



Universitat Autònoma de Barcelona

FACULTAT DE CIÈNCIES

Secció de Ciències Ambientals

ANÀLISI DE LA COMPOSICIÓ EN METALLS PESANTS
DE SÒLS ADJACENTS A CARRETERES
PER FLUORESCÈNCIA DE RAIGS X PORTÀTIL



**Memòria del Projecte de Fi de
Carrera de Ciències Ambientals**

Presentada per:
Francisco Javier Garrido Benavides

Dirigida per:
Gustavo Pérez González
Manuel Valiente Malmagro

Bellaterra, a 4 de Setembre del 2008

Vull expressar el meu agraïment a totes les persones que d'una manera o d'una altra m'han ajudat a portar aquest projecte endavant.

A tot el Grup de Tècniques de Separació (Marta, Elena, Agustí, Quique, Bea, Pilar, Montse, Johanes, Lluís, Angélica, Amanda, Patri, Maria Dolors, Maria i Cristina), per fer-me sentir com un més del grup i per estar sempre disposats a donar-me un cop de mà, en especial al Dr. Manuel Valiente, per la confiança que sempre ha dipositat en mí, i al Dr. Gustavo Pérez, per la paciència que ha tingut amb mí i per la seva disposició a ajudar-me en tot moment.

Als companys de Llicenciatura, en especial a l'Elvira, la Laura, la Ludmila, la Montse i en Martí, sense l'ajut dels quals, encara que semblí un tòpic, això no hauria estat possible.

A en Manel Domingo i a la Maite Tosca, per la seva comprensió i pel tracte rebut.

Als meus pares, a la meva germana i a en Joan, per la seva ajuda i recolzament incondicional.

I, en especial, vull dedicar aquest projecte als meus avis i àvies, pels que sento una enorme admiració i un gran respecte.

ÍNDIX

1. RESUM	5
2. INTRODUCCIÓ	10
2.1. Toxicitat dels metalls pesants	12
2.1.1. Efectes toxicològics dels metalls pesants més rellevants	13
2.1.2. Llindars de toxicitat	15
2.2. Legislació mediambiental	15
2.2.1. Legislació comunitària	16
2.2.2. Legislació estatal	17
2.2.3. Legislació autonòmica catalana	17
2.2.4. Nivells genèrics de referència (NGR)	18
2.3. Sòls i sediments contaminats	20
2.4. Dinàmica dels metalls pesants en el sòl	23
2.5. Metalls pesants i carreteres	24
2.5.1. Fonts de contaminació	25
2.5.2. Carreteres: els materials i la gestió de carreteres com a contaminants	26
2.5.3. Vehicles, pneumàtics i combustibles	27
2.5.4. Vessaments químics	28
2.5.5. Nivells d'emissions	28
3. OBJECTIUS	29
3.1. Seguretat	29
4. EXPERIMENTAL	30
4.1. Delimitació de la zona d'estudi	30
4.2. Reactius, equips i software utilitzats	34
4.2.1. Reactius utilitzats	34
4.2.2. Dissolucions preparades	34
4.2.3. Equips utilitzats	34
4.2.4. Software utilitzat	35
4.3. Mostreig i preparació de les mostres	35
4.3.1. Procediment	36
4.3.1.1. Mostreig	36
4.3.1.2. Airejat de les mostres	36
4.3.1.3. Molturat i tamisat	36
4.3.1.4. Presentació per a l'anàlisi	37
4.4. Fonaments teòrics de l'Espectrometria de Fluorescència de Raigs X	37
4.4.1. Instrumental d'anàlisi en espectrometria de fluorescència de raigs X	39
4.4.1.1. Fonts d'excitació	39
4.4.1.2. Analitzadors	40
4.4.1.3. Detectores	40
4.5. Anàlisi per espectrometria de fluorescència de raigs X	40
4.5.1. Descripció de l'equip d'anàlisi FP-XRF	41
4.5.2. Procediment	42
4.5.3. Mostres representatives	42
4.5.4. Grau d'humitat de les mostres	43
4.5.4.1. Avaluació de l'efecte de la humitat	44
4.5.5. Ubicació de la mostra i geometria de la sonda	45
4.5.6. Efecte matriu	45
4.5.7. Profunditat de penetració dels raigs X	45
4.5.8. Efectes dels contenidors de mostra	45
4.5.9. Interferències habituals en FP-XRF	46
4.6. Procediment convencional de digestió accelerada per microones i anàlisi per ICP-OES	46
4.6.1. Procediment	47
4.6.2. Anàlisi per ICP-OES	48
4.6.3. Descripció de l'equip d'anàlisi ICP-OES	49

5. RESULTATS I DISCUSSIÓ	50
5.1. Avaluació de l'efecte de la humitat en les mesures realitzades per FP-XRF	51
5.2. Comparació dels resultats obtinguts en les mostres seques respecte els nivells genèrics de referència (NGR)	54
5.2.1. Estadística descriptiva	54
5.2.2. Arsènic	55
5.2.3. Bari	55
5.2.4. Coure	56
5.2.5. Mercuri	56
5.2.6. Molibdè	57
5.2.7. Plom	57
5.2.8. Estany	58
5.2.9. Zinc	58
5.3. Anàlisi de components principals	60
5.3.1. Determinació de l'origen antropogènic o litogènic dels elements analitzats mitjançant anàlisi de components principals	60
5.3.2. Identificació de les zones amb risc de contaminació més alt	68
5.4. Comparació dels resultats obtinguts per FP-XRF amb un procediment convencional de digestió accelerada per microones i anàlisi per ICP-OES	71
5.4.1. Coure	71
5.4.2. Plom	72
5.4.3. Zinc	73
5.4.4. Comparativa de les tècniques analítiques emprades	74
6. CONCLUSIONS	75
7. PLA DE TREBALL	77
8. PROPOSTES D'ACTUACIÓ EN SÒLS ADJACENTS A CARRETERES CONTAMINATS PER METALLS PESANTS	78
9. BIBLIOGRAFIA	80
10. ANNEXES	83

1. RESUM

El desenvolupament econòmic de la societat ha impulsat una cultura de consum que es caracteritza per tenir una dependència excessiva envers la indústria. L'explotació dels recursos naturals cada cop és més agressiva i, al mateix ritme que creix el consum, el volum de residus derivats també és creixent. En aquest context, els metalls no en són una excepció i la presència de metalls pesants en el medi ambient presenta una sèrie d'efectes que són altament nocius per a la salut humana i els ecosistemes, contaminant el sòl, l'aigua i l'atmosfera i transferint-se amb facilitat als éssers vius.

Els metalls pesants es caracteritzen per no ser degradables ni química ni biològicament, per la qual cosa romanen en el medi ambient durant llargs períodes de temps. A més, molts d'ells tenen la capacitat de bioacumular-se, de manera que augmenten la seva concentració en els éssers vius al llarg de la vida d'aquests. En base al risc potencial que representen els metalls pesants en els sòls es defineixen uns llindars de toxicitat, així com una sèrie d'accions que s'hauran d'implementar si se sobrepassen aquests llindars.

Durant els darrers anys, les societats desenvolupades han començat a experimentar els efectes nocius de la presència de contaminants metàl·lics en el medi i, al voltant d'aquest fet, s'ha desenvolupat tot un sistema legislatiu per fer front a aquest problema a nivell europeu, espanyol i català per evitar la degradació del medi. Dins el conjunt de mesures legislatives, destaca el Reial Decret 9/2005, que preveu que cada Comunitat Autònoma pugui definir els seus propis criteris de cara a la definició d'un sòl contaminat. L'Agència de Residus de Catalunya ha definit uns nivells genèrics de referència, que regulen la contaminació màxima que pot presentar un sòl.

Si bé els sistemes naturals presenten de manera natural certs nivells de metalls pesants, aquests no acostumen a sobrepassar els llindars de toxicitat, essent les aportacions antropogèniques les que causen alteracions en el sistema natural. Entre aquestes aportacions destaquen les emissions industrials, de la mineria, l'ús de plaguicides, productes químics i fangs residuals, els residus domèstics i el tràfic rodant. El present estudi es centra en aquest darrer factor.

Els vehicles, el trànsit rodant, el desgast dels pneumàtics i de les carreteres i les tasques de manteniment d'aquestes emeten contaminants al medi ambient. Aquests contaminants acaben afectant els sòls o les aigües del voltant. Entre els contaminants es troben compostos metàl·lics potencialment tòxics per a la salut, com plom, coure, cadmi o zinc. L'increment de trànsit a nivell mundial comporta una tendència creixent en l'emissió global de contaminants, a excepció del plom, l'ús del qual s'ha prohibit en benzines.

També contribueixen a la contaminació, encara que de manera puntual, els vessaments químics o de petroli i els accidents de vehicles, aquests últims constituint una aportació de metalls, ja que diverses peces de vehicles queden escampades al llarg dels sòls adjacents a les carreteres. Un cop en el sòl, els metalls es difonen amb facilitat en els components naturals del sòl. L'aigua i el vent, com a agents meteoritzants, faciliten aquesta difusió dels metalls cap als ecosistemes propers, afectant la biota.

Encara que alguns metalls es poden difondre i arribar a punts llunyans del focus d'emissió, els sòls més propers a la carretera són sempre els més afectats per aquest tipus de contaminació. Aquesta contaminació és més agreujada com més elevada és la densitat de trànsit de la carretera. Segons els estudis, la contaminació arriba de forma directa fins a 100 metres a ambdues bandes de la carretera, si bé els nivells tòxics s'estenen fins a 10 m. La contaminació disminueix a mesura que augmenta la distància envers el focus emissor i també decreix en profunditat en el sòl.

Objectius

L'objectiu del present estudi és la caracterització i avaluació del grau de contaminació per metalls pesants dels sòls adjacents a una carretera de l'àrea metropolitana de Barcelona. Aquesta caracterització inclou la comparació dels valors mesurats amb els nivells màxims

legals i la determinació de l'origen antropogènic o litogènic dels metalls mitjançant mètodes estadístics.

Per a assolir aquest objectiu, s'emprarà la tècnica de la fluorescència de raigs X portàtil (FP-XRF), de manera que l'estudi també inclourà la validació dels resultats obtinguts mitjançant aquesta tècnica per comparació amb un mètode de referència, així com l'estudi de la principal limitació que presenta la tècnica, que és la presència d'humitat a les mostres.

Descripció de la zona d'estudi

La zona d'estudi són els sòls adjacents de la carretera B-30, una via interurbana que uneix El Papiol amb Mollet del Vallès, passant a través de 16 municipis, destacant Cerdanyola del Vallès, Rubí i Sant Cugat del Vallès. La carretera B-30 constitueix la calçada lateral de l'autopista AP-7 al seu pas entre aquests municipis. A través d'aquest eix viari circulen cada dia gairebé 100.000 vehicles, i durant els darrers anys ha patit un increment considerable del trànsit rodat, amb l'increment d'emissions contaminants que això implica.

Segons s'explica a l'apartat 4.1., la zona que rodeja aquest eix viari està constituïda principalment per sòls urbans – nuclis o urbanitzacions – i també per conreus herbacis de secà, amb el consegüent risc per a la salut, els ecosistemes i els conreus, que indirectament poden transmetre els metalls pesants a la xarxa tròfica.

Experimental

El disseny de l'estudi contempla el mostreig de 48 punts disseminats al llarg dels 12 Km de la carretera B-30, en ambdues bandes del traçat d'aquesta. La tècnica analítica de l'espectrometria de fluorescència de raigs X portàtil (FP-XRF) permet tant l'anàlisi in situ com al laboratori.

Si bé l'anàlisi in situ és la opció més còmoda, flexible i ràpida, en aquest estudi s'ha optat per un mostreig discret, seguit d'una mínima preparació de la mostra i un posterior anàlisi al laboratori. El motiu és que aquesta tècnica presenta una sèrie de limitacions, l'abast de les quals és desconegut. D'aquestes, la més important i influent és el grau d'humitat de les mostres, que s'avalua en aquest estudi. A més, el mostreig discret proporciona una millor exactitud dels resultats, així com una major precisió, deguda en gran part a la uniformitat i homogeneïtat de les mostres, que assoleix amb l'etapa de preparació.

El mostreig i la preparació de les mostres es comenta a l'apartat 4.3. El mostreig es fa sobre un quadrat de sòl de 20 cm de costat, el més proper possible a la carretera, ja que es considera el punt que rebrà més pol·lució, doncs el nivell de contaminació disminueix a mesura que augmenta la distància respecte la carretera. Sobre aquest quadrat es retiren les restes orgàniques i pedres, per deixar a l'aire el sòl i es recull la superfície d'aquest sòl fins, com a màxim, un centímetre de profunditat. Les mostres recollides es transporten fins al laboratori, on s'airegen durant 48 hores en una campana extractora a temperatura ambient, amb la finalitat que les mostres perdin el màxim contingut possible d'humitat, sense que perdin els metalls més volàtils (com per exemple, el mercuri, que impossibilita que les mostres es puguin assecar en una estufa).

Un cop seques, és necessari que les mostres siguin el més homogènies possible per millorar la precisió de la mesura. Això s'aconsegueix amb un molturat i un tamisat per aconseguir partícules finament dividides que no sobrepassin els 100 µm de diàmetre. Els metalls pesants tenen tendència a acumular-se en les partícules més fines de sòl, ja que aquestes tenen una elevada superfície específica i són fàcils d'arrossegar a través de la carretera pel vent o l'escorrentia i arribar als sòls propers. Per tant, durant aquest breu pretractament no s'espera la pèrdua de grans quantitats de metall, ja que es considera que es troben en la fracció de partícules amb diàmetre inferior als 100 µm.

A continuació, les mostres es recullen en cubetes aptes per a l'anàlisi per FP-XRF, i la zona de la cubeta que rebrà la radiació de l'instrument es recobreix amb film Mylar, un tipus de film fet de polièster que és transparent a la penetració dels raigs X provinents de l'instrument. Finalment, les mostres se sotmeten a l'anàlisi per FP-XRF.

D'acord amb les recomanacions de la EPA (Agència de Protecció Ambiental dels Estats Units), i gràcies a que la FP-XRF és una tècnica no destructiva de mostra, es comparen els resultats d'un 15% de les mostres obtingudes amb l'anàlisi per un mètode de referència (EPA 3052), consistent en una digestió en microones de 0,5 g de la mostra completament seca en aigua règia, i el posterior anàlisi de l'extracte per ICP-OES (espectroscòpia d'emissió òptica per plasma acoblat inductivament).

Fonament teòric de la espectrometria de fluorescència de raigs X

L'anàlisi per fluorescència de raigs X consisteix en la irradiació de la mostra per raigs X. Quan un fotó de raigs X incideix sobre un àtom, un electró passa a un nivell energètic superior, creant una vacant en la capa interna on es trobava l'electró. Donat que l'àtom en aquest estat és inestable, un electró de les capes més externes a la que presenta la vacant passa a ocupar aquesta forat. El pas d'aquest electró a un nivell energètic inferior provoca la generació de fotons amb una energia que pertany a l'espectre dels raigs X. Aquesta energia és exclusiva de cada element, la qual cosa permet identificar l'element i, a més, calcular la concentració en base a la intensitat d'aquesta energia concreta. Aquest sistema permet mesurar en 210 segons 30 elements per triplicat, entre ells, un gran ventall de metalls pesants.

Abans de cada sessió d'anàlisi, per garantir la bondat dels resultats, l'aparell es calibra, s'analitza un blanc i s'analitza un estàndar (una mostra de referència certificada, de contingut en metalls perfectament conegut) per verificar que la calibració s'ha realitzat correctament. L'anàlisi del blanc i l'estàndar s'ha fet cada 10-12 mostres analitzades.

Limitacions de l'estudi

Al llarg de l'apartat 4.5 es comenten les limitacions en el mostreig i l'anàlisi per FP-XRF, d'entre les que destaquen:

- La representativitat de les mostres és limitada a causa de la distribució heterogènia dels materials a la litosfera i de la heterogeneïtat en la deposició dels contaminants sobre el sòl. Aquesta limitació genera una incertesa en el mostreig que afecta als estudis de caracterització del medi i a les decisions que es prenguin sobre aquest medi.
- El grau d'humitat de les mostres afecta l'exactitud, la precisió i la sensibilitat de les anàlisis per espectrometria de fluorescència de raigs X portàtil, degut a que l'aigua presenta una major absorció de raigs X i afavoreix la dispersió dels raigs X incidents, donant lloc a una aparent disminució de la concentració, que no permetria detectar punts altament contaminats. Per avaluar l'efecte de la humitat s'han afegit a les 48 mostres recollides les quantitats d'aigua necessàries per assolir un contingut d'aigua del 5, 10 i 20%, determinant per ICP-OES la variació de la resposta de l'instrument.
- L'efecte matriu, que és el nom que rep el conjunt de variacions en les característiques físiques de la mostra, com la mida de partícula, la uniformitat, l'heterogeneïtat i les condicions de la superfície. La preparació de les mostres contribueix a resoldre aquestes deficiències.
- El poder de penetració dels raigs X, que fa que s'hagi d'omplir al màxim possible la cubeta per aconseguir les condicions de mesura més similars possibles a totes les mostres, tot optimitzant la comparabilitat de les mesures i minimitzant els possibles errors de calibratge, el possible augment del soroll de la mesura i una davallada de la precisió.
- Les possibles interferències entre elements per solapament entre línies d'energia de fluorescència, com és el cas del plom i de l'arsènic, amb efectes negatius en la determinació de l'arsènic.

Discussió dels resultats

Els resultats obtinguts en l'avaluació de l'efecte de la humitat, que es detallen en l'apartat 5.1., mostren que la resposta de l'instrument disminueix a mesura que augmenta el contingut en humitat de les mostres. De fet, l'anàlisi en mostres amb un 20% d'humitat proporciona concentracions aparents sensiblement inferiors (fins a un 14%) a les concentracions que s'obtenen quan les mostres tenen un mínim contingut en humitat.

Aquests resultats confirmen que la humitat provoca una desviació de signe negatiu en la determinació de les concentracions de metalls en les mostres. Definint un nivell d'error màxim

tolerable d'un 5%, no es recomana que les mostres de sòl tinguin un grau d'humitat superior al 10%. En cas contrari, és preferible que les mostres s'assequin abans d'analitzar.

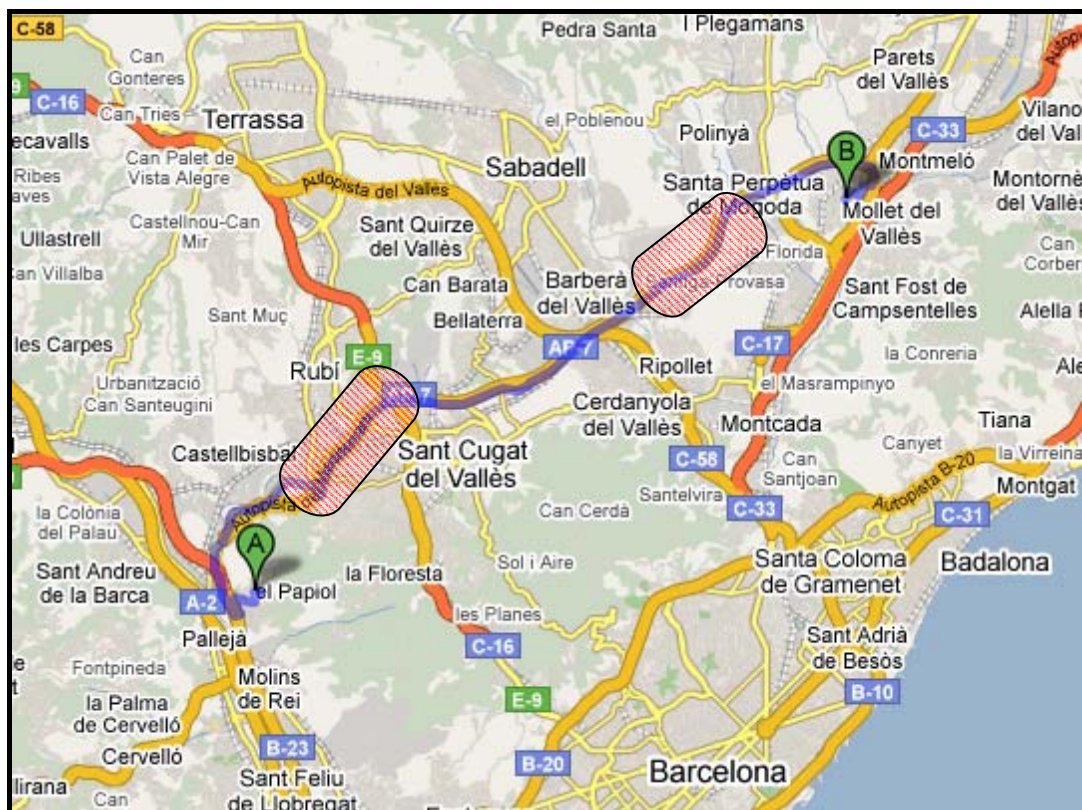
La comparació dels valors obtinguts en l'anàlisi per FP-XRF amb els nivells genèrics de referència (NGR), que es realitza a l'apartat 5.2., permet establir quatre agrupacions d'elements segons els resultats obtinguts:

- Elements estables, amb concentració per sota del límit d'actuació: arsènic i bari.
- Element estable, amb concentració per sobre del límit d'actuació: molibdè.
- Elements amb poques dades quantitatives, on totes les dades disponibles sobrepassen els límits d'actuació: mercuri i estany.
- Elements que presenten una distribució de concentracions molt heterogènies entre mostres i on la majoria de valors sobrepassen els límits d'actuació: coure, plom i zinc.

Els diagrames de caixes i els histogrames de les concentracions dels diferents elements quantificats, que es presenten a l'apartat 5.3.1., expliquen un comportament diferenciat de coure, plom i zinc envers la resta d'elements. Aquests tres metalls són els únics on els valors no es distribueixen seguint una campana de Gauss en torn al valor mitjà, sinó que presenten més aviat una distribució homogènia centrada en valors baixos. Aquests són indicis que els tres metalls podrien procedir de les emissions contaminants associades a la carretera.

Mitjançant l'anàlisi de components principals (ACP), tècnica estadística de síntesi de la informació que permet reduir el nombre de variables que expliquin la variabilitat de les dades de què disposem, s'ha pogut observar que coure, plom i zinc segueixen un comportament molt semblant en la totalitat de les mostres processades.

Tenint en compte totes aquestes evidències presentades, es pot afirmar que el coure, el plom i el zinc presents a les mostres procedeixen molt probablement de la contaminació antropogènica derivada del trànsit rodat. Es recomana la implementació de tasques de remediació, ja que en molts punts de mostreig se superen els nivells d'intervenció. De fet, la representació dels valors obtinguts assenyalen dues zones amb elevada probabilitat de trobar-se contaminades: la zona entre Rubí i Sant Cugat del Vallès i la zona entre Santa Perpètua de Mogoda i Barberà del Vallès, zones que es troben assenyalades en vermell en el següent mapa:



Finalment, la comparació entre els resultats obtinguts per FP-XRF i el mètode de referència, que es detalla a l'apartat 5.4., presenta una molt bona correlació per als tres elements considerats contaminants, per la qual cosa la tècnica d'espectrometria de fluorescència de raigs X es confirma com una tècnica vàlida per avaluar l'estat de contaminació d'un sòl o per efectuar un seguiment de tasques de remediació d'un sòl. Les diferències entre els valors obtinguts es poden explicar com a conseqüència de que la digestió amb aigua règia no té el poder suficient com per atacar totes les fraccions mineralògiques del sòl i, per tant, permetre alliberar el contingut total de metalls.

La comparativa entre tècniques es discuteix a l'apartat 5.4.4. En comparació amb la tècnica d'ICP-OES, els espectròmetres de FP-XRF presenten l'avantatge de requerir una mínima preparació de les mostres, amb l'estalvi de temps i diners que això implica. A més, la tècnica no destrueix la mostra analitzada, la qual cosa permet el contrast dels resultats obtinguts amb els proporcionats per una altra tècnica. D'altra banda, la precisió, l'exactitud i la sensibilitat no són tan bones com les que ofereix l'ICP-OES, però són suficients com per fer una exploració de l'estat de contaminació d'un sòl i, només en els casos on les concentracions siguin properes als nivells genèrics de referència, es recomana l'ús de l'ICP-OES per confirmar els resultats obtinguts.

Si bé la qualitat analítica de les dades no és tan bona com la proporcionada per l'ICP-OES, la FP-XRF permet augmentar la fiabilitat de les decisions que es prenguin sobre el medi, ja que es poden mostrejar més punts en menys temps, donat que el temps que es dedica des del mostreig fins a l'anàlisi és molt més curt en FP-XRF que en ICP-OES.

Conclusions

- ✚ L'espectrometria de fluorescència de raigs X portàtil constitueix una opció molt vàlida de cara a la caracterització i anàlisi elemental quantitatiu de mostres de sòl, i permet identificar i monitoritzar zones contaminades de manera ràpida, econòmica i fins i tot aplicable en el mateix camp de treball.
- ✚ Les característiques instrumentals que fan d'aquesta tècnica una opció preferent són la portabilitat, l'anàlisi multi-elemental simultani, la rapidesa en els temps d'anàlisi, una mínima etapa de preparació de mostra i el fet que sigui una tècnica no destructiva.
- ✚ Entre les limitacions destaquen les interferències entre alguns metalls, el fet que només mesuri concentracions totals d'elements, independentment de la forma en què es trobi (requeriment per conèixer la mobilitat i disponibilitat del metall en el medi) i l'efecte de la humitat. L'avaluació d'aquesta darrera limitació determina que no és recomanable que les mostres de sòl tinguin més d'un 10% d'humitat en el moment de l'anàlisi.
- ✚ Els resultats obtinguts per FP-XRF presenten una molt bona correlació amb els obtinguts pel mètode de referència, per la qual cosa esdevé una tècnica útil per a la diagnosi de l'estat de contaminació del sòl i la monitorització de tasques de remediació.
- ✚ En la carretera objecte d'estudi, els metalls coure, plom i zinc mostren una forta associació amb el trànsit rodat, i es consideren elements procedents de la contaminació. Aquests tres metalls superen clarament els nivells genèrics de referència, per la qual cosa es recomana la implementació de mesures correctives.

2. INTRODUCCIÓ

Dels gairebé 110 elements químics coneguts per l'ésser humà, 84 són metalls. Té sentit, doncs, pensar que existeixen elevades possibilitats de tenir contaminació metàl·lica en el medi ambient. Els metalls són elements naturals que, des de l'Edat de Ferro, han tingut un paper rellevant en el desenvolupament de les civilitzacions. La problemàtica que envolta els metalls es basa en el desenvolupament industrial i tecnològic de la societat actual, que requereix un ús creixent a la vida quotidiana, amb influència clarament negativa per a la salut.

Els països desenvolupats, que foren els primers en desenvolupar teixits urbans i en l'ús massiu dels metalls a les indústries, fruit d'una cultura de consum, també han estat els primers a experimentar els efectes nocius de la presència de contaminants metàl·lics en el medi ambient. També han estat els primers a desenvolupar l'estudi d'aquest tipus de pol·lució, així com a estudiar les possibles rutes que segueixen els contaminants i a desenvolupar una legislació que reguli l'emissió d'aquests.

Avui dia, són els països en vies de desenvolupament els que estan patint els efectes de la contaminació per metalls, ja que les legislacions als països desenvolupats són molt restrictives i les empreses més contaminants han optat per situar-se en països més pobres, que prioritzen el desenvolupament econòmic i, per tant, són més tolerants amb la contaminació.

Els metalls pesants tòxics més coneguts són mercuri, plom, cadmi i tal·li. També s'hi acostuma a afegir un semi-metall com l'arsènic i, en ocasions, algun no-metall com el seleni¹. Però no tots els metalls són perillosos. Alguns, malgrat ser tòxics, es troben de manera escassa o són poc solubles, de manera que difícilment passen a l'aigua o a la biota, és a dir, són poc disponibles.

Encara que la presència natural d'aquests metalls no hauria d'ésser perillosa, la seva producció ha crescut enormement d'ençà la Revolució Industrial: la presència de plom, coure i zinc es va multiplicar per deu entre els anys 1850 i 1990, amb l'increment d'emissions que això implica². La següent taula es descriu els principals usos dels metalls pesants avui dia:

Taula 1. Principals usos dels metalls. Font: www.edafologia.ugr.es

Metall	Usos
Ag	Fotografia, conductors elèctrics, soldadures, galvanització, encunyació, bateries, catalitzador
Al	Construcció, transport, envasos, indústria elèctrica i farmacèutica
As	Medicina, veterinària, aliatges, pirotècnia, esmalts, insecticides, pigments, pintura, productes electrònics i tints
Cd	Galvanització, pigments, bateries i aliatges de baix punt d'ebullició
Co	Aliatges, pigments, esmalts, vernissos i galvanització
Cr	Metal·lúrgia, materials refractaris, galvanització, adobats, pintures, conservació de fusta, indústria química
Cu	Indústria elèctrica i automobilística, construcció, fontaneria, llautó, algicides, conservació de fusta
Fe	Indústria del ferro i de l'acer
Hg	Producció de clorurs i sosa càustica, insecticides, indústria farmacèutica i metal·lúrgica, odontologia i catalitzador en la producció de polímers sintètics
Mn	Metal·lúrgia, bateries, indústria química, ceràmica
Mo	Metal·lúrgia, pigments, catalitzador, fabricació de vidre, additiu en lubricants i olis
Ni	Metal·lúrgia, bateries, equips solars, galvanització, catalitzador a la producció d'oli combustible
Pb	Bateries, benzina, pigments, municions, soldadures, pintura i indústria automobilística
Sb	Plàstics, ceràmica, vidre, pigments, productes químics combustibles
V	Metal·lúrgia, catalitzador, pigments
Zn	Aliatges, bronze i llautó, galvanització, bateries, pintura, productes agrícoles, cosmètics i medicina

Com a exemple, l'activitat industrial i minera deixa a l'ambient metalls tòxics com plom, mercuri, cadmi, arsènic i crom, molt perjudicials per a la salut humana i per a la majoria d'éssers vius. A més a més, les emissions antropogèniques contenen metalls que arriben a l'atmosfera i que acabem respirant (un bon exemple seria la combustió de nafta amb plom). D'altra banda, les aigües residuals no tractades, procedents de mines i fàbriques, arriben als rius i a les aigües

subterrànies. Quan s'abandonen els metalls tòxics en l'ambient, contaminen el sòl, arribant a la biota, acumulant-se en els teixits orgànics.

En la següent taula es presenten els canvis que durant el segle XX ha experimentat la producció dels diferents metalls pesants i les emissions d'aquests a finals del segle XX.

Taula 2. Evolució de la producció primària dels metalls pesants durant el segle XX (en 1000 tones/any)³.

Metall	Producció				Emissions en sòl
	Any 1930	Any 1950	Any 1980	Any 1985	Any 1980/90
Al	120	1.500	15.395	13.690	--
Cd	1	6	15	19	22
Cr	560	2.270	11.245	9.940	896
Cu	1.611	2.650	7.660	8.114	954
Fe	80.180	189.000	714.490	715.440	--
Pb	1.696	1.670	3.096	3.077	796
Mn	3.491	5.800	26.720	--	1.670
Hg	4	5	7	7	8
Ni	22	144	759	778	325
Sn	179	172	251	194	--
V	--	1,8	35	134	132
Zn	1.394	1.970	5.229	6.024	1.372

S'observen com la producció d'alguns metalls ha experimentat un ascens vertiginós en només 50 anys, destacant l'alumini (11308%), el cadmi (1800%), el crom (9380%), el coure (1675%), el níquel (3436%) i el zinc (332%).

Finalment, tot seguit es presenten les dades d'emissions globals dels diversos elements (en milers de tones):

Taula 3. Dades d'emissions globals de metalls pesants, desglossades segons origen antropogènic o natural.

Font: Assignatura de Toxicologia animal, impartida pel Dr. Raimon Guitart, UAB.

ELEMENT	ANTROPOGÈNICA	NATURAL	ANT./NAT.
As	78	2.8	27.9
Se	14	0.41	34.1
V	210	65	3.23
Cr	94	58	1.62
Mn	320	610	0.52
Co	4.4	7.0	0.63
Ni	98	28	3.50
Cu	260	19	13.7
Zn	840	36	23.3
Mo	51	1.1	46.4
Ag	5	0.06	83.3
Cd	5.5	0.29	19.0
Sn	43	5.2	8.27
Hg	11	0.04	278
Pb	2000	5.9	339

D'aquestes dades es desprèn que hi ha metalls que el medi no pot assimilar, donat que les emissions antropogèniques són molt superiors a les emissions naturals, de manera que els metalls es concentren en el medi i es provoca la contaminació. Tenint en compte que molts d'ells presenten una elevada toxicitat, com en el cas del mercuri i el plom, el problema per als ecosistemes i la salut humana és patent. A més, en aquests dos casos, ambdós metalls tenen unes emissions antropogèniques 300 vegades per sobre de les emissions naturals.

2.1. TOXICITAT DELS METALLS PESANTS

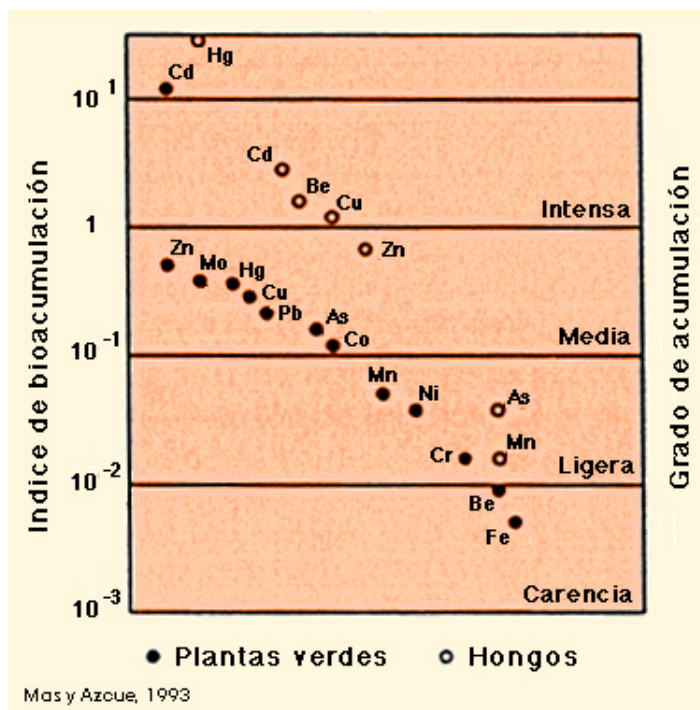
Es considera metall pesant aquell element que té una densitat igual o superior a 5 g/cm^3 quan es troba en forma elemental, o que té un nombre atòmic igual o superior a 20 (excloent els metalls alcalins i alcalinoterris). La seva presència a l'escorça terrestre és inferior al 0,1% i gairebé sempre inferior al 0,01%⁴. Existeixen altres metalls que, malgrat ser lleugers o ser no metalls, s'associen als metalls pesants per presentar orígens i comportaments similars, com és el cas de l'arsènic (semi-metall), el bari o el seleni (no-metall).

La perillositat dels metalls pesants rau en el fet que aquests no són ni química ni biològicament degradables, de manera que, un cop emesos, poden romandre en el medi ambient durant segles. A més, diversos metalls pesants són bioacumulables, i la seva concentració en els éssers vius augmenta a mesura que passa el temps i que es puja en la xarxa tròfica (és a dir, tenen la capacitat de bioacumular-se). A més, els metalls pesants tenen una elevada vida mitjana en els teixits orgànics, la qual cosa dificulta la seva eliminació en els cossos dels organismes vius⁵.

Es poden diferenciar dos grups dintre dels metalls pesants:

- Oligoelements (o micronutrients), que són necessaris en concentracions de traces per tal que els organismes completin el seu cicle vital. Per sobre d'aquestes concentracions petitíssimes, són tòxics. En aquest grup s'engloben As, B, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Se i Zn.
- Metalls pesants sense funció biològica coneguda, que provoquen disfuncions en el funcionament dels organismes quan són presents en els éssers vius. Són altament tòxics i tenen la propietat de bioacumular-se. Sota aquest grup es troben Bi, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb i Sb.

El concepte de bioacumulació es refereix a l'acumulació de contaminants en els organismes, i l'índex de bioacumulació s'expressa per la relació entre la quantitat d'un contaminant i la concentració d'aquest contaminant en el sòl.



D'entre els ions més tòxics destaquen el Cd i el Hg. El cadmi es troba en forma catònica i té propietats semblants a l'ió calci. El cadmi experimenta una interacció molt forta amb els components del sòl, fins i tot més que les que experimenta el calci. La presència de cadmi, degut a la seva extrema toxicitat i a les seves propietats bioacumulatives, dona lloc a situacions molt problemàtiques en cas de vessament.

En relació al mercuri, aquest es troba en forma precipitada com a hidròxid de mercuri, $\text{Hg}(\text{OH})_2$, però en medis no molt oxidants, el Hg (II) pot reduir-se a Hg(I) i posteriorment a mercuri metàl·lic, que és molt volàtil i es difon molt fàcilment a través dels porus del sòl.

Figura 1. Índex de bioacumulació de metalls pesants en plantes verdes i fongs⁶.

2.1.1. EFECTES TOXICOLÒGICS DELS METALLS PESANTS MÉS RELLEVANTS^{7,8}

La majoria de metalls pesants presenten, en elevades concentracions, un efecte advers sobre la salut humana, especialment sobre la salut dels nens, que posseeixen una major capacitat d'absorció de metalls pesants degut a què tenen sistemes de digestió activa i sensibilitat a la hemoglobina.

Antimoni (Sb)

L'antimoni s'utilitza en l'esmalt de les cassoles, per endurir-les. Les llaunes, que habitualment es fan d'estany, són també riques en antimoni. Així doncs, presenta una problemàtica de tipus alimentari.

- Efectes toxicològics: cefalea, nàusees, vòmits i diarrea, irritació de les membranes mucoses, dolor abdominal, feblesa, depressió, coma i mort.
- Tractament: dimercaprol.

Arsènic (As)

L'arsènic té característiques de metall, tot i ser un no-metall. Existeix un nombre elevat de fonts d'arsènic, donat que és un element molt abundant a l'escorça terrestre. El representant més conegut és el triòxid d'arsènic (As_2O_3), però també es troben grans quantitats d'arsènic orgànic (arsenobetaína), que s'elimina ràpidament i no té caràcter acumulatiu.

La toxicitat de l'arsènic varia segons la substància (essent els compostos trivalents més tòxics que els pentavalents), segons la solubilitat del producte i segons la via d'exposició, però segons un estudi, els riscos toxicològics de l'arsènic apareixen a partir de les 40 ppm⁹. L'arsènic inactiva tots els enzims amb ponts SH, essencials pel seu funcionament. És un potent verí capil·lar.

