

NIVELLS BASALS DE METALLS PESANTS I ELEMENTS TRAÇA A SÒLS DE CATALUNYA

J. Bech, F. J. Tobías i N. Roca¹

RESUM

Per poder parlar de sòls contaminats cal saber quan són nets. Són nets quan presenten valors normals, basals o de *background* en diversos elements i/o substàncies químiques. També a l'hora de descontaminar sòls caldrà saber a on s'ha d'arribar a netejar i fins a quins nivells acceptables s'han de fer decreixer les taxes anòmales. Per aquest motiu també és important conèixer els nivells basals.

S'exposa el concepte de nivells basals de metalls pesants i elements traça dels sòls, modalitats i dificultat per a determinar-los. El problema rau en el fet que no hi ha uns valors generals per a tots els tipus de sòls, i fins i tot per a un mateix tipus de sòl varien segons la roca mare i la contrada geogràfica. A més, tampoc hi ha constància química en la composició de certs tipus de roques.

Es proposa la utilització del *background* relatiu o local i una manera d'obtenir-lo. Entre els avantatges de la

seva determinació hi ha la singularització dels valors dels sòls de les contrades i/o comarques en les quals els nivells pristins han estat modificats per la variabilitat litològica, pedològica i per les activitats humanes normals i peculiars (agrària, industrial, mercantil, residencial, etc.). La determinació es basa en la representació gràfica en paper probabilístic del percentatge de freqüències acumulades, que permet delimitar la població *background* i, ensem, en cas d'existir, separar-la d'una de contaminada.

PARAULES CLAU: sòls, *background* local, nivells basals, contaminació, mètodes estadístics.

RESUMEN

Para poder hablar de suelos contaminados es necesario saber cuando están limpios. Están limpios cuando presentan valores normales, basales o de *background* en diversos elementos y/o sustancias químicas. También en el momento de descontaminar suelos hace falta saber hasta qué punto se ha de limpiar y hasta qué niveles aceptables debe hacer decrecer las tasas anó-

1. Càtedra de Pedologia. Departament de Biologia Vegetal. Facultat de Biologia. Universitat de Barcelona. Av. Diagonal. 08028 Barcelona.

malas. Por este motivo también es importante conocer los niveles basales.

Se expone el concepto de nivel basal de metales pesados y elementos traza de los suelos, modalidades y dificultades para determinarlos. El problema radica en que no hay unos valores generales para todos los tipos de suelo o incluso para un mismo tipo de suelo varía según la roca madre y la localización geográfica. Además, tampoco hay constancia química en la composición de ciertos tipos de rocas.

Se propone la utilización del *background* relativo o local y la manera de obtenerlo. Cuenta entre sus ventajas la de singularizar los valores del suelo de las comarcas o áreas en las que los niveles prístinos han sido modificados por la variabilidad litológica, pedológica y por las actividades humanas normales y peculiares (agraria, industrial, mercantil, residencial, etc.). La determinación se basa en la representación gráfica en papel probabilístico del porcentaje de frecuencias acumuladas, que permite delimitar la población *background* y a su vez, si existiera, separarla de otra contaminada.

PALABRAS CLAVE: suelos, *background* local, niveles basales, contaminación, métodos estadísticos.

ABSTRACT

To talk about polluted soils, it is first necessary to define clean soils. The soils are clean when they show normal baseline or background values in diverse elements and/or chemicals. We need

to know the value of what level we must clean up to be considered acceptable level of the elements. For this reason, we need to define the maximum acceptable background levels.

The concept of background levels of heavy metals and trace elements in the soils is presented, together with methods for determining these levels and problems arising. The main difficulty is that there is no general value for all soils or even the same soil type, because it can change according to the parent material and geographical locations. Furthermore, the chemical composition of certain types of rock is highly variable.

The use of relative or local background and the method of obtaining it is proposed. The advantage of a relative background as against a theoretical background is that it is more representative of the specific characteristics of each area. This is because the pristine levels have been modified due to the variability of the rocks and soils, and owing to human activities (agriculture, industry, trade, residential, etc.). The basis of the method is the use of cumulative probability plots, which allow the isolation of the background population from the contaminated one, if present.

KEY WORDS: soils, local background, baseline values, pollution, statistic methods.

1. INTRODUCCIÓ

El sòl és un component essencial del medi ambient, base dels ecosiste-

mes terrestres, principi de moltes cadenes tròfiques i suport del medi urbà i industrial, d'espais de lleure i d'obres públiques. De fet, es tracta d'un recurs escàs, delicat, gairebé no renovable i, per tant, cal gestionar-lo acuradament. L'explotació agrícola i industrial ha comportat sovint concentració urbana, agudització de despesa energètica, acumulació puntual de residus, degradació, contaminació i erosió dels sòls. Els contaminants orgànics són més o menys biodegradables i, excepte alguns casos recalcitrants (v. dioxina), en un temps no excessivament llarg es descomponen i s'eliminen vers els freàtics o l'atmosfera, i/o els metabòlits són reciclats. El problema més greu és el que presenten els metalls pesants i alguns elements traça que són persistents de manera irreversible.

