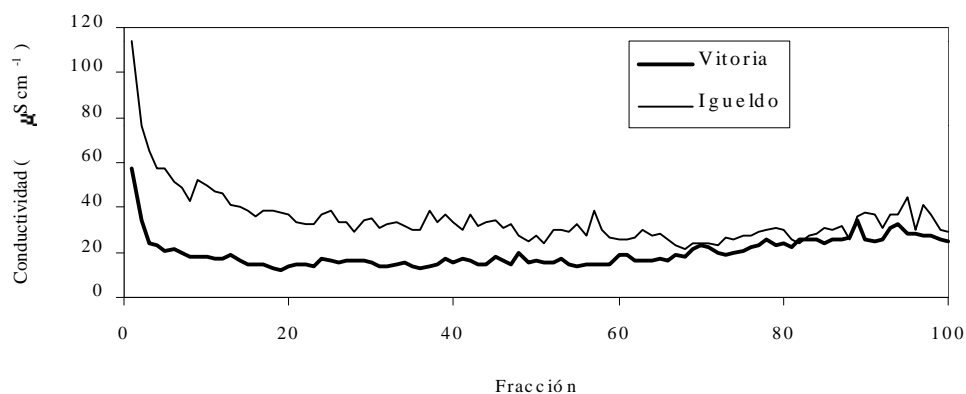


Figura A.3. Evolución de la conductividad media de las fracciones de precipitación colectadas en Vitoria y en Igueldo, durante el año 2002.

En las dos estaciones es similar el fenómeno de lavado. Todos los iones, a excepción de los iones H^+ , experimentan un apreciable proceso de lavado, como lo demuestra la disminución del porcentaje de su concentración a lo largo del episodio de precipitación.

Sin embargo, la **acidez de la lluvia recogida aumenta a medida que avanza el proceso de precipitación** debido al lavado del ión Ca^{2+} y del gas NH_3 , y la consiguiente disminución del potencial neutralizador.

2. FRACCIÓN PARTICULADA ATMOSFÉRICA

Estudiamos la fracción particulada atmosférica en las dos estaciones mencionadas. En Vitoria estudiamos además la distribución de tamaños. Los puntos de muestreo están situados cerca de los captadores de precipitación.

2.1. FRACCIÓN PARTICULADA TOTAL

La captación de la fracción particulada atmosférica total la realizamos con filtros Nuclepore de $0.45 \mu m$.

En las muestras determinamos la concentración de los iones mayoritarios de la fracción atmosférica: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} . La técnica analítica utilizada es también la cromatografía iónica con detección conductimétrica.

2.1.1. Resultados generales

La especie más importante en la fracción particulada atmosférica es el ión SO_4^{2-} en ambas estaciones, con valores cercanos a los $3 \mu\text{g m}^{-3}$. La cuantía de este ión representa el 48% de la materia particulada colectada en Vitoria y el 39% en Igueldo. El resto de los iones presenta concentraciones muy inferiores, destacando el ión Ca^{2+} en Vitoria con $1.16 \mu\text{g m}^{-3}$.

No existe ningún tipo de correlación importante entre la concentración de las especies químicas colectadas en la fracción particulada de Vitoria e Igueldo, debido a las características propias de la zona.

Solamente los iones marinos, Cl^- , Na^+ y Mg^{2+} se encuentran correlacionados entre sí, en las dos estaciones estudiadas, como cabía esperar dado su origen marino.

Por su parte, el ión SO_4^{2-} se correlaciona al ión NH_4^+ en las dos estaciones, mientras que el NO_3^- se asocia al ión Ca^{2+} en Vitoria y al ión NH_4^+ en Igueldo.

2.2. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE LA FRACCIÓN PARTICULADA ATMOSFÉRICA

Utilizamos un impactador en cascada, de cinco etapas y filtro final, para medir la distribución de tamaños del aerosol. Está diseñado de forma que aumente la velocidad del aire a lo largo de las diferentes etapas y disminuya, por lo tanto, el diámetro de las partículas que impactan en las sucesivas superficies.