- Simptomatologia aguda (segons la quantitat ingerida): diarrea profusa (tenyida de sang), còlic intens, deshidratació, debilitat, depressió, mort en 1-3 dies.
- Simptomatologia crònica: alteracions nervioses, lesions cutànies, cirrosi hepàtica, problemes circulatoris perifèrics i càncer.
- Tractament: BAL (british anti-lewisite, antídoto que s'acobla amb el tòxic, impeding que aquest s'absorbeixi o actuï), tiosulfat sòdic, rentat gàstric, oli mineral, antibiòtics, analgèsics, fluids i electròlits i vitamines.

Cadmi (Cd)

Històricament relacionat amb la intoxicació de Fuchu, al Japó, el 1947, quan el cadmi es va incorporar a les plantes d'arròs, i va provocar una intoxicació crònica massiva (malaltia d'Itai-Itai). Un dels problemes que presenta és que el seu temps de vida mitjana és bastant elevat, de 10 a 30 anys, per la qual cosa és bioacumula en els teixits.

El seu ús ha anat decreixent degut a la seva toxicitat.

Els seu mecanisme d'acció es basa en la inhibició enzimàtica, unint-se als grups tiol (formant metal·lotioneïnes).

- Simptomatologia aguda: vòmits, diarrees, dolors musculars i abdominals, dany hepàtic i insuficiència renal.
- Simptomatologia crònica: malalties pulmonars (COPD, chronic obstructive pulmonary disease), renals i càncer.
- Tractament: EDTA, suplementes alimentaris de seleni, cobalt i zinc.

Coure (Cu)

Es tracta d'un metall que ha tingut períodes en els que se l'ha considerat com un tòxic molt perillós. Tots els aliments porten coure, però les llegums, els fruits secs, el fetge, els peixos i les ostones són especialment rics en coure.

El coure apareix en els aliments per diverses raons: terres o aigües naturalment riques en coure, contaminació per indústries o mines, adobs, utilització com a pesticida (fungicida i alguicida), utensilis de coure (maquinària, llaunes o altres). També s'utilitza en la protecció de

teulades (especialment al nord d'Europa), en el material de destil·lació i en la fabricació de monedes (els cèntims d'euro en són un exemple).

El coure presenta un gust metàl·lic i de sequedat a la boca.

- Simptomatologia: dolors abdominals, dispèpsia (dolors i malestar a la zona abdominal semblant a la indigestió), diarrees, col·lapse i mort. Quan es desenvolupa passa de la insuficiència hepàtica a la insuficiència respiratòria i, finalment, a la insuficiència renal.
- Tractament: quelants (com la penicil·lamina o el BAL), suplementes de molibdè i sulfats.

Crom (Cr)

Les fonts principals de crom són la mineria, la indústria química, els colorants, els plaguicides i el cromat electrolític (galvanoplàstia). El crom 6+ presenta més toxicitat que el crom 3+.

Efectes toxicològics. Irritació i úlcera gastrointestinal, hepatitis, nefritis, color groc a les dents, dermatitis, perforació de l'envà nasal i càncer de pulmó.

Estany (Sn)

L'estany porta associada una problemàtica alimentària, donat el seu ús en llaunes de conserves. Si es fan servir compostos d'estany càustics, es comporta com a irritant gastrointestinal. Si no és d'aquesta manera, l'estany i les sals inorgàniques d'estany requereixen dosis altes i repetides per produir algun tipus d'efecte tòxic. Per tant, es tracta d'un metall lleugerament tòxic.

Mercuri (Hg)

El mercuri inorgànic es pot trobar en diverses formes: com a mercuri elemental, com a clorur mercúric (sublimat corrosiu, HgCl_2), o com a clorur mercuriós (Hg_2Cl_2 , emprat als elèctrodes de Calomelans).

- Simptomatologia: vòmits, diarrea sanguinolenta, insuficiència renal, necrosi mucosa gastrointestinal, lesions renals.
- Tractament: tiosulfat sòdic, BAL, DMSA (àcid dimercaptosuccínic).

Malgrat això, el mercuri orgànic és més tòxic que l'inorgànic. L'inorgànic pot matar, però no és tan perillós com l'orgànic, ja que s'absorbeix menys.

Molibdè (Mo)

Es tracta d'un metall poc tòxic, i presenta problemes bàsicament en el bestiar boví.

- Efectes toxicològics: provoca diarrees greus i despigmentació del pèl.
- Tractament: suplementes de coure (coure i molibdè són dos metalls que es complementen i equilibren: és necessària una relació de concentracions Cu:Mo de 10:1).

Níquel (Ni)

El níquel s'utilitza sobretot per a la protecció d'altres metalls.

- Efectes toxicològics: problemes pulmonars (per via inhalatòria) i dermatitis de contacte (per via tòpica com, per exemple, en joiers). Per via digestiva (menys freqüent), es produeixen nàusees, vòmits, dolor abdominal i gastritis hemorràgica.

Plom (Pb)

El plom s'empra habitualment com a perdigons de caça i tir esportiu, ploms de pesca, pintures i bateries de cotxes. Abans tenia moltes més aplicacions: antidetonant en carburants, joguines, canonades d'aigua, soldadures, acumuladors elèctrics, pesticides, etc.

La simptomatologia afecta a molts sistemes i òrgans, però principalment ataca el sistema digestiu, l'hematopoiètic, i el nerviós, per interacció enzimàtica. El seu mecanisme d'acció és bastant lent (mata poc a poc).

- Efectes toxicològics en humans: anorèxia, vòmits, debilitat, anèmia, irritabilitat, atàxia (descoordinació en el moviment de les parts del cos), paràlisi muscular, trastorns sensorials i disminució del coeficient d'intel·ligència. També s'observa una línia a les genives (línia de Burtow) que és característica de la intoxicació per plom.
- Tractament: EDTA, BAL o D-penicil·lamina, complexe vitamínic B, vitamina C, sedants, rentat gàstric, enemes, purgants salins, fluids i electrolits, corticoesteroides, antibiòtics.

Seleni (Se)

La intoxicació per seleni es dona sobretot en animals i en certes parts del món de climatologia semidesèrtica. La contaminació de moltes altres zones és deguda a seleni provinent de residus industrials i/o agrícoles. Algunes plantes (conegudes com a seleníferes) incorporen el seleni en forma d'aminoàcids alterats (seleniocisteïna i seleniometionina), on el seleni substitueix el sofre. D'aquesta manera, el seleni entra a la xarxa tròfica.

La intoxicació es manifesta principalment per còlic, meteorisme (excés de gasos intestinals), diarrea, incoordinació, febre i dispnea (dificultat respiratòria). En la intoxicació crònica s'observa atàxia, ceguera parcial, paràlisi, pèrdua de pèl, deformació i despreniment de peülles o cascs.

Zinc (Zn)

Ús estès en joguines i com a metall galvanitzat. El zinc, a l'igual que l'estany i l'antimoni, presenta una problemàtica alimentària en utensilis de metall galvanitzat.

Es tracta d'un element essencial que pot interferir en l'absorció de coure. Es podria classificar com de toxicitat intermitja.

Les intoxicacions accidentals per zinc són més aviat rares, essent més freqüents el seu ús en intents de suïcidi. Els seus efectes toxicològics són nàusees, vòmit, diarrea sanguinolenta, col-lapse i mort.

2.1.2. LLINDARS DE TOXICITAT

Els llindars de toxicitat per als diferents contaminants es defineixen a partir dels valors normals que presenten els sòls naturals, no contaminats. A partir d'aquest fons geoquímic s'estableixen els llindars mínims que poden representar contaminació i es defineixen els nivells de toxicitat. Aquests nivells s'hauran de contrastar amb estudis sobre la repercussió d'aquests nivells sobre vegetals i animals.

Els nivells de toxicitat contemplen dos nivells a partir dels quals es desenvolupen tasques:

- Els nivells de referència, que comporten sistemes d'alerta, vigilància i control.
- Els nivells d'intervenció, que obliguen a prendre mesures correctives.

La toxicitat d'un sòl deguda als metalls pesants és una conseqüència directa de les seves concentracions en les fases bioassimilables, que són la solució del sòl i les formes adsorbides. Aquesta fracció assimilable és equiparable a la fracció extreta al laboratori emprant EDTA o DTPA i a partir d'aquesta fracció es podrien establir els nivells de toxicitat⁴. El problema que presenta aquest sistema és la dificultat d'extracció, per la qual cosa les normatives avaluen la quantitat total de l'element tòxic present.

Se suposa que existeix un equilibri entre la fase soluble i la quantitat total present, però en aquest equilibri hi intervenen nombrosos factors que depenen tant de l'element tòxic com de les característiques del propi sòl. Per a una mateixa concentració d'elements tòxics en un sòl, la concentració de la fase assimilable serà molt més elevada per a un sòl àcid que per a un neutre o bàsic.

En conclusió es podria dir que la concentració en la fase assimilable és una mesura directa del risc real o present, mentre que la concentració total és vàlida per avaluar la perillositat potencial i representa de manera aproximada la toxicitat d'un sòl.

2.2. LEGISLACIÓ MEDIAMBIENTAL

Encara que no existeix un únic nivell de toxicitat d'un contaminant per a tots els sòls, cultius o usos, s'han desenvolupat diverses legislacions al respecte.

El fet que el sòl sigui un compartiment d'alt nivell d'intercanvi amb molts altres compartiments de la biosfera (aire, aigua, biota, etc.), fa que les lleis que li afecten siguin interdisciplinàries, com s'observen en les lleis que es detallen a continuació.

2.2.1. LEGISLACIÓ COMUNITÀRIA

A nivell comunitari, la Comissió Europea va proposar el 2006 un marc i una sèrie d'objectius comuns (Estratègia temàtica) per prevenir la degradació del sòl, preservar les funcions d'aquest i rehabilitar els sòls degradats. Aquesta estratègia i la proposta que forma part d'aquesta preveuen la definició de zones de risc i dels terrenys contaminats, així com la rehabilitació dels sòls degradats.

L'Estratègia Temàtica per a la protecció del sòl de la UE proposa mesures per protegir el sòl i preservar les seves funcions ecològiques, econòmiques, socials i culturals. Inclou l'establiment d'un marc jurídic que permeti la protecció i l'ús del sòl de manera sostenible, la integració de les polítiques nacionals i comunitàries de protecció del sòl, el reforçament dels coneixements en aquest àmbit i una major conscienciació de la població.

En aquest context, tant el Parlament Europeu com el Consell Europeu fan el 22 de setembre de 2006 una proposta de Directiva per establir un marc per a la protecció del sòl. Això implica la modificació de la Directiva 2004/35/CE, de 21 de abril de 2004, sobre responsabilitat mediambiental en relació amb la prevenció i reparació de danys mediambientals.

La proposta de Directiva constitueix un dels elements principals de l'Estratègia Temàtica que permetrà als Estats membres adoptar disposicions ajustades a les condicions locals, dirigides a determinar els problemes, prevenir la degradació del sòl i rehabilitar els sòls contaminats o degradats.

En relació a la contaminació dels sòls, la proposta de Directiva preveu que:

- Els Estats puguin prendre les mesures adequades per prevenir la contaminació del sòl per substàncies perilloses. Així mateix, els Estats hauran d'elaborar un inventari de sòls contaminats quan la concentració de les substàncies presents suposi un risc important per la salut humana o el medi ambient i incloure a l'inventari aquelles instal·lacions on hagin tingut en el passat activitats potencialment contaminants (abocadors, aeroports, ports, instal·lacions militars, etc.).
- En la compravenda d'aquest tipus d'instal·lacions, el propietari o el comprador potencial hauran de proporcionar a l'autoritat nacional competent i a la part compradora o venedora un informe sobre l'estat del sòl. Aquest informe l'haurà de realitzar una persona o un organisme autoritzat per l'Estat, i s'haurà d'incloure a la transacció.
- Els Estats membres hauran de procedir a la rehabilitació dels terrenys contaminats, d'acord a una estratègia nacional que fixi les prioritats de rehabilitació. Quan no sigui possible cobrar el cost de la rehabilitació del sòl a la persona responsable, l'Estat haurà de proveir els mitjans de finançament per a la rehabilitació del terreny.

En el passat, malgrat no existir res semblant a una Directiva de sòls, sí han existit una sèrie de Directives que afectaven directament la preservació i gestió dels sòls, ordenades per importància i de més recents a menys recents:

Taula 4. Altres legislacions ambientals comunitàries en matèria relacionada amb metalls pesants.

Font: pàgina web de l'Agència de Residus de Catalunya (ARC), <http://www.arc-cat.net/es/normativa/>

Normativa	Temàtica
Directiva 2006/12/CE	Relativa als residus
Directiva 99/31/CE	Relativa a l'abocament dels residus
Directiva 91/689/CEE	Relativa als residus perillosos
Decisió de la Comissió del 16 de gener de 2001	Nova redacció de la llista/catàleg de residus

2.2.2. LEGISLACIÓ ESTATAL

Dintre de les normatives estatals, destaquen les següents en matèria de sòls contaminats o de gestió de residus:

Taula 5. Legislació ambiental estatal en matèria relacionada amb els metalls pesants.

Font: pàgina web de l'Agència de Residus de Catalunya (ARC), <http://www.arc-cat.net/es/normativa/>

Normativa	Temàtica
Ley 10/1998, del 21 d'abril	Residus (modificada per la Ley 62/2003)
Ley 20/1986	Llei bàsica de residus tòxics i perillosos
RD (Reial Decret) 9/2005, del 14 de gener	S'estableix la relació d'activitats potencialment contaminants del sòl i els criteris i estàndards per a la declaració de sòls contaminats.
RD 1481/2001, del 27 de desembre	Es regula l'eliminació de residus mitjançant dipòsit en abocadors.
RD 45/1996, del 19 de gener	Es regulen diversos aspectes relacionats amb les piles i els acumuladors que continguin determinades matèries perilloses.
RD 1310/1990, del 29 d'octubre	Regulació de la utilització de fangs de depuració en el sector agrari
RD 258/1989, del 10 de març	Normativa General sobre vessament de substàncies perilloses des de terra
RD 833/1988, del 20 de juliol	Reglament per a l'execució de la Ley 20/1986 (modificat pel RD 952/1997, de 20 de juny)
Resolució del 14 de juny del 2001 de la Secretaria General de Medi Ambient	Aprovació del Pla Nacional de Fangs de Depuradores d'Aigües Residuals
Resolució del 28 d'abril de 1995 de la Secretaria d'Estat de Medi Ambient	Aprovació del Pla Nacional de Residus Perillosos (1995-2000)

2.2.3. LEGISLACIÓ AUTONÒMICA CATALANA

El marc normatiu vigent a Catalunya en matèria de sòls contaminats està compost de tres elements, que es descriuen a continuació:

- 1) L'article 15 de la Llei 6/1993 (autonòmica), de 15 de juliol, reguladora dels residus, que regula el concepte d'espai degradat i estableix un règim de responsabilitats per a la seva regeneració. Aquesta llei fou modificada per la Llei 15/2003, de 13 de juny.

L'objecte d'aquesta llei és la regulació de la gestió dels residus en l'àmbit territorial de Catalunya, en el marc de les competències de la Generalitat en matèria d'ordenació del territori, de protecció del medi ambient i de preservació de la natura.

En referència a metalls, considera infracció molt greu el seu abandonament o la seva gestió no autoritzada (article 68), i contempla els metalls com a subjectes a operacions de valorització (annex II), d'acord amb la Directiva 91/156/CE.

- 2) Els articles 27 i 28 de la Llei bàsica 10/1998 (estatal), de 21 d'abril, de residus. Aquests dos articles fan referència a la Declaració de sòl contaminat, així com a la reparació per via convencional dels danys al medi ambient per sòls contaminats. La Declaració de sòl contaminat comporta la obligació a la seva recuperació per part dels qui l'han contaminat.
- 3) Reial decret 9/2005 (estatal), de 14 de gener, segons el qual s'estableix la relació d'activitats potencialment contaminants del sòl, els criteris i els estàndards per a la declaració de sòls contaminats.

L'article 4 d'aquest Reial Decret estableix que cada comunitat autònoma podrà declarar un sòl com a contaminat segons els usos inclosos a l'annex III del mateix Reial Decret. La valoració de la contaminació es farà tenint en compte l'objecte de protecció, que podrà ser la salut humana o bé els ecosistemes, i l'ús actual i futur del sòl. També estableix els

paràmetres que s'hauran de tenir en compte per a la valoració de riscos en la salut humana o en els ecosistemes.

Aquest Reial Decret delega en les comunitats autònomes la delimitació dels sòls on es consideri prioritària la protecció de l'ecosistema del qual formen part, així com els grups d'organismes que han d'ésser objecte de protecció.

Existeixen altres normatives que complementen les esmentades, que es resumeixen en aquesta taula:

Taula 6. Altres normatives d'àmbit autonòmic català en matèria relacionada amb els metalls pesants.

Font: pàgina web de l'Agència de Residus de Catalunya (ARC), <http://www.arc-cat.net/es/normativa/>

Normativa	Temàtica
Llei 16/2003, del 13 de juny	Finançament de les infraestructures de tractament de residus i del cànon sobre la deposició de residus
Llei 11/2000, del 13 de novembre	Reguladora de la incineració de residus
Llei 3/1998, del 27 de febrer	Llei d'Intervenció Integral de l'Administració ambiental.
Llei 12/1981, de 24 de desembre	Establiment de normes addicionals de protecció dels espais d'especial interès natural afectats per activitats extractives
Decret 80/2002, del 19 de febrer	Desplega la Llei 11/2000, reguladora de la incineració de residus
Decret 219/2001, d'1 d'agost	Modificació parcial del Decret 93/1999
Decret 217/1999, del 27 de juliol	Gestió de vehicles fora d'ús
Decret 93/1999, del 6 d'abril	Procediments de gestió de residus
Decret 34/1996, del 9 de gener	Aprovació del Catàleg de residus de Catalunya
Decret 323/1994, de 4 de novembre	Regulació de les instal·lacions d'incineració de residus i límits de les seves emissions a l'atmosfera.
Decret 327/1993, del 9 de desembre	Organització i funcionament del Consell Assessor de la Gestió de residus industrials de Catalunya
Decret 245/1993, del 14 de setembre	Aprovació dels Estatuts de la Junta de Residus
Decret 114/1988, del 7 d'abril	Avaluació d'Impacte Ambiental
Decret 64/1982, de 9 de març	Reglamentació parcial del tractament de deixalleries i residus
Ordre de 15 de febrer de 1996	Valorització d'escòries
Ordre del 6 de setembre de 1988	Prescripcions en el tractament i l'eliminació dels olis usats
Ordre de 6 de juny de 1988	Desplegament parcial del Decret 343/1983 sobre normes de protecció del medi ambient d'aplicació a les activitats extractives

2.2.4. NIVELLS GENÈRICS DE REFERÈNCIA (NGR)

El Reial Decret 9/2005, dels 14 de gener, va deixar a les mans de cada Comunitat Autònoma la potestat de definir uns criteris propis per a la definició d'un sòl contaminat.

De manera concreta, la Generalitat de Catalunya, a través de l'Agència de Residus de Catalunya (ARC) va establir dos nivells genèrics de referència (expressats en ppm (mg/kg) de mostra seca):

- Per a la protecció de la salut humana

S'estableixen tres categories:

- Ús industrial, més permissiva tenint en compte que una persona no hi viu allà,
- Ús urbà, que és més estricta perquè és on la persona resideix i on la persona es troba més exposada a possibles contaminacions
- Altres usos.

Taula 7. Nivells genèrics de referència per a la protecció de la salut humana (en mg/kg de mostra seca). Font: pàgina web de l'Agència de Residus de Catalunya <http://www.arc-cat.net/es/altres/sols/ngr.html>

Element	ÚS INDUSTRIAL (mg/kg m.s.)	ÚS URBÀ (mg/kg m.s.)	ALTRES USOS (mg/kg m.s.)
Antimoni	30	6	6
Arsènic	30	30	30
Bari	1.000	880	500
Beril·li	85	40	10
Cadmi	55	5	1
Cobalt	90	45	20
Coure	1.000	310	50
Crom total	1.000	1.000	100
Crom (VI)	20	10	1
Estany	1.000	1.000	50
Mercuri	30	3	2
Molibdè	65	7	3
Níquel	1.000	460	45
Plom	540	55	55
Seleni	70	7	0,7
Tal·li	40	4	1
Vanadi	1.000	190	130
Zinc	1.000	640	100

* En aplicació del criteri de contigüitat

* En aplicació dels valors de referència

* En aplicació del criteri de reducció

- Per a la protecció dels ecosistemes

Taula 8. Nivells genèrics de referència per a la protecció dels ecosistemes. Font: pàgina web de l'Agència de Residus de Catalunya <http://www.arc-cat.net/es/altres/sols/ngr.html>

Element	NGR (mg/kg m.s.)
Antimoni	1,4
Arsènic	10
Bari	43
Beril·li	1,3
Cadmi	0,3
Cobalt	11
Coure	15
Crom total	20
Estany	2,8
Mercuri	0,1
Molibdè	1,1
Níquel	22
Plom	22
Seleni	0,4
Tal·li	0,5
Vanadi	73
Zinc	56

La divergència observada entre ambdues taules és deguda a la diversitat de sòls i a les diferències en les seves propietats.

2.3. SÒLS I SEDIMENTS CONTAMINATS

Les causes que fan que un sòl estigui contaminat no són exclusivament antropogèniques. Es poden donar concentracions anòmales per causes naturals, ja que els metalls pesants són molt estables en el sòl i durant la meteorització (procés natural de transformació de les roques per formar sòl), els metalls acostumen a concentrar-se. Normalment les aportacions naturals no superen els llindars de toxicitat, ja que els metalls pesants que habitualment es troben a les roques es troben en formes molt poc assimilables pels organismes. Entre les aportacions naturals, també hem de considerar les activitats volcàniques, que emeten metalls pesants tals com As, Hg o Se.

Les següents taules reuneixen els nivells de composició en metalls pesants de diversos compartiments ambientals.

Taula 9. Nivells de composició en metalls pesants en roques i sòls⁴. Unitats: mg/Kg.

Elemento	Granitos	Basalto	Esquisto	Caliza	Arenisca	Suelos
Ag	0,04	0,1	0,07	0,12	0,25	0,05
Al (*)	7,7	8,8	8,8	9	4,3	7,1
As	1,5	1,5	13	1	1	6
Cd	0,09	0,13	0,22	0,028	0,05	0,35
Co	1,0	35	19	0,1	0,3	8
Cr	4	90	90	11	35	70
Cu	13	90	39	5,5	30	30
Fe (*)	2,7	5,6	4,8	1,7	2,9	4
Hg	0,08	0,012	0,012	0,18	0,29	0,06
Mn	400	1500	850	620	460	1000
Mo	2	1	2,6	0,16	0,2	1,2
Ni	0,5	150	68	7	9	50
Pb	24	3	23	5,7	10	35
Se	0,05	0,05	0,5	0,03	0,01	0,4
Sn	3,5	1	6	0,5	0,5	4
Zn	52	100	120	20	30	90

Taula 10. Nivells de composició en metalls pesants en éssers vius i aigües⁴.

Elemento	Plantas terrestres (mg/kg)	Mamíferos (mg/kg)	Peces marinos (mg/kg)	Aire (Polo Sur) (ng/kg)	Agua marina (µg/l)	Agua continental (µg/l)	Lluvia (µg/l)
Ag	0,01-0,8	0,01-0,44	0,04-0,1	-	0,040	0,3	0,006
Al (*)	90-530	0,7-28	20	0,67	2,0	300	2,1-105
As	0,2-7	<1,6	0,2-10	0,006	1,3-2,5	0,5	-
Cd	0,1-2,4	0,1-3,2	0,1-3	<0,4	<0,025	0,1	0,02-0,06
Co	<1	<1	0,02	<0,03	0,020	0,2	0,17-0,95
Cr	0,03-10	0,01-33	0,03-2	<0,03	0,09-0,55	1,0	-
Cu	5-15	1-26	0,7-15	0,51	0,01	3,0	0,01-15
Fe (*)	70-700	3-380	1-15	<29	2,0	500	0,4-84
Hg	<0,02	0,02-0,7	0,4	<0,01	<0,012	0,1	-
Mn	20-700	0,2-14	0,3-4,6	1,2	0,2	8,0	-
Mo	0,06-3	0,02-0,7	1	<0,2	10,0	0,5	0,01-12
Ni	1-5	0,7-1,2	0,1-4	<2	0,02-0,7	0,5	-
Pb	1-13	0,2-30	0,01-2	3,6	<0,02	3,0	-
Se	0,03	0,4-9	0,2	0,005	0,06-0,12	0,2	0,01-0,77
Sn	0,02-2	0,01-2	-	-	0,004	<0,01	<0,01
Zn	20-400	75-240	10	0,027	<0,6	10,0	0,05-100

Desglossant per tipus de roques, les roques ígnies ultrabàsiques (com la peridotita i la serpentina, amb alt contingut en Cr, Ni, Cu i Mn) presenten els continguts més alts en metalls pesants. A continuació es troben les roques ígnies bàsiques (com el gabre i el basalt). Les menors concentracions es troben en les roques ígnies àcides (com el granit) i les sedimentàries (com les sorrenques i les calcàries).

A les roques, els metalls pesants que es troben habitualment en més alta concentració són el Cr, Mn i Ni, seguits del Co, Cu, Pb i Zn. Els continguts habitualment més baixos són els de As, Cd i Hg (aquests, precisament, són els metalls que presenten una major toxicitat).

En canvi, als sòls, els més abundants són el Mn (fins a 10.000 ppm), Cr, Zn, Ni i Pb (de 1 a 1.500 ppm). En menors concentracions es troben el Co, Cu i As (0,1 – 250 ppm) i finalment el Cd i el Hg (0,01 – 2 mg/Kg).

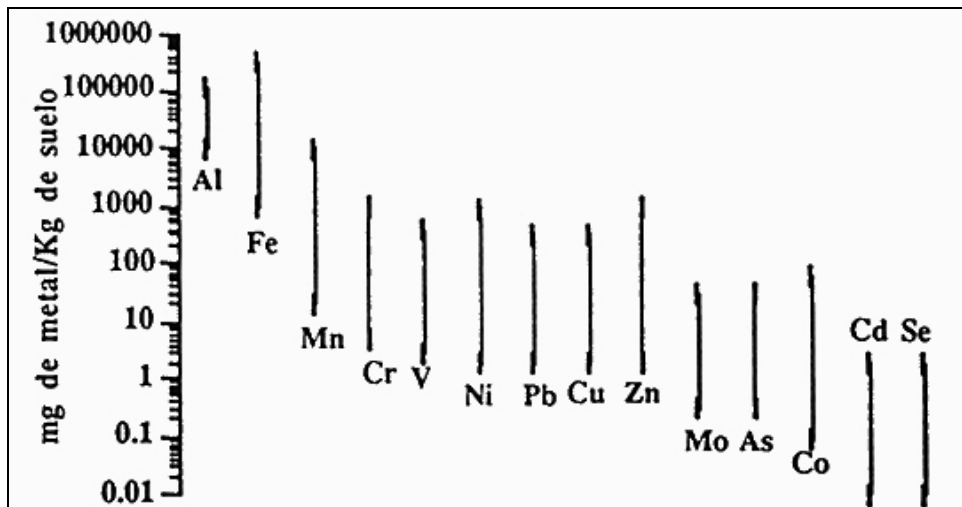


Figura 2. Variació en la concentració de metalls en sòls. Font: www.edafologia.ugr.es

Els processos edafogenètics, així com la composició de les roques, determinen les concentracions anteriorment descrites. No obstant, les activitats antropogèniques causen alteracions en el sistema, originant situacions on té lloc un increment, en ocasions considerable, del contingut en metalls del sòl.

Dintre de les activitats antròpiques més contaminants per al sòl destaquen:

- Les emissions industrials. La combustió de carbó és una de les principals fonts de deposició de metalls en sòls. Les centrals tèrmiques de combustió de petroli poden ser fonts de plom, níquel i vanadi. Les fonts industrials més importants de metalls inclouen fàbriques de ferro i acer, que emeten metalls pesants que es troben a les menes de ferro, com per exemple el níquel. Les fàbriques de bateries poden emetre quantitats importants de plom. A més, els metalls associats amb àrees altament industrialitzades inclouen As, Cd, Cr, Fe, Ni, Pb, Zn i Hg.
- Els vessaments d'activitats mineres i activitats metal·lúrgiques. El procés de mineria implica l'extracció de les menes, el processat preliminar, l'evacuació de residus i el transport dels productes semi-processats. A banda de la contaminació localitzada de metalls que pugui tenir lloc, la pols originada pot dipositar-se a molts quilòmetres de distància. Les activitats mineres generen elevats nivells de contaminació per Cu, Ni, As, Se, Fe i Cd.
- L'aplicació de plaguicides i altres productes químics agrícoles i fangs residuals.
- Residus domèstics. Aproximadament el 10% dels rebuigs domèstics estan compostos de metalls. Un dels problemes més crítics de les societats modernes és la manera de desfer-se d'aquest volum d'escombraries. Avui dia, es plantegen dues alternatives: enterrar o incinerar. L'enterrament pot contaminar les aigües subterrànies, mentre que la incineració pot contaminar l'atmosfera en alliberar els metalls més volàtils.
- El tràfic rodat, que provoca grans quantitats de partícules que, després d'un cert temps de romandre en l'atmosfera, acaben precipitant en els sòls.

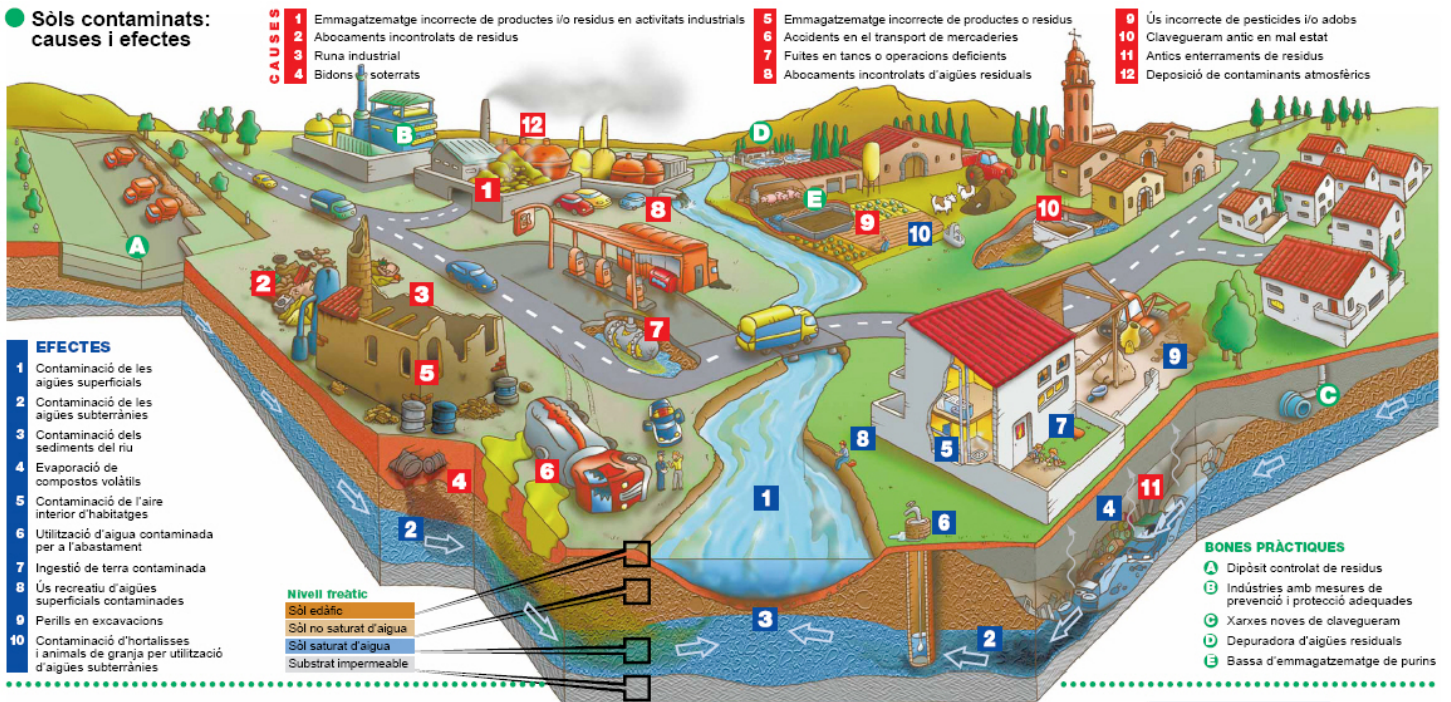


Figura 3. Causes, efectes i bones pràctiques en sòls contaminats.

Font: Agència de Residus de Catalunya.

Així, la contribució de les diferents activitats a la contaminació dels sòls pot ésser quantificada segons la següent taula:

Taula 11. Aportació de les diferents activitats a la contaminació de sòls per metalls pesants⁴.

Font	Contribució (%)
Cendres de combustió	74
Residus urbans	9
Torba	6
Residus metal·lúrgics	6
Residus de matèria orgànica	3
Fertilitzants	2

2.4. DINÀMICA DELS METALLS PESANTS EN EL SÒL

El moviment de metalls pesants és de gran importància perquè implica un risc de contaminació de les aigües freàtiques i un deteriorament de l'aigua potable. No tots els metalls es comporten d'igual manera: cada metall té unes propietats que defineixen un comportament diferenciat en el sòl.

El següent diagrama il·lustra els mecanismes que comporten la mobilitat dels metalls pesants en un sòl:

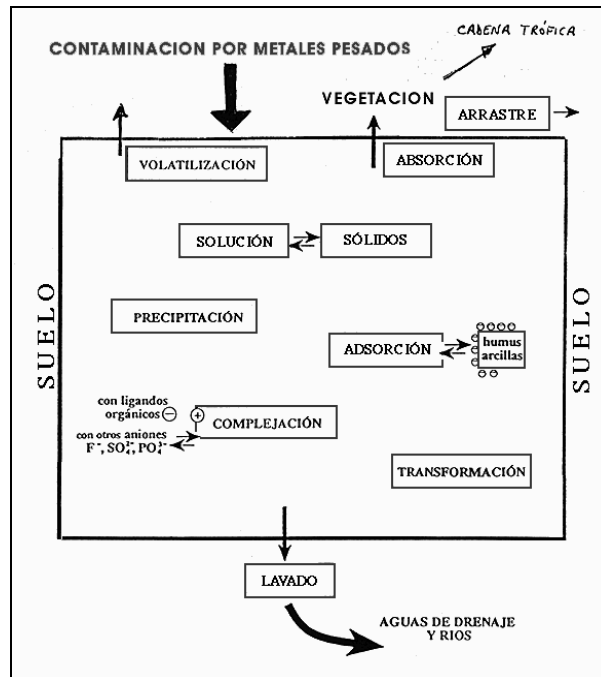


Figura 4. Vies de contaminació de metalls pesants en sòls¹⁰.

Els metalls pesants, un cop incorporats al sòl, poden seguir quatre vies diferents:

- Retenció en el sòl, ja sigui en la solució del sòl (dissolts en l'aigua present als porus) o bé fixats per processos d'adsorció (els metalls pesants poden ser adsorbits per minerals argilosos, òxids de ferro o matèria orgànica¹¹), precipitats o formant complexos estables (amb lligands orgànics o amb anions; molts metalls pesants, entre ells el Cu, el Ni i el Cr, formen complexos estables amb els àcids fúlvics¹²).

En el següent diagrama s'esquematitza la mobilitat dels ions en el sòl:

ⁱ Substàncies orgàniques presents al sòl que tenen inferior pes molecular que els àcids húmics – normalment no superior als 5000 g/mol – i, a diferència d'aquests, es troben habitualment dissolts en els sòls units a metalls. Els àcids fúlvics faciliten el transport de metalls pesants, de manera que actuen positivament en la mobilització de metalls.

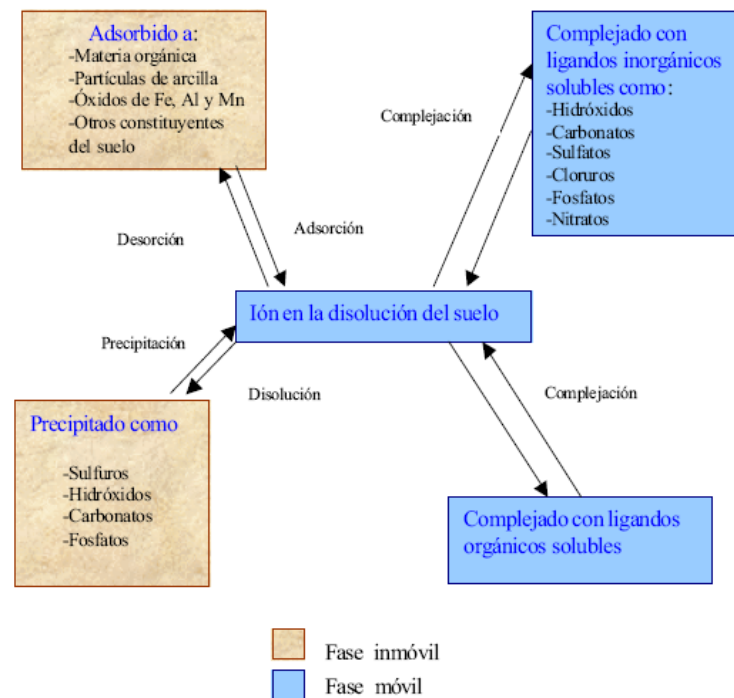


Figura 5. Comportament i mobilitat dels ions de metalls pesants en el sòl¹⁰.

Al sòl, com més fines són les partícules de sòl, absorbeixen més metalls pesants, deguts a una major superfície específica.

- Absorció per les plantes, incorporant-se així a les cadenes tròfiques. Els metalls pesants tendeixen a acumular-se a la superfície del sòl, constituint un risc per a la salut, ja que poden entrar fàcilment a les cadenes tròfiques per la ingestió de plantes i fins i tot per la ingestió directa de pols que es trobi a l'atmosfera¹³. S'ha trobat que la concentració de metalls pesants en plantes depèn directament del contingut en metalls pesants del sòl¹⁴.
- Volatilització i incorporació a l'atmosfera.
- Mobilització a les aigües superficials o subterrànies. Les partícules de sòl (i els metalls pesants que hi contenen) es mouen dins els fluxos d'aigua per suspensió – si les partícules són petites – o bé per tracció en la interfase entre el llit del flux d'aigua i l'aigua – si les partícules són grosses –¹⁵.