Les activitats humanes han provocat una redistribució d'elements traça a la biosfera i és difícil trobar algun racó del planeta amb els valors «naturals» o *background* primitius o pristins. Aquests nivells basals o primitius dels elements traça gairebé s'han alterat per serioses pertorbacions a molts indrets de la terra i s'han desequilibrat, tant a la litosfera com a la pedosfera, l'atmosfera, la hidrosfera i la biosfera.

Difícilment podrem parlar de sòls nets, si ens referim amb aquesta expressió a sòls de natura pristina o primitiva, amb una puresa absoluta, en els quals els nivells dels elements químics fossin els derivats únicament del mecanisme d'alteració natural de les roques i dels cicles biogeoquímics i seguissin les lleis enunciades per Goldschmidt, Vernadski i d'altres.

Els valors normals, *background* absoluts o nivells de fons o de base (*baseline*) de molts elements rarament es podrien trobar actualment, fins i tot en els racons de les més pregones boscoses i dels deserts més allunyats d'indústries i conurbacions. De totes maneres a la bibliografia se citen estudis basats en mostreigs a àrees remotes explícitament admeses com a «raonablement», «presumiblement» o «relativament» no contaminades per l'home, la qual cosa és molt més difícil com més industrial i petit és el país. Temmerman *et al.* (1982) reconeixen que a Bèlgica és impossible mostrejar indrets a distàncies superiors a 20 km de llocs presumiblement contaminats (fàbriques, mines, ciutats, carreteres, vies fèrries).

Però hi ha molts més problemes i dificultats a l'hora de definir els valors «normals» o *background* dels diferents elements químics en els sòls. Aquestes dificultats podem agrupar-les en els següents aspectes:

— Variabilitat geogènica: la font immediata dels metalls pesants i elements traça dels sòls són les roques subjacents d'on provenen i les concentracions en aquestes són variables, d'una manera especial a les roques sedimentàries de les quals existeix una gran varietat.

— Variabilitat pedogènica: només als sòls joves hi ha una relació clara entre els seus elements traça i els dels corresponents materials parentals. Però com més evolucionat sigui el sòl, les diferències de composició i contingut poden ésser molt acusades. El tipus de sòl i paràmetres tals com la textura, quantitat i tipus de matèria orgànica, pH, rH,

TAULA I. Els tipus de sòl i paràmetres tals com la textura, quantitat i tipus de matèria orgànica, pH, etc. són causa de variabilitat en el background natural, tal i com afirma Kloke (1979) pels valors admissibles «normals» de Cd

pH	5				7			
	10		30		10		30	
% argila	1	3	1	3	1	3	1	3
% matèria orgànica	0,3	0,9	0,9	2,7	0,4	1,3	1,3	3,8
Cd mg/kg								

drenatge, etc., són causa de variabilitat en el *background* natural d'elements traça. Per exemple, Kloke (1979) fa notar que els límits admissibles «normals» de Cd al sòl depenen del pH, argila i matèria orgànica, tal com consta a la taula I. Per tant, encara que Kloke dona com a valor genèric 2 mg/kg, veiem com la gamma comprèn valors de 0,3 a 3,8 mg/kg.

Ja hem dit que la diversa tipologia de sòls també es decisiva. Així Wohlge-muth *et al.* l'any 1990 (Bech *et al.*, 1993) van proposar com a límits ecotoxicològics del Cd els valors següents:

- Sòl bru-gris podzòlic 0,7 mg/kg
- Sòl bru forestal àcid 1,2 mg/kg
- Rendzina bruna forestal 3,8 mg/kg

— Variabilitat temporal: la dinàmica dels cicles biogeoquímics comporta una certa variabilitat, no sols deguda als canvis de pH estacionals, d'humitat, nivell freàtic, *inputs* per contaminació geogènica i antropogènica i *outputs* edafològics, sinó també pedogènics (lixiviació, quelació, etc.).

— Variabilitat deguda a les diferents espècies en què es trobin els elements traça: per a una mateixa concentració de Pb o Hg en un sòl, és més perillosa en forma orgànica (v. metil

mercuri) que en forma inorgànica. Així el Cr⁶⁺ és molt més perillós que el Cr³⁺. També canvis en el pH poden fer variar la quantitat d'element actiu o disponibles.

— Variabilitat depenent de l'anàlisi emprada: generalment el contingut d'elements traça del sòl es determina químicament a tres nivells:

Total, el que s'obté després d'una fusió alcalina de la mostra o bé després de tractar-la amb FH, ClO₄H i algun àcid fort com NO₃H, o bé per fluorescència de RX. Es quantifica tot l'element, tant si està dins la xarxa silicada, com a constituent, diadòcic, fixat entre fullets dins els filosilicats, adsorbit, bescanviable i soluble.

Total relatiu o pseudototal és el determinat amb aigua règia. Així ho accepta la ISO. És gairebé igual a l'anterior, però menys exhaustiu.