En la tabla A.1. mostramos los rangos de diámetros que se recogen en cada etapa del impactador

Tabla A.1. Rangos de diámetro que colecta cada etapa del impactador.

Etapa	1	2	3	4	5	6
Diámetro (μm)	>9.76	9.76 – 4.21	4.21 – 1.73	1.73 – 0.73	0.73 – 0.45	< 0.45

2.2.1. Resultados generales

En general, los iones NO_3^- , SO_4^{2-} y NH_4^+ se encuentran en el aerosol formando parte de partículas finas, por lo que podemos decir que poseen un origen antropogénico. Destacamos la elevada concentración del ión NO_3^- en la fracción gruesa, probablemente debida a la absorción de los NO_x por parte de las partículas terrígenas portadoras del ión Ca^{2+} .

Por otro lado, el ión terrígeno, Ca^{2+} , y los iones marinos, Cl^- y Na^+ , se encuentran en el aerosol formando parte de partículas gruesas, como corresponde a su origen terrígeno y marino, respectivamente.

Los iones Cl^- y Na^+ están correlacionados entre sí, independientemente del rango de tamaño considerado, como cabía esperar atendiendo a su origen marino.

En el caso de los iones antropogénicos, sin embargo, el comportamiento varía según consideremos la fracción fina o gruesa: en el modo fino, los iones NO_3^- y SO_4^{2-} se asocian al ión NH_4^+ . Sin embargo, en el rango de partículas gruesas, ambos aniones se correlacionan al ión Ca^{2+} .

3. DEPÓSITO TOTAL

El depósito total, es decir, la suma de los depósitos húmedo, seco y oculto, se colecta mensualmente mediante técnicas estandarizadas SG.

La figura A.4. contiene un esquema del captador utilizado para coleccionar el depósito total en Vitoria y en Igueldo.

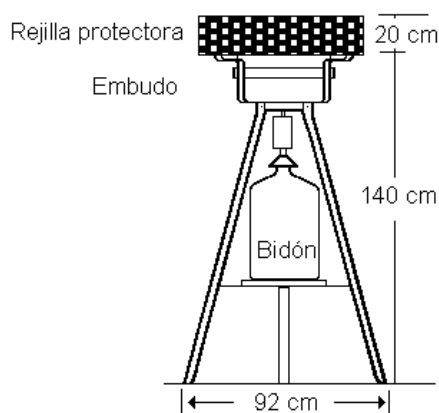


Figura A.4 Captador SG de depósito total.

En las muestras de depósito total se determinan las mismas especies iónicas que en el depósito húmedo.

El depósito total colectado en Vitoria se caracteriza por presentar concentraciones importantes de los iones Ca^{2+} , NO_3^- y SO_4^{2-} , con valores que varían entre 20.2 y 32.3 $\text{kg ha}^{-1} \text{a}^{-1}$, para el ión Ca^{2+} , entre 21.2 y 31.9 $\text{kg ha}^{-1} \text{a}^{-1}$ para el ión NO_3^- y entre 17.6 y 33.2 $\text{kg ha}^{-1} \text{a}^{-1}$ para el ión SO_4^{2-} .

Por su parte, en Igueldo, los iones mayoritarios del depósito total son lógicamente los marinos, Cl^- y Na^+ . El ión Cl^- presenta depósitos que varían entre 83.2 y 117.3 $\text{kg ha}^{-1} \text{a}^{-1}$. Por su parte, el ión Na^+ presenta niveles de depósito total que varían entre 59.5 y 74.0 $\text{kg ha}^{-1} \text{a}^{-1}$.