2.5. METALLS PESANTS I CARRETERES

Com ja s'ha esmentat amb anterioritat, una de les activitats que contribueix a la contaminació dels sòls és el trànsit rodat. El nivell i el tipus de les emissions depenen de diversos aspectes tècnics relacionats amb el disseny i el material amb què es construeixen les carreteres i amb els vehicles (com, per exemple, el tipus de combustible utilitzat o la forma en què s'utilitzi el vehicle)¹⁶.

Una gran quantitat de substàncies químiques s'acumulen a les carreteres, mostrant un impacte sobre el medi ambient. Aquestes substàncies, normalment aerosols, són generades pels vehicles i el trànsit rodat, per les pròpies carreteres i per la gestió d'aquestes carreteres. Aquests factors emeten contaminants a l'atmosfera que acaben dipositant-se a les carreteres o bé a sòls i aigües properes a les carreteres. Alguns d'aquests compostos acumulats a les carreteres són transportats a curtes distàncies a través de l'aire, dipositant-se als sòls propers i passant a formar part d'aquest per unió amb els compostos que són presents de manera natural al sòl. Molts d'aquests contaminants són arrossegats per l'aigua i poden ser transportats per escorrentia o poden filtrar-se.

Aquests pol·luents associats al trànsit contenen metalls potencialment tòxics per a la salut, tals com plom, cadmi i zinc. La contribució de cotxes i carreteres a l'emissió global de contaminants

atmosfèrics mostra avui dia una tendència creixent amb el pas del temps, a excepció del plom: en 1994, 28.390 tones de plom foren emeses a l'atmosfera a nivell mundial, amb una contribució per part del trànsit rodat del 70%. En 2010, s'estima que les emissions totals de plom disminuiran fins a 12.600 tones, amb una contribució del trànsit rodat del 60%¹⁷.

2.5.1. FONTS DE CONTAMINACIÓ

Les fonts més importants de substàncies contaminants que es troben a les carreteres són vehicles, ponts i les pròpies carreteres, així com la deposició atmosfèrica humida i seca (deposició de pols i pluja). Existeixen, però, fonts de contaminació menys freqüents, com vessaments de benzina, petroli, compostos químics d'ús industrial i altres substàncies, o també pèrdues de material en accidents de vehicles amb estructures de carretera o residus de tot tipus llençats pels conductors dels vehicles.

Les pràctiques de manteniment de les carreteres, com el poliment d'aquestes o l'aplicació d'herbicides són una altra font de contaminació, en aquest cas més estesa però menys rellevant. Així mateix, també cal tenir en compte el desgast gradual tant dels materials de la superfície de la carretera com dels pneumàtics dels vehicles.

En termes generals, dels 23 pol·luents més importants (incloent-hi metalls pesants, ions, compostos orgànics, etc.), 19 procedeixen de vehicles. Cal tenir en compte, però, que un mateix contaminant pot provenir de diverses fonts.

Un 35% dels contaminants de carreteres procedeixen de benzina, greix, olis, i fluids hidràulics. El desgast del motor i de les diferents parts del cotxe constitueixen un altre 30% (d'aquesta porció, un 22% correspon a la xapa i l'òxid dels vehicles, un 22% al combustible i al tub d'escapament, un altre 22% al desgast dels pneumàtics i un 17% al desgast del recobriments dels frens)¹⁸.

Respecte als contaminants que no procedeixen dels vehicles, els agents de poliment constitueixen un 22% de la pol·lució, el desgast de la carretera, un 17% i l'ús d'herbicides i pesticides, un 13%¹⁸.

Aquestes dades indiquen la diversitat de fonts contaminants que afecten les carreteres, que poden ser:

- Temporals (pol·lució deguda a tasques de construcció de carreteres o manteniment d'aquestes)
- Cròniques (desgast de pneumàtics, de vehicles o del paviment), d'efectes persistents i perllongats.
- Accidents (vessaments químics), contaminació temporal i localitzada que pot donar lloc a concentracions elevades molt focalitzades.

Segons el contaminant, la contaminació pot tenir efectes ecològics locals, regionals o globals. Encara que en aquest estudi l'objectiu és avaluar la contaminació local, ja que és la que es pot atribuir directament a les fonts relacionades amb la presència de la carretera, s'ha de tenir en compte que part d'aquesta contaminació, principalment la pols de la carretera (les partícules de sòl més fines), pot ser transportada milers de quilòmetres lluny de la carretera i anar a dipositar-se a diversos compartiments, per deposició seca o humida (en contacte amb la pluja).

En relació a la mobilitat, la dispersió de contaminants depèn de les condicions meteorològiques, com el vent (intensitat i direcció), l'aigua de pluja, els perfils topogràfics o la intensitat del tràfic i altres fonts de pol·lució. Aquests factors no només determinen la mobilitat, sinó també la concentració dels metalls en sòls adjacents a carreteres, juntament amb les característiques del propi sòl¹⁹ i els usos que se'n facin d'aquest²⁰.

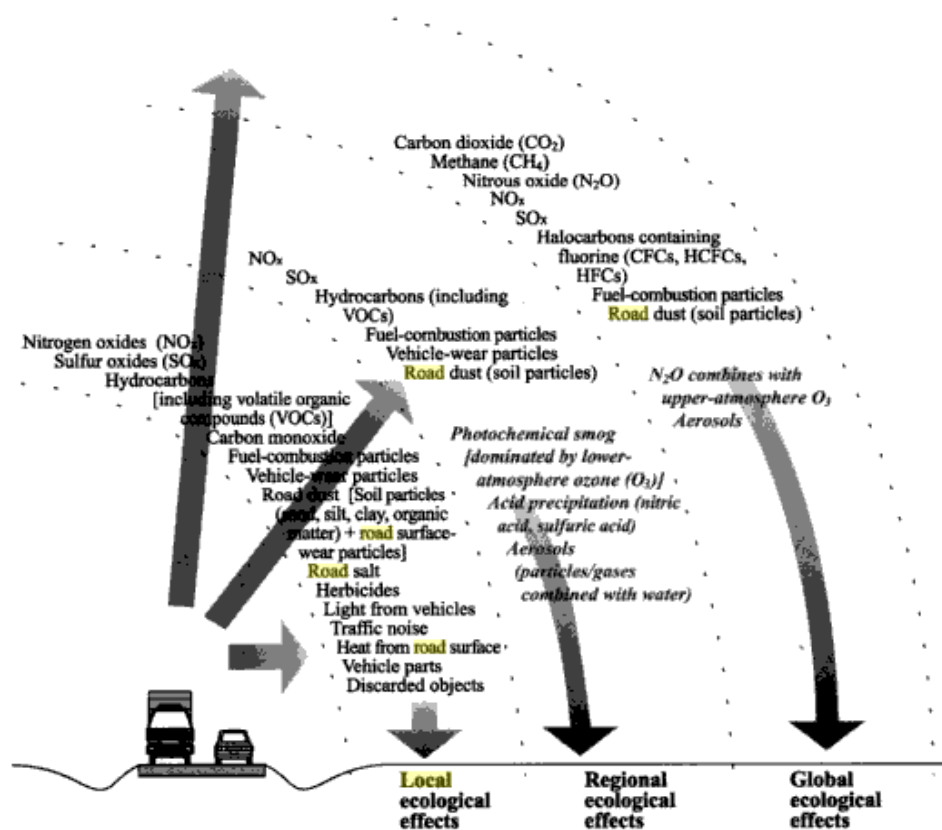


Figura 6. Contaminants relacionats amb l'abast dels seus efectes ecològics¹⁸.

En termes de gestió, per reduir només un element, s'haurien de controlar un elevat número de fonts contaminants. Per tant, la diversitat de fonts de contaminació ens indica que no existeix una resposta ràpida per afrontar aquest problema.

2.5.2. CARRETERES: ELS MATERIALS I LA GESTIÓ DE CARRETERES COM A CONTAMINANTS

La composició de les carreteres és d'interès ecològic pel simple fet de travessar molts ecosistemes. Els materials amb què es construeixen les carreteres, entre ells l'asfalt, contenen agents contaminants. En el cas de l'asfalt, aquest conté productes derivats del petroli.

Però no només els materials amb què es construeixen les carreteres són agents contaminants. Les tasques de repavimentació generen enormes quantitats de material de rebuig, generades a partir de l'extracció del material de la superfície abans de tornar a pavimentar. D'aquest material de rebuig, un 80% es recicla per a la obtenció de nou material per a la pavimentació. Aquest material reciclat pot incloure, a més, d'asfalt reciclat, escombraries d'alts forns, cendres volàtils de carbó (generades durant la combustió d'aquest), pols provinents dels forns de ciment o escombraries d'acer, juntament amb altres cendres i amb escombraries que no continguin ferro. En molts països europeus, s'empren molts altres materials, com escombraries dels municipis, plàstics, pneumàtics usats, residus de construcció i fins i tot sòls lleugerament contaminats.

L'aigua i el vent, com a agents meteoritzants, faciliten la transferència de contaminants presents al sòl a altres compartiments dels ecosistemes, gràcies al seu pas a través de les carreteres, arrossegant partícules cap als ecosistemes que es troben a la vora. Així mateix, les turbulències ocasionades pel trànsit de vehicles produeixen que les partícules erosionades de les carreteres s'aixequin en l'aire.

Encara que es coneix la composició de les carreteres, aquesta és molt variable segons el país o, fins i tot, la regió, de manera que és difícil conèixer la contribució en termes de contaminació

de les carreteres als ecosistemes dels voltants i de quina manera aquesta contribució afecta els ecosistemes.

Amb el temps, les carreteres experimenten fenòmens de degradació que donen finalment a deformacions de la superfície i fins i tot a esquerdes, agreujant-se d'aquesta manera els problemes que pateixen els ecosistemes dels voltants. A través d'aquestes esquerdes es pot filtrar l'aigua de pluja o de neu fosa, arrossegant els contaminants que puguin portar i fent-los arribar als ecosistemes.

2.5.3. VEHICLES, PNEUMÀTICS I COMBUSTIBLES

Els vehicles produeixen diversos tipus de contaminants, deguts al desgast, a les fugues, i a les emissions d'aquests. Aquests focus són mòbils, degut al desplaçament dels vehicles, ocasionant la distribució dels contaminants al llarg de tota la carretera, on s'acumulen.

Els materials contaminants que es generen d'aquesta font són els següents:

- 1) Nutrients minerals, entre els que destaquen nitrogen i fòsfor, que poden ser contaminants per eutrofització dels ecosistemes aquàtics.
- 2) Metalls pesants, on destaquen zinc i cadmi, procedents del desgast del vehicle, dels productes de combustió, de catalitzadors, de substàncies abrasives que es fan servir com a recobriment de frens o de additius no cremats de combustibles.
- 3) Compostos orgànics. La majoria de compostos orgànics provenen de components del combustible que no s'han cremat, combustible vessat, lubricants, refrigerants o fluids hidràulics. Els productes derivats del petroli estan compostos principalment d'hidrocarburs. En la combustió, es produeixen PAH (hidrocarburs aromàtics policíclics), productes volàtils i molt tòxics que es formen per una combustió incompleta. D'altra banda, els hidrocarburs aromàtics monocíclics són comuns en la composició del cru i del petroli, i procedeixen de les fugues i vessaments de gasolina i altres productes derivats del petroli. Els compostos orgànics tenen l'agreujant que la radiació ultraviolada incrementa la toxicitat dels hidrocarburs en sistemes aquàtics.

En referència als metalls pesants, cal destacar l'enorme problema causat per l'addició de compostos químics a la benzina²¹, com el tetraetilplom, introduït el 1922 per retardar la ignició precoç de la gasolina en el motor. La contaminació produïda pel plom (i per nombrosos agents catalítics en els vehicles) va originar el canvi a la gasolina sense plom als Estats Units l'any 1974, i a Europa als anys noranta. Des de la seva retirada, la contaminació per plom ha decrescut significativament en plantes i animals, encara que petites quantitats de plom romanen encara en els ambients propers a les carreteres, especialment en les profunditats dels sòls^{22,23}. Avui dia es fa servir el MTBE (metil tert-butil èter) per millorar la combustió de la gasolina, que també té efectes contaminants però menys agressius que el plom.

Les fonts de pol·lució per metalls pesants són avui dia ben conegudes des d'un punt de vista qualitatiu (l'aportació de cadascuna és encara desconegut, així com el flux de dispersió que segueixen els metalls). El plom, com ja s'ha esmentat, s'ha emprat com a additiu a les gasolines, però també s'utilitza com a additiu a les pintures. La contaminació per zinc és causada pels pneumàtics, que contenen òxid de zinc, així com per les barreres de seguretat de les carreteres. Altres metalls, com cadmi, coure o crom apareixen a partir del desgast dels materials dels vehicles²⁴.

La pol·lució per metalls s'emet majoritàriament en forma de partícules i aquestes són transportades a través de l'atmosfera a distàncies variables. Com més petites, més temps acostumen a romandre en suspensió a l'atmosfera. En condicions climàtiques favorables, les partícules més pesades podrien acumular-se immediatament a la vora de l'asfalt. A banda dels efectes toxicològics propis dels metalls pesants, la pol·lució causada per partícules de pols emeses a les carreteres pot causar malalties respiratòries i cardiovasculars per inhalació, degut a la mida tan petita de les partícules, que permet que aquestes arribin fins i tot als alvèols, en especial les PM10 (particulate matter 10, partícules amb un diàmetre inferior a les 10 µm) i les PM2.5 (diàmetre inferior a les 2,5 micres). Un cop als alvèols, facilitarien el desenvolupament de les malalties esmentades²⁵.

D'altra banda, com més fines són les partícules, representen una major amenaça per a la salut, ja que són més solubles degut a una major superfície específica, la qual cosa les permet travessar la mucosa gàstrica i ésser més absorbibles.

Les àrees adjacents a les autopistes reben la majoria de partícules de metalls pesants. En ambdues bandes de les autopistes s'ha observat un gradient de contaminació que s'estén fins a 50 o 100 m de distància²⁶. En aquest espai, s'han trobat concentracions elevades de metalls pesants en sòl, aire i plantes. Ara bé, els nivells que es poden considerar tòxics s'estenen fins als 10 metres, encara que la toxicitat varia depenent de les espècies²⁷. S'ha trobat que, en aquestes àrees, les concentracions totals de metalls pesants en els sòls s'han incrementat entre 3 i 16 vegades durant les darreres dècades²⁸, i és més alta com major és la densitat de trànsit²⁹. La concentració en metalls tendeix a disminuir a mesura que augmenta la distància des de la carretera³⁰ i també en profunditat³¹.

La goma dels pneumàtics també s'acumula al llarg de les carreteres, degut al desgast dels pneumàtics en la carretera. Reben gran importància en l'àmbit mediambiental les partícules més fines que es produeixen en aquest procés. Aquestes partícules, a l'igual que els metalls, s'elevan en l'aire a causa de les turbulències creades pel pas de vehicles i també són transportades a ecosistemes aquàtics per la pluja i la neu, que renten la superfície de la carretera.

2.5.4. VESSAMENTS QUÍMICS

Una petita fracció de les càrregues de substàncies perilloses és vessada en les carreteres, afectant els entorns aquàtics i els ecosistemes més sensibles. Aquests vessaments, sumats al rentat dels camions de transport d'aquestes substàncies i a l'existència d'abocadors il·legals, constitueixen un factor incommensurable de contaminació. També hi contribueixen els accidents en carretera, que vessen carburants i altres pol·luents químics.

Aquesta contaminació té com a receptacles els sòls als voltants de les carreteres, les aigües freàtiques i els ecosistemes aquàtics propers. D'aquesta manera, pot veure's afectat fins i tot el subministrament d'aigua potable.

2.5.5. NIVELLS D'EMISSIONS

Segons l'IGME (Instituto Geológico y Minero de España), les emissions de tràfic urbà tenen les següents abundàncies relatives:

Taula 12. Abundància relativa de metalls pesants en les emissions procedents del tràfic. Font: IGME.

Metall	Emissions (% en pes)
Pb	1,2
Zn	0,15
Cr	0,08
Ni	0,019
Cu	0,012

3. OBJECTIUS

Els objectius del present projecte són quatre, i es detallen a continuació:

- ✚ Quantificació de les concentracions de metalls pesants presents en els sòls adjacents a l'eix de circulació B-30/AP7 a través de la tècnica analítica de l'espectrometria de fluorescència de raigs X portàtil (FP-XRF, Field-portable X-ray fluorescence), i comparació dels resultats obtinguts amb els nivells genèrics de referència establerts segons la legislació catalana.
- ✚ Comparació dels resultats obtinguts per espectrometria de fluorescència de raigs X portàtil amb els resultats obtinguts per un mètode de referència, l'EPA 3052, consistent en una digestió àcida en microones seguida d'una anàlisi per ICP-OES.
- ✚ Determinació de la contribució antropogènica al contingut dels sòls en metalls pesants en la zona estudiada.
- ✚ Avaluar l'efecte de la humitat de les mostres en la resposta de l'espectròmetre de fluorescència de raigs X portàtil.

3.1. SEGURETAT

Els objectius anteriorment proposats s'hauran d'assolir en condicions de màxima seguretat. Els protocols de seguretat són un aspecte a tenir molt en compte en aquest estudi, doncs el camp de treball són els sòls adjacents a una carretera altament transitada, i a més s'esperen alts nivells de metalls en les mostres recollides. A més, l'instrument a utilitzar és un equip que produeix raigs X, de manera que s'han d'extremar les mesures de protecció, tot seguint les indicacions expressades a les nombroses guies publicades pel Consell de Seguretat Nuclear (CSN).

Els raigs X són una radiació ionitzant i una exposició excessiva pot provocar cremades i fins i tot càncer. Per tant, és convenient extremar les precaucions de seguretat.

El fabricant de l'instrument, Innov-X, proporciona una protecció adequada contra la radiació, d'acord amb les regulacions governamentals en relació a instruments radioactius. A més, el fabricant també proporciona sessions de formació en l'ús segur i adequat de l'analitzador.

El fabricant recomana³²:

- Un ús correcte, evitant mesurar una mostra mentre la tenim a la mà.
- Anàlisi en àrees restringides (si es fa servir per anàlisis in situ), per evitar l'exposició potencial a la radiació ionitzant.
- Emmagatzematge en llocs tancats quan no s'utilitza.
- Evitar l'exposició a la radiació ionitzant: no apuntar a l'aire mentre es mesura, apuntant sempre a materials d'elevada densitat, com les mostres de sòl, i mai apuntar a una persona.

Tanmateix, els operadors, mentre analitzen amb l'espectròmetre de raigs X, han de portar un dosímetre de termoluminiscència, que monitoritza les exposicions a la radiació de l'espectròmetre. Periòdicament, aquest dosímetre és revelat per un servei de dosimetria que reporta el corresponent informe d'exposició, així com qualsevol situació anòmla que hagi pogut tenir lloc.

4. EXPERIMENTAL

4.1. DELIMITACIÓ DE LA ZONA D'ESTUDI

L'àrea d'estudi seleccionada són els sòls annexes a la carretera B-30. La carretera B-30 és una carretera lateral de la AP-7 amb una llargada de 12 Km que va des d'El Papiol fins a Mollet del Vallès, passant per Cerdanyola del Vallès, Rubí i Sant Cugat del Vallès. Les coordenades UTM de la zona que acull la carretera són les següents:

UTM X: de 416000 a 436500

UTM Y: de 4589100 a 4600800

La carretera B-30 constitueix una via de descongestió de la AP-7, que recorre tot l'arc mediterrani des del sud d'Espanya i comunica de manera indirecta el Vallès amb Barcelona a través de l'autopista A-2, que prové de Saragossa. És, doncs, una de les vies de circumval·lació de Barcelona.



Figura 7. Mapa de la zona d'estudi. Font: Google Maps.

Però la carretera B-30 no és només una via de pas, també és una via interurbana que dona servei local a les diverses poblacions per les que passa (16 municipis que acullen més de 600.000 habitants), dotant-les d'accessibilitat tant per a serveis de població com d'activitats econòmiques industrials i terciàries.

La carretera B-30 és, doncs, un important eix viari de pas que acull una intensitat circulatòria molt alta, amb una notòria proporció de vehicles pesats. Des de la seva construcció, el 1977, hi ha hagut un increment de la intensitat mitjana diària (IMD) de vehicles en les autopistes. En alguns casos, la IMD s'ha duplicat, però en el cas de l'eix B-30/AP-7, aquesta s'ha triplicat, contribuït en gran part per l'increment de pas de vehicles pesants i el transport de mercaderies en general.

La zona s'ubica en una base geològica formada principalment per materials del Quaternari, en concret de l'Holocè (zona de Cerdanyola del Vallès fins a Mollet del Vallès, formada principalment per graves i sorres – en groc –, i del Plistocè – Holocè (zona de Sant Cugat, Rubí i Castellbisbal, formada principalment per llims i argiles – en vermell clar –). Puntualment, també hi són present bases geològiques de l'era del Miocè mitjà – superior, corresponent al període del Neogen (el material d'aquestes zones es compon d'argiles, gresos i conglomerats – assenyalat amb color blau al mapa –) i del Cambroordovicià – en marró –, compostat per pissarres, quarsites i calcàries.



Figura 8. Mapa de bases geològiques. Font: Departament de Medi Ambient i Habitatge, Generalitat de Catalunya.

Les temperatures mitjanes anuals oscil·len entre els 12 i els 15°C. Pel que fa a precipitacions, el règim anual oscil·la entre els 525 mm i els 900 mm, depenent de la zona. La mitjana de tota l'àrea correspon a 600 mm. L'evapotranspiració potencial de la zona és d'entre 712 i 855 mm (es defineix com una zona de regió tèrmica Mesotèrmica II). Per tant, es tracta d'una zona amb un dèficit hídric anual d'entre 300 i 400 mm.

El seu clima (d'acord amb l'índex d'humitat de Thornthwaite) es defineix com sec subhúmit C1 (índex entre -20 i 0). En base a les dades presentades, no s'esperen sols amb un elevat contingut en aigua, encara que la pluviositat es concentra a la primavera i la tardor, ja que es tracta d'un clima mediterrani. Per tant, el règim de pluges és força irregular.

La següent taula mostra l'evolució del tràfic rodat (IMD, intensitat mitjana diària de vehicles) a l'autopista A-7, exactament en el tram que comprèn la carretera B-30. Es distingeix entre el tronc central, corresponent a l'autopista AP-7 pròpiament dita i les vies laterals, corresponents a la B-30. També s'inclou el nombre de vehicles pesants que hi circulen al dia per als anys 2001 i 2002.

Taula 13. Intensitat mitjana diària de vehicles a la zona d'estudi. Font: ACESA

Any	Intensitat Mitjana Diària de Vehicles (IMD) a l'autopista AP-7, tram B-30			
	Tronc central (AP-7)	Vies laterals (B-30)	Total	Vehicles pesants
1997	22.858	35.777	58.635	-
1998	26.060	37.231	63.290	-
1999	33.613	36.607	70.219	-
2000	66.884	17.052	83.935	-
2001	75.880	14.338	90.218	25.651
2002	78.447	14.200	92.647	23.845

S'observa un increment considerable del tràfic rodat, que s'ha incrementat gairebé un 60% en només 6 anys. S'observa que la contribució dels vehicles pesants és considerable, un 25%. Així doncs, la contribució dels cotxes i altres transports per carretera a l'emissió global de pol·luents està augmentant.

També es pot afirmar que l'ús del tronc central té cada cop més pes en el conjunt d'aquest eix viari. Les raons poden ser diverses: l'ús cada cop més acusat d'aquest eix com a via de pas, en comptes de donar servei a les diverses poblacions que són creuades per la AP-7 o la possibilitat de fer el trajecte en menys temps, ja que es pot assolir més velocitat en l'autopista (fins a 120 Km/h) que en les vies laterals (fins a 100 Km/h).

Sigui quin sigui el motiu, l'increment de la IMD farà que aquest eix esdevingui un focus cada vegada més important de contaminació, ja que les emissions dels vehicles també s'incrementaran de manera considerable.

Segons el mapa de classificació d'usos del sòl a Catalunya 2002 (Font: Generalitat de Catalunya), el territori està principalment ocupat per sòls urbans, ja siguin nuclis o bé urbanitzacions, i per conreus herbacis de secà. Una exposició perllongada als contaminants per part de la gent que hi viu a prop d'aquesta via, podria derivar en els efectes toxicològics als quals es fa menció a l'apartat 2.1.1., ja que les partícules podrien ser inhalades a través de l'aire o ingerides a través de l'aigua o dels aliments.

En aquesta línia, els conreus més propers també podrien veure's clarament afectats per una exposició excessivament elevada de contaminants provinents del trànsit rodat, donada la seva proximitat a la carretera. Hi ha estudis que així ho demostren^{33,34}. Aquest fet pot tenir una afectació de manera indirecta a la salut humana, a través de les xarxes tròfiques³⁵. Com s'esmenta als objectius, aquest estudi es limita a avaluar els efectes sobre els sòls adjacents, però pot donar una idea del nivell d'afectació que poden patir els territoris més pròxims, no només a través del sòl, sinó també a través de l'aigua i l'aire, afectant els productes agrícoles i la salut.

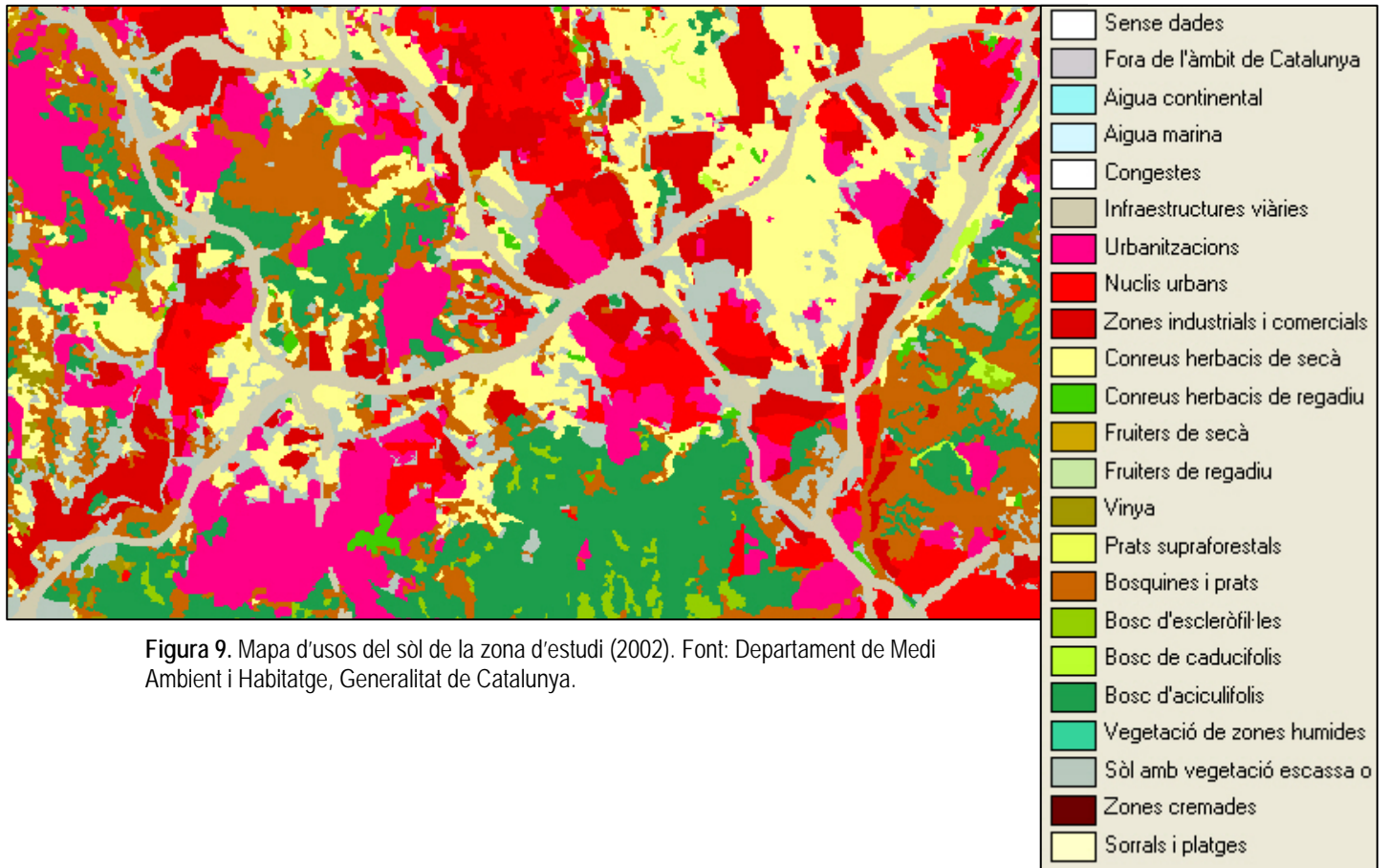


Figura 9. Mapa d'usos del sòl de la zona d'estudi (2002). Font: Departament de Medi Ambient i Habitatge, Generalitat de Catalunya.

S'han seleccionat 48 punts de mostreig al llarg dels 12 Km de la carretera B-30, en ambdues bandes del traçat, de manera aleatòria però tenint en compte les possibilitats d'accés que ofereix la carretera i els riscos associats que implica una carretera amb tan alta densitat de trànsit. El fet que no es tracti d'un mostreig sistemàtic, és a dir, que no hi hagi un patró de mostreig, permetrà detectar millor si hi ha punts amb una elevada concentració de metalls pesants, ja que s'evitarà la repetició en l'espai de factors naturals que facin augmentar aquestes concentracions.

A més, s'ha decidit mostrejar aquests 48 punts en grups de 3, per evitar que hi hagi falsos positius (és a dir, si en un punt s'obté una elevada concentració de cadmi, tindrem dos punts molt propers a aquest que permetran confirmar o descartar aquest valor). D'altra banda, l'enorme variabilitat de deposició dels contaminants en el sòl podria fer que punts molt propers en l'espai tinguessin valors de concentració molt diferents.

Els punts de mostreig s'indiquen al següent mapa:

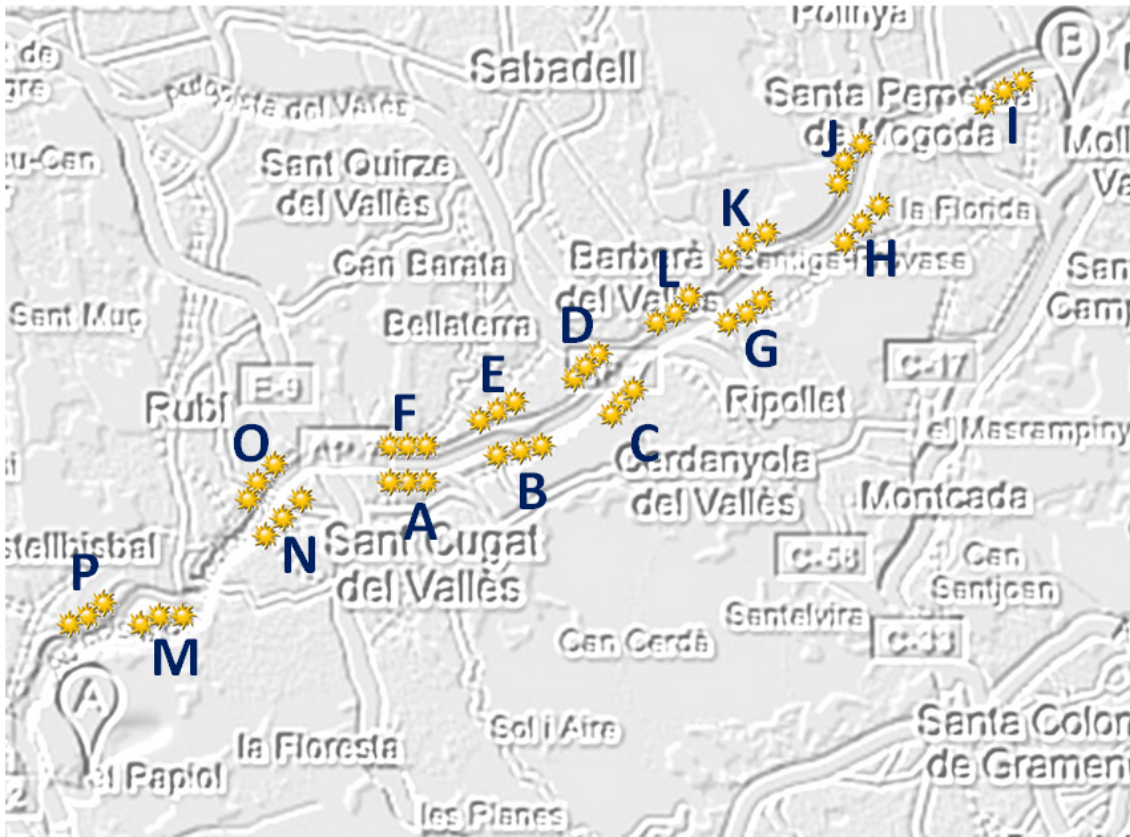


Figura 10. Ubicacions dels punts de mostreig de l'estudi. Font: elaboració pròpia.

4.2. REACTIUS, EQUIPS I SOFTWARE UTILITZATS

4.2.1. REACTIUS UTILITZATS

- Àcid clorhídric concentrat (38%), J.T. Baker, qualitat per a anàlisi
- Àcid nítric concentrat (65%), J.T. Baker, qualitat per a anàlisi
- Peròxid d'hidrogen 35%, Fluka, grau analític purum, per a anàlisi
- Patró de 1000 ppm de Cu, J.T. Baker, qualitat per a anàlisi per ICP-OES
- Patró de 1000 ppm de Pb, J.T. Baker, qualitat per a anàlisi per ICP-OES
- Patró de 1000 ppm de Zn, J.T. Baker, qualitat per a anàlisi per ICP-OES

4.2.2. DISSOLUCIONS PREPARADES

- Patró de 100 ppm de Cu, preparat a partir del patró de 1000 ppm de Cu
- Patró de 100 ppm de Pb, preparat a partir del patró de 1000 ppm de Pb

4.2.3. EQUIPS UTILITZATS

- Balança analítica, model SBC-21, marca Scaltec, Heiligenstadt, Alemanya.
- Campana extractora, model C1500, marca Burdinola, Bilbao, Espanya.
- Espectròmetre portàtil de fluorescència de raigs X, model Alpha 6500, marca Innov-X Systems Inc. Woburn, MA, USA (número de sèrie 006847).
- Espectroscopi d'emissió òptica per plasma acoblat inductivament, model IRIS Intrepid II, marca Thermo Electron Corporation, Franklyn, MA, USA.
- Estufa, model UM 400, marca Memmert, Schwabach, Alemanya.
- Microones analític, model Mars 5, marca CEM Corporation, Matthews, NC, USA.
- Micropipeta 100-1000 μ L, model Transferpette, marca Brand, Wertheim, Alemanya.

4.2.4. SOFTWARE UTILITZAT

- Microsoft Office Excel 2003 (full de càlcul), Microsoft Corporation, Redmond, Washington, USA.
- Software per a l'anàlisi amb espectrometria de fluorescència de raigs X portàtil, Innov-X Systems Inc. Woburn, MA, USA.
- Xlstat versió 2008.6.1 (programa de tractament estadístic de dades), Addinsoft, New York, NY, USA.
- TEVA versió 1.5. (software per a l'anàlisi amb ICP-OES), Thermo Scientific, Franklyn, MA, USA.

4.3. MOSTREIG I PREPARACIÓ DE LES MOSTRES

Existeixen dos mètodes de preparació pel que fa a l'anàlisi de mostres de sòl per FP-XRF, tècnica que es detalla a l'apartat 4.4.:

- In situ
- Mostreig discret

S'escollirà un mètode o un altre segons el nombre d'anàlisis necessaris, la història del contaminant i/o del lloc, el temps disponible per actuar, i el disseny de mostreig proposat. Un dels paràmetres més crítics és el temps disponible, ja que si es disposa de poc temps d'actuació, no hi haurà un altre remei que fer l'anàlisi in situ.

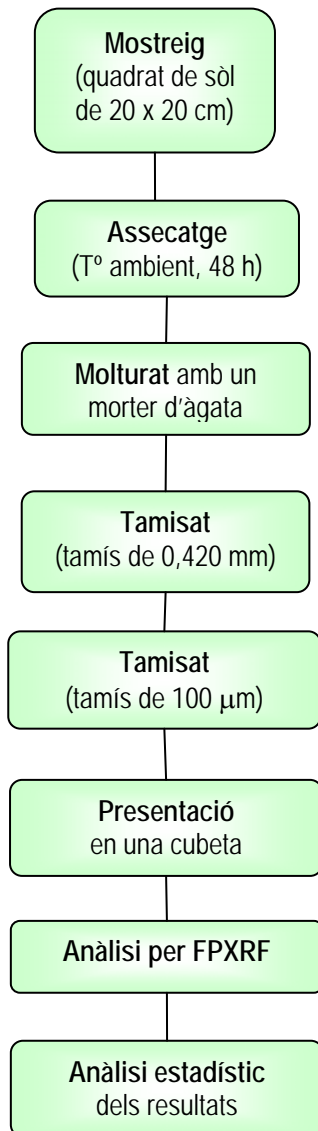
En el cas de l'anàlisi in situ, l'instrument FP-XRF s'ha de portar al camp. La sonda s'haurà de col·locar en contacte directe amb la superfície del sòl per mesurar contaminació per metalls pesants. L'anàlisi in situ proporciona molta més flexibilitat en l'ús d'un instrument FP-XRF, ja que permet una ràpida recollida de dades en un nombre elevat de punts de mostreig, proporcionant resultats en temps real que poden ser utilitzats de cara a prendre decisions ràpides en el camp. A més, en l'anàlisi in situ no cal portar a terme un mostreig físic. Entre els seus desavantatges destaca el fet que l'anàlisi in situ proporciona només dades d'anàlisis preliminars (d'exploració del terreny) o semi-quantitatives. Això és degut a que els tests analítics requereixen una matriu uniforme i homogènia, aconseguida un cop la mostra ha estat molturada i tamisada. El fet d'analitzar directament sobre el sòl no garanteix la uniformitat. En un laboratori, això s'aconsegueix mitjançant el previ tractament físic de la mostra i la posterior digestió d'aquesta en àcid calent abans d'analitzar.

En relació al mostreig discret (extracció física de mostra), és necessari més temps per a la preparació de la mostra, cosa que limita el nombre de mesures que es poden fer. A canvi, s'assoleix una millor qualitat analítica, donat que s'obté una major exactitud analítica, així com una major precisió. Això es deu en gran part a la uniformitat i homogeneïtat de les mostres.