Extractable, disponible o assimilable. Aquí hi ha una gran diversitat. EDTA a diverses concentracions i pH, DTPA (Lindsay i Norvell, 1978; Soltanpour, 1985), NaNO₃ (Gupta, 1984), CaCl₂ (Houba *et al.*, 1986), acetat amònic a pH 7, etc.

En la determinació del *background*

TAULA II. *Valors background que apareixen en la bibliografia clàssica*

AUTORS	Mn	Zn	Cr	Ni	V	Ba	Cu	Cd	Sn	Pb	Co	Sr	Mo	Hg
VINAGRAOV	850	50	200	40	100		20	0,5		10				
MITCHELL	200-5000		5-3.000	10-800	20-250		<10-100			<20-80				
SWAIN	1.000	100	100	50	100		20			30				
PURVES	850	50	200				20	0,5		10				
ROSE	320	36	63	17	57		15			17	250			
BOWEN	1.000	90	70	50	90		30	0,35		35				
SCHKLETLE	550	60	54	19	80		25			19				
COTTENIE	18-530	40/18		20-59			5-25			11-36				
ZOLOTAREVA				20-90			50	0,03-1,5		5-28				
A		200		50			50	5	20	50	20	10	0,5	
HOLANDA		500	100	100		200	100	20		150				
B		3.000	250	500			500			600				
C							100	1						
DAVIES		300	800				60	5						
A		300		100			100	8		100				
B		400	100	100	60		100	5		200				
KABATA	1.500	300	75	100	100		100	3		100				
C		300	100	100	50		100			100				
D		250	100				125			400				
E														
F														

TAULA III. *Valors background citats per Kabata-Pendias (93) per diferents textures i per Temmerman et al. (1984), que es va basar en el substrat geològic a partir del qual s'originava el sòl de Bèlgica*

Metalls	Temmerman et al. (1984)						Kabata-Pendias (1989)		
	Arena	Franco-arenosa	Franco-argilosa	Al·luvió (argila)	Arena (Pz-Mz)	Franco-pedregosa	Argilosa	Arenosa	Franca
Mn	10-300	100-500	200-600	50-2.000	70-300	150-2.000			
Zn	25-70	25-100	50-100	50-500	40-70	30-150			
Cr	15-(80)	30-(150)	5-30	10-70	25-35	10-60	55	40	55
Ni	0,5-10	1-25	5-25	8-40	10-20	10-50			
Cu	3-15	5-20	5-25	15-50	2-4	8-30			
V	5-30	10-50	10-70	10-100	70-100	15-130	87	47	77
Pb	5-40	5-40	15-40	20-150	10-40	10-40			
Cd	0,1-0,5	0,1-0,5	0,1-0,5	0,2-2	0,03-0,05	0,05-0,2			
Sr	50-100	50-300	100-300	50-300	50-300	50-300			
Ba							535	400	555
Mo							18,5	11	20,5
Sn							80	50	60
Y							28	22	29
Zr							255	305	270
Ti							0,36	0,28	0,27
B							55	35	40
As							7,7	51	7,3
Hg							0,13	0,08	0,07

TAULA IV. Valors background citats per Kabata-Pendias (1993) dels diferents continguts de metalls pesants i elements traça segons els diferents tipus de sòls

	Kabata-Pendias (1989)										
	sòls de loess	sòls al·luvials	sòls granítics	sòls volcànics	sòls carbonatats	sòls glacials-til·l	sòls desèrtics	sòls de pradera	txernozms	sòls orgànics	sòls forestals
Ba	675	666	785	770	520	765	835	765	595	265	505
Ga	16,5	18	295	22,5	12	15	17	14,5	15	1,5	17
Mo	2,53			1,08							
Rb	75	100	120	65	75	65	95	65	80	30	55
V	102	79	100	136	72	95	93	87	92	38	85
Y	27	23	30	33	27	16	31	20	24	21	25
Zr	255	140	170	195	240	140	330	185	205	200	240
Ti	0,41	0,20	0,30	0,53	0,26	0,21	0,29	0,26	0,26	0,14	0,36
Cr	55	55	45	85	50	80	60	50	55	20	55
B	49	40	40	20	35	31	35	35	35	30	35
As	6,6	8,2	3,6	5,9	7,8	6,7	6,4	5,6	8,8	5	65
Hg	0,08	0,05	0,06	0,05	0,08	0,07	0,06	0,04	0,10	0,28	0,06

de metalls pesants i elements traça es poden considerar diversos procediments:

1. El recull de dades bibliogràfiques aportades per diferents autors té els avantatges d'ésser fàcil i barat de preparar (taules II, III i IV), però com a inconvenient tenim que sovint són valors difícilment extrapolables a Catalunya, perquè es tracta de sòls i roques no sempre presents al nostre país. Alguns valors, especialment els d'autors antics (Vinogradov, Mitchell, etc.), que feien servir una analítica avui ja obsoleta