B. ASPECTOS BIOLÓGICOS

1. INVENTARIO FORESTAL

La superficie total de bosques en el País Vasco cubre unas $39 \cdot 10^4$ ha de las cuales $18.4 \cdot 10^4$ corresponden a frondosas y $20.6 \cdot 10^4$ a coníferas de las que el *Pinus radiata* D. Don ocupa $15 \cdot 10^4$ ha (según inventario forestal de la CAPV 1996). Esta extensión de pinos está distribuida principalmente en Vizcaya y Guipúzcoa. En Álava se localizan manchas de estos pinos prácticamente sólo en los valles del norte. Dado que es la conífera más abundante y económicamente muy interesante, el estudio lo hemos centrado en ella.

Desde 1989 hemos realizado anualmente un inventario de daños del Pino radiata valorando dos parámetros, defoliación y cambios en el color de las acículas. Para la selección de las parcelas se utilizó de guía el inventario forestal publicado en 1989 por el Gobierno Vasco. Con el fin de cuantificar los parámetros defoliación y cambio de color se utiliza una escala de grados de daño (tabla B1) que corresponden a un porcentaje de acículas dañadas. Se considera un árbol dañado cuando se encuentra entre las clases dos y cuatro.

Tabla B1. Clasificación en 5 tipos de daños (defoliación o decoloración) según el porcentaje de acículas afectadas, según la clasificación de la CEPE y UE.

<i>Clases de daño</i>	<i>% acículas afectadas</i>	<i>Grado de daño</i>
0	> 10%	Ninguno
1	>10 – 25%	Ligero (fase de alerta)
2	>25 – 60 %	Moderado
3	>60 - <100%	Grave
4	100%	Árbol seco

Durante los años que se ha estudiado la defoliación y los cambios de color hemos encontrado que los daños son leves. Los siguientes diagramas muestran los porcentajes de pinos que están en cada tipo de daño según la tabla anterior, en el caso de la defoliación y las variaciones de color.

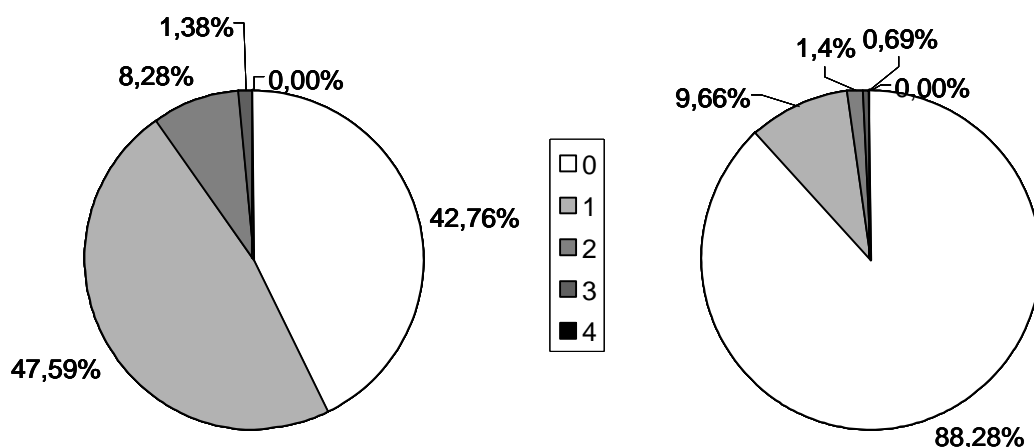


Gráfico B1. Defoliación (izquierda) y decoloración (derecha) en porcentaje de pinos afectados según la clasificación descrita en la tabla 1.

La mayoría de los pinos observados están sanos o presentan un daño muy leve. Excepcionalmente hemos observado daños de nivel 3. Los daños por decoloraciones son menores ya que la mayoría de los pinos presentan buena coloración verde.

2. OZONO TROPOSFERICO

El ozono es un contaminante secundario que se forma a partir de otros contaminantes atmosféricos primarios (óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos) en presencia de una elevada radiación solar. La influencia negativa del ozono troposférico, sobre el rendimiento de los cultivos y fisiología de los árboles, es un hecho bien establecido y esta es la razón por la que hayamos medido las inmisiones de este compuesto en zonas rurales. Nuestro estudio incluye el registro en continuo de la concentración de ozono en estas áreas forestales de Baranbio y Urkiola. Las medias anuales obtenidas son elevadas y se incrementan en los meses de verano. En la tabla 2 se recogen estas medias anuales calculadas en estas estaciones.