La fluorescència de raigs X portàtil permet, doncs, la possibilitat d'analitzar in situ o analitzar les mostres preparades. D'entre aquestes dues possibilitats, s'ha optat per analitzar mostres preparades de sòl, ja que assegura la màxima exactitud possible i permet, a més, avaluar l'efecte de la humitat sobre les mostres, que és un dels objectius bàsics del present projecte.

4.3.1. PROCEDIMENT

Els mètodes de preparació de la mostra depenen normalment dels objectius de qualitat que es vulguin obtenir. En el cas d'estudi, les mostres preparades requeriran ésser assecades, molturades i tamisades. Posteriorment, les mostres es col·locaran en una cubeta adequada per a anàlisi del seu contingut en metalls pesants per XRF.



4.3.1.1. MOSTREIG

Un cop situats en el punt de mostreig, se selecciona un quadrat de sòl de 20 cm de costat, el més proper possible a la carretera, doncs es considera que serà el punt que rebrà més pol·lució¹⁷. Amb una espàtula d'acer inoxidable es retiren les restes d'herbes, fulles i pedres grans, per deixar a l'aire únicament el sòl. Es considera que les pedres no són útils per a l'avaluació de la contaminació, doncs les pedres tenen un origen litogènic, i l'objectiu de l'estudi és avaluar l'aportació de metall d'origen antropogènic.

A partir d'aquí, es recull amb un pinzell amb cerres de nylon tota la superfície, amb una profunditat de com a màxim un centímetre. Agafant només la capa superficial es pretén que l'aportació litogènica (provinent de la meteorització del sòl), que afecta les capes més profundes, es minimitzi en favor de l'aportació antropogènica, per avaluar la contaminació del sòl²⁶. A més, està comprovat que les concentracions més elevades per metalls es troben a la superfície dels sòls i al costat de la carretera, ja que la dispersió de cada metall té una distància limitada, tant verticalment com des de la carretera, quan són emesos²⁸. Així doncs, té lloc una ràpida davallada en les concentracions de metalls pesants a mesura que es baixa en profunditat o augmenta la distància amb respecte la carretera.

Tot el sòl d'aquest punt de mostreig es recull en un recipient de polietilè amb tapa, s'etiqueta el recipient i es porta al laboratori per al seu tractament i anàlisi.

4.3.1.2. AIREJAT DE LES MOSTRES

En arribar al laboratori, s'estén la mostra recollida en un paper de filtre i s'aireja durant 48 hores en una campana extractora a temperatura ambient, per tal que perdi el màxim contingut possible d'humitat, sense que perdi cap metall. En aquest punt, tenim l'inconvenient que el mercuri és molt volàtil, i això limita la possibilitat d'escalfar la mostra per tal que aquesta perdi el

seu contingut en aigua. A canvi, allarguem el temps d'estada a la campana extractora. Un cop passades aquestes 48 hores, considerem que la mostra està gairebé seca, encara que és inevitable que tingui un cert contingut en aigua (al voltant de l'1%). Es considera que per sota d'un 5%, les mesures de l'espectròmetre de FP-XRF no presenten gairebé error i, a canvi, es pot afirmar que la composició de la matriu de sòl està intacta, doncs la campana no varia gaire les dinàmiques de vent que pugui patir el sòl en el medi natural.

4.3.1.3. MOLTURAT I TAMISAT

Aquesta etapa és necessària per tal d'aconseguir que totes les partícules estiguin finament dividides i aconseguir una matriu homogènia, el que permet millorar la precisió de la mesura. La fluorescència de raigs X requereix que totes les partícules estiguin finament dividides, ja que els raigs X impacten sobre la superfície de les partícules. Per exemple, si hi hagués una partícula de coure dintre d'un grup de partícules d'un altre metall, aquesta partícula de coure no

seria detectada per l'espectròmetre. Així doncs, és necessari molturar i tamisar la mostra³⁶. Aquesta etapa constitueix tot el pretractament que requereix una mostra per ser analitzada per FP-XRF.

Inicialment se sotmet la mostra a un molturat amb un morter d'àngata, fins que les partícules de sòl queden finament dividides, per tal d'homogeneïtzar la mostra i desfer els agregats que formen les partícules. Acte seguit, es fa passar la mostra per dos tamisos, un que permet el pas de partícules de fins a 0,42 mm de diàmetre, i un segon que permet el pas de partícules de fins a 100 µm de diàmetre. Així doncs, es pot garantir que totes les partícules que seran analitzades per l'espectròmetre de FP-XRF tenen un diàmetre igual o inferior a 100 µm.

Existeix una àmplia acceptació en afirmar que la fracció inferior a 100 µm de diàmetre conté la gran majoria de partícules procedents de la contaminació associada a les carreteres. Això és degut al fet que els metalls pesants tenen tendència a acumular-se en les partícules més fines del sòl, degut a la seva elevada superfície específica. Les partícules més petites que es troben a la superfície de la carretera, caracteritzades per contenir una elevada càrrega contaminant, són habitualment arrossegades des de la superfície de la carretera fins als sòls adjacents per escorrentia o pel vent.

La preparació de la mostra aixeca molta pols. Tenint en compte l'elevat contingut en metalls que podria tenir pel fet de tractar-se d'un sòl de carretera, aquesta etapa hauria de realitzar-se en una campana extractora que proporcionés una ventilació i protecció adequada a la persona que manipula les mostres.

4.3.1.4. PRESENTACIÓ PER A L'ANÀLISI

Les mostres, un cop preparades, es recullen en cubetes especialment dissenyades per a l'anàlisi per espectrometria de FP-XRF. Es tracta de cubetes de polietilè que tenen un diàmetre de 31 mm i una profunditat de 2 cm. Les mesures fetes amb aquestes cubetes han de portar a les finestres film Mylar de polièster (3,6 µm), transparents a la radiació i que eviten les pèrdues per absorció, o bé un film de polipropilè. En aquest cas, el film emprat serà el Mylar. Aquest film serà el punt de contacte amb la finestra de l'espectròmetre de fluorescència de raigs X, per la qual cosa ha de presentar la màxima transparència per a la penetració dels raigs X.



Figura 11. Cubeta de mesura.

Un cop les mostres han estat cobertes amb el film, es procedeix a agitar la cubeta per homogeneïtzar la mostra i s'apliquen petits cops de la cubeta contra una taula, per tal d'empaquetar la mostra contra el film, de manera que no hi hagi espais buits i que tots els raigs X interaccionin amb la mostra. En cas contrari, s'obtidrien valors de concentració inferiors al que realment conté la mostra.

En aquest punt, ja es disposa de les mostres preparades per a analitzar.

4.4. FONAMENTS TEÒRICS DE L'ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÈNCIA DE RAIGS X^{37,38}

Un dels factors crítics per monitoritzar adequadament, en cas de contaminació, l'extensió dels contaminants, l'extracció d'aquests i la remediació del medi és un suport analític que ens permeti donar una resposta ràpida i acurada, per tal d'aplicar les accions convenientes el més ràpidament possible.

Històricament, sempre ha estat motiu de grans discussions el fet de compatibilitzar l'obtenció de resultats fiables amb la rapidesa en la seva obtenció. En aquest marc, la Fluorescència de raigs X portàtil (FP-XRF) s'ha convertit en una tècnica analítica comuna per obtenir resultats ràpids i acurats sobre la presència d'elements contaminants en mostres ambientals.

L'espectrometria de fluorescència de raigs X ha estat utilitzada exitosament en laboratori durant molts anys. La tecnologia de la fluorescència de raigs X portàtil proporciona els mateixos

avantatges que la fluorescència de raigs X convencional (XRF), fonamentalment es tracta d'una tècnica analítica no destructiva, que necessita poca quantitat de mostra i on la preparació de la mostra és relativament senzilla i ràpida en comparació amb la resta de tècniques. La XRF permet fer anàlisis tant quantitatives com qualitatives de la composició de les mostres.

Entre les seves aplicacions, destaquen l'anàlisi in situ de metalls en sòls i sediments, aigües, peces metàl·liques, aliatges, pintures (en especial plom), i fins i tot obres d'art.

Avui dia, la tecnologia de XRF portàtil suma a tots aquests avantatges el fet de poder obtenir els resultats in situ, cosa que ha permès que aquesta tècnica guanyés una àmplia acceptació a la comunitat ambiental com a tècnica analítica apropiada i viable per a aplicacions al camp, gràcies a què durant els últims anys s'ha desenvolupat una tecnologia eficient (i de reduïdes dimensions) que ha permès portar "el laboratori al camp". El desenvolupament de fonts de d'excitació eficients, combinades amb detectors d'elevada sensibilitat han contribuït a fer instruments adients per fer les mesures directament al camp.

Existeixen dues branques de la fluorescència de raigs X:

- La fluorescència de raigs X de dispersió de longitud d'ona, emprada fonamentalment al laboratori.
- La fluorescència de raigs X de dispersió d'energia (EDXRF, energy dispersive X-ray fluorescence), a partir de la qual s'ha desenvolupat tota la tecnologia de XRF portàtil.

Els àtoms experimenten fluorescència a nivells d'energia específics quan són excitats per raigs X. La detecció dels fotons que s'emeten durant la fluorescència permeten la detecció i quantificació de la majoria d'elements en una mostra. El mecanisme de la fluorescència de raigs X en un àtom es troba expressat a la Figura 12.

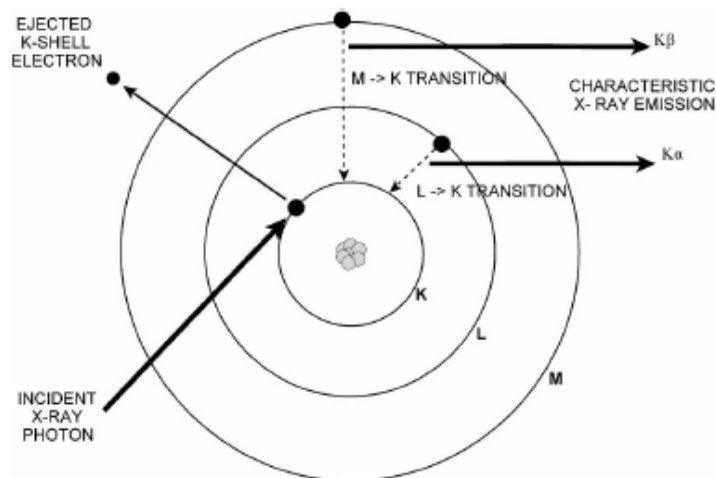


Figura 12. Mecanisme d'una fluorescència de raigs X d'un àtom³⁸.

A partir de la incidència d'un fotó de raigs X, "salta" un electró i es crea una vacança en una de les capes internes de l'àtom, deixant un "forat" en aquesta capa interior. Tenim, doncs, un àtom ionitzat i, per tant, inestable. Com a conseqüència, un electró de les capes més externes a aquesta "cau" per omplir la vacança deixada per tal que l'àtom es relaxi a un estat fonamental. Aquest procés dóna lloc a la generació de fotons amb una energia que correspon a la regió dels raigs X, i que és equivalent a la diferència d'energia entre les dues capes.

Aquesta diferència d'energia entre les dues capes és exclusiva de cada element. Així doncs, cada àtom té una línia a l'espectre de raigs X. Aquesta línia consisteix en una sèrie d'energies discretes amb intensitats relacionades amb la probabilitat de què una determinada transició pugui ocórrer. Els raigs X emesos per cada àtom són característics de l'àtom, i proporcionen informació qualitativa que permet identificar l'element.

La comparació entre les intensitats dels raigs X emesos per una mostra desconeguda i les intensitats d'un estàndard adequat estableix la base per l'anàlisi quantitatiu de l'element. Si

l'electró que genera la vacant pertany a la capa K, llavors l'emissió de raigs X produïda rep el nom de raig X de tipus K. De la mateixa manera, les transicions des de la capa L (capa adjacent a la K, més externa que aquesta) produeixen raigs X de tipus L.

D'aquesta manera, les línies espectrals de raigs X s'agrupen en sèries (K, L i M). Totes les línies en una sèrie resulten de transicions electròniques des de diversos nivells cap a la mateixa capa. Per exemple, les transicions des de les capes L i M fins a la capa K produeixen línies espectrals denominades $K\alpha$ i $K\beta$, respectivament. Un espectre de raigs X és generat a partir de tots els elements presents en la mostra. Cada element tindrà més d'una línia característica en l'espectre de raigs X, ja que cada tipus de transició electrònica per a un mateix element tindrà una energia diferent i per tant, tindrà una línia diferent.

4.4.1. INSTRUMENTAL D'ANÀLISI EN ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÈNCIA DE RAIGS X

L'instrumental bàsic emprat en la fluorescència de raigs X consta d'una font d'excitació, d'un detector i d'un processador de dades.

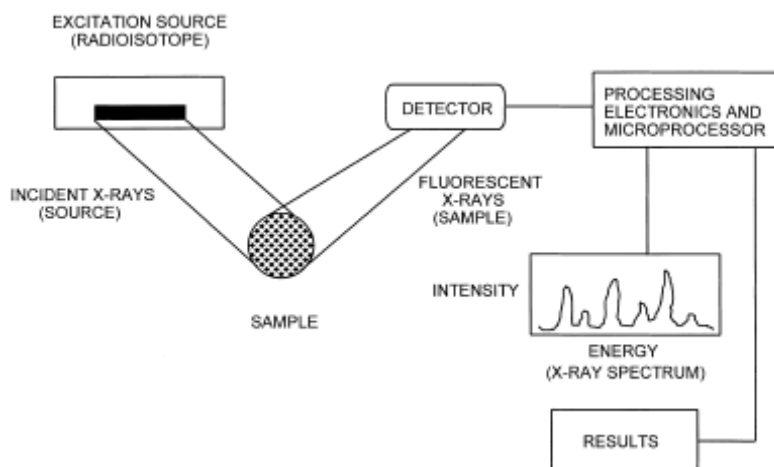


Figura 13. Diagrama d'un espectròmetre de fluorescència de raigs X³⁸.

Una font d'excitació (tub de raigs X miniaturitzats, radioisòtops, etc.) s'empra per irradiar una mostra que, en rebre aquesta excitació, experimenta el fenomen de la fluorescència. La fluorescència de raigs X és llavors detectada i analitzada. El procés d'anàlisi compta amb l'ajuda d'un sistema informàtic que proporciona control instrumental, generació de dades i processament de les dades obtingudes. Existeixen diverses tècniques que poden ser emprades per induir fluorescència en una mostra, per tal d'analitzar o detectar els raigs X característics emesos per la mostra irradiada.

4.4.1.1. FONTS D'EXCITACIÓ

Per irradiar una mostra es poden emprar diverses fonts d'excitació.

- En un analitzador de XRF excitat per radioisòtops, una font de radioisòtops tancada emet raigs X característics per irradiar la mostra.
- Alternativament, un tub de raigs X podria ser emprat per irradiar la mostra amb raigs X característics i continus.

Els instruments portàtils de fluorescència de raigs X actuals disposen de manera habitual de tubs de raigs X com a font d'excitació, per dos motius:

- Proporcionen més sensibilitat i més rang de resposta que els radioisòtops.
- Els radioisòtops es van deixar de banda per la seva manca de seguretat des del punt de vista radiològic, en favor dels tubs de raigs X miniaturitzats.

D'acord amb el que s'ha exposat, és preferible l'ús de tub de raigs X com a font d'excitació, ja que s'estalvia el cost de reemplaçar els radioisòtops, no es perd intensitat el temps de resposta és més ràpid³⁹ i, per sobre de tot, són fonts d'excitació molt més segures.

4.4.1.2. ANALITZADORS

El analitzadors de fluorescència de raigs X es classifiquen per la seva dispersió de longitud d'ona o per la seva dispersió d'energia, per a la detecció de la línia de raigs X i la seva anàlisi.

La dispersió de longitud d'ona implica la separació de les línies de raigs X en funció de les seves longituds d'ona. Aquesta dispersió es pot aconseguir amb cristalls (dispersió cristal·lina), difracció (dispersió per difracció) o espacialment (dispersió geomètrica).

En relació a la dispersió energètica, la separació de les línies de raigs X es basa en les energies dels fotons, i s'aconsegueix per dispersió electrònica amb un analitzador d'alçada de polsos. Els analitzadors de XRF portàtils empen habitualment la dispersió d'energia per a la separació de les línies de raigs X.

La relació entre longitud d'ona i energia és inversament proporcional, i la seva conversió és: $E_{ev} = 12400 / \lambda$, on E_{ev} és l'energia expressada en electronvolts (ev) i λ és la longitud d'ona expressada en Angstroms (Å).

4.4.1.3. DETECTORS

Un detector de raigs X converteix les energies dels fotons de raig X en polsos de voltatge que poden ser recomptats per proporcionar una mesura del flux total de raigs X emès. Els detectors de raigs X són aparells en els quals l'energia del fotó de raigs X determina el voltatge total produït.

La discriminació del voltatge es realitza per selecció de l'alçada de polsos, per seleccionar una banda estreta de polsos de voltatge. Un feix policromàtic de radiació incident que arriba al detector produeix un espectre de polsos de voltatge amb una distribució d'alçades proporcional a la distribució d'energies del feix policromàtic incident. És llavors quan un analitzador multicanal s'empra per separar l'espectre de polsos de voltatge en bandes estretes de voltatge que permetran mesurar les energies individuals.

D'entre els diferents tipus de detectors, els detectors semiconductors proporcionen la millor resolució i són els més emprats en FP-XRF. Aquests detectors requereixen de nitrogen líquid com a refrigerant o bé refrigeració de tipus electrònic. Aquests detectors d'última generació, com el Si (Pin) o el Si (Li), han permès millorar dràsticament la resolució dels espectròmetres, reduint les interferències espectrals⁴⁰. Aquests detectors d'alta resolució permeten assolir en espectròmetres portàtils un límit de detecció d'entre 10 i 100 ppm.

El software de l'instrument emmagatzema cada espectre per a cada condició d'anàlisi, aplica correccions i eliminació dels soroll de fons, a més de realitzar l'anàlisi quantitatiu.

*

A continuació s'exposen una sèrie de conceptes que s'hauran de tenir en compte per tal d'obtenir la màxima qualitat en els resultats de l'anàlisi.

4.5. ANÀLISI PER ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÈNCIA DE RAIGS X

L'espectròmetre que s'ha fet servir durant aquest estudi és l'espectròmetre portàtil de fluorescència de raigs X de la marca INNOV-X model ALPHA 6500 (número de sèrie 006847).

L'objectiu essencial de l'espectròmetre és la obtenció de resultats de qualitat. Això es pot aconseguir mitjançant l'anàlisi de estàndards de concentració coneguda per verificar la calibració, així com l'anàlisi de blancs per determinar límits de detecció i comprovar si existeix contaminació creuada en les mostres o contaminació de l'instrument.

Perquè l'espectròmetre estigui operatiu, és necessari que primer es facin una sèrie de passos, que es descriuen a continuació:

- Calibració d'energia de l'aparell.
- Anàlisi d'un blanc. Es fa servir un blanc de sílice (SiO_2), proporcionat amb l'analitzador. L'objectiu d'aquesta mesura és verificar que no existeix contaminació en l'analitzador i que cap altre component és detectat pels raigs X. Encara que es recomana passar el blanc cada 20 mostres, durant el projecte s'ha passat cada 10-12 mostres, per tal d'assegurar encara més la qualitat de les dades obtingudes.
- Verificació de la calibració. L'equip d'espectrometria FP-XRF proporciona mostres de referència certificades pel NIST (National Institute of Standards and Technology), un institut nord-americà que és un referent mundial en avenços en metrologia, normes i tecnologia. En concret, l'estàndard és el NIST SRM 2710, que conté una elevada concentració de metalls de transició. La verificació és vàlida si la diferència entre els valors reals de la concentració de metalls a l'estàndard i el que ens proporciona l'espectròmetre no difereix més d'un 20%. Aquesta verificació també es fa de manera rutinària cada 10-12 mostres.

Des de la EPA (Environmental Protection Agency dels Estats Units), que ha editat un mètode de referència per a l'anàlisi de concentracions elementals en sòls i sediments mitjançant FP-XRF⁴¹, es recomana també que un mínim de 5-10% de les mostres analitzades per FP-XRF siguin confirmades per un mètode de referència analític que incorpori una digestió total. L'objectiu d'analitzar les mostres de confirmació és avaluar l'exactitud de les dades obtingudes per l'anàlisi de FP-XRF i aplicar les correccions que siguin necessàries.

4.5.1. DESCRIPCIÓ DE L'EQUIP D'ANÀLISI FP-XRF



Figura 14. Espectròmetre portàtil de XRF.

L'espectròmetre portàtil de fluorescència de raigs X INNOV-X model ALPHA 6500 reuneix les següents característiques:

- Font d'excitació: tub de raigs X amb un ànode de Ag, 35 kV, 10-50 μA .
- Detector de fotodíodes fet de Silici (Si PIN).
- Acoblament a una PDA que conté el software necessari per a l'obtenció de resultats. Després de l'adquisició de dades a partir de qualsevol dels modes d'anàlisi que ofereix el software, els resultats poden ser consultats a la PDA o descarregats a un PC en format de full de càlcul, el que facilita el tractament de dades.
- 1,53 Kg de pes, incloent-hi les bateries.

4.5.2. PROCEDIMENT

De cara a les anàlisis *ex situ*, com és el cas d'aquest estudi, l'instrument incorpora una estació de mesura on es pot fixar la posició de l'instrument. D'acord amb la fotografia de la Figura 15, l'espectròmetre es col·loca apuntant cap al sostre. L'accessori està dotat d'una coberta superior (anomenat escut de seguretat) que evita que els raigs X es dispersin quan no hi ha mostra. A més, si l'equip detecta que no hi ha presència de mostra, s'atura automàticament l'emissió de radiació, com a mesura addicional de seguretat.



Figura 15. Estació de mesura *ex situ* per FP-XRF.

El procés de mesura es realitza aixecant la coberta superior i col·locant la mostra, de manera que la finestra frontal de l'instrument, per on s'emeten els raigs X, estigui en contacte amb el film de la mostra.

En relació al temps de mesura, com més gran és aquest, s'aconsegueix una millor precisió i un millor límit de detecció. Per tal d'aconseguir la màxima precisió possible en la mesura i els límits de detecció més baixos possible, l'instrument està programat per mesurar els metalls pesants – Ag, As, Au, Ba, Bi, Br, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Zn i Zr – durant 120 segons (el fabricant recomana 60 segons de mesura) i els elements lleugers – Ba, Ca, Cl, Cr, Fe, I, K, Mn, P, S i Ti – durant 90 segons. Un increment en aquests temps no milloren la qualitat dels resultats obtinguts per a cap analit³⁹.

L'anàlisi de cada al·lquota de la mostra es fa per triplicat, per tal que els resultats tinguin en compte la variabilitat de la mesura.

Així doncs, durant aquests 210 segons (tres minuts i mig), es mesuren els 30 elements. El fet que aquests elements siguin mesurats no vol dir que siguin quantificats. De fet, molts d'ells estaran per sota dels límits de detecció de l'instrument.

4.5.3. MOSTRES REPRESENTATIVES

Per caracteritzar acuradament les condicions del lloc, les mostres recollides han de ser representatives de l'àrea d'estudi. Un mostreig representatiu del sòl garanteix la obtenció de la concentració real del contaminant a partir d'una mostra o d'un grup de mostres, en un temps i lloc donats.

Els materials a la litosfera rarament es troben homogèniament distribuïts, ni espacial ni temporalment. Com a conseqüència, es genera una incertesa que afecta en els estudis de caracterització del medi. Per exemple, la mesura de la concentració d'un analit en una mostra de sòl pot variar molt de la concentració obtinguda en l'anàlisi d'una altra mostra, fins i tot quan totes dues es prenen en el mateix punt⁴². La heterogeneïtat espacial dels contaminants depèn en gran part de la manera en què la pol·lució es diposita en el sòl.

Els resultats obtinguts a partir de mostres representatives reflecteixen també la variació de la presència del contaminant i el rang de concentracions en tota l'àrea d'estudi. Els paràmetres que afecten un mostreig representatiu són:

- 1) Variabilitat geològica
- 2) Variabilitat en la concentració del contaminant
- 3) Variabilitat en la recollida i preparació de les mostres
- 4) Variabilitat analítica. La precisió analítica de les mesures fetes per FP-XRF es troba típicament al voltant del 5%⁴².

La incertesa associada al mostreig supera la incertesa analítica obtinguda al laboratori, i fins i tot pot arribar a ser 20 vegades superior⁴³. Això dificulta de manera important la fiabilitat de les decisions que es prenen per establir mesures de remediació del sòl però, malgrat això, un mostreig representatiu i acurat pot permetre assolir un bon coneixement de la zona d'estudi, que faciliti la presa de decisions adients.

És per aquest motiu que es decideix prendre tres mostres en cada punt de mostreig ja que, si es detecta una mostra amb una concentració molt elevada de metalls, les altres dues mostres permetran corroborar o descartar la hipòtesi de què el punt es troba realment contaminat.

4.5.4. GRAU D'HUMITAT DE LES MOSTRES⁴⁴

A l'hora de mesurar la contaminació en metalls pesants de sòls o sediments, l'exactitud de les anàlisis es pot veure afectada pel contingut en humitat de les mostres.

L'aigua en roques, sediments i sòls pot ésser classificada en dues categories: l'aigua de cristal·lització, que forma part de l'estructura dels cristalls minerals, i l'aigua de porus, que es troba en fractures i porus de roques, sòls o sediments. Normalment, el contingut en aigua de cristal·lització acostuma a ser constant, per la qual cosa es pot obviar la seva influència en l'anàlisi per FP-XRF. En canvi, l'aigua de porus té un contingut variable segons la porositat, estructura, densitat i composició de la roca o sòl. També varia segons la humitat del lloc. Quan els porus no es troben plens d'aigua, llavors contenen aire.

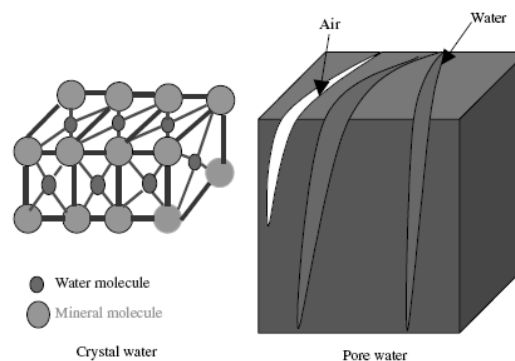


Figura 16. Esquema de l'aigua de cristal·lització front l'aigua de porus.

La humitat en les mostres quan aquestes són analitzades per FP-XRF pot presentar dos efectes:

- La intensitat dels raigs X dels analits decreix a mesura que el contingut en aigua de les mostres augmenta, degut a què l'aigua presenta una major absorció de raigs X que l'aire.

- L'augment del contingut d'aigua en les mostres fa augmentar la dispersió dels raigs X primaris provinents de les fonts d'excitació.

Com a conseqüència d'aquest efecte, les àrees dels pics dels raigs X característics dels analits disminueixen, la qual cosa dona lloc a una pitjor precisió, pitjor límit de detecció i menor exactitud. La intensitat de la radiació dispersada és directament proporcional al contingut en aigua de les mostres.

Així doncs, la dilució de les mostres dona lloc a una aparent disminució de la concentració. En aquest context, podríem no observar nivells de contaminació alarmants a causa d'una elevada humitat en el sòl. Aquest és, doncs, un dels punts més conflictius a l'hora d'emprar la fluorescència de raigs X in situ.

L'efecte és més acusat per elements fàcilment excitables, especialment en analits amb un nombre atòmic inferior a 26 (línies de raigs X de baixa energia – inferiors a 5 keV), però podria ser negligible per a elements més pesants (línies de raigs X d'energia més elevada) com, per exemple, el plom. En aquests casos, fins a cert punt, l'efecte de dilució del contaminant es pot veure contrarestat per la reducció en l'absorció per part de la matriu en les línies de raigs X de l'analit, quan l'aigua substitueix l'element pesant (i, per tant, més absorbent) en la matriu del sòl o del sediment.

La direcció i magnitud de la desviació introduïda per la humitat és, llavors, depenent de les línies d'energia de raigs X de l'analit i depenent també de la composició de la mostra. L'error global podria ser petit en cas d'humitat lleugera (5 – 20%), però podria ser una font d'error considerable si el sòl es trobés saturat d'aigua. En conclusió, les mostres de sòl o de sediments haurien d'ésser assecades quan el contingut en humitat fos superior al 20%.

Avui dia, els analitzadors moderns de FP-XRF apliquen correccions automàtiques en cas de variacions en el contingut d'humitat de les mostres, així com qualsevol altra variació en les característiques geoquímiques del sòl. Donat que les intensitats dels raigs X dispersats són proporcionals al contingut en humitat de la mostra, les intensitats d'aquests raigs X dispersats es poden utilitzar per corregir les intensitats dels raigs X dels analits. Malgrat això, les correccions són més efectives a mesura que la humitat augmenta en la mostra.

Un altre problema que causa la presència d'aigua a les mostres és la dificultat en la preparació de les mostres. Aquest punt és la font més gran d'error a l'hora de mesurar mostres humides. La humitat dificulta el molturat i el tamisat de les mostres. Donat que els resultats de major qualitat en una espectrometria XRF són aquells obtinguts a partir de mostres preparades, si no s'assequessin les mostres s'obtindria una correlació molt baixa entre els valors obtinguts per FP-XRF i un mètode de referència al laboratori, a causa de la manca d'homogeneïtat causada per la presència d'humitat.

4.5.4.1. AVALUACIÓ DE L'EFECTE DE LA HUMITAT EN LES MESURES REALITZADES PER ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÈNCIA DE RAIGS X PORTÀTIL

L'objectiu d'aquest apartat és estudiar fins a quin grau d'humitat es poden realitzar les mesures de FP-XRF directament en el camp de treball i en quins casos s'han d'assecar prèviament les mostres.

Per estudiar l'efecte de la humitat, s'han pres les 48 mostres analitzades per FP-XRF ja assecades i s'han afegit les quantitats d'aigua necessàries per assolir un contingut d'aigua del 5%, 10% i 20% en cada mostra. En altres paraules, s'han analitzat totes les mostres a un 0% d'humitat, posteriorment s'ha afegit el contingut d'aigua necessari per assolir un 5% d'humitat en cada mostra i s'han analitzat totes de nou, i s'ha repetit el procés per a un 10 i un 20% d'humitat.

Després de l'addició de cada alíquota d'aigua, s'ha determinat per FP-XRF la concentració de la mostra en metalls pesants. Així, per a cada mostra, es disposarà de quatre determinacions de tots els metalls pesants per a quantitats creixents d'aigua, la qual cosa permetrà avaluar l'efecte de la humitat en les determinacions.

4.5.5. UBICACIÓ DE LA MOSTRA I GEOMETRIA DE LA SONDA

La ubicació de la mostra és un font d'error potencial, ja que la senyal de raigs X disminueix a mesura que augmenta la distància respecte a la font radioactiva. Aquest error pot ésser minimitzat mantenint la mateixa distància de la font respecte la mostra per a totes les mesures. En el cas d'anàlisis in situ, la superfície de la sonda hauria d'ésser paral·lela a la superfície de la mostra, que haurà d'ésser plana. L'objectiu és col·locar un sòl pla i compacte front la superfície plana de la sonda, assolint així un màxim contacte superficial entre mostra i sonda. Variacions a la geometria de les mesures podrien causar atenuació de la senyal de raigs X i, per tant, resultats erronis⁴⁵.

En el laboratori, aquest problema no hi és present, ja que les mostres es molturen, tamisen i s'empaqueten en cubetes. Finalment, la superfície a mesurar es recobreix amb un film transparent a la radiació (Mylar). Aquest film no presenta cap tipus de rugositat, de manera que les anàlisis ex situ no presenten aquesta limitació.

4.5.6. EFECTE MARIU

L'efecte de la matriu física (degut a la morfologia de la mostra) és el resultat de variacions en les característiques físiques de la mostra, i inclou paràmetres com la mida de partícula, uniformitat, heterogeneïtat, i condicions de superfície. Aquests paràmetres varien segons les condicions de cada lloc i han de ser determinades acuradament per avaluar si aquests provoquen desviacions en els resultats de fluorescència.

Quan s'emmagatzemen les mostres preparades de sòl o sediments en cubetes, els efectes derivats de la introducció també poden provocar desviacions en els resultats. Si les cubetes es col·loquen amb el film cap avall, les partícules més fines tendeixen a baixar i col·locar-se a prop del film, provocant una desviació que faria augmentar la concentració dels elements que constituïssin les partícules més fines. Aquest fenomen és conegut com a segregació⁴⁶.

En canvi, els resultats poden patir desviacions positives cap als elements que constituïssin les partícules més gruixudes si les cubetes fossin emmagatzemades amb el film cap amunt. Per tal de minimitzar aquests efectes, les cubetes, abans d'ésser analitzades, han d'ésser agitada i rebre cops fluixos sobre una superfície per tal de compactar la mostra contra el film.

4.5.7. PROFUNDITAT DE PENETRACIÓ DELS RAIGS X

L'anàlisi de sòls per XRF és una tècnica analítica de superfície, sigui quina sigui la font de raigs X i la instrumentació implicada. La profunditat màxima de penetració dels raigs X produïts per fonts de radioisòtops és d'aproximadament 2 mm en una matriu de sòl. Els avantatges que ens proporciona això és que amb poca mostra podem obtenir bons resultats, en el cas de fer anàlisis prenent mostra al camp i portant les mostres al laboratori. En canvi, en el cas d'anàlisis in situ, hi ha un gran desavantatge, ja que les capes que es trobin per sota de la superfície passaran desapercebudes.

Així, de cara a la FP-XRF in situ, n'hi ha prou amb una gruix de sòl de 5 mm (els raigs X es generen, en un 99%, en els 5 primers mil·límetres de sòl). Tanmateix, quan s'analitza el sòl en cubetes, el material ha d'omplir quasi totalment la cubeta (com a mínim, tres quartes parts), per assegurar que la mostra és suficientment gruixuda i no patir efectes de tenir falsament menys senyal (si hi hagués menys mostra, la radiació passaria sense causar fluorescència, i pensaríem erròniament que no hi ha contaminant, quan en realitat no hi havia mostra, sinó aire).

4.5.8. EFECTES DELS CONTENIDORS DE MOSTRA

La composició i gruix dels materials ubicats entre la mostra i la finestra afecta a l'absorció de línies de raigs X corresponents a elements lleugers. Com a conseqüència, els resultats poden patir desviacions.

Com s'explica a l'apartat 4.3. (mostreig i preparació de les mostres), les mesures fetes amb cubetes per a anàlisis de XRF han de portar a les finestres film Mylar ($3,6 \mu\text{m}$) o bé un film de polipropilè. Aquests films es caracteritzen per tenir efectes negligibles d'atenuació per a les línies de raigs X de la majoria d'elements contaminants. També posseeixen una composició i gruix uniformes.

4.5.9. INTERFERÈNCIES HABITUALS EN FP-XRF

Una interferència té lloc quan el pic espectral d'un element se solapa parcial o completament amb el pic espectral d'un altre element. Si l'espectròmetre es troba calibrat per a ambdós elements, l'instrument és normalment capaç de corregir la interferènciaⁱⁱ. En aquest cas, l'element interferit seria mesurat amb una pitjor precisió o un pitjor límit de detecció, però els resultats seguirien sent acceptables per a FP-XRF.

Exemple: Plom i arsènic. La majoria d'instruments de FP-XRF estan calibrats per a plom i arsènic. El plom interfereix amb l'arsènic, però no al revés. Aquest efecte es tradueix en un pitjor límit de detecció per a l'arsènic (element interferit), acompanyat d'una pitjor precisió. L'instrument de FP-XRF és capaç d'aplicar una correcció automàtica, però la precisió queda afectada.

Si l'instrument no hagués estat calibrat per a l'element causant de la interferència, l'aparell podria mostrar la presència d'elements que en realitat no estarien a la mostra o mostrar concentracions més elevades de les reals per a alguns elements.

Exemple: Mostra amb bromurs, mesurada amb un analitzador no calibrat per a bromurs. Els bromurs, com a retardants del foc que són, es troben cada cop més en mostres de sòl. Si el brom no es troba calibrat, però es troba present a la mostra, l'analitzador mostrarà nivells superiors als reals de plom, mercuri i arsènic, i la diferència respecte a la concentració real dependrà de la concentració de bromurs a la mostra.

Les interferències entre elements es poden classificar en:

- a) Interferències Z, Z-1, Z+1. Succeeixen quan elevats nivells d'un element de nombre atòmic Z són presents. Això pot causar que l'anàlisi mostri majors nivells dels elements amb nombre atòmic Z-1 o Z+1 dels que realment hi ha. Normalment, els analitzadors XRF apliquen mètodes de correcció eficients, de manera que aquesta interferència només té lloc quan els nivells de l'element són extraordinàriament alts.
Exemple: Elevades concentracions de ferro (Z = 26) poden causar elevats nivells de manganès (Z = 25) o cobalt (Z = 27).
- b) Interferències K/L. Succeeixen quan la línia espectral de la capa L d'un element se solapa amb la línia espectral de la capa K d'un altre element.
Exemple: Interferència de plom amb arsènic. La línia $L\alpha$ del plom té gairebé la mateixa ubicació que la línia $K\alpha$ de l'arsènic.

4.6. PROCEDIMENT CONVENCIONAL DE DIGESTIÓ ACCELERADA PER MICROONES I ANÀLISI PER ICP-OES

La EPA recomana que un mínim de 5-10% de les mostres analitzades per FP-XRF siguin confirmades per un mètode de referència analític promogut per la EPA que incorpori una digestió total. La digestió ha d'ésser total per aconseguir extreure tot el contingut en elements metàl·lics de la mostra.

El mètode de referència escollit és l'EPA 3052⁴⁷, validat per la Environmental Protection Agency dels Estats Units.

ⁱⁱ El software porta incorporat un algoritme que permet corregir les interferències que es puguin observar. Si l'element interferent es troba molt concentrat, el programa també és capaç de mesurar en una línia de menor intensitat de l'element interferit.

Els forns microones analítics permeten controlar la temperatura, la pressió i l'agitació magnètica a la qual es porta a terme l'extracció, de manera que es poden aconseguir resultats comparables.

De les 48 mostres obtingudes durant la fase de mostreig, set s'analitzaran pel mètode comparatiu (un 15% del total de mostres).

4.6.1. PROCEDIMENT

Se seleccionen 7 mostres de sòl de les que s'havien analitzat prèviament per FP-XRF. Per tal que perdin el seu contingut en humitat, se sotmeten a 35°C en una estufa durant 24 hores. A diferència de l'anàlisi amb FP-XRF, aquí necessitem que la mostra estigui completament seca. El fet que les mostres continguin traces de mercuri impossibilita poder escalfar a més temperatura, ja que el mercuri és volàtil i el podríem perdre.

