

RESUM

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 rodat. El present estudi es centra en aquest darrer factor.

Els vehicles, el trànsit rodat, 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 què 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.

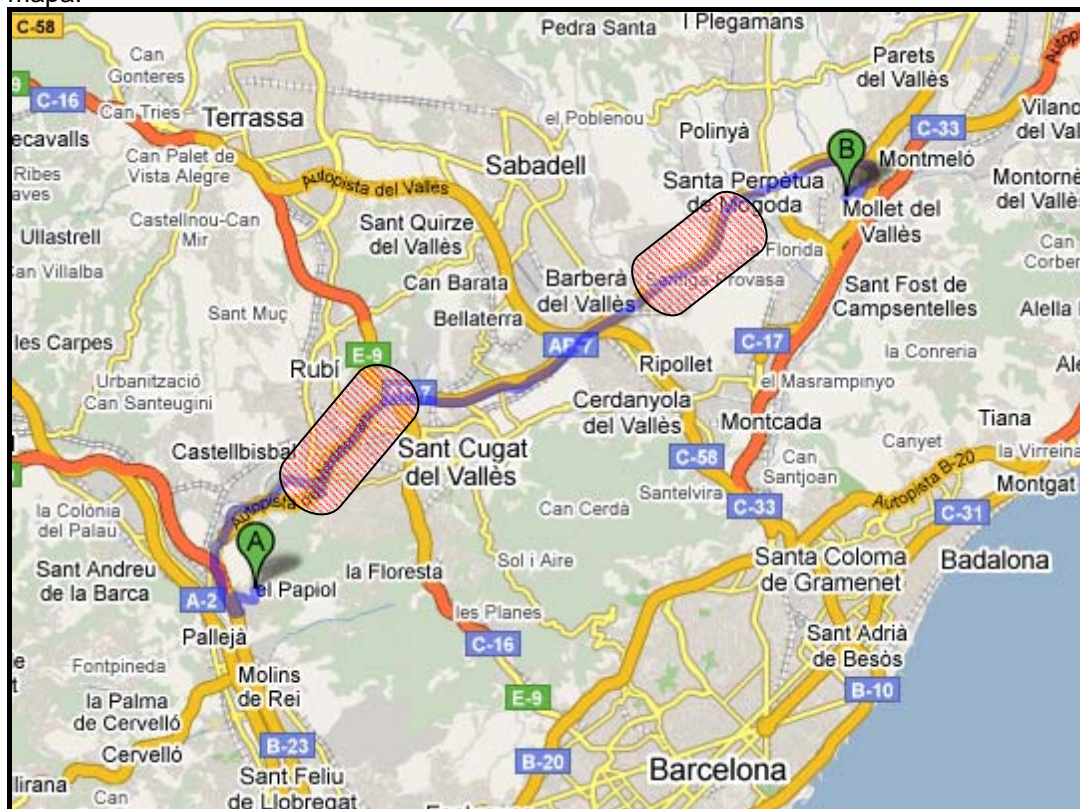
La comparació dels valors obtinguts en l'anàlisi per FP-XRF amb els nivells genèrics de referència (NGR), que es realitza a l'apartat 5.2., permet establir quatre agrupacions d'elements segons els resultats obtinguts:

- 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.