Tabla B2. Media anual y medias en verano e invierno en las localidades de Baranbio y Urkiola. Unidades: $\mu\text{g m}^{-3}$. Los meses considerados de verano son desde Abril a Septiembre.

	Baranbio	Urkiola
Media anual	51	68
verano	59	75
invierno	42	61

Los perfiles diarios que se obtienen muestran valores diarios elevados, sin embargo en los meses de verano no se produce un descenso nocturno de los mismos. De esta manera las medias diarias son elevadas y la vegetación sufre altos valores de exposición al ozono de manera continua. En el gráfico 2 se muestra el perfil obtenido en el mes de Julio de 2002.

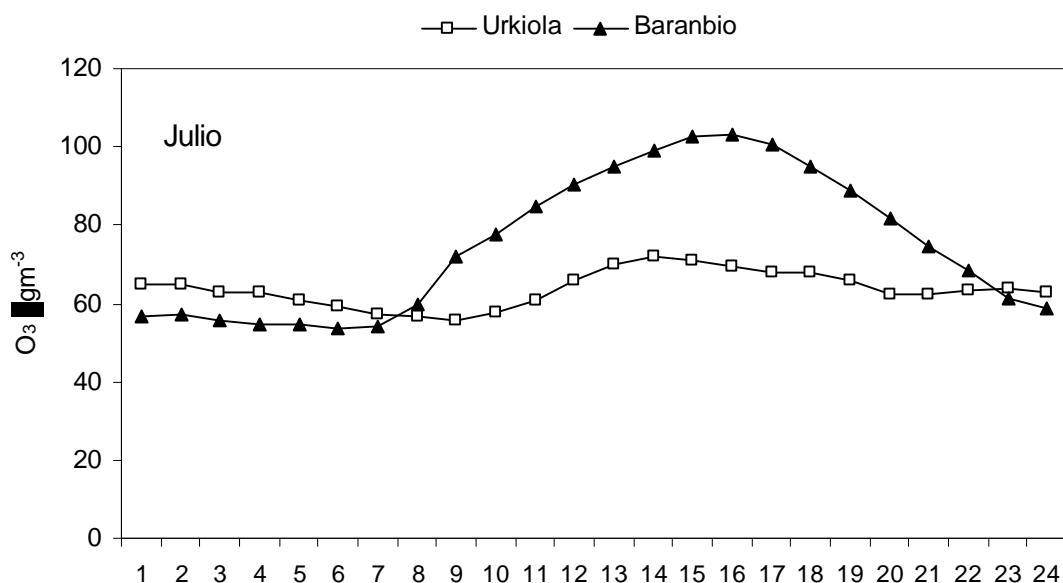


Grafico B2. Perfiles diarios en Baranbio y Urkiola calculados como el promedio mensual en Julio

2.1 UMBRALES DE PROTECCIÓN DE LA VEGETACIÓN

Durante estos años de estudio hemos comprobado como las concentraciones de O₃ registradas superan en numerosas ocasiones los umbrales establecidos de protección de la vegetación. Según la directiva EEC 92/72 se establecen los siguientes umbrales:

1. Umbral de protección de la salud: 110 $\mu\text{g m}^{-3}$. Promedio de las inmisiones de ozono cada de 8 horas.
2. Umbral de protección de la vegetación: 200 $\mu\text{g m}^{-3}$ promedio cada hora o 65 $\mu\text{g m}^{-3}$ si el promedio se calcula en 24 horas.
3. Umbral de información a la población 180 $\mu\text{g m}^{-3}$ calculando el promedio cada hora
4. Umbral de alerta a la población: 360 $\mu\text{g m}^{-3}$ calculando el promedio cada hora

En la tabla 3 exponemos el número de veces que se han superado los distintos umbrales en las estaciones de Baranbio y Urkiola.