De cada mostra seca, es pesen 0,5 g en una balança analítica i es procedeix a la seva digestió amb aigua règia, una solució altament corrosiva i fumant formada per la mescla 1:3 d'àcid nítric concentrat (HNO₃) i àcid clorhídric concentrat (HCl). L'aigua règia és capaç de dissoldre gran quantitat de metalls, fins i tot or i platí, gràcies a l'efecte combinat dels ions H⁺, Cl⁻ i NO₃⁻ en dissolució.

La preparació d'aigua règia ha d'ésser preparada justament abans del seu ús, doncs no és gaire estable. La preparació serà la següent:

Per cada 0,5 g de mostra:

- 6 ml de HCl concentrat (37%)
- 2 ml de HNO₃ concentrat (65%)
- 1 ml de H₂O de qualitat Milli-Q®, que s'afegeix per millorar l'absorció de les microones.
- 200 µl de peròxid d'hidrogen (H₂O₂) al 35%, per augmentar el poder oxidant de la barreja. El peròxid d'hidrogen es troba àmpliament estès en l'extracció amb àcids³⁹.

L'objectiu és extreure tots els metalls i que aquests passin al solució aquosa, per tal que després el líquid remanent pugui ésser analitzat per ICP-OES (espectroscòpia d'emissió òptica per plasma acoblat inductivament).

Tant la mostra com la quantitat d'aigua règia corresponent s'aboquen a uns recipients amb un recobriments de PFA – perfluoroalcoxi –, especialment preparats per ser sotmesos a digestió en el microones, que tanquen hermèticament la solució. També s'hi addiciona un agitador magnètic recobert de tefló, ja que el microones analític (model Mars 5, CEM, Matthews, NC, USA) incorpora agitació magnètica.

Abans de sotmetre les mostres al procés de digestió per microones, hi ha una etapa de pre-digestió, on les mostres estan en contacte amb l'aigua règia durant unes quatre hores. El procés de digestió pròpiament dit comença amb la introducció dels recipients dins el microones analític. Juntament amb les mostres, s'hi introdueix un recipient de referència, que porta una sonda de pressió i una de temperatura connectades al microones, per tal que qualsevol incidència en el procés de digestió pugui quedar enregistrada.

El programa de digestió al que se sotmeten les mostres en el microones consta de quatre etapes:

- Una rampa de temperatura que puja de temperatura ambient a 120°C en 10 minuts (amb una pressió màxima de 200 psi)
- Una rampa de temperatura que puja de 120°C fins a 180°C en 5 minuts (amb una pressió màxima de 350 psi)
- Manteniment d'una temperatura estable de 180°C durant 10 minuts
- Refredament fins a temperatura ambient

A diferència del mètode que hem seguit, el mètode EPA 3052 preveu una pujada de temperatura ambient fins a 180°C en 5,5 minuts i un manteniment d'aquesta temperatura durant 9,5 minuts. En aquest estudi s'ha preferit aclimatar les mostres prèviament a 120°C amb una pressió controlada, per evitar un augment de pressió sobtada causat pels productes de

digestió gasosos o materials volàtils continguts a les mostres. Fent aquest pas previ, no s'espera que els resultats obtinguts difereixin dels que s'haurien obtingut amb el mètode de referència.

El contingut dels recipients és diluït i filtrat, per eliminar el sòlid que no s'ha digerit i poder-ho analitzar per ICP-OES. Per filtrar s'utilitzen filtres MCE Millex® - GS de 0,22 μm . Acte seguit, les mostres i els blancs, preparats de forma anàloga, s'emmagatzemen en contenidors de polietilè a 4°C si no s'analitzen immediatament.

4.6.2. ANÀLISI PER ICP-OES⁴⁸

La tècnica analítica emprada per contrastar els resultats obtinguts per FP-XRF és l'espectroscòpia d'emissió òptica per plasma acoblat inductivament (ICP-OES). La tècnica analítica ICP-OES permet l'anàlisi multielemental de metalls en sòls, amb un excel·lent rendiment i un ampli rang analític⁴⁹.

Aquesta tècnica analítica, emprada per a la detecció de traces de metalls, fa servir el plasma – gas ionitzat, elèctricament neutre – per produir àtoms excitats, que emeten radiació electromagnètica a longituds d'ona característiques de cada element (dins la regió de l'espectre corresponent a l'ultraviolat visible). La intensitat d'aquesta emissió es indicativa de la concentració de l'element a la mostra.

La excitació s'aconsegueix mitjançant una font d'alta energia (plasma) mantinguda per la interacció entre un camp de radiofreqüència i argó ionitzat. Aquesta interacció pot assolir temperatures de fins a 10000 K, encara que s'acostuma a emprar una temperatura de 5500 a 8000 K, temperatura que permet assolir una completa atomització dels elements, minimitzant els efectes d'interferència química.

La mostra es introduïda dins l'instrument a través d'un nebulitzador. Mitjançant un flux d'argó es disgrega el líquid en gotes que es duen fins al plasma a través d'una cambra ciclònica. La cambra ciclònica separa les gotes més grans, que cauen per les seves parets, de les gotes més petites, que són les que es dirigeixen al plasma mitjançant un flux d'argó.

La mostra, un cop al plasma, col·lisiona amb els electrons i ions carregats en el plasma i es descomposa en ions carregats. Les diferents molècules es descomposen en els seus respectius àtoms. Els àtoms s'exciten, i quan tornen al seu estat fonamental és quan s'emeten els corresponents espectres d'emissió atòmica. La dualitat ona – corpuscle permet que l'àtom absorbeixi un fotó per elevar el nivell d'energia d'un electró, o bé permet emetre llum a canvi de què un electró baixi el seu nivell energètic.

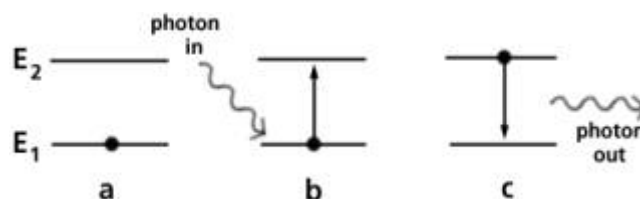


Figura 17. Esquema de l'excitació dels electrons a nivells energètics superiors en absorbir un fotó (b) i de l'emissió de llum quan un electró relaxa el seu estat energètic (c). Font: www.azom.com

La llum emesa es focalitza en una reixa de difracció, on es separa la radiació en els diferents components (cada un correspon a un element). El fet que cada element tingui una longitud d'ona permet obtenir un espectre de línies estretes de diferent intensitat, corresponent cada línia a l'element que emet la llum d'aquesta longitud d'ona. La intensitat de radiació es llavors mesurada per un detector, que mesura la intensitat a la longitud d'ona específica de cada element.

La intensitat de cada línia és llavors comparada amb les intensitats d'estàndards de concentracions conegudes, que formen una línia de calibració on s'interpolen les intensitats de les mostres per obtenir les seves concentracions.

Els avantatges que proporciona aquesta tècnica és la seva linealitat en un ampli interval, les baixes interferències per la matriu, la possibilitat de fer una anàlisi multielemental simultani o seqüencial de diversos elements en diferents concentracions, l'anàlisi de components majoritaris i minoritaris, traces i ultratraces, l'excitació de les línies més sensibles per gairebé tots els elements, la inexistència de problemes de ionització (per l'elevada densitat d'electrons present al medi) i el poc volum de mostra necessari per fer l'anàlisi. A diferència de la FP-XRF, es tracta d'una tècnica destructiva de mostra.

A continuació es presenten els límits de detecció d'aquesta tècnica per als elements analitzats en aquest estudi:

Taula 14. Límits de detecció de la tècnica analítica ICP-OES⁴⁸.

LOD elements (µg/L)									
As	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
17	5	0.7	1.6	0.8	1.1	0.15	2	11	0.5

Altres paràmetres d'interès de la tècnica:

- Rang de linealitat: 10^3
- Volum de mostra necessari: 1 – 10 ml
- Precisió 1 – 10 %

D'altra banda, els desavantatges es centren principalment en els costos, tant de l'adquisició de l'equip, del seu manteniment, i del consum d'argó (de 15 litres per minut en equips convencionals).

4.6.3. DESCRIPCIÓ DE L'EQUIP D'ANÀLISI ICP-OES

L'equip d'anàlisi per ICP-OES és de la companyia Thermo Electron Corporation, i en concret és el model IRIS Intrepid II. El software emprat en l'anàlisi per ICP-OES ha estat el programa TEVA (versió 1.5.). Les característiques tècniques i les condicions aplicades en l'equip utilitzat han estat les següents:

Taula 15. Característiques tècniques de l'equip d'ICP-OES durant l'experimental.

Característica tècnica	
Mostrejador	Automostrejador model Timberline II/L. L'automatització permet incrementar considerablement la repetitivitat en la introducció de mostra.
Nebulitzador	Tipus Meinhard (cambra de nebulització ciclònica)
Detector	CID (Charge Injection Device), de 512 x 512 píxels. Permet capturar l'espectre d'emissió entre 165 i 1000 nm de longitud d'ona.

Taula 16. Condicions aplicades en l'equip d'ICP-OES durant l'experimental.

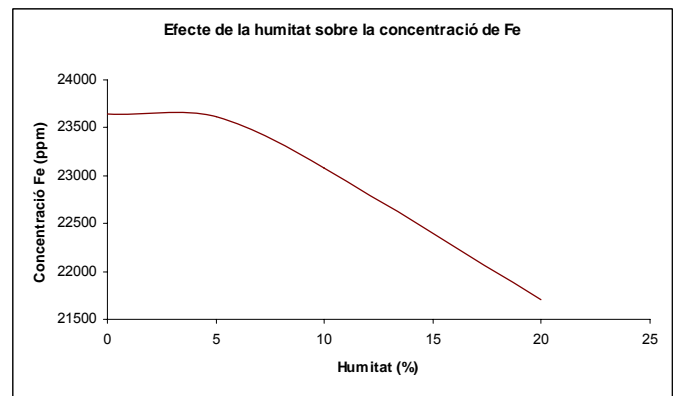
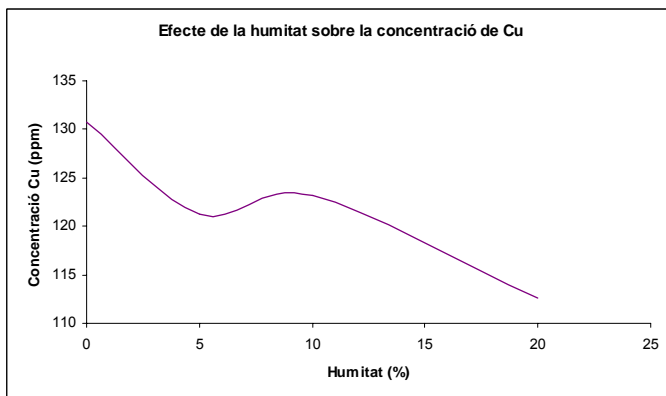
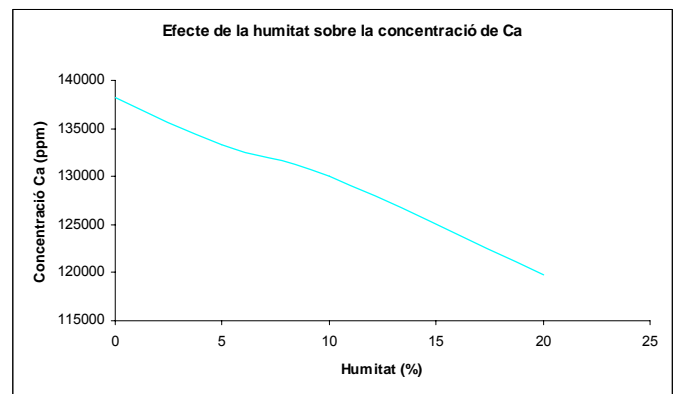
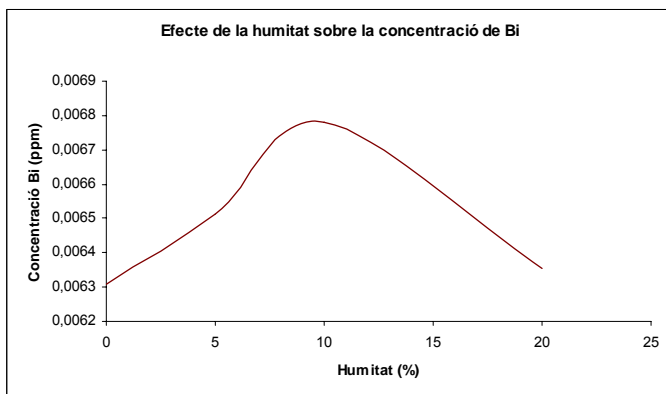
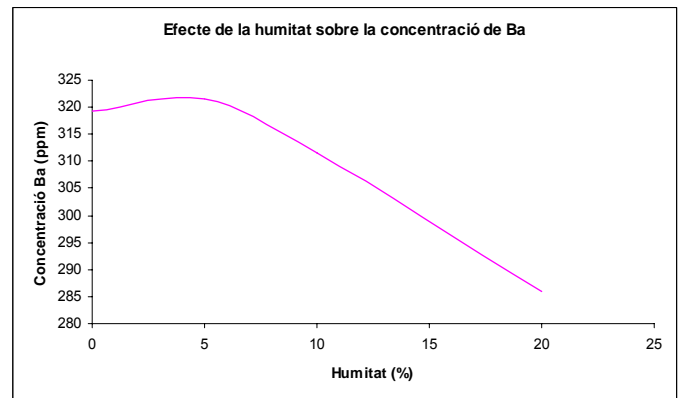
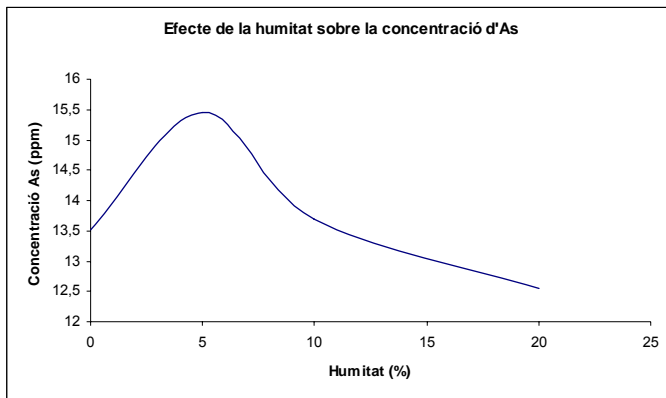
Condicions	
Potència del generador	1350 W
Freqüència del generador	27,12 Mhz o 40,68 Mhz
Flux plasma Ar	15 L · min ⁻¹
Flux auxiliar Ar	0,6 L · min ⁻¹
Flux bomba peristàtica	1,9 L · min ⁻¹
Flux nebulitzador	0,6 – 1 L · min ⁻¹
Alçada d'observació	12 mm ALC
Temps d'integració	30 s

5. RESULTATS I DISCUSSIÓ

5.1. AVALUACIÓ DE L'EFECTE DE LA HUMITAT EN LES MESURES REALITZADES PER ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÈNCIA DE RAIGS X PORTÀTIL

La humitat constitueix una de les limitacions en la tècnica de FP-XRF, afectant l'exactitud de les anàlisis. Com a pas previ a l'avaluació del nivell de contaminació de la carretera, en aquest apartat s'avalua l'efecte que té la humitat sobre l'anàlisi de les mostres recollides.

Una manera útil d'avaluar l'efecte de la humitat és representar la mitjana de les concentracions dels metalls presents a les mostres, segons un anàlisi per espectrometria de fluorescència de raigs X portàtil, front el contingut en aigua.



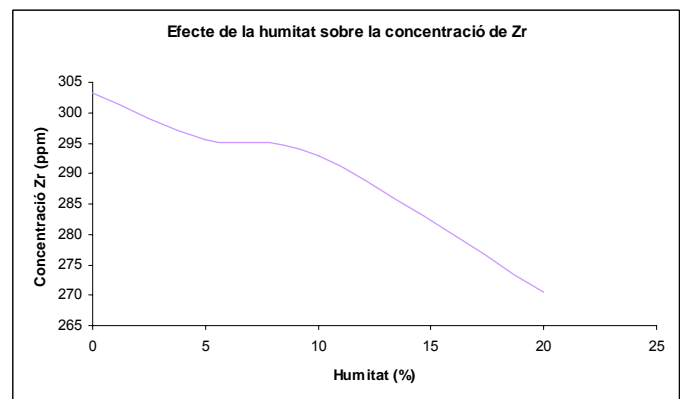
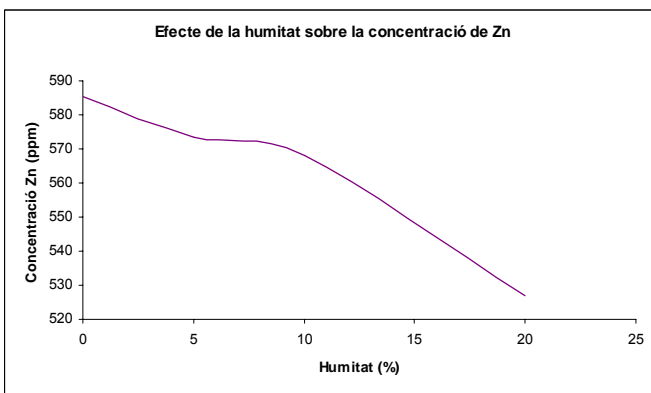
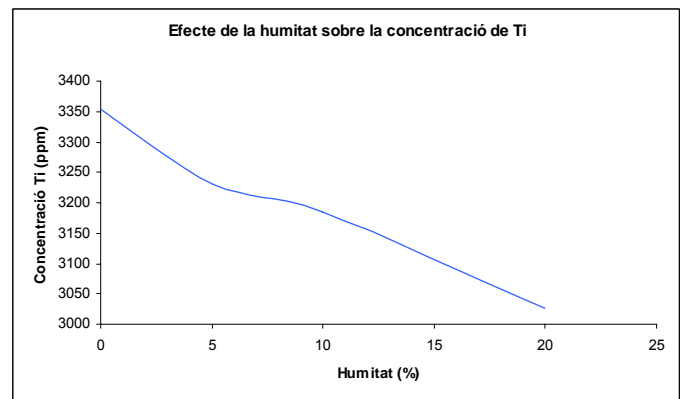
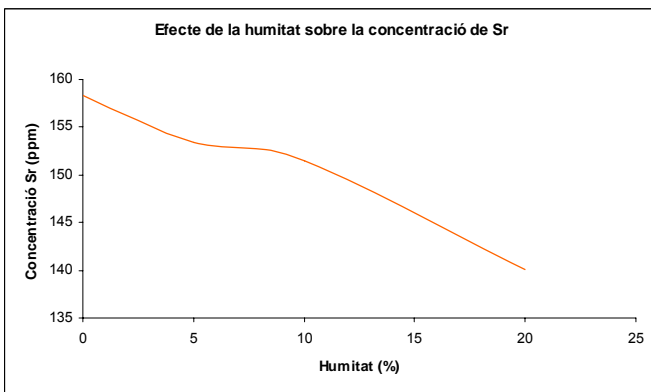
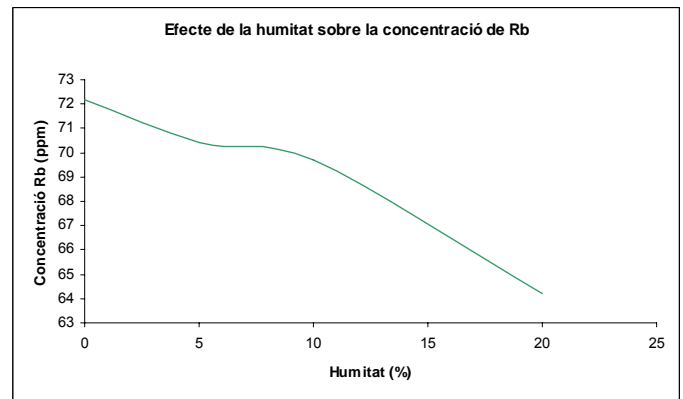
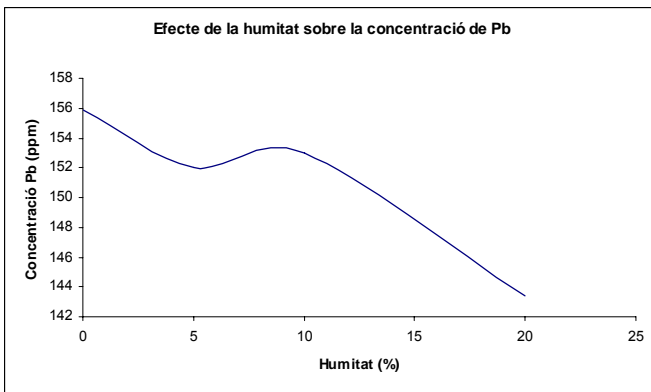
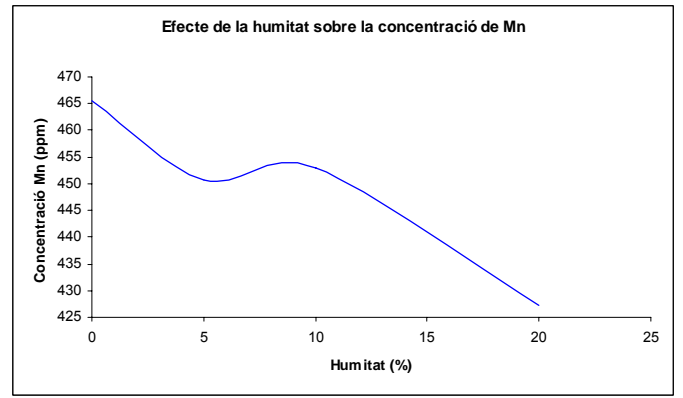
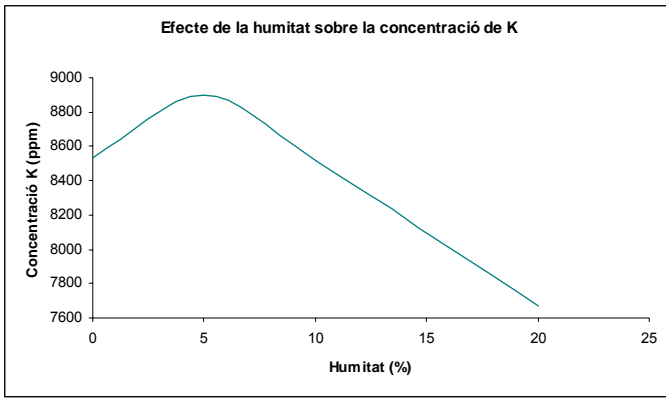


Figura 18. Efecte de la humitat sobre les concentracions dels diferents elements estudiats.

Considerant els resultats obtinguts, tal i com queda expressat a la Figura 18, les àrees dels pics dels raigs X característics de cada element disminueixen de manera generalitzada a mesura que augmenta el contingut en humitat de les mostres. Malgrat alguns repunts en les concentracions de determinats elements, l'anàlisi d'elements en mostres amb un 20% d'humitat proporciona concentracions aparents sensiblement inferiors a l'anàlisi de les mateixes mostres amb un contingut mínim d'humitat.

S'observen dues excepcions:

- L'arsènic, que com ja s'ha esmentat a l'apartat 4.5.9., es troba interferit pel plom. Això causa un empitjorament de la precisió que podria explicar el comportament anòmal observat en la gràfica de l'arsènic, on l'element dona més senyal per a un 5% d'humitat que per a un grau d'humitat mínim.
- El bismut, deguda a les baixes concentracions que aquest presenta. En trobar-se a prop del límit de detecció, la precisió obtinguda és molt dolenta i poden produir-se aquestes oscil·lacions, la qual cosa impossibilita que puguem entrar a valorar la variació de la concentració amb la humitat.

Per a alguns elements amb baix nombre atòmic (és a dir, amb àtoms més fàcilment excitables) s'observa un efecte més acusat de la humitat, tal i com s'especifica a l'apartat 4.5.4., si bé aquest fet no es troba generalitzat a tots els elements. Per exemple, el calci (nombre atòmic (Z) = 20), pateix un efecte de la humitat més acusat que el plom (Z = 82), però d'altra banda el manganès (Z = 25) no presenta un efecte tan acusat, malgrat el seu baix nombre atòmic.

*

Per poder fer una valoració de fins a quin rang d'humitat és aplicable l'espectròmetre de fluorescència de raigs X portàtil sense necessitat d'assecar les mostres, és necessari conèixer la desviació en la resposta de l'instrument. De manera desglossada, és la següent:

Taula 17. Percentatge de disminució de la senyal amb la humitat per als diferents elements analitzats.

Element	Percentatge de disminució de la senyal segons humitat respecte el grau d'humitat mínim (%)		
	5% humitat	10% humitat	20% humitat
<i>As</i>	14,4	1,4	-7,2
<i>Ba</i>	0,8	-2,3	-10,4
<i>Bi</i>	3,3	7,5	0,8
<i>Ca</i>	-3,5	-5,9	-13,4
<i>Cu</i>	-7,3	-5,8	-14,0
<i>Fe</i>	-0,1	-2,4	-8,2
<i>K</i>	4,2	-0,2	-10,2
<i>Mn</i>	-3,2	-2,7	-8,3
<i>Pb</i>	-2,5	-1,9	-8,0
<i>Rb</i>	-2,5	-3,4	-11,1
<i>Sr</i>	-3,1	-4,3	-11,5
<i>Ti</i>	-3,7	-5,1	-9,8
<i>Zn</i>	-2,1	-3,0	-10,0
<i>Zr</i>	-2,5	-3,4	-10,8

Primer de tot, cal partir del fet que cada element té un comportament característic front els raigs X, de manera que la senyal produïda en l'anàlisi pot ésser afectada de diferent manera per la humitat. Malgrat això, en base a aquesta taula es poden detectar alguns patrons de comportament per a cada nivell d'humitat.

A un 5% d'humitat, la concentració obtinguda en l'anàlisi disminueix al voltant d'un 3%, malgrat algunes excepcions, com les ja esmentades de l'arsènic i el bismut, a més d'unes desviacions més lleugeres o petits increments de concentració aparent com en el cas del bari (+0,8%) o el ferro (-0,1%), atribuïbles a la variabilitat pròpia de l'instrumental. Sorpren el cas del potassi, que incrementa un 4,2% la seva senyal quan, com s'ha esmentat en l'apartat 4.5.4., hauria de patir més els efectes de la humitat en tractar-se d'un element fàcilment excitable pel seu baix pes atòmic. No obstant, en augmentar el grau d'humitat, el potassi recupera el comportament generalitzat de la resta d'elements, disminuint la seva senyal de forma molt notable.

En relació a una concentració en aigua del 10%, prossegueix la disminució en la concentració aparent, situant-se al voltant d'un 4% de mitjana, a excepció de les anomalies mostrades per l'arsènic, el bismut i també el potassi.

Finalment, en el cas d'un nivell d'humitat del 20%, s'observa que ha tingut lloc una davallada molt notable, d'una mitjana del 10,5% en aquells metalls que no presenten anomalies i arribant fins i tot al 14% com en el cas del coure.

Com es pot observar, la disminució de la concentració aparent de les mostres no és proporcional al llarg de tot el rang d'humitats: del 0 a 5% d'humitat, l'àrea dels pics decreix un 3% de mitjana, del 0 al 10%, l'àrea decreix un 4% de mitjana i del 0 al 20%, l'àrea decreix un 10,5% de mitjana. Així doncs, el mateix increment en el contingut d'aigua afecta més el senyal a humitats altes que a humitats baixes.

La interpretació dels resultats obtinguts constata, doncs, que la humitat interfereix en la determinació de la concentració dels elements presents en les mostres de sòl. La direcció d'aquesta interferència és negativa, i la magnitud de la desviació augmenta a mesura que augmenta el grau d'humitat.

Davant aquesta situació, ens hem de plantejar fins a quin grau d'humitat podem analitzar directament sobre el sòl. Tot depèn del nivell d'error que estem disposats a acceptar. Aquest nivell d'error s'haurà de definir en base a l'estudi que es vulgui fer, ja que no serà el mateix una diagnosi exhaustiva de l'estat del sòl, on requerirem resultats més acurats, que un estudi preliminar, on requerirem resultats orientatius. Agafarem un nivell d'error màxim tolerable del 5%. Prendre un nivell d'error per sota d'aquest no tindria sentit, doncs la variabilitat analítica de les mesures fetes amb FP-XRF ja és d'un 5% (veure apartat 4.5.3.).

Així doncs, definint un nivell d'error màxim tolerable d'un 5%, no es recomana que les mostres de sòl tinguin un grau d'humitat superior al 10%. En cas contrari, es recomana que les mostres siguin assecades abans d'analitzar.

5.2. COMPARACIÓ DELS RESULTATS OBTINGUTS EN LES MOSTRES SEQUES RESPECTE ELS NIVELLS GENÈRICS DE REFERÈNCIA (NGR)

A continuació es representen les gràfiques dels valors obtinguts per a cada metall per fluorescència de raigs X, acompanyats del seu interval de confiança (95%). Es representen només aquells valors que han estat quantificables en l'anàlisi de FP-XRF.

La comparació dels valors obtinguts en l'anàlisi amb els nivells genèrics de referència (NGR) permet identificar les necessitats de monitorització o d'intervenció en l'àrea d'estudi.

En lila es representen els nivells genèrics de referència per a la protecció de la salut humana (que es podrien considerar com a límits d'alerta) i en vermell els nivells genèrics de referència per a la protecció dels ecosistemes (que es podrien considerar com a límits d'actuació). Els nivells genèrics de referència establerts per l'Agència de Residus de Catalunya es troben a l'apartat 2.2. (legislació mediambiental) d'aquesta memòria.

5.2.1. ESTADÍSTICA DESCRIPTIVA

La taula amb les dades obtingudes en l'anàlisi per FP-XRF es mostra a l'annex. A continuació es mostra el sumari estadístic obtingut a partir de les dades originals:

Taula 18. Sumari estadístic dels elements mesurats per FP-XRF (1a part)

Estadística	As	Ba	Bi	Ca	Cu	Fe	Hg	K	Mn
Nombre de valors quantificats	11	48	44	48	48	48	4	46	48
Mínim	10,296	223,823	0,004	62024,121	15,000	16695,576	11,193	2061,769	334,708
Màxim	16,998	415,137	0,011	196302,234	430,068	31064,701	14,291	16336,959	649,821
Mediana	13,883	315,745	0,006	138916,914	79,782	23385,868	13,004	8699,497	459,488
Mitja	13,603	319,178	0,006	138222,658	128,396	23642,721	12,873	8533,062	465,652
Desviació típica (n-1)	1,914	47,230	0,002	28633,717	107,257	3332,251	1,383	3561,728	77,581
Coefficient de variació	0,134	0,146	0,255	0,205	0,827	0,139	0,093	0,413	0,165

Taula 19. Sumari estadístic dels elements mesurats per FP-XRF (2a part)

Estadística	Mo	Pb	Rb	S	Sn	Sr	Ti	Zn	Zr
Nombre de valors quantificats	22	48	48	3	2	48	48	48	48
Mínim	19,913	20,602	55,904	7699,687	63,398	110,435	2481,963	99,199	137,644
Màxim	42,085	649,447	94,162	10468,520	67,494	198,396	4867,562	3109,916	717,234
Mediana	23,648	50,196	71,316	9222,540	65,446	158,796	3359,242	364,599	275,369
Mitja	24,835	155,896	72,198	9130,249	65,446	158,290	3354,585	585,513	303,219
Desviació típica (n-1)	5,215	177,103	7,584	1386,722	2,897	20,263	524,362	578,966	122,940
Coefficient de variació	0,205	1,124	0,104	0,124	0,031	0,127	0,155	0,978	0,401

5.2.2. ARSÈNIC

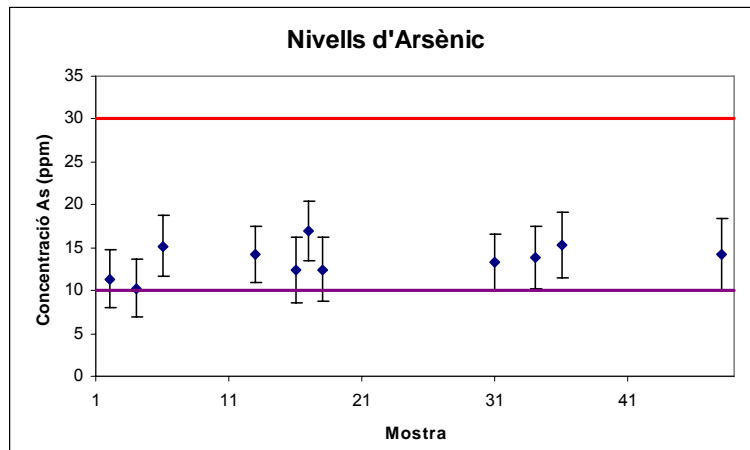


Figura 19. Valors quantificats d'arsenic a les mostres recollides a la zona d'estudi i comparació amb els nivells genèrics de referència.

En referència als nivells d'arsenic, i a falta d'un anàlisi més exhaustiu, els valors quantificats d'aquest semi-metall semblen ser bastant homogenis. A partir d'aquest punt es podria descartar la presència d'un focus estàtic d'emissió d'arsenic (com, per exemple, una empresa d'aliatges que fes servir arsenic). Per tant, es pot avançar que la font d'arsenic pot ser litogènica o bé provinent de la contaminació associada a la carretera (emissions o desgast dels cotxes, o desgast de les carreteres).

En referència als nivells genèrics de referència, tots els valors obtinguts superen el nivell d'alerta, situat en 10 ppm, però es troben molt a prop d'aquest (cap d'ells sobrepassa les 20 ppm d'arsenic). Tots els valors, doncs, es troben força lluny del límit d'actuació (establert en 30 ppm), i encara més lluny del nivell a partir del qual es produeixen efectes toxicològics (40 ppm, tal i com s'explica en l'apartat 2.1.1.).

D'acord amb aquestes dades, no es proposa cap mesura correctora, però sí una certa monitorització d'aquests nivells, si és que es confirma segons l'anàlisi estadístic que l'arsenic procedeix de la contaminació antropogènica.

5.2.3. BARI

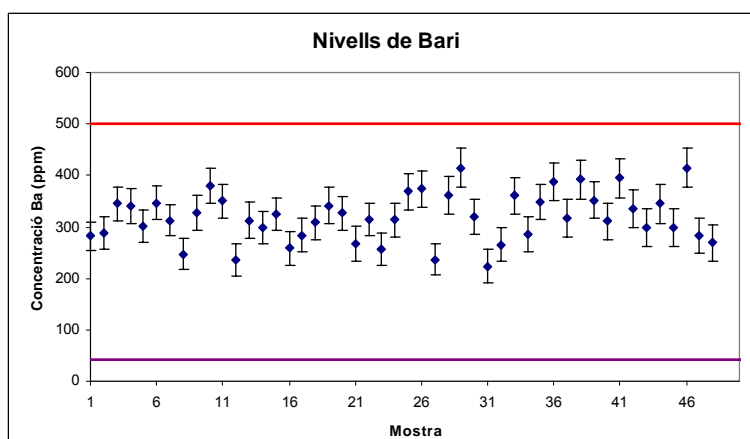


Figura 20. Valors quantificats de bari a les mostres recollides a la zona d'estudi i comparació amb els nivells genèrics de referència.

Totes les mostres presenten un contingut de bari es troben dintre del rang 200 - 400 ppm. No existeix cap valor anòmal i tots ells superen significativament el límit d'alerta, establert en 43 ppm. En canvi, cap d'ells supera les 500 ppm, on es troba situat el límit d'actuació.

En base a aquestes dades, és recomanable una monitorització d'aquest metall en cas que l'anàlisi estadístic diagnòstiqués que el seu origen fos la contaminació antropogènica, ja que alguns valors es troben propers a les 500 ppm. Si la contaminació fos antropogènica, la concentració actual seria susceptible d'augmentar si es mantingués el focus emissor de la contaminació, mentre que si fos litogènica, no s'esperaria un increment de la concentració del metall en el temps.

5.2.4. COURE

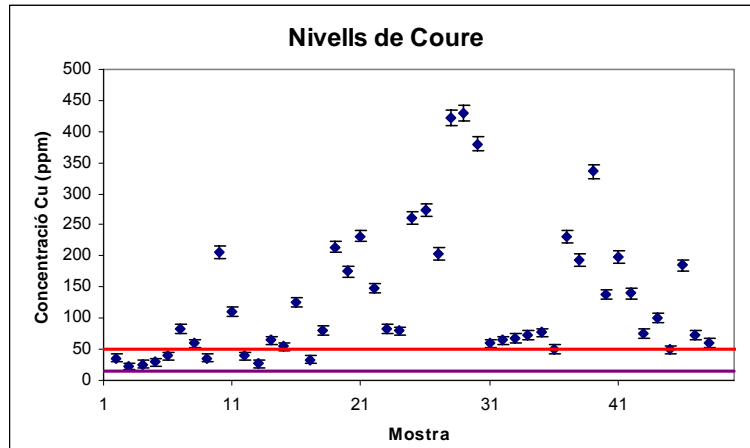


Figura 21. Valors quantificats de coure a les mostres recollides a la zona d'estudi i comparació amb els nivells genèrics de referència.

Les mostres analitzades presenten una elevada variabilitat en el contingut de coure, oscil·lant entre les 20 ppm i les 430 ppm (que presenten un parell de mostres). Sorpren el fet que, amb l'excepció de 9 mostres, tota la resta supera el límit d'actuació, establert en 50 ppm. Les nou mostres restants superen el límit d'alerta (15 ppm). D'aquesta afirmació es desprèn que és necessari aplicar mesures de remediació de la concentració de coure a tota la zona d'estudi ja que, segons l'Agència de Residus de Catalunya, les concentracions actuals són clarament perjudicials, tant per a l'ecosistema com per a la salut humana.

5.2.5. MERCURI

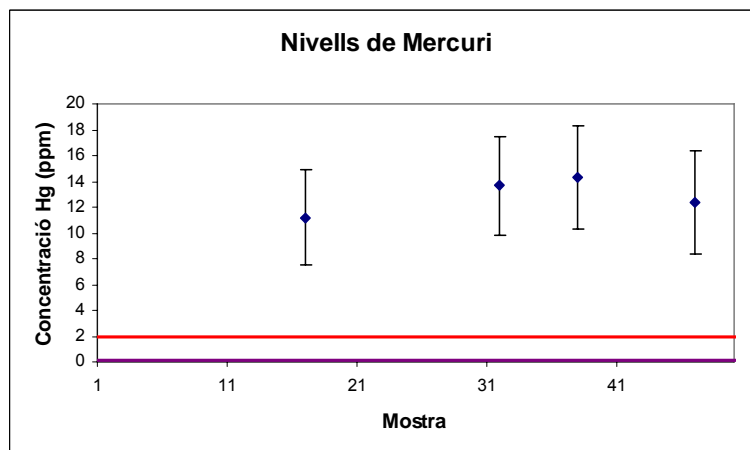


Figura 22. Valors quantificats de mercuri a les mostres recollides a la zona d'estudi i comparació amb els nivells genèrics de referència.