Tabla B3. Superación de los umbrales de protección de la salud, vegetación y de información y alerta a la población. Se representa el número de veces que se ha superado el umbral en 2002

Umbral	Baranbio	Urkiola
Protección de la salud	29	39
Protección de la vegetación (1 hora; 24 horas)	4; 47	0; 193
Información a la población	15	1
Alerta a la población	0	0

En el gráfico B2, donde representamos la totalidad de las medias diarias de ambas localidades, vemos que los días que se supera el umbral de protección de la vegetación son muy numerosos sobre todo en la época estival que coincide con los meses de máxima insolación. A partir de septiembre, los valores decrecen hasta que prácticamente todos los días están por debajo del umbral.

3. ANALISIS FOLIARES

El objetivo de estos análisis es conocer las variaciones que sufren los diversos parámetros nutricionales y bioquímicos de las acículas a lo largo del verano y a lo largo de los años. En cada parcela de estudio se seleccionaron 10 pinos de los cuales las acículas recogidas se seleccionaron por edades, de manera que se analizaron las agujas recién nacidas (0 años) y las que poseían 1 año de edad. Tras la recolección de las mismas, las destinadas a los análisis bioquímicos se introducen inmediatamente en nitrógeno líquido con el fin de mantenerlas inalteradas y las destinadas a los análisis de nutrientes se conservan trituradas, una vez secadas convenientemente.

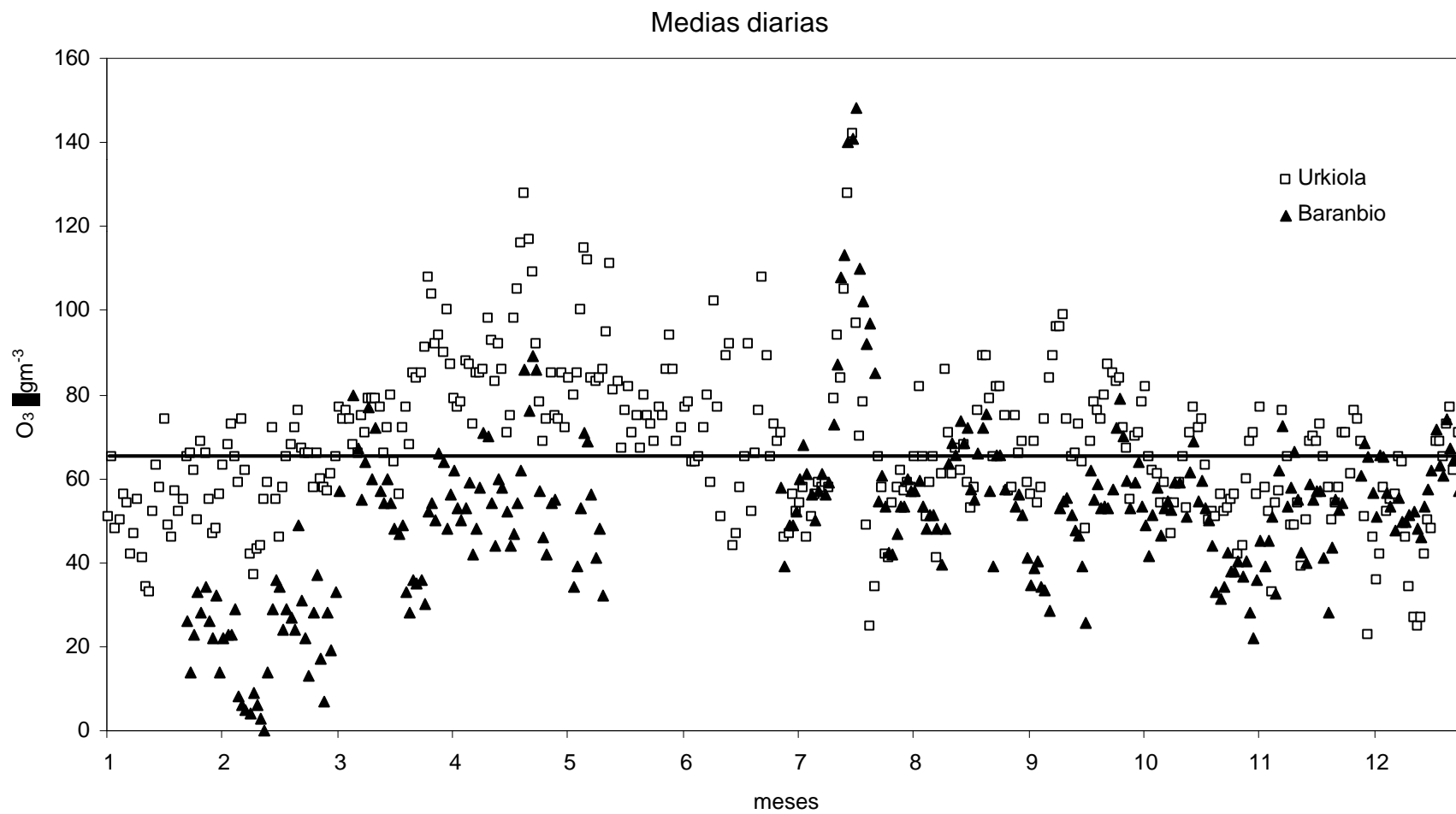
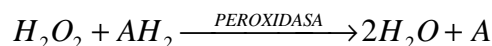


Grafico B3. Medias diarias en Baranbio y Urkiola. La línea horizontal marca el límite del umbral de protección de la vegetación

3.1 ANÁLISIS BIOQUÍMICOS

En los análisis bioquímicos realizados hemos estudiado tres parámetros: la actividad peroxidasa, el contenido en ascorbato y grupos sulfidrilos.

Las peroxidasas son enzimas que catalizan una reacción en la que el peróxido de hidrógeno se reduce a agua mediante un agente reductor (AH₂).



La actividad de las peroxidasas se incrementa cuando las plantas se ven sometidas a diversos factores de estrés que afectan a su fisiología, como pueden ser factores de sequía o contaminantes fotooxidantes como el ozono.

El ascorbato (figura B1) interviene como factor antioxidante en las plantas. Este compuesto actúa como sustrato reductor para proteger a las células en caso de polución fotooxidante.

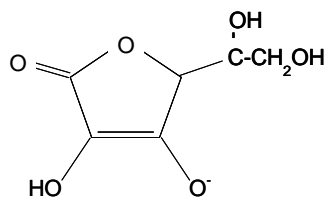


Figura B1. Molécula de ascorbato

Las peroxidasas y el ascorbato forman parte de los sistemas defensivos frente a este estrés oxidante, y por lo tanto, las variaciones de su actividad pueden utilizarse como indicadores de alteraciones fisiológicas debidas a la contaminación oxidante. Los niveles antioxidantes se elevan en las plantas expuestas al ozono. Se ha comprobado que el ozono tiene un efecto inmediato en la actividad peroxidasa produciendo incrementos importantes en su actividad.

El contenido en grupos sulfidrido, -SH, en condiciones normales nos informa sobre los niveles de determinados contaminantes atmosféricos (compuestos con azufre como el SO₂ o SO₄²⁻) y sobre su asimilación por las plantas. Sin embargo en plantas sometidas a exposiciones continuadas de ozono, se ha comprobado que este contenido disminuye en las células de las mismas. En la tabla 4 siguiente se puede observar, como ejemplo, los valores obtenidos de estos parámetros en el año 2002.

Tabla B4. Resultados obtenidos en los análisis de 2002 de Junio (Jun) y Septiembre (Sep) de la actividad peroxidasa, ascorbato y grupos sulfidrido. 0: acículas nacidas en el año. 1: acículas de un año.