En referència als nivells de mercuri presents a les mostres recollides en l'estudi, es pot extreure poca informació, ja que l'instrument només ha pogut determinar quatre valors (la resta de valors es troben per sota del límit de detecció de l'instrument). No obstant, destaca el fet que quintupliquen o sextupliquen el límit d'actuació.

La manca de dades en la quantificació d'aquest metall impossibilita l'assignació del contingut d'aquest metall en el sòl a un origen antropogènic o litogènic, per la qual cosa i, davant el dubte, s'aconsellaria la monitorització de la concentració de mercuri.

5.2.6. MOLIBDÈ

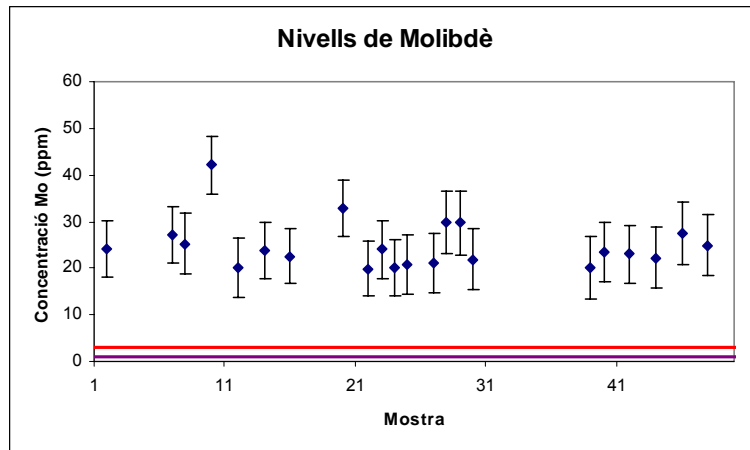


Figura 23. Valors quantificats de molibdè a les mostres recollides a la zona d'estudi i comparació amb els nivells genèrics de referència.

La concentració d'aquest metall oscil·la entre les 20 i les 40 ppm en aquelles mostres on el molibdè s'ha pogut quantificar. Les concentracions no són molt llunyanes entre mostres, concentrant-se tots els valors excepte un entre 20 i 30 ppm. Això podria ser indicatiu de què el molibdè podria provenir del material litogènic o bé d'una contaminació estesa de forma homogènia al llarg de tota la carretera.

Aquestes concentracions sobrepassen notablement el límit d'actuació. Si l'aportació d'aquest metall fos d'origen antropogènic, es recomanaria l'aplicació de mesures de remediació en la zona d'estudi. S'haurà d'esperar a l'anàlisi estadístic per confirmar o descartar aquesta hipòtesi.

5.2.7. PLOM

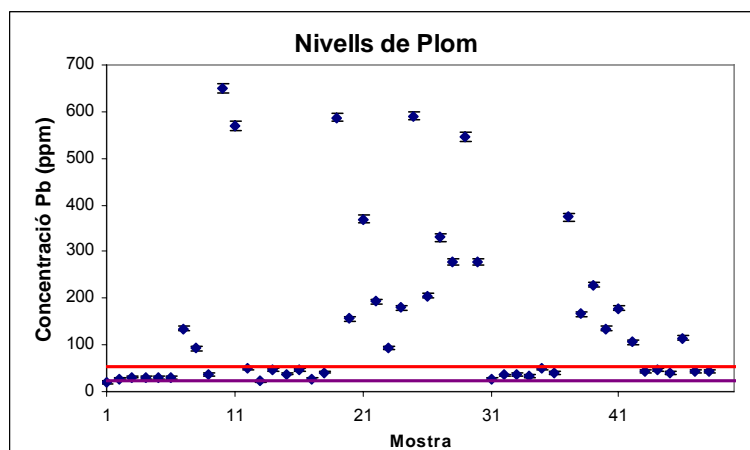


Figura 24. Valors quantificats de plom a les mostres recollides a la zona d'estudi i comparació amb els nivells genèrics de referència.

La situació que presenta el plom és molt semblant a la del coure: les mostres analitzades presenten una marcada variabilitat en el seu contingut en plom, amb valors que oscil·len entre

les 20 i les 650 ppm. A excepció d'una mostra, totes superen el límit d'alerta (22 ppm), mentre que fins a 23 mostres sobrepassen el límit d'actuació.

Les dades aquí presentades reflecteixen la necessitat d'aplicar mesures de remediació de la concentració de plom a tota la zona d'estudi, segons els criteris establerts per l'Agència de Residus de Catalunya.

5.2.8. ESTANY

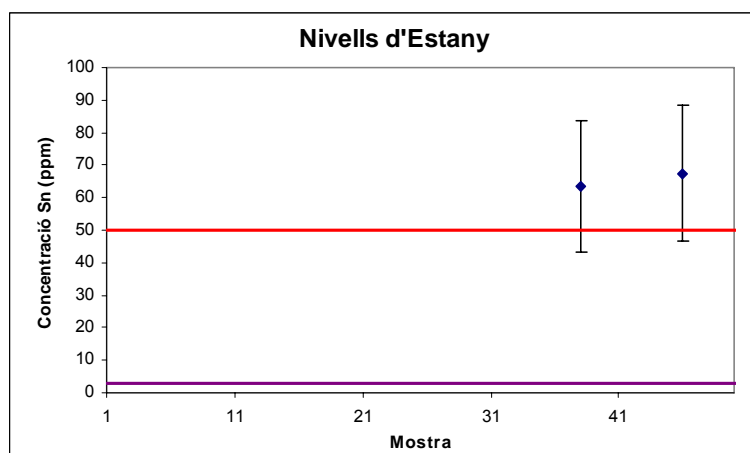


Figura 25. Valors quantificats d'estany a les mostres recollides a la zona d'estudi i comparació amb els nivells genèrics de referència.

De manera similar a la situació del mercuri, només s'ha pogut quantificar el contingut en estany de dues mostres (la resta de mostres presentaven valors per sota del nivell de detecció de l'instrument emprat). Tanmateix, les úniques dues mostres on el contingut en estany ha estat possible de quantificar presenten valors propers a les 65 ppm, valors superiors al límit d'actuació.

De forma paral·lela al cas de l'estany, s'afirma que la manca de dades en la quantificació d'aquest metall impossibilita l'assignació del contingut d'aquest metall en el sòl a un origen antropogènic o litogènic, per la qual cosa i, davant el dubte, s'aconsellaria la monitorització de la concentració d'estany.

5.2.9. ZINC

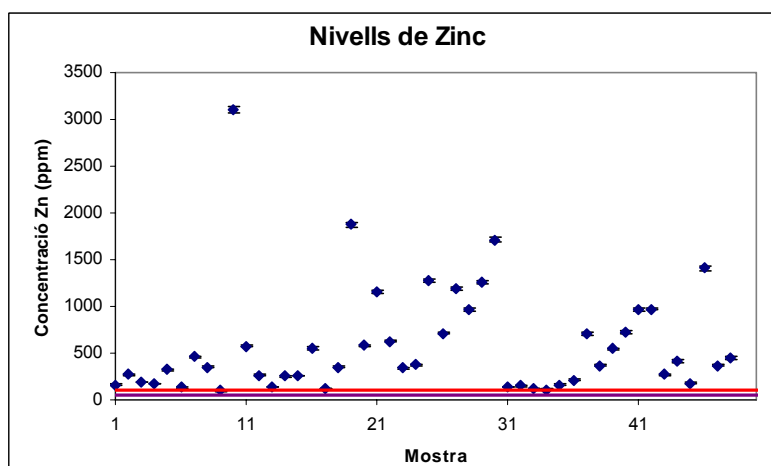


Figura 26. Valors quantificats de zinc a les mostres recollides a la zona d'estudi i comparació amb els nivells genèrics de referència.

La situació d'aquest metall també és equiparable a la del coure i la del plom, caracteritzades per una concentració molt heterogènia de metall, i generalment superior al límit d'actuació. En el cas del zinc, només una mostra queda per sota d'aquest límit, establert en 100 ppm.

El zinc presenta els valors de concentració més alts de tots els contaminats estudiats, seguit pel plom. Això resulta comparable a estudis que van trobar que els nivells de deposició atmosfèrica fluctuaven segons el metall, i que el zinc tenia un nivell de deposició superior a la del plom^{17,50}, la qual cosa explicaria les seves diferències en concentració en el sòl.

De manera paral·lela al cas de coure i plom, també es recomanen mesures de remediació de manera estesa a tota la zona d'estudi.

*

Cal esmentar que alguns metalls pesants són difícils de quantificar per espectrometria de fluorescència de raigs X, bé perquè l'instrument presenta límits de detecció massa alts com perquè es puguin detectar en les mostres, o bé per l'aparició d'interferències. Ben conegut és el cas del crom, que no només presenta un límit de detecció alt, sinó que també pateix interferències degudes a la variació de la mida de partícula i al contingut d'humitat en la mostra⁵¹.

Malgrat aquest fet, la tècnica de FP-XRF permet realitzar no només un diagnòstic preliminar de la contaminació del sòl (com el que es presenta en aquest apartat), de manera senzilla, sinó també una monitorització dels canvis en els nivells de contaminació. Si s'arriba a confirmar que la zona està contaminada, es podrà portar a terme una especiació de metalls pesants més exhaustiva, mitjançant l'ús d'instrumentació amb límits de detecció més baixos, com per exemple la tècnica d'ICP-OES.

*

Així, els resultats obtinguts suggereixen una elevada contaminació en els sòls adjacents a la carretera B-30, que permet establir quatre agrupacions d'elements clarament distingibles:

- Elements estables, amb concentració per sota del límit d'actuació: arsènic i bari.
- Element estable, amb concentració per sobre del límit d'actuació: molibdè.
- Elements amb poques dades quantitatives, on totes les dades disponibles sobrepassen els límits d'actuació: mercuri i estany.
- Elements que presenten una distribució de concentracions molt heterogènies entre mostres i on la majoria de valors sobrepassen els límits d'actuació: coure, plom i zinc. D'entre les dades analitzades, destaca un punt de mostreig, el D1, per ser considerablement més alt que tota la resta en les concentracions de zinc i de plom, i presenta també un valor força alt en el coure. Això podria ser indicatiu que hi hagués hagut algun accident de trànsit, ja que els valors són anormalment alts.

La representació d'aquests valors en gràfiques i la seva comparació amb els nivells genèrics de referència establerts per l'Agència Catalana de Residus proporcionen una informació preliminar sobre l'origen d'aquests metalls i sobre la necessitat de mesures de remediació. Aquestes idees hauran d'ésser confirmades i ampliades segons l'aplicació de la eina estadística de la qual parlarem a continuació: l'anàlisi de components principals.

5.3. ANÀLISI DE COMPONENTS PRINCIPALS

Quan es recull informació a partir d'una mostra de dades, normalment trobem un nombre elevat de variables. El nombre de variables que es pren és elevat quan el desconeixement sobre la matèria d'investigació és elevat. Si prenem massa variables, és difícil visualitzar relacions entre totes les variables. És necessari, doncs, reduir el nombre de variables.

L'anàlisi de components principals (ACP) és una tècnica estadística de síntesi de la informació a través de la reducció del nombre de variables. Davant un conjunt de dades que provenen de múltiples variables, l'ACP permet reduir aquestes variables a només unes poques variables, però perdent la mínima quantitat d'informació possible. Les noves variables obtingudes, anomenades components principals, seran una combinació lineal de les variables originals, i a més, seran independents entre elles. Així evitem la redundància en la informació.

L'ACP permetrà determinar el nombre de factors subjacents explicatius (components principals) que expliquin la variabilitat de les dades de què disposem.

L'anàlisi de components principals fou inicialment desenvolupat per Pearson a finals del segle XIX i Hotelling el va estudiar als anys 30. L'ACP va prendre un gran impuls amb l'aparició de l'ordinador.

Un aspecte clau en l'anàlisi de components principals és la interpretació d'aquestes noves variables, ja que aquesta informació no vindrà donada, sinó que haurà d'ésser deduïda a partir de l'observació de la relació entre els components principals i les variables inicials. Caldrà veure, doncs, tant la magnitud com el signe de la correlació. Aquesta tasca no sempre és fàcil, i serà clau el coneixement de què es disposi sobre la matèria.

De manera aplicada en el tema d'estudi, en aquest apartat emprarem aquesta potent eina estadística, que ens proporcionarà informació tan útil que, fins i tot, ens permetrà agrupar els metalls segons els seu origen (litogènic o antropogènic) i ens permetrà afirmar quines mostres es troben més contaminades i quines menys. A partir d'aquí, podrem arribar a afirmar quines zones necessitaran mesures de remediació per una excessiva contaminació associada a la carretera.

5.3.1. DETERMINACIÓ DE L'ORIGEN ANTROPOGÈNIC O LITOGÈNIC DELS ELEMENTS ANALITZATS MITJANÇANT ANÀLISI DE COMPONENTS PRINCIPALS

Els resultats analítics quantificats en l'apartat 5.2. s'han compilat per formar una base de dades multielemental sobre la qual s'aplicarà l'anàlisi estadístic de components principals. Per fer-ho, s'ha descarregat totes les dades sobre un full de càlcul Excel i s'han tractat les dades mitjançant el software estadístic Xlstat.

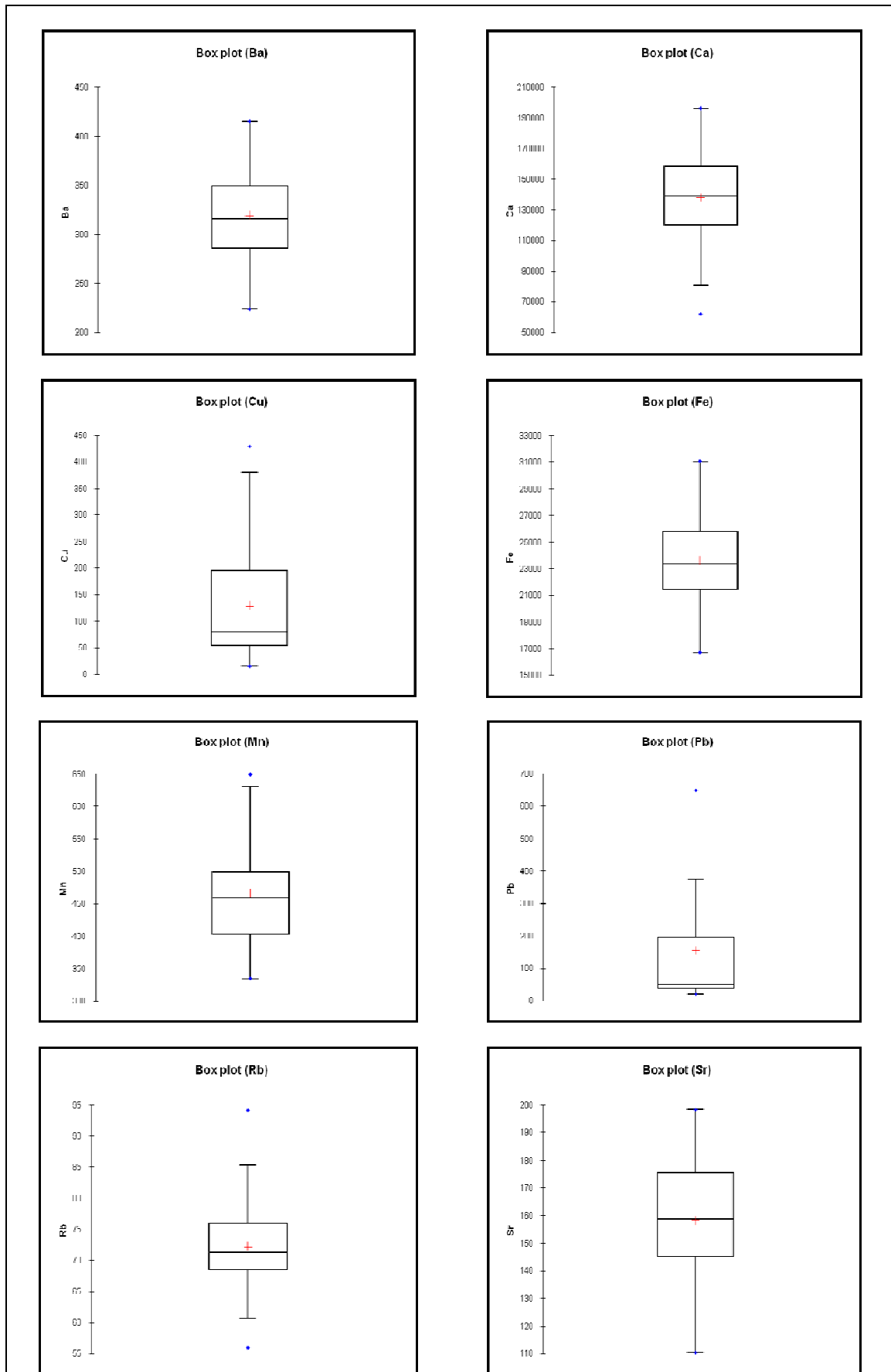
Formaran part de l'anàlisi aquells elements quantificats en totes les mostres. Aquests elements són bari, calci, coure, ferro, manganès, plom, rubidi, estronci, titani, zinc i zirconi.

L'estadística descriptiva d'aquests elements es resumeix en la següent taula:

Taula 20. Estadística descriptiva dels elements quantificats per FP-XRF.

Estadística	Ba	Ca	Cu	Fe	Mn	Pb	Rb	Sr	Ti	Zn	Zr
Mínimo	223,823	62024,121	15,000	16695,576	334,708	20,602	55,904	110,435	2481,963	99,199	137,644
Máximo	415,137	196302,234	430,068	31064,701	649,821	649,447	94,162	198,396	4867,562	3109,916	717,234
Mediana	315,745	138916,914	79,782	23385,868	459,488	50,196	71,316	158,796	3359,242	364,599	275,369
Media	319,178	138222,658	128,396	23642,721	465,652	155,896	72,198	158,290	3354,585	585,513	303,219
Desviación típica (n-1)	47,230	28633,717	107,257	3332,251	77,581	177,103	7,584	20,263	524,362	578,966	122,940
Coefficiente de variación	0,146	0,205	0,827	0,139	0,165	1,124	0,104	0,127	0,155	0,978	0,401

A continuació es representen els elements en un diagrama de caixes:



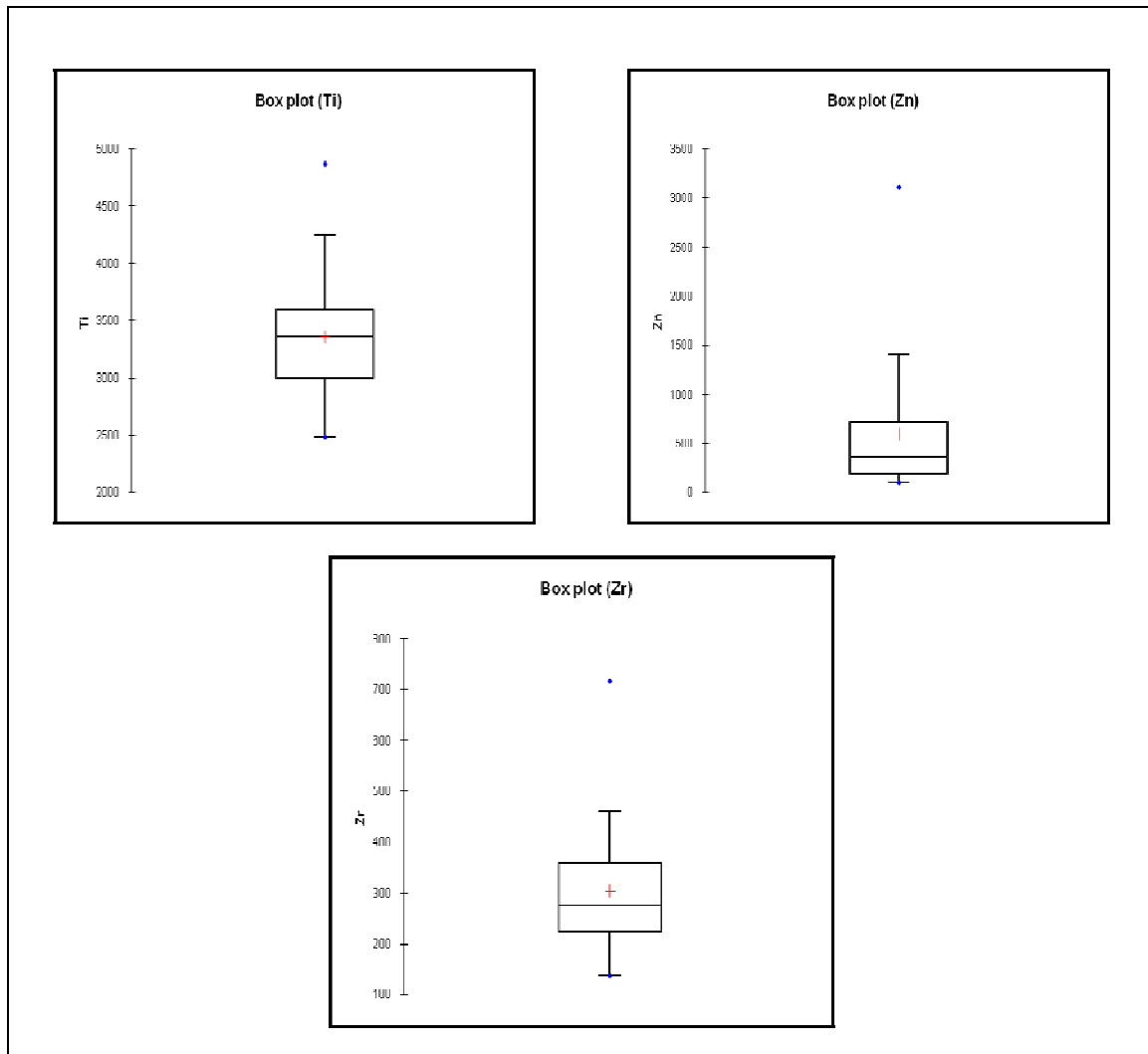


Figura 27. Diagrama de caixes dels elements quantificats per FP-XRF.

En base als diagrames de caixes obtinguts podem afirmar que la majoria d'elements presenten una distribució equilibrada al voltant de la mitjana (marcada amb una creu vermella), és a dir, la mitjana coincideix amb la mediana, amb l'excepció de tres metalls, el coure, el plom i el zinc, exactament aquells tres elements que a l'apartat 5.2. presentaven una distribució de concentracions molt heterogènies entre si i on la majoria de valors sobrepassaven els límits d'intervenció.

Mentre que la resta d'elements presenten una població de distribució normal, on els valors es distribueixen simètricament formant una campana de Gauss, aquests tres metalls presenten una distribució homogènia i asimètrica, predominant fonamentalment valors de concentració reduïda. Això pot ser un indicatiu de què aquests tres metalls tinguin un origen antropogènic.

En un sòl sense contaminació caldria esperar un valor de zero. A partir d'aquí, hi haurà punts que rebin més o menys concentració, però és d'esperar que, en el cas del trànsit, la majoria de punts presentin valors molt similar, a excepció d'alguns punts (denominats punts calents), que rebran més deposició de metalls.

Els histogrames confirmen la suposició:

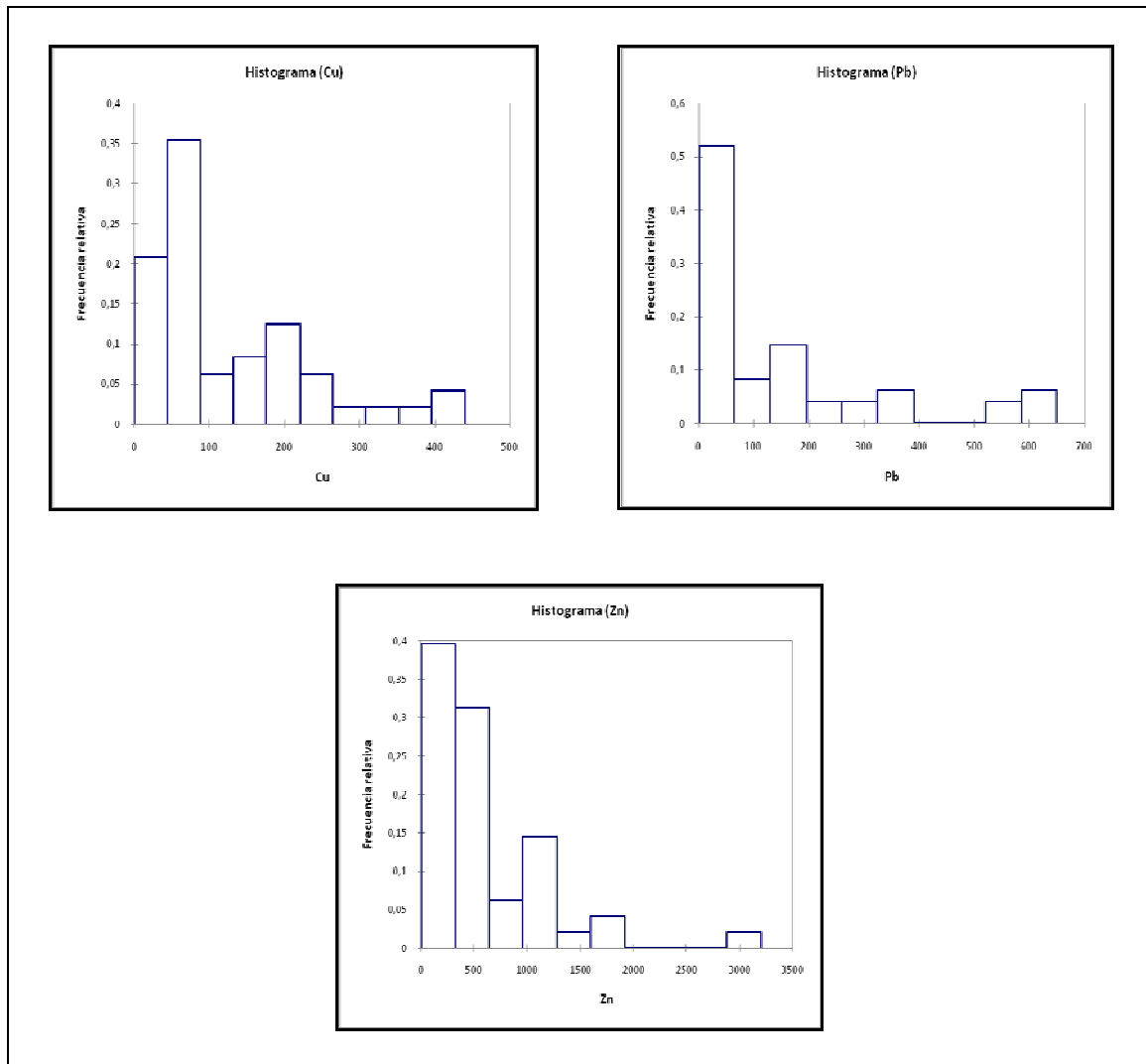
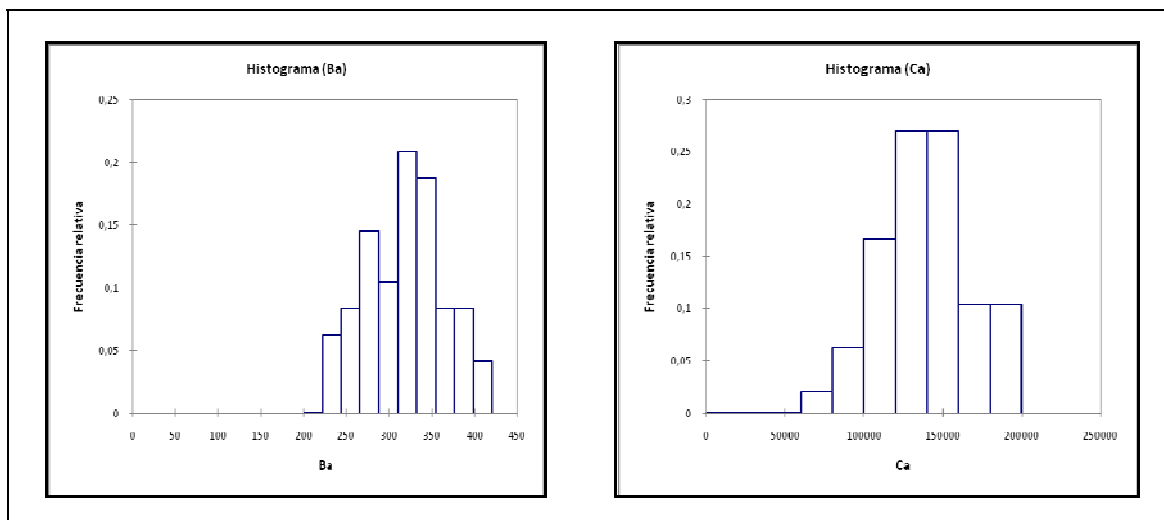


Figura 28. Histogrames dels elements considerats contaminants.

Els metalls d'origen litogènic, en canvi, es caracteritzen per presentar una clara simetria, amb valors equilibrats al voltant de la mitjana, ja que constitueixen els materials primigenis. Per tant, caldrà esperar una distribució similar a una distribució normal.



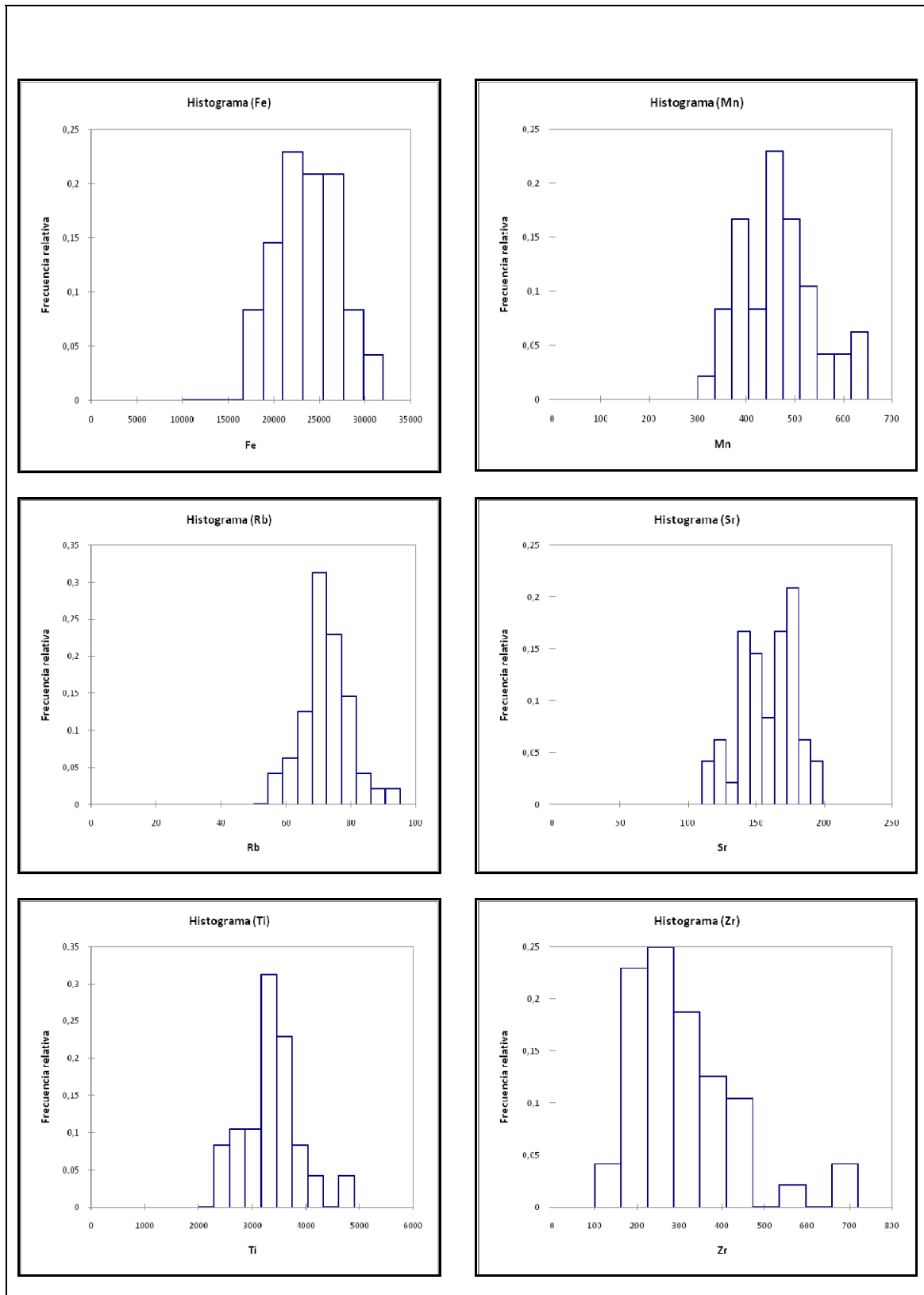


Figura 29. Histogrames dels elements considerats litogènics.

La prova irrefutable del caràcter antropogènic del coure, del plom i del zinc serà l'anàlisi de components principals. Per aplicar aquest anàlisi, primer s'ha de fer la normalització de totes les dades que es faran servir en aquest anàlisi estadístic.

Existeixen diferents funcions per normalitzar les dades, com el logaritme decimal o el logaritme neperià, però en aquest cas s'ha optat per normalitzar les dades amb la funció de Box-Cox, freqüentment emprada en el tractament i transformació de dades en estudis mediambientals²⁸, a un nivell de significació de 0,05.

$$Z(\lambda) = \begin{cases} \frac{y^\lambda - 1}{\lambda} & \text{si } \lambda \neq 0 \\ \lg(y) & \text{si } \lambda = 0 \end{cases}$$

A partir d'aquesta transformació, comprovem la normalitat de les dades mitjançant 4 proves de normalitat conegudes⁵²:

- Prova de Shapiro – Wilk
- Prova de Anderson – Darling
- Prova de Lilliefors
- Prova de Jarque – Bera

Un cop transformades les dades, després d'avaluar la seva normalitat, es porta a terme l'anàlisi per components principals. El software emprat permet diversos tipus de correlacions. D'aquests, s'han seleccionat les correlació de Pearson (n), Pearson (n-1), Kendall i Spearman. Finalment, es decideix optar pels resultats de l'ACP de tipus Spearman, donat que permet explicar millor la variabilitat de les dades.

L'ACP es va a portar a terme avaluant els components principals extrets i computant aquells que presentaven valors propis superiors a 1 (segons el criteri de Kaiser). Posteriorment, es va portar a terme una rotació dels components principals mitjançant diversos algorismes normalitzats, com ara la rotació Varimax⁵. Aquesta rotació permet una interpretació dels components principals més senzilla, al maximitzar la variància dels factors extrets i reduir la incertesa que acompanya inicialment a les càrregues dels factors sense rotar. Malgrat tot, l'aplicació d'aquesta rotació no va millorar la variabilitat que poden explicar els components principals originàriament extrets.

Els resultats obtinguts ens indiquen que l'anàlisi permet extreure un total de 3 components principals, que permeten explicar una variabilitat acumulada total del 79%. D'aquests components, el que permet explicar una major quantitat de variabilitat de les dades és el CP1 (40,76%), que es troba carregat fonamentalment per les variables Cu (0,910), Pb (0,882) i Zn (0,915).

El segon component (CP2) explica un 24,42% de la variabilitat de les dades, i es troba carregat fonamentalment per Ba (0,627), Fe (0,753), Mn (0,529), Rb (0,584) i Ti (0,711), i inversament carregat per Ca (-0,632).

Finalment, el tercer component (CP3), que explica un 13,98% de la variabilitat de les dades, es troba carregat per Zr (0,761).

Mitjançant la representació de les càrregues, exposades a les figures següents, es poden observar les correlacions entre les diferents variables.

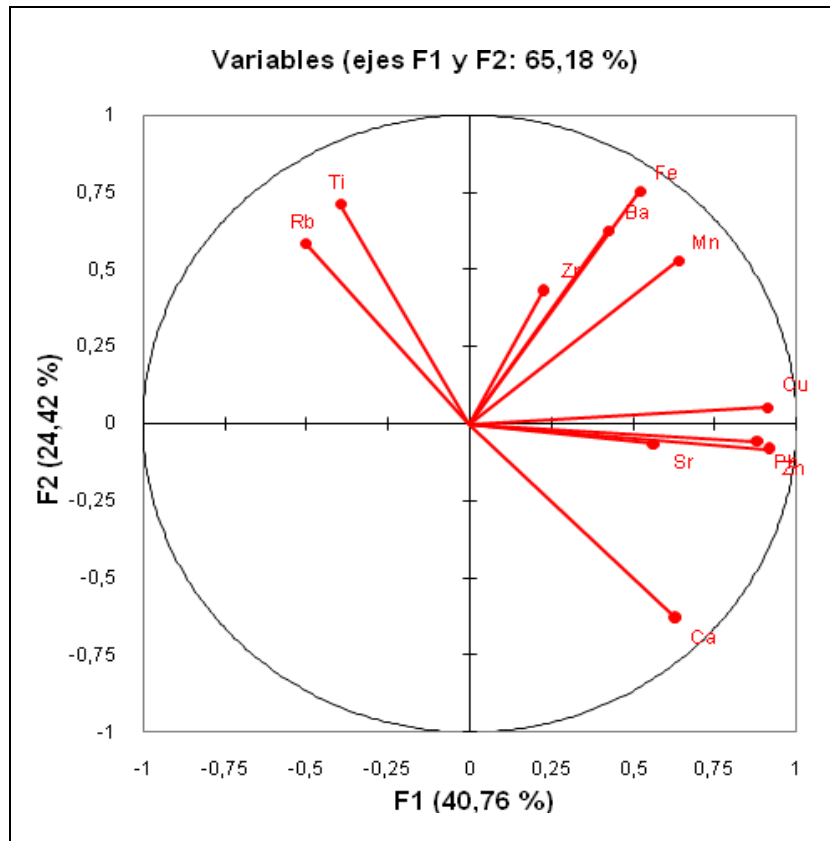


Figura 30. Representació gràfica de les càrregues dels elements en funció dels dos primers components principals (correlació de Spearman).

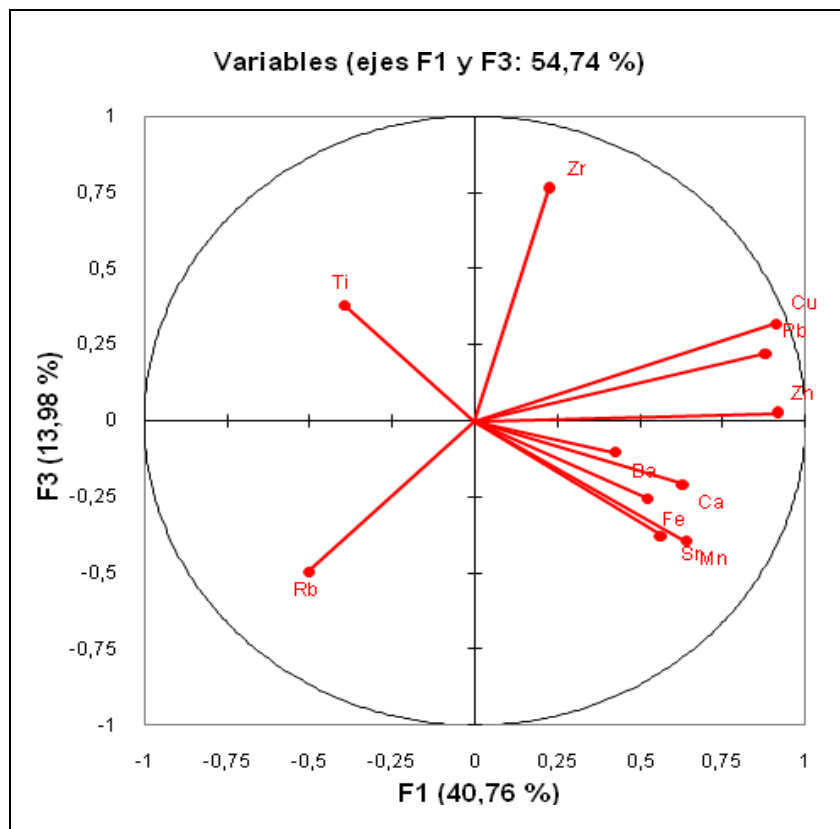


Figura 31. Representació gràfica de les càrregues dels elements en funció del primer i el tercer component principal (correlació de Spearman).

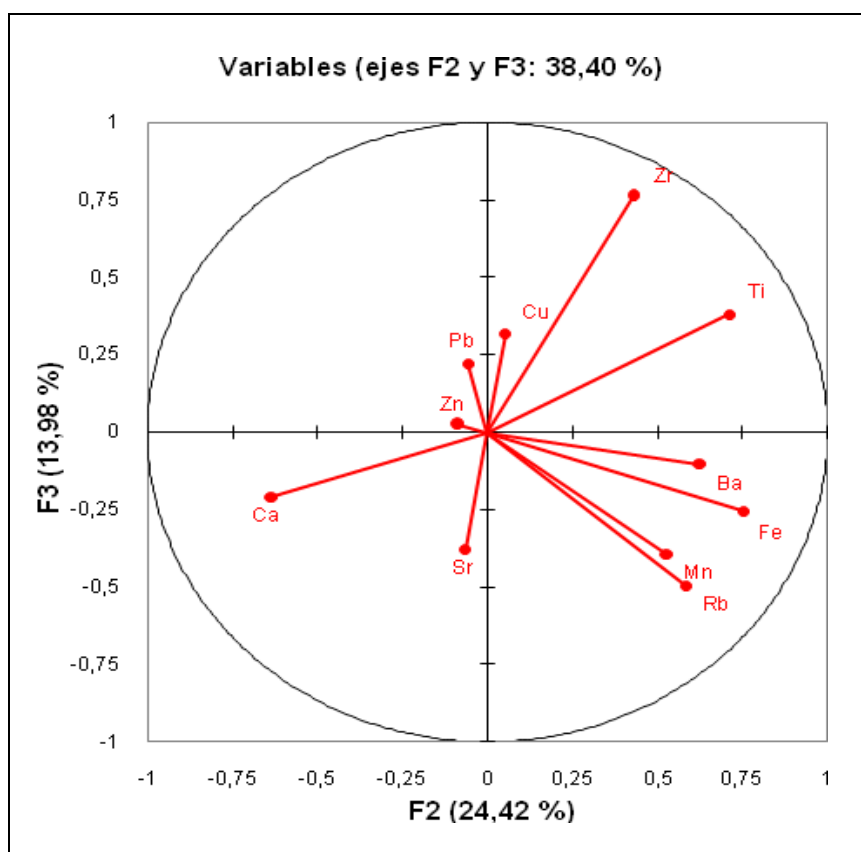


Figura 32. Representació gràfica de les càrregues dels elements en funció del segon i el tercer component principal (correlació de Spearman).

La gràfica de la figura 30 constata que el coure, el plom i el zinc són d'origen antropogènic. L'explicació es basa en què tots tres elements es situen junts a la gràfica, i molt propers al valor 1 del component principal 1. Sembla ser que aquest component principal 1 explica aquells elements que provenen de la contaminació. Les gràfiques de la figures 31 i 32 no proporcionen més informació sobre la variabilitat de les dades.

En situar-se tan a prop del valor 1, implica que la presència de l'element i la variabilitat de les seves concentracions estan explicades per aquest component principal. Així doncs, les concentracions de coure, plom i zinc, venen derivades de la contaminació causada pel trànsit. Aquesta afirmació coincideix amb totes les evidències presentades anteriorment.

*

En conclusió, l'anàlisi estadístic determina que el coure, el plom i el zinc són els metalls amb una contribució antropogènica més important, requerint no només una monitorització dels seus nivells, sinó una actuació urgent, doncs els nivells d'aquests metalls sobrepassen els nivells genèrics de referència en molts punts de mostreig (d'acord amb els resultats presentats en l'apartat 5.2.).

Els resultats aquí presentats són similars als obtinguts en altres estudis publicats, on plom, coure i zinc mostren clares procedències antropogèniques, derivades del trànsit^{53,54}.

1) **Plom.** D'acord amb la bibliografia, el plom procedeix de residus històrics de la combustió de la gasolina, de peces metàl·liques de recobriment dels frens, que antigament es feien de plom, i de pintures amb additius de plom. La propietat estabilitzant del color fa els compostos de plom molt útils com a pigments per a pintures. La quantitat de plom present en pigments de pintures és força elevada, arribant fins a un 38% en pes sec⁵⁵.

Malgrat haver estat prohibit el seu ús en benzines, la concentració de plom en sòls adjacents a carreteres encara reflecteix l'elevat nivell de contaminació històrica per plom, causat per l'elevada vida mitjana d'aquest metall pesant. S'ha trobat que el plom té un temps de residència en el sòl superior a 100 anys, degut principalment a la forta unió que estableix amb els components del sòl un cop es diposita, procedent de l'atmosfera⁵⁶.

Els processos naturals d'eliminació de plom són similars a les de molts altres metalls pesants (absorció per la biota, transports cap a les capes més profundes del sòl, o pèrdua a través de processos d'erosió), però tenen una velocitat molt més lenta.

2) **Coure.** Diversos estudis manifesten que, en els sòls propers a carreteres, les fonts de contaminació per coure més importants són els recobriments metàl·lics dels cotxes, algunes parts mòbils del motor, el desgast d'aquestes per fregament i els fungicides i insecticides aplicats durant el manteniment de les carreteres⁵⁵.

Actualment, els recobriments dels frens es fan de coure, el desgast dels quals constitueix una font actual de contaminació per coure. Els aliatges de coure són àmpliament emprats en la fabricació de parts mecàniques de cotxes, ja que aporta resistència a la corrosió i robustesa a les peces. Finalment, el coure també s'utilitza en la fabricació dels radiadors dels automòbils, degut a la seva elevada conductivitat tèrmica i a la seva resistència a la corrosió.

3) **Zinc.** Diversos estudis associen l'emissió de zinc amb el trànsit rodat. Segons aquests estudis, el desgast dels pneumàtics allibera zinc en forma d'aerosol atmosfèric (partícules molt petites). L'òxid de zinc és emprat en la fabricació de pneumàtics com a additiu en el procés de vulcanització, per enfortir la goma amb la qual es fabriquen els pneumàtics⁵. Altres fonts de zinc derivades del trànsit són els olis dels motors, que contenen additius estabilitzants, el metall galvanitzat de les barreres de protecció de les carreteres, materials que conformen l'estructura del cotxe i altres components de l'automòbil.

Les peces fabricades a partir de metalls com coure i zinc passen als lubricants en produir-se el fregament entre les peces metàl·liques i els lubricants. Finalment, aquests metalls s'incorporen al medi quan s'alliberen amb els gasos dels vehicles.

Altres fonts de metalls pesants són els propis lubricants, que acostumen a contenir additius metàl·lics, d'entre els que destaquen zinc, calci, sofre i fòsfor. El cas més conegut és del de l'antioxidant de ditiofosfat de zinc⁵⁷.

L'afectació d'aquests metalls a l'entorn és molt clara. Diversos estudis afirmen que aquests tres metalls s'acumulen a les plantes: l'acumulació de coure a les plantes sembla ser deguda a les funcions fisiològiques d'aquestes, com la transpiració, l'absorció d'aigua i el transport de nutrients⁵⁸. També s'ha vist que les concentracions de metalls pesants en plantes depenen de manera directa de la intensitat de trànsit a la carretera, en especial en els casos concrets del zinc i del plom^{59,60,61}.

Les evidències presentades suggereixen que els conreus més propers a aquestes carreteres estaran altament contaminats per coure, plom i zinc.

5.3.2. IDENTIFICACIÓ DE LES ZONES AMB RISC DE CONTAMINACIÓ MÉS ALT

La representació combinada de les puntuacions i càrregues obtinguts en l'ACP permet identificar agrupacions de mostres amb característiques similars, així com correlacions existents entre les variables originals. D'altra banda, permeten caracteritzar les càrregues antropogèniques i litogèniques, així com la detecció d'interaccions entre els components.

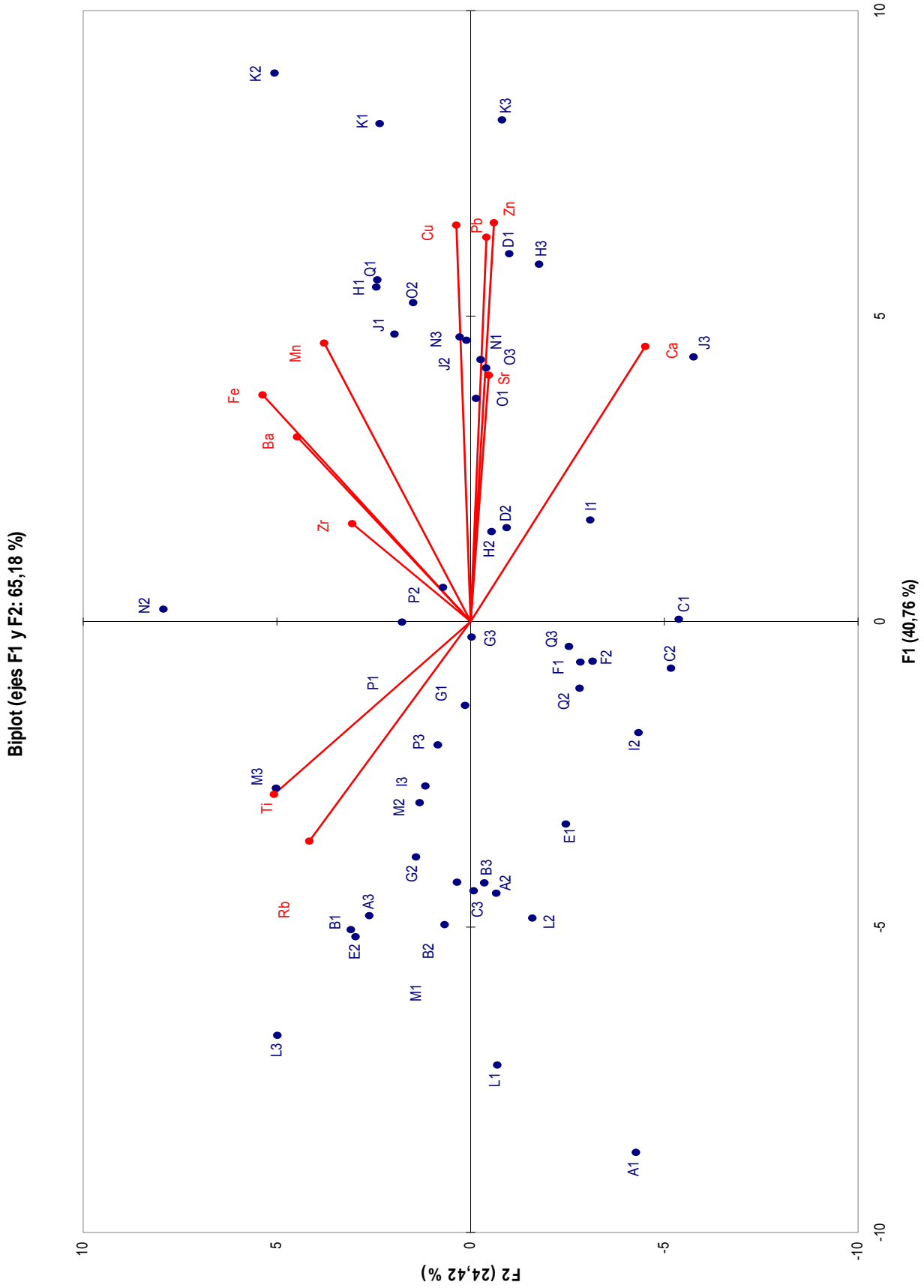


Figura 33. Inclusió de les dades analítiques i les càrregues dels metalls envers els dos primers components principals.

Les zones més contaminades seran les més properes a aquests tres elements en la gràfica de la Figura 33. Veiem que les zones més contaminades són la zona H, J, K, N i O, que concentren diversos punts de mostreig a prop dels metalls contaminants.

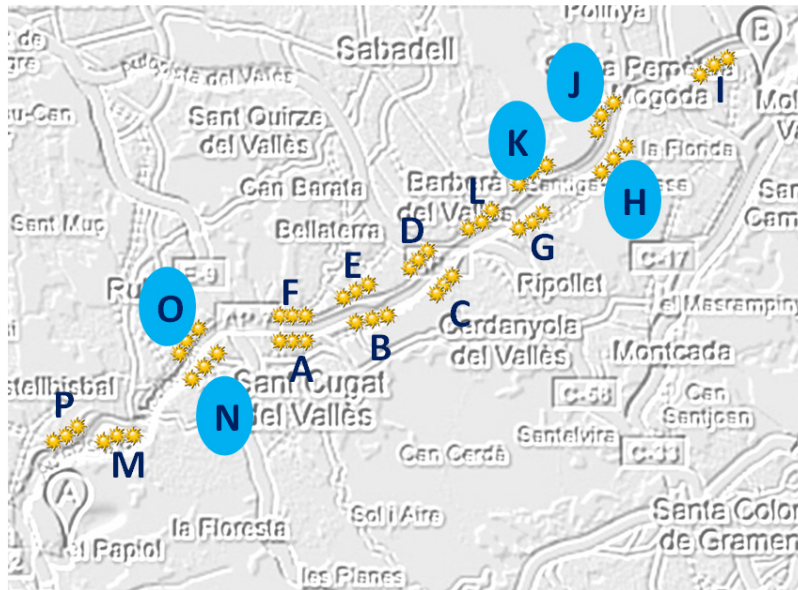


Figura 34. Zones amb risc de contaminació més alt.

D'acord amb les dades extretes, no s'observa que hi hagi més contaminació en una banda de la carretera que en un altra (el règim de vents no les arrossega a cap banda concreta), però sí es defineixen unes zones on els nivells de contaminació són més alts: a la zona entre Rubí i Sant Cugat del Vallès (zona N i O), i a la zona entre Santa Perpètua de Mogoda i Barberà del Vallès (zones H, J i K). S'observa també que en ambdós casos la contaminació es reparteix a ambdues bandes de la carretera.

A partir de totes aquestes evidències presentades es confirma la necessitat de remediare les zones contaminades per coure, zinc i plom, tenint en compte els següents aspectes:

- El metall amb més potencial de toxicitat és el plom, seguit de zinc i de coure¹⁵.
- La mobilitat i biodisponibilitat segueix el següent ordre: plom \approx zinc > coure⁶².
- El zinc presenta el major nivell de deposició.
- El plom és presenta un major temps de residència.

5.4. COMPARACIÓ DELS RESULTATS OBTINGUTS PER ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÈNCIA DE RAIGS X PORTÀTIL AMB UN PROCEDIMENT CONVENCIONAL DE DIGESTIÓ ACCELERADA PER MICROONES I ANÀLISI PER ICP-OES

La tècnica de FP-XRF presenta l'avantatge que és una tècnica no destructiva i, per tant, permet el contrast de les dades obtingudes amb altres tècniques.

Partint de l'objectiu d'aquest projecte, emprar la tècnica de FP-XRF per a la determinació de la contaminació per metalls pesants en sòls i avaluar la seva viabilitat respecte el mètode convencional (digestió mitjançant microones – EPA 3052 – i determinació espectroscòpica – ICP-OES), es poden observar aquells metalls que, d'acord amb l'anàlisi de components principals, provenen de la contaminació associada a la carretera, que en aquest cas són coure, plom i zinc.

Si ambdues tècniques presenten una bona comparabilitat enfront aquests metalls, podem dir que l'espectrometria de fluorescència de raigs X portàtil és una bona tècnica per fer una diagnosi de contaminació de sòls per metalls pesants.

Les longituds d'ona emprades per a la detecció de la intensitat emesa pels metalls objecte d'estudi han estat les següents:

Taula 21. Longitud d'ona emprada en l'anàlisi per ICP-OES per metall analitzat.

Element	Longitud d'ona emprada (nm)
Cu	324,754
Pb	220,353
Zn	213,856

Les principals interferències que afecten l'anàlisi d'aquests metalls són les següents:

Taula 22. Interferències que pateixen els elements estudiats en l'anàlisi per ICP-OES.

Element	Interferit per:
Cu	Ca i Fe
Pb	Al i Fe
Zn	Fe i Mg

5.4.1. COURE

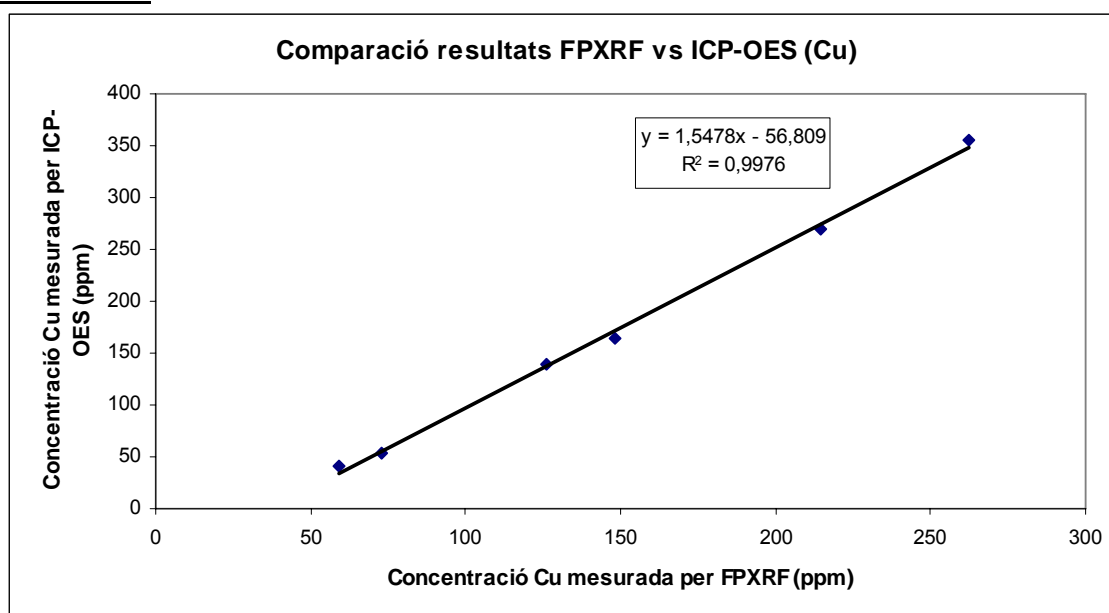


Figura 35. Comparació del resultats obtinguts de coure en l'anàlisi per ICP-OES (prèvia digestió en microones amb aigua règia) amb els resultats obtinguts per FP-XRF.

Els resultats obtinguts per ICP-OES en relació al coure presenten una bona correlació amb els obtinguts per FP-XRF ($r^2 = 0,9976$). Tanmateix, ambdues tècniques no presenten equivalència, ja que no presenten la relació $y = x$, però sí proporcionalitat (com més elevats és un resultat segons FP-XRF, més elevat és aquest resultat per ICP-OES).

La manca d'equivalència és deguda principalment al fet que l'aigua règia no té el poder suficient com per atacar els silicats metàl·lics de la matriu³⁹ (això només es pot aconseguir amb àcid fluorhídric). Per tant, amb aigua règia s'obté un contingut pseudototal, mentre que la FP-XRF mesura quantitats totals d'analits, la qual cosa permet determinar el contingut total de la matriu.

A més, altres compostos amb elements d'interès podrien no haver estat atacats per aigua règia pel fet de trobar-se oclosos dins els silicats. És el cas dels compostos refractaris presents a la matriu de les mostres, com el TiO_2 , l'alúmina i altres òxids⁴⁷.

Per tant, és normal esperar uns resultats que siguin lleugerament inferiors als obtinguts per FP-XRF, tècnica que mesura tots els metalls, independentment de la forma en què aquests es trobin.

Com a conclusió, es podria dir que les dades aquí presentades reflecteixen que la tècnica de FP-XRF proporciona uns resultats proporcionals als obtinguts pel mètode de referència (ICP-OES) i permet la quantificació de formes metàl·liques que no s'haurien pogut determinar per extracció amb aigua règia.

5.4.2. PLOM

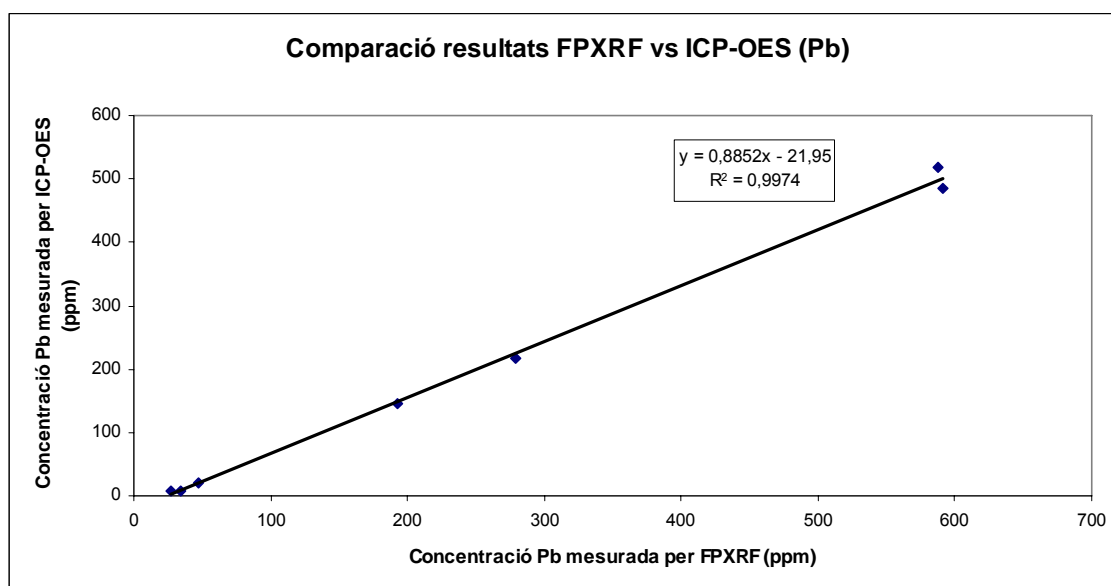


Figura 36. Comparació dels resultats obtinguts de plom en l'anàlisi per ICP-OES (prèvia digestió en microones amb aigua règia) amb els resultats obtinguts per FP-XRF.

Pel que fa al plom, els resultats també presenten una bona correlació entre ambdues tècniques ($r^2 = 0,9974$) però, a més, a la relació entre tècniques és més propera a l'equivalència (s'apropa a la relació $y = x$).

En aquest cas, per a una mateixa mostra, la tècnica d'ICP-OES mostra més senyal que la de FP-XRF. Això pot ser degut a què totes les formes de plom presents a les mostres són més fàcilment extraïbles per aigua règia que no pas les formes de coure. Això permet obtenir resultats més propers a l'equivalència entre tècniques.

Si l'equivalència no és exacta, pot ser degut a les limitacions que presenta la espectrometria de fluorescència de raigs X: efecte matriu i interferències dels metalls amb altres elements presents a les mostres.

5.4.3. ZINC

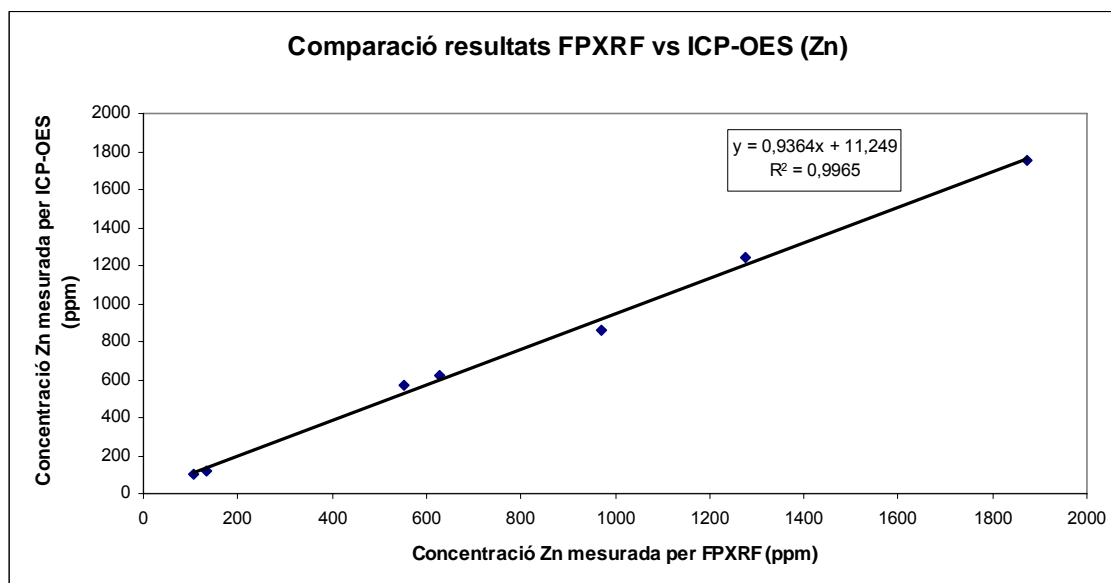


Figura 37. Comparació dels resultats obtinguts de zinc en l'anàlisi per ICP-OES (prèvia digestió en microones amb aigua règia) amb els resultats obtinguts per FP-XRF.

En relació al zinc, els resultats mostren una bona correlació entre ambdues tècniques ($r^2 = 0,9965$) i a la relació entre tècniques és encara més propera a l'equivalència que en el cas dels dos metalls anteriorment tractats.

La situació és semblant a la del plom: la tècnica d'ICP-OES mostra més senyal que la de FP-XRF, probablement degut a què totes les formes de zinc presents a les mostres són fàcilment extraïbles per aigua règia, i els únics obstacles que ens allunyen de l'absoluta equivalència són les limitacions de la tècnica de FP-XRF descrites anteriorment: l'efecte matriu i les interferències dels metalls amb altres elements presents a les mostres.

*

En base als resultats obtinguts en aquests apartats, la tècnica de l'espectrometria de fluorescència de raigs X portàtil es confirma com una tècnica vàlida per fer una avaluació acurada de l'estat de contaminació d'un sòl. Els tres metalls que, segons el nostre estudi, estan relacionats amb la contaminació associada a les carreteres (Cu, Pb i Zn), presenten una molt bona correlació entre els resultats obtinguts per FP-XRF i els obtinguts per ICP-OES.

Segons el que s'ha exposat en aquest apartat, la tècnica de FP-XRF no només és útil, sinó que en molts casos es una tècnica preferible al mètode de referència (extracció amb aigua règia i microones i l'anàlisi posterior per ICP-OES), no només per la seva senzillesa en la preparació de mostres i rapidesa en l'anàlisi, sinó també perquè permet l'anàlisi de tots els metalls presents a la mostra, independentment de la forma en la que els metalls es trobin.

En aquest context, l'extracció per aigua règia és menys eficient, doncs algunes formes metàl·liques podrien no dissoldre's completament, la qual cosa es traduiria en un senyal inferior al del contingut real de la mostra. Segons això, el mètode de referència no pot extreure totes les formes metàl·liques i un sòl podria estar més contaminat del que determinés el mètode de referència.

5.4.4. COMPARATIVA DE LES TÈCNiques ANALÍTiques EMPRADES

Els espectròmetres de fluorescència de raigs X portàtil permeten portar a terme un gran ventall d'aplicacions, gràcies a la seva portabilitat, a la seva capacitat per analitzar simultàniament un ampli ventall d'elements, a la rapidesa en els temps d'anàlisi (un anàlisi complet es pot fer en menys de 3 minuts, el que permet obtenir informació en temps real), al fet que requereixi només una mínima preparació de les mostres i al fet que sigui una tècnica no destructiva.

Un dels principals desavantatges que presenta aquesta tècnica són la precisió i exactitud dels espectròmetres portàtils de què disposem avui dia, que no poden competir amb els sistemes d'anàlisi de rutina implantats als laboratoris. Malgrat aquest handicap, es considera que la fluorescència de raigs X portàtil està dotada de la suficient sensibilitat, exactitud i precisió com perquè les dades obtingudes puguin complir els criteris de qualitat necessaris com per distingir un sòl sostenible d'un que no ho és. De fet, quan un sòl està contaminat, ho és per un marge molt gran, com s'ha vist en els casos del coure, el plom i el zinc.

Així doncs, la FP-XRF és una tècnica més que adient per als propòsits de determinació de zones contaminades i monitorització de les activitats remediatives que s'hi apliquin. Només en casos propers als nivells genèrics de referència, la mostra hauria de ser analitzada per tècniques més precises i/o sensibles, com l'ICP-OES, per evitar que es produïssin errors a la diagnosi.

Els costos derivats d'un error a la diagnosi podrien anar des de costos ambientals (per haver diagnosticat com a no contaminada una zona que sí que ho era) fins a costos econòmics importants (en cas d'un fals positiu, per haver portat a terme tasques de remediació quan en realitat eren innecessàries). Per aquest motiu, es considera necessari contrastar les dades obtingudes per FP-XRF amb una tècnica més acurada quan les dades siguin properes al límit d'intervenció.

A diferència de la FP-XRF, les anàlisis per ICP-OES consumeixen molt temps i diners, la qual cosa pot comprometre l'exhaustivitat del mostreig. En contrast, la FP-XRF, gràcies a la seva rapidesa, permet fer una monitorització més exhaustiva, incrementant els punts de mostreig, a un cost més reduït. En fer les anàlisis en menys temps, permet mostrejar més punts i augmentar la fiabilitat de les decisions que es prenguin per actuar sobre el medi. A més a més, en no tenir gairebé preparació de les mostres, els costos associats a la preparació de cada mostra són nuls. És, doncs, una tècnica molt més efectiva, parlant en termes econòmics, que la d'ICP-OES.

Taula 23. Comparació de característiques entre les dues tècniques analítiques emprades.

Mètode	Cost relatiu	Capacitat d'anàlisi simultani multielemental	Sensibilitat	Tipus de mostra	Anàlisi destructiva de mostra
FP - XRF	Baix	Sí	Baixa	Sòlida	No
ICP - OES	Mitjà	Sí	Mitjana	Líquida	Sí

Així doncs, els espectròmetres de fluorescència de raigs X portàtils són especialment idonis davant la necessitat de fer exploracions ràpides d'una àrea d'estudi, caracteritzar químicament grans àrees o monitoritzar una activitat de remediació (veure in situ com evoluciona la concentració dels metalls quan s'està duent a terme una activitat correctiva).

6. CONCLUSIONS

A partir dels resultats obtinguts al present projecte podem destacar les següents conclusions:

Els contaminants procedents de les carreteres, bé siguin procedents de les emissions dels vehicles, bé del desgast de les carreteres o dels pneumàtics, o bé de vessaments químics accidentals, tenen una elevada facilitat de dispersió en el medi, causant efectes ecològics àmpliament estesos. És convenient, doncs, destinar els màxims esforços a detectar els contaminants de la manera més eficient per tal de prendre mesures encertades el més ràpidament possible i, en aquest context, la tècnica de fluorescència de raigs X portàtil pot ser una eina clarament útil per a aquesta finalitat.

L'eficiència és present en molts àmbits de la ciència, i les ciències ambientals no són una excepció. És prioritària una presa de decisions encertada però en el mínim temps de resposta possible, gràcies a l'obtenció de resultats amb la màxima exactitud possible, amb el mínim esforç i el mínim temps d'espera. Cada cop és, doncs, més necessari "portar el laboratori a la mostra". Les anàlisis in situ prenen una especial rellevància perquè ofereixen una diagnosi del medi gairebé instantània i, a més, permeten fer mesures addicionals in situ, cosa que evita haver de tornar al camp d'estudi per tornar a agafar mostres i, fins i tot, redissenyar l'estudi en el mateix camp de treball.

L'espectrometria de fluorescència de raigs X portàtil ofereix una resposta consistent a aquestes necessitats de cara a la caracterització i anàlisi elemental quantitatiu de mostres ambientals, que ajudi a la identificació ràpida i efectiva de zones contaminades que requereixin activitats de remediació així com a la monitorització de les tasques de remediació. Això és possible gràcies a una sèrie de característiques com la portabilitat, l'anàlisi simultani de diversos elements, la rapidesa en els temps d'anàlisi i a una etapa molt curta de preparació de la mostra. A més a més, permet la comparació amb altres tècniques gràcies a què és una tècnica no destructiva.

Una limitació important que presenta l'anàlisi per FP-XRF és que els valors mesurats ho són per a concentracions totals i no es té en compte la llibertat dels components en el sòl. Tenint en compte que la definició dels nivells genèrics de referència també està feta en concentracions totals – a excepció del crom –, aquesta tècnica esdevé útil per diagnosticar l'adequació de l'estat del sòl als nivells legals de contaminació, estalviant una gran quantitat de temps i diners. Tanmateix, seria important no només determinar el contingut total de metall, sinó també la seva mobilitat i disponibilitat, donat que només els contaminants disponibles són els que realment ens afecten.

Altres problemes que s'han observat en aquest estudi són les interferències entre metalls (com s'ha vist en el cas de l'arsènic, interferit pel plom) i les causades per la humitat. L'avaluació d'aquesta darrera limitació indica que no és recomanable que les mostres de sòl tinguin un grau d'humitat superior al 10%. Si aquesta condició no es compleix, és preferible que les mostres siguin assecades abans d'analitzar. Aquesta mínima etapa de preparació permet millorar significativament la qualitat de les dades obtingudes.

Però tots aquests avantatges no servien de res si no fos perquè els resultats són comparables amb el mètode de referència. L'elevada correlació que presenten les dues tècniques d'anàlisi emprades en aquest estudi permeten afirmar que la fluorescència de raigs X portàtil proporciona resultats coherents quan s'utilitza per a la diagnosi de l'estat de la contaminació d'un sòl o per a l'avaluació de l'efectivitat de tasques remediatives d'extracció o neteja de contaminants.

Malgrat les limitacions que presenta, s'espera que el desenvolupament de la tecnologia i el disseny dels nous espectròmetres portàtils permetin reduir les mancances de la tècnica, fent de la fluorescència de raigs X portàtil una eina globalment acceptada per la comunitat científica.

D'acord amb les evidències presentades, els metalls coure, plom i zinc mostren un enriquiment d'origen antropogènic en els sòls d'aquesta carretera, mostrant una forta relació amb el trànsit de vehicles. La resta d'elements estudiats hi són presents per processos naturals, o bé no hi ha

suficients evidències que indiquin una procedència d'origen antropogènic. L'anàlisi estadístic revela dues zones amb alt risc de contaminació: la zona entre Rubí i Sant Cugat del Vallès, i la zona entre Santa Perpètua de Mogoda i Sant Cugat del Vallès.

Així doncs, ens trobem davant un cas de contaminació severa del sòl per coure, plom i zinc, ja que els tres metalls superen clarament els nivells genèrics de referència establerts per l'Agència Catalana de Residus. Aquests sòls poden constituir un perill per a la salut si els metalls tòxics són transferits a altres reservoris d'aigua, aire, o cultius, i el risc per a la salut es pot veure incrementat pel caràcter bioacumulatiu d'alguns d'ells, com per exemple el plom. Per tant, es considera necessària l'aplicació de mesures pal·liatives per evitar l'exposició a aquesta contaminació.

7. PLA DE TREBALL

El pla de treball que s'ha seguit per a la realització d'aquest projecte es mostra en la següent taula. Atès que la taula comprèn un període d'un any, els períodes de realització de tasques concretes s'ha hagut d'aproximar per tal que la taula sigui més comprensible (s'han definit quatre setmanes per mes).

És objecte de menció el fet que la recerca de documentació s'ha portat a terme al llarg de tot el projecte, si bé a la taula s'indiquen els períodes de recerca d'informació més intensa.

Taula 24. Esquema del pla de treball seguit per a la realització del present projecte.

Setmana	Set 2007	Octubre 2007				Novembre 2007				Desembre 2007				Gener 2008				Febrer 2008				Març 2008				Abril 2008				Maig 2008				Juny 2008				Juliol 2008				Agost 2008				Set 2008
	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1				
Definició d'objectius																																														
Recerca d'informació																																														
Disseny del mostreig																																														
Mostreig																																														
Disseny de l'experimental																																														
Pre-tractament de mostres																																														
Anàlisi per FPXRF																																														
Anàlisi per ICP-OES																																														
Anàlisi estadístic																																														
Redacció memòria																																														
Correcció i modificacions																																														
Entrega																																														

8. PROPOSTES D'ACTUACIÓ EN SÒLS ADJACENTS A CARRETERES CONTAMINATS PER METALLS PESANTS

Encara que no estigui dintre dels objectius del projecte, es considera rellevant fer menció a les possibilitats d'actuació que existeixen en cas de contaminació d'un sòl per metalls pesants procedents del trànsit.

La millor pràctica de conservació i preservació dels sòls i ecosistemes adjacents a les carreteres passa per aconseguir reduir l'augment de la concentració de pol·luents químics al llarg de les carreteres. Aquest esforç ha d'anar orientat a assolir un nivell d'absorció i extracció de contaminants superior a l'aportació de contaminants, de manera que s'aconsegueixi reduir la seva presència, però també s'ha de reduir l'emissió d'aquests.