Baranbio	Urkiola
----------	---------

	0		1		0		1	
	Jun	Sep	Jun	Sep	Jun	Sep	Jun	Sep
Peroxidasa ($\Delta \text{Abs}_{270} \text{min}^{-1} \text{g}^{-1}$)	0.6	0.8	0.7	21.8	0.5	0.6	33.1	22.8
Ascorbato ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1664	2116	2527	2027	2242	2765	2931	3155
Sulfidrilo ($\mu\text{mol l}^{-1} \text{g}^{-1}$)	323	457	385	449	444	543	341	608

Los valores de peroxidasa, obtenidos durante estos años de estudio, varían de 0.4 a $63 \lambda \text{Abs}_{270} \text{min}^{-1} \text{g}^{-1}$, siendo los valores mínimos en las acículas nacidas en el año en Baranbio y los máximos en las acículas de un año en Urkiola. Las concentraciones de ascorbato oscilan entre 1180 y $4418 \mu\text{g g}^{-1}$, dándose los valores más altos en acículas de un año en Baranbio y los mínimos en acículas nuevas en Urkiola. El contenido en grupos sulfidrilo ha oscilado durante estos años entre 112 y $608 \mu\text{mol l}^{-1} \text{g}^{-1}$ obteniéndose las concentraciones más elevadas en acículas de un año en Urkiola y las mínimas en las acículas de 0 años también en Urkiola.

3.2 ANÁLISIS DE NUTRIENTES FOLIARES

Los elementos minerales constituyen solamente el 10% de la materia seca de una hoja, pero son fundamentales en la constitución de las estructuras celulares y en las reacciones metabólicas. Por lo tanto, el control nutricional de las plantas, mediante el análisis de la composición química de las hojas, es un procedimiento comúnmente aplicado en estudios agrícolas y forestales. Analizamos, tras la destrucción de la materia orgánica por digestión ácida, la concentración de nitrógeno, fósforo, potasio, calcio, magnesio y sulfatos solubles. Los métodos empleados incluyen digestión y destilación Kjeldahl, colorimetría, turbidimetría y espectrofotometría de Absorción atómica. En la tabla 5 están representados los resultados de estos análisis en el año 2002.

Tabla B5. Resultados obtenidos de los análisis de nutrientes en el año 2002 de Junio (Jun) y Septiembre (Sep). 0: acículas nacidas en el año. 1: acículas de un año.

	Baranbio				Urkiola			
	0		1		0		1	
	Jun	Sep	Jun	Sep	Jun	Sep	Jun	Sep
Nitrógeno (mg /g)	12.6	11.9	12.3	12.3	13.6	13.5	13.0	13.3
Fósforo (g/kg)	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1
Sulfato $\mu\text{g/g}$	102.7	164.5	204.8	181.6	198.6	156.0	143.6	170.7
Calcio (mg/g)	2.0	3.2	5.1	5.3	1.8	2.6	5.3	4.9
Magnesio (mg/g)	0.7	1.0	1.1	1.2	0.7	0.8	0.7	1.0
Potasio (mg/g)	6.8	4.2	5.1	3.9	4.7	5.6	4.8	4.2

Durante los años de este estudio los niveles de nutrientes no han sufrido variaciones importantes. En los análisis realizados encontramos concentraciones normales y aunque en ocasiones sean cercanos al nivel crítico, no hemos encontrado deficiencias nutricionales importantes, lo que nos

indica que el estado nutricional de nuestros pinos es óptimo.

H. CASADO ES CATEDRÁTICO DE FÍSICA APLICADA Y PROFESA EN EL DPTO. DE FÍSICA APLICADA II DE LA U.P.V./E.H.U. EXPLICA FÍSICA APLICADA EN LAS LICENCIATURAS DE CIENCIAS AMBIENTALES Y FARMACIA, EN VITORIA-GASTEIZ.

HA TRABAJADO EN LOS TEMAS DEL PROCESO FOTOGRÁFICO, MICROSCOPIA ELECTRÓNICA Y MEDIO AMBIENTE.