Existeixen dues vies bàsiques per reduir el nivell de pol·lució a les carreteres:

- Mitigació de contaminants, per minimitzar els efectes dels contaminants.
- Control de les fonts de contaminants. Un bon exemple és la limitació, des de l'1 de gener de 2008, de la velocitat a l'àrea metropolitana de Barcelona a 80 Km/h⁶³ que, segons els estudis preliminars, han aconseguit reduir un 4% l'emissió de partícules en suspensió procedents del trànsit⁶⁴.

La mitigació de contaminants funciona en base a l'atrapament i el bloqueig dels contaminants, evitant que aquests s'arrossequin i expandeixin, fins que aquests marxen de l'ecosistema o es filtren. La capacitat d'extracció de contaminants està determinada bàsicament per tres factors interrelacionats:

- Els mecanismes d'extracció emprats
- L'extensió a tractar
- La natura del contaminant que s'ha d'extreure

La mitigació va associada a la construcció d'estructures com estancs, pantans, excavacions, conques, filtres de sorra o paviment porós, entre d'altres⁴. La construcció d'una o altra estructura dependrà de l'àrea disponible, de la pendent, del tipus de sòl (argilós, llimós o sorrenc) i els costos associats.

La construcció d'estancs va adreçada a permetre la sedimentació dels contaminants que porta l'aigua d'escorrentia i la seva absorció pels sistemes de drenatge del sòl. Aquestes aigües porten una gran quantitat de sòlids en suspensió, per la qual cosa la construcció d'estancs suposa un instrument de recollida, sedimentació i immobilització dels metalls en suspensió.

La efectivitat d'aquests estancs va ser investigada a Portugal, aconseguint la recollida d'entre un 60 i un 70% de zinc, coure i plom en suspensió en l'aigua de pluja. Es recomana la construcció de sòls amb una elevada capacitat d'absorció i la capacitat de retenir contaminants a pH baix per assolir la immobilització d'aquests.

Així mateix, els cinturons de protecció a les autopistes, destinats a garantir una protecció contra el vent, són un bon element d'atrapament de metalls pesants.

La necessitat d'una estructura requereix una quantitat d'espai mínima a prop de la carretera, però això no sempre es viable. Quan això passa, el ventall de mesures es redueix considerablement, però es poden aplicar filtres de sorra, àrees de bioretenció, tancs, canals, o bé l'extracció directa de material contaminat.

D'altra banda, el control de les fonts de contaminants està adreçat a minimitzar l'acumulació dels contaminants. Es tracta de pràctiques que no requereixen la construcció d'estructures i, per tant, són més econòmiques i preferibles perquè tenen un menor impacte en el medi. Entre aquestes pràctiques es troben la planificació dels usos del sòl, bones pràctiques paisatgístiques i de vegetació, control de pesticides i fertilitzants, control d'escombraries, control d'abocaments il·legals i neteja i manteniment de les carreteres i les àrees adjacents.

Una de les pràctiques que més s'està investigant avui dia és la fitoremediació, consistent en l'extracció de metalls contaminants mitjançant l'ús de plantes que acumulin aquests metalls als seus organismes^{65,66}.

9. BIBLIOGRAFIA

- ¹ www.quimica-chemistry.com/MetalesPesados.ppt
- ² Revista Consumer (2001), *Metales pesados: toda una amenaza*.
- ³ Alloway, B.J. (1990), *Heavy metals in soils*. John Wiley and Sons, Inc.: Nova York.
- ⁴ García, I.; Dorronsoro, D., *Contaminación por metales pesados*, www.edafologia.ugr.es
- ⁵ Li, X. et al. (2004), *The study of metal contamination in urban soils of Hong Kong using a GIS-based approach*. Environmental Pollution, 129, 113-124.
- ⁶ Mas, A., Azcue, J.M. (1993), *Metales en Sistemas Biológicos*. Ed. Promociones y Publicaciones Universitarias, S.A.: Barcelona.
- ⁷ Klaassen, C. D. (2001), *Manual de toxicología: la ciencia básica de los tóxicos*. McGraw-Hill, Madrid.
- ⁸ Apunts de Toxicologia Animal, assignatura de la Llicenciatura de Ciències Ambientals (2008), impartida pel Dr. Raimon Guitart.
- ⁹ Embrick L.L., Porter K.M., Pendergrass A., Butcher D.J. (2005), *Characterization of lead and arsenic contamination at Barber Orchard, Haywood County, NC*. Microchemical Journal 81, 117-121.
- ¹⁰ Sánchez, M.I. (2004), *Determinación de metales pesados en suelos de Medina del Campo (Valladolid)*. Biblioteca Virtual Miguel de Cervantes: Alacant.
- ¹¹ Pleniscar, A., Zupancic, N. (2005), *Heavy metal contamination of roadside soil along Ljubljana-Obrezhe highway*. RMZ – Materials and Geoenvironment, 52 (2), 403-418.
- ¹² Wang, X.S., Qin, Y. (2007), *Relationships between heavy metals and iron oxides, fulvic acids, particle size fractions in urban roadside soils*. Environmental Geology, 52, 63-69.
- ¹³ Lu, A., Zhang, S., Shang X. (2005), *Time effect on the fractionation of heavy metals in soils*. Geoderma, 125, 225-234.
- ¹⁴ Jagiello, A.; Bozym, M.; Waclawek, W. (2003), *Heavy metal concentrations in soil and weeds located near motorways of Opole City*. Ekologia i Technika, 11 (2), 20-24.
- ¹⁵ Sutherland, R.A. et al. (2000), *Characterization of selected element concentrations and enrichment ratios in background and anthropogenically impacted roadside areas*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 38, 428-438.
- ¹⁶ Leitao, T.E. (2006), *Impact of road runoff in soil and groundwater: Portuguese and other European case-studies*. International association of hydrological sciences (IAHS), 310, 338-347.
- ¹⁷ Viard, B.; Pihan, F.; Promeyrat, S. et al. (2004), *Integrated assessment of heavy metal (Pb, Zn, Cd) highway pollution: bioaccumulation in soil, Graminaceae and land snails*. Chemosphere 55, 1349-1359.
- ¹⁸ Forman, R.T.T.; Sperling D. et al. (2003), *Road Ecology, Science and Solutions*. Island Press: Washington.
- ¹⁹ Promeyrat, S. (2001), *Contribution à l'étude de la pollution atmosphérique. Caractérisation des flux de déposition et de la contamination métallique de l'environnement de proximité*, Tesi de doctorat en Ecotoxicologia de la Universitat de Metz.
- ²⁰ Zhu, J.J.; Cui, B.S.; Yang, Z.F. (2006), *Spatial distribution and variability of heavy metals contents in topsoil along roadside in longitudinal range-gorge region in Yunnan Province*. Shengtai Xuebao, 26 (1), 146-153.
- ²¹ *Surface Transportation Environmental Research: A Long-term Strategy*. Special Report 268 (2002). National Academy Press: Washington, D.C.
- ²² Byrd, D.S., Gilmore, J.T., Lea, R.H. (1983), *Effect of decreased use of lead in gasoline on the soil of a highway*. Environmental Science and Technology 17:121-123.
- ²³ Zhang, Y. (2003), *100 years of Pb deposition and transport in soils in Champaign, Illinois, U.S.A.* Water, air and soil pollution 146, 197-210.
- ²⁴ Lee, P.K., Touray, J.C. (1998), *Characteristics of a polluted artificial soil located along a motorway and effects of acidification on the leaching behavior of heavy metals (Pb, Zn, Cd)*. Wat. Res. Vol. 32, 11, 3425-3435.
- ²⁵ Vanhoof, C. et al. (2003), *A risk assessment study of heavy metals in ambient air by WD-XRF spectrometry using aerosol-generated filter standards*. X-ray spectrometry, 32, 129-1383.
- ²⁶ Ma, J.; Li, J.; Song, B (2007), *Contamination and spatial distribution of heavy metals in the soils of different operating sections along the Zhengzhou-Kaifeng highway*. Huanjing Kexue Xuebao, 27 (10), 1734-1743.
- ²⁷ *The Chemical Quality of Verge Grass in The Netherlands*. No. 62 (1994). Dienst Weg – en Waterbouwkunde, Ministerie van Verkeer en Waterstaat: Delft, Holanda.
- ²⁸ Hjortenkrans, D.S.T.; Bergbäck, B.G.; Häggerud, A.V. (2008), *Transversal immision patterns and leachability of heavy metals in road side soils*. Journal of Environmental Monitoring, 10, 739-746.
- ²⁹ Ideriah, T.J.K., Braide, S.A., Izonfuo, W.A.L. (2004), *Heavy metal contamination of soils along roadsides in Port Harcourt Metropolis, Nigeria*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 73 (1), 67-70.

- ³⁰ Birch, G.F., Scollen, A. (2003), *Heavy metals in road dust, gully pots and parkland soils in a highly urbanized sub-catchment of Port Jackson, Australia*. Australian Journal of Soil Research, 41 (7), 1329-1342.
- ³¹ Pagotto, C.; Remy, N.; Legret, M. (2001), *Heavy metal pollution of road dust and roadside soil near a major rural highway*. Fr. Environmental Technology, 22 (3), 307-319.
- ³² Manual d'ús de l'Espectròmetre portàtil de fluorescència de raigs X model Alpha 6500, Innov-X.
- ³³ Kalavrouziotis, I.K.; Carter, J.; Varnavas, S.P. et al (2007), *Towards an understanding of the effect of road pollution on adjacent food crops: Zea mays as an example*. International Journal of Environment and Pollution, 30 (3/4), 576-592.
- ³⁴ Kalavrouziotis, I.K.; Carter, J.; Varnavas, S.P. et al (2006), *Towards an understanding of metal contamination in food crops and soils related to road traffic*. Fresenius Environmental Bulletin, 15 (3), 170-175.
- ³⁵ Awofolu, O.R. (2005), *A survey of trace metals in vegetation, soil and lower animal along some selected major roads in metropolitan city of Lagos*. Environmental Monitoring and Assessment, 105 (1-3), 431-447.
- ³⁶ Markey, A.M.; Clark, C.S.; Succop, P.A. (2008), *Determination of the feasibility of using a portable X-ray fluorescence (XRF) analyzer in the field for measurement of lead content of sieved soil*. Journal of Environmental Health, 70 (7), 24-29.
- ³⁷ Hou, X.; He, Y.; Jones, B.T. (2004), *Recent advances in portable X-ray fluorescence spectrometry*. Applied Spectroscopy Reviews, 39 (1), 1-25.
- ³⁸ Kalnicky, D.J.; Signhvi, R. (2001), *Field portable XRF analysis of environmental samples*. Journal of Hazardous Materials 83, 93-122.
- ³⁹ Kilbride, C., Poole, J., Hutchings, T.R. (2006), *A comparison of Cu, Pb, As, Cd, Zn, Fe, Ni and Mn determined by acid extraction/ICP-OES and ex situ field portable X-ray fluorescence analyses*. Environmental Pollution 143, 16-23.
- ⁴⁰ Goldstein, S.J.; Slemmons, A.K.; Canavan, H.E. (1996), *Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Methods for Environmental Characterization of Soils*. Environmental Science and Technology, 30, 2318-2321.
- ⁴¹ EPA – Agència de protecció ambientals dels Estats Units – (1996), *Mètode EPA 6200*. <http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/6200.pdf>
- ⁴² Taylor, P.D.; Ramsey, M.H.; Potts, J.P. (2004), *Spatial contaminant heterogeneity: quantification with scale of measurement at contrasting sites*. Journal of Environmental Monitorization, 7, 1364-1370.
- ⁴³ Taylor, P.D.; Ramsey, M.H.; Potts, J.P. (2005), *Balancing measurement uncertainty against financial benefits: comparison of in situ and ex situ analysis of contaminated land*. Environmental Science and Technology, 38, 6824-6831.
- ⁴⁴ Ge, L.; Lai, W.; Lin, Y. (2005), *Influence of and correction for moisture in rocks, soils and sediments on in situ XRF analysis*. X-ray spectrometry, 34, 28-34.
- ⁴⁵ Argyraki, A.; Ramsey, M.H.; Potts, P.J. (1997), *Evaluation of portable x-ray fluorescence instrumentation for in situ measurements of lead on contaminated land*. Analyst, 122 (8), 743-749.
- ⁴⁶ Sepúlveda, T.V. et al (2005), *Suelos contaminados por Metales y Metaloides: Muestreo y alternativas para su remediación*. Instituto Nacional de Ecología, 2005.
- ⁴⁷ EPA – Agència de protecció ambientals dels Estats Units – (1996), *Mètode EPA 3052*, <http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3052.pdf>
- ⁴⁸ Rubinson, K.A., Rubinson, J.F. (2001), *Análisis instrumental*. Ed. Prentice Hall: Madrid.
- ⁴⁹ Thompson, K. C. i Nathanail, C.P. (2003), *Chemical Analysis of Contaminated Land*. Blackwell Publishing Ltd : Oxford.
- ⁵⁰ Legret, M; Pagotto, C. (2006), *Heavy metal deposition and soil pollution along two major rural highways*. Fr. Environmental Technology, 27 (3), 247-254.
- ⁵¹ Bernick, M.B. et al, *Results of field-portable X-ray fluorescence analysis of metal contaminants in soil and sediment*, Journal of Hazardous Materials 43 (1995) 101-110.
- ⁵² www.necati.dk/Results.doc
- ⁵³ Woodard, T.L.; Amarasiriwardena, D.; Shrout, K. et al. (2007), *Roadside accumulation of heavy metals in soils in Franklin County, Massachussets, and surrounding towns*. Communications in soil science and plant analysis, 38 (7/8), 1087-1104.
- ⁵⁴ Li, L.Y.; Preciado, H. (2004), *Air, runoff and soil monitoring of highway pollution by metals along highway corridors*. Advances in air pollution, 14, 529-539.
- ⁵⁵ Preciado, H.F.; Li, L.Y. (2007), *Investigation of past and present multi-metal input along two highways of British Columbia, Canada, using lead isotopic signatures*. Water Air Soil Pollution 184, 127-139.
- ⁵⁶ Erel, Y. (1998), *Mechanisms and velocities of anthropogenic Pb migration in Mediterranean soils*. Environmental Research 78, 112-117.
- ⁵⁷ Lagerweff, J.V.; Specht, A.W. (1970), *Contamination of roadside soil and vegetation with cadmium, nickel, lead and zinc*. Environmental Science and Technology, 4, 7, 583.
- ⁵⁸ Zhi, Y.B.; Wang, Z.L.; Ma, Z. (2007), *Speciation and bioavailability of heavy metal pollutants in soil along highway in Erdos, China*. Shengtai Xuebao, 27 (5), 2030-2039.

-
- ⁵⁹ Maciejewska, M.; Wybieralski, J.; Gibzycynska, M. et al. (2007), *Heavy metals in common grasses, herbs and legume plants growing along roads Nos. 10 and 24 from Szczecin to Poznan*. *Ekologia i Technika*, 15 (2), 55-63.
- ⁶⁰ Aremu, M.O.; Olonisakin, A.; Ahmed, S.A. (2006), *Assessment of heavy metal content in some selected agricultural products planted along some roads in Nasarawa State, Nigeria*. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 1 (3), 199-204.
- ⁶¹ Shiraishi, S.; Watanabe, I.; Kuno, K. (2002), *Heavy metal accumulation in street dust, roadside soil and roadside tree leaves on main streets in Tokyo, Japan*. *Kankyo Kagaku*, 12 (4), 829-837.
- ⁶² Harrison, R. M., Laxen, D. P. H., Wilson, S. J. (1981), Chemical Associations of lead, cadmium, copper and zinc in street dusts and roadside soils. *Environmental Science and Technology* 15, 11, 1378-1383.
- ⁶³ <http://www.gencat.cat/especial/80kmh/cat/index.htm>
- ⁶⁴ *El Periódico de Catalunya*, 12/08/2008.
- ⁶⁵ Takeda, R.; Noriyoshi; Matsumoto, S. et al (2005), *Accumulation of heavy metals by Japanese weeds and their seasonal movement*. *Contaminated soils*, 9, 349-359.
- ⁶⁶ Wenzel, W.W., Adriano, D.C. (2004), *Process for decontamination*. Patent US 2001-947342.

ANNEXES

A. DADES OBTINGUDES EN L'ANALISI PER FP-XRF DE MOSTRES SEQUES

	As	Ba	Bi	Ca	Cu	Fe	K	Mn
A1	<LOD	282	0	107114	15	16696	11946	335
A2	11	287	0	125482	36	21433	12803	426
A3	<LOD	345	0	108775	22	24831	14978	481
B1	10	340	0	105666	26	25757	15960	486
B2	<LOD	302	0	118722	30	21472	10948	448
B3	15	347	0	128397	40	20689	9449	420
C1	<LOD	313	<LOD	181303	82	17063	3409	350
C2	<LOD	247	0	185546	59	18141	5637	399
C3	<LOD	327	0	134259	36	23279	10210	448
D1	<LOD	381	<LOD	151602	206	25460	4205	491
D2	<LOD	350	<LOD	143928	110	22499	8091	410
E1	<LOD	235	0	140334	39	19862	9433	430
E2	14	313	0	111772	27	25339	12518	444
F1	<LOD	298	0	170144	64	21703	4648	485
F2	<LOD	324	0	166214	55	20485	6438	459
G1	12	258	0	114107	126	23807	10971	480
G2	17	284	0	124514	33	25969	13431	483
G3	12	308	0	130050	80	22975	7127	472
H1	<LOD	341	0	139024	215	27969	11119	631
H2	<LOD	327	0	135032	175	21828	7988	473
H3	<LOD	267	<LOD	156588	232	24647	2062	570
I1	<LOD	315	0	160107	148	22305	8839	403
I2	<LOD	257	0	149422	83	18042	4863	344
I3	<LOD	314	0	88987	79	21662	11097	401
J1	<LOD	368	0	121614	262	25606	9142	524
J2	<LOD	374	0	146106	275	23186	3138	455
J3	<LOD	237	0	196302	203	19605	<LOD	441
K1	<LOD	361	0	164672	422	30074	3122	620
K2	<LOD	415	0	130914	430	31065	6564	650
K3	<LOD	320	0	184001	380	27176	<LOD	530
L1	13	224	0	89927	59	19666	8354	364
L2	<LOD	265	0	124081	64	20193	7035	373
L3	<LOD	361	0	62024	68	23381	12122	359
M1	14	287	0	116901	73	23390	11166	380
M2	<LOD	349	0	120949	77	23093	9435	387
M3	15	388	0	114649	51	28437	16337	495
N1	<LOD	317	0	156787	231	25784	2986	459
N2	<LOD	392	0	80645	194	27167	12935	607
N3	<LOD	352	0	159962	335	25030	4886	482
O1	<LOD	311	0	158799	138	26361	7458	539
O2	<LOD	395	0	158309	199	27714	6550	511
O3	<LOD	336	0	153716	140	26793	8560	511
P1	<LOD	298	0	138810	75	25905	9429	583
P2	<LOD	345	0	150516	101	24776	7245	460
P3	<LOD	299	0	137277	49	25222	9139	472
Q1	<LOD	415	0	149557	185	28062	8855	578
Q2	<LOD	284	0	160986	73	20143	4450	398
Q3	14	269	0	180094	60	23108	5439	403

<LOD: inferior al límit de detecció

	Mo	Pb	Rb	Sr	Ti	Zn	Zr
A1	<LOD	21	73	116	2484	160	138
A2	24	28	78	150	3346	272	222
A3	<LOD	32	85	144	3589	189	232
B1	<LOD	29	88	143	3655	170	222
B2	<LOD	29	76	149	3663	321	269
B3	<LOD	30	76	149	3221	134	239
C1	27	135	69	165	2506	460	193
C2	25	93	71	165	2498	347	265
C3	<LOD	36	79	145	3236	99	165
D1	42	649	66	140	2786	3110	163
D2	<LOD	569	77	154	2912	572	226
E1	20	50	70	166	3517	264	242
E2	<LOD	23	79	155	4150	139	412
F1	24	46	71	164	2729	255	157
F2	<LOD	38	70	172	2482	260	187
G1	23	47	72	149	3749	553	222
G2	<LOD	27	85	188	3524	121	211
G3	<LOD	42	69	183	3429	347	330
H1	<LOD	588	80	145	3179	1871	260
H2	33	157	75	163	3159	583	223
H3	<LOD	369	61	175	2929	1157	289
I1	20	193	69	150	2693	626	169
I2	24	94	57	143	3408	339	308
I3	20	180	70	126	3921	375	353
J1	21	591	71	147	3312	1277	368
J2	<LOD	206	63	178	3373	715	436
J3	21	330	56	155	2673	1183	303
K1	30	279	64	179	3434	971	461
K2	30	545	69	198	3731	1261	564
K3	22	277	61	184	3001	1715	413
L1	<LOD	28	65	123	4251	135	374
L2	<LOD	35	68	132	3506	152	325
L3	<LOD	38	74	110	4739	124	691
M1	<LOD	34	79	145	3626	107	315
M2	<LOD	50	76	144	3523	159	427
M3	<LOD	39	94	155	3816	213	287
N1	<LOD	374	64	164	3449	710	358
N2	<LOD	167	81	124	4868	366	717
N3	20	229	68	169	3218	545	388
O1	24	135	70	179	3204	724	230
O2	<LOD	178	72	166	2993	972	360
O3	23	106	73	190	2742	973	207
P1	<LOD	44	75	181	3780	268	267
P2	22	47	74	176	3507	414	290
P3	<LOD	41	76	173	3588	177	282
Q1	28	115	73	180	3289	1407	249
Q2	<LOD	45	64	166	3319	363	293
Q3	25	44	69	178	3312	447	251

<LOD: inferior al límit de detecció

B. DADES OBTINGUDES EN L'ANÀLISI PER FP-XRF DE MOSTRES AMB UN 5% D'HUMITAT

	As	Ba	Bi	Ca	Cu	Fe	K	Mn
A1	<LOD	215	0	101800	29	17115	13079	347
A2	<LOD	310	0	125688	110	21825	9289	360
A3	<LOD	375	0	107489	26	25719	14483	440
B1	18	318	0	114924	49	24992	12903	434
B2	<LOD	314	0	110239	25	21576	9955	426
B3	<LOD	313	0	131962	49	22300	9329	398
C1	<LOD	251	<LOD	188742	70	16302	<LOD	339
C2	<LOD	321	0	187090	63	19373	5459	433
C3	<LOD	319	0	128334	32	23631	10943	459
D1	<LOD	332	<LOD	148945	227	25015	3847	450
D2	<LOD	319	<LOD	142257	108	21994	8883	412
E1	14	319	0	149414	44	20870	7678	416
E2	<LOD	371	0	109043	35	25562	11309	435
F1	<LOD	305	0	165896	63	21022	5431	462
F2	<LOD	293	0	123671	47	24463	11249	421
G1	<LOD	277	0	110400	100	22868	10242	481
G2	11	356	0	114806	46	24841	12750	429
G3	13	308	0	123977	67	23337	8791	431
H1	<LOD	401	<LOD	132719	246	27596	11015	611
H2	<LOD	317	0	132410	143	24728	10532	537
H3	<LOD	325	0	137456	172	22126	3062	605
I1	<LOD	318	0	159889	217	22958	9559	431
I2	<LOD	307	0	149066	79	17897	2920	344
I3	<LOD	313	0	83168	96	21308	11985	379
J1	<LOD	291	0	117794	264	25354	9011	523
J2	<LOD	322	0	135619	249	22352	5521	440
J3	<LOD	260	0	184756	190	18897	<LOD	427
K1	<LOD	309	0	146978	392	27574	4334	577
K2	<LOD	375	0	129354	424	31770	5148	510
K3	<LOD	324	0	164703	319	26363	<LOD	529
L1	<LOD	306	0	88878	50	21620	10977	376
L2	<LOD	308	0	122203	55	20504	7353	354
L3	<LOD	335	0	65078	49	23572	11972	355
M1	22	376	0	123761	52	25038	9958	392
M2	16	345	0	114848	86	22983	8978	375
M3	13	335	0	109914	41	27521	15746	528
N1	<LOD	390	0	159086	203	26300	4036	503
N2	<LOD	453	0	76056	150	26641	13410	499
N3	<LOD	303	<LOD	156374	173	25406	6303	460
O1	<LOD	298	0	146331	121	25597	8822	541
O2	<LOD	329	0	143391	202	27401	8704	528
O3	<LOD	328	0	150789	140	25897	8396	535
P1	14	343	0	131306	61	23942	9553	479
P2	<LOD	370	0	147223	56	24320	8186	442
P3	<LOD	303	0	128231	47	24543	10805	451
Q1	<LOD	284	0	142209	183	27184	7413	559
Q2	<LOD	279	0	158835	80	20693	5878	387
Q3	<LOD	275	0	176540	83	22551	5093	384

<LOD: inferior al límit de detecció

	Mo	Pb	Rb	Sr	Ti	Zn	Zr
A1	<LOD	21	75	119	2612	166	111
A2	<LOD	24	78	142	3742	263	220
A3	<LOD	26	81	139	3594	161	209
B1	<LOD	32	88	150	3190	144	241
B2	<LOD	29	76	147	3142	332	291
B3	<LOD	36	75	155	3220	149	221
C1	<LOD	124	67	169	2285	462	207
C2	<LOD	91	71	169	2526	353	224
C3	<LOD	36	77	145	2968	91	153
D1	28	660	66	140	2750	3070	157
D2	<LOD	578	79	155	3052	595	272
E1	<LOD	52	75	167	3299	262	261
E2	<LOD	25	77	145	3802	136	384
F1	<LOD	41	64	176	2866	271	173
F2	<LOD	44	79	145	3745	171	251
G1	<LOD	47	68	137	3333	530	201
G2	<LOD	22	77	178	3183	114	197
G3	<LOD	37	65	168	3588	298	342
H1	25	608	76	153	3151	1880	297
H2	30	146	76	164	3210	661	226
H3	21	320	59	171	2608	1116	322
I1	22	180	68	144	2608	629	177
I2	<LOD	101	55	135	3214	347	304
I3	<LOD	176	69	123	3788	373	373
J1	32	555	68	147	3090	1255	367
J2	26	227	60	173	3052	725	361
J3	24	314	51	152	2601	1151	271
K1	36	246	63	175	2993	892	439
K2	<LOD	489	65	171	3617	1194	542
K3	29	267	59	180	2841	1688	381
L1	19	37	64	123	3334	151	296
L2	<LOD	43	65	132	3196	158	322
L3	<LOD	32	74	109	4356	117	634
M1	<LOD	48	77	137	3353	104	332
M2	<LOD	39	73	138	3394	138	442
M3	<LOD	39	91	152	3696	213	294
N1	38	384	59	163	3286	665	342
N2	23	205	76	119	4645	346	644
N3	26	217	66	166	3328	529	349
O1	22	100	70	163	3053	795	247
O2	<LOD	187	72	159	3665	1040	380
O3	19	93	72	177	2861	846	241
P1	<LOD	41	71	170	3448	273	247
P2	<LOD	56	67	163	3284	349	247
P3	20	35	76	163	3286	181	278
Q1	26	96	68	154	3298	1319	234
Q2	33	44	63	166	3242	386	270
Q3	27	46	68	173	2705	441	217

<LOD: inferior al límit de detecció

C. DADES OBTINGUDES EN L'ANÀLISI PER FP-XRF DE MOSTRES AMB UN 10% D'HUMITAT

	As	Ba	Bi	Ca	Cu	Fe	K	Mn
A1	<LOD	185	0	95768	19	15475	10373	336
A2	15	276	0	130697	19	20883	9962	418
A3	11	284	0	101527	34	24254	13110	451
B1	12	325	0	112207	40	24540	13525	448
B2	<LOD	336	0	108814	24	20577	10694	383
B3	10	256	0	126403	54	21004	9290	401
C1	<LOD	245	0	172655	94	15545	2881	337
C2	<LOD	283	0	177615	57	18771	5984	393
C3	<LOD	253	0	127022	41	22822	9462	449
D1	<LOD	278	0	149896	228	25019	5156	443
D2	<LOD	297	0	136216	106	21198	8589	406
E1	<LOD	270	0	127505	51	18898	7008	402
E2	12	314	0	103950	34	24039	11552	440
F1	<LOD	313	0	169496	70	21211	5620	469
F2	<LOD	294	0	112727	54	22533	12622	427
G1	15	317	0	102518	125	21862	9747	465
G2	17	304	0	114689	37	25019	11778	424
G3	10	354	0	117006	67	22067	8361	441
H1	<LOD	397	0	127569	231	26441	10100	621
H2	<LOD	312	0	128071	171	24634	9460	538
H3	<LOD	320	0	134683	179	21089	3471	565
I1	<LOD	308	0	157069	197	22537	8730	431
I2	<LOD	225	0	139552	77	16651	2031	307
I3	<LOD	280	<LOD	81061	89	20627	10877	391
J1	<LOD	327	0	117812	260	25161	8704	553
J2	<LOD	321	0	136893	254	22226	4987	437
J3	<LOD	261	0	177441	192	18467	<LOD	432
K1	<LOD	401	0	150443	410	28909	4045	539
K2	<LOD	380	0	131139	459	31008	6029	572
K3	<LOD	320	0	163317	327	26194	<LOD	545
L1	12	305	0	94556	63	23159	10105	407
L2	16	288	0	125011	47	21124	6762	399
L3	20	306	0	67787	42	24881	12727	354
M1	16	362	0	123274	63	24481	11230	457
M2	12	366	0	121298	68	23850	10134	398
M3	15	399	<LOD	114548	57	28001	15465	523
N1	<LOD	339	0	151652	214	24834	4251	480
N2	<LOD	444	0	76716	149	26502	14435	529
N3	<LOD	379	0	157299	192	25577	6309	486
O1	<LOD	284	0	148262	126	25147	9190	535
O2	<LOD	349	0	144736	197	27910	9293	600
O3	<LOD	322	0	154259	138	26556	7149	536
P1	<LOD	260	<LOD	134434	76	24646	10000	502
P2	<LOD	339	0	131335	65	21612	5868	434
P3	12	326	0	122363	38	23457	9007	398
Q1	<LOD	327	0	134856	229	25533	7022	488
Q2	<LOD	239	0	155316	76	20261	4806	373
Q3	<LOD	293	0	153680	76	20363	3907	378

<LOD: inferior al límit de detecció

	Mo	Pb	Rb	Sr	Ti	Zn	Zr
A1	<LOD	20	69	112	2610	165	116
A2	<LOD	23	74	149	3422	271	218
A3	<LOD	28	86	136	3624	165	206
B1	<LOD	28	85	140	3548	144	217
B2	<LOD	29	74	150	2962	316	293
B3	<LOD	33	73	147	3315	140	224
C1	25	143	65	169	2171	439	208
C2	<LOD	90	67	160	2620	321	229
C3	25	34	76	144	3254	104	170
D1	40	670	65	144	3008	3106	151
D2	24	566	72	147	2730	587	266
E1	24	52	70	156	2862	266	233
E2	<LOD	25	76	142	3754	141	364
F1	<LOD	40	71	171	2761	281	193
F2	<LOD	39	69	132	3348	150	224
G1	25	49	68	142	2988	518	208
G2	<LOD	27	78	175	3253	109	198
G3	20	35	64	166	3155	316	319
H1	23	601	77	147	2984	1900	282
H2	36	153	75	163	3227	642	215
H3	29	317	59	166	2609	1062	325
I1	21	185	69	146	2815	639	174
I2	<LOD	91	54	136	3298	332	299
I3	19	177	68	120	3544	360	364
J1	26	552	68	140	3355	1186	393
J2	25	223	62	168	2976	745	351
J3	20	308	49	142	2293	1067	252
K1	31	270	59	176	2875	891	485
K2	23	488	69	176	3571	1190	590
K3	37	266	53	170	2578	1646	374
L1	<LOD	34	68	119	3581	144	291
L2	21	36	64	134	3320	156	326
L3	<LOD	28	73	111	4617	127	640
M1	<LOD	57	80	143	3378	110	330
M2	<LOD	42	72	141	3425	150	458
M3	<LOD	46	94	156	3666	224	272
N1	34	362	63	172	3533	695	360
N2	<LOD	204	79	122	4894	357	679
N3	27	215	66	175	3093	550	343
O1	25	111	76	174	3269	827	245
O2	<LOD	208	79	164	3527	1067	356
O3	<LOD	96	72	178	2926	881	237
P1	<LOD	50	69	172	3198	273	256
P2	20	58	67	160	3000	356	252
P3	19	31	71	149	3182	153	238
Q1	30	94	64	153	2819	1245	175
Q2	<LOD	43	66	159	3402	364	251
Q3	<LOD	63	59	156	2522	381	209

<LOD: inferior al límit de detecció

D. DADES OBTINGUDES EN L'ANÀLISI PER FP-XRF DE MOSTRES AMB UN 20% D'HUMITAT

	As	Ba	Bi	Ca	Cu	Fe	K	Mn
A1	<LOD	224	0	88686	21	15345	9238	325
A2	12	271	0	111752	23	19379	11145	371
A3	14	359	0	94421	21	22879	13194	436
B1	13	252	0	101849	40	22664	12581	416
B2	<LOD	286	0	103715	37	19537	8816	417
B3	<LOD	252	0	116610	35	19219	8561	347
C1	<LOD	251	0	161334	76	15017	1991	346
C2	<LOD	277	0	158832	55	16982	5467	376
C3	<LOD	271	0	122956	37	21973	10100	461
D1	<LOD	316	<LOD	138611	201	24214	4817	444
D2	<LOD	269	0	129140	94	19491	7863	400
E1	<LOD	284	0	123916	42	18406	7672	373
E2	12	237	0	96486	27	22763	10991	420
F1	<LOD	163	<LOD	141007	59	17614	4196	366
F2	14	228	0	108454	52	21860	10559	395
G1	<LOD	299	0	101359	108	21745	9742	453
G2	11	267	0	105637	34	23786	9896	405
G3	<LOD	291	0	116301	63	21969	6933	436
H1	<LOD	415	<LOD	123697	229	26167	9912	574
H2	<LOD	311	0	119973	154	23353	9480	467
H3	<LOD	267	<LOD	134727	193	21175	3864	523
I1	<LOD	271	<LOD	144656	192	20862	7345	420
I2	<LOD	191	0	134079	61	16132	2751	308
I3	<LOD	274	0	74158	88	19439	10097	368
J1	<LOD	292	<LOD	113696	237	25006	8617	513
J2	<LOD	291	0	137656	257	22492	3900	460
J3	<LOD	223	0	167186	209	17988	<LOD	379
K1	<LOD	431	0	141206	363	27210	3543	556
K2	<LOD	376	0	127600	423	30172	4909	574
K3	<LOD	273	0	150682	327	23811	<LOD	465
L1	<LOD	281	<LOD	82781	59	20060	9727	349
L2	<LOD	278	0	116845	48	20006	6335	342
L3	14	254	0	59038	61	22814	10594	326
M1	16	299	0	114224	39	23342	9580	394
M2	12	365	0	107807	68	21600	8561	378
M3	<LOD	356	0	109012	34	27037	15005	502
N1	<LOD	296	0	136810	182	23900	2857	452
N2	<LOD	364	0	72183	138	25837	13458	495
N3	<LOD	342	<LOD	143266	146	23900	4321	465
O1	<LOD	265	0	135525	116	24095	7802	549
O2	<LOD	340	0	136569	177	26194	8160	563
O3	<LOD	317	0	141937	127	25282	6769	524
P1	<LOD	247	0	106573	51	20070	5881	431
P2	11	248	0	113589	82	19574	5271	392
P3	<LOD	237	0	104728	31	20601	7658	384
Q1	<LOD	333	0	118779	152	23414	5254	457
Q2	<LOD	243	<LOD	120640	65	16432	2777	335
Q3	<LOD	242	0	138103	68	19120	4461	374

<LOD: inferior al límit de detecció

	Mo	Pb	Rb	Sr	Ti	Zn	Zr
A1	<LOD	21	64	107	2154	153	107
A2	<LOD	21	66	131	3266	251	201
A3	<LOD	22	75	124	3118	148	196
B1	<LOD	27	77	133	3229	130	200
B2	<LOD	29	65	132	3013	288	264
B3	<LOD	30	67	134	2981	120	208
C1	<LOD	119	62	157	2084	392	193
C2	19	86	65	148	2369	309	200
C3	<LOD	32	68	132	2963	93	145
D1	42	636	62	132	2547	2906	128
D2	37	509	69	145	2701	512	242
E1	<LOD	45	62	143	2872	229	239
E2	<LOD	21	69	131	3720	118	343
F1	<LOD	30	64	148	2473	247	156
F2	17	33	71	125	3537	142	219
G1	<LOD	43	64	135	3049	500	196
G2	18	22	70	166	3059	108	181
G3	<LOD	32	64	159	3203	288	296
H1	24	596	72	133	2959	1768	248
H2	27	140	68	148	2998	597	202
H3	22	306	60	157	2762	1028	324
I1	<LOD	182	65	133	2613	577	164
I2	18	89	51	130	3235	305	289
I3	30	162	63	117	3572	337	347
J1	<LOD	513	63	134	3183	1136	338
J2	<LOD	211	55	166	3183	723	334
J3	24	286	47	138	2240	1015	243
K1	43	240	60	169	2760	833	407
K2	26	483	62	167	3509	1108	533
K3	42	262	53	165	2695	1634	364
L1	<LOD	33	63	109	3330	135	303
L2	21	35	59	126	3284	150	297
L3	<LOD	31	72	106	4315	113	590
M1	<LOD	50	72	127	3435	94	310
M2	<LOD	39	66	132	3091	135	409
M3	<LOD	44	87	149	3645	203	283
N1	20	331	60	160	3180	633	325
N2	24	190	70	116	4763	333	613
N3	34	220	63	160	3029	517	324
O1	18	112	66	158	2790	752	228
O2	<LOD	202	68	150	3165	970	348
O3	27	94	66	168	2971	828	222
P1	<LOD	37	57	144	2727	206	215
P2	<LOD	39	59	135	2527	284	225
P3	<LOD	28	64	137	2947	140	220
Q1	27	76	59	136	2566	1134	162
Q2	<LOD	38	54	136	2704	305	220
Q3	<LOD	59	54	136	2711	368	181

<LOD: inferior al límit de detecció

E. DADES OBTINGUDES EN L'ANÀLISI DE LES MOSTRES PER ICP-OES

	Cu	Pb	Zn
G1	139,6	19,55	566,5
H1	269,7	518,5	1754
I1	164,9	146,6	621,8
J1	356,2	485,2	1242
K1	379,8	217,3	859,4
L1	41	8,8	120,3
M1	54,18	7,5	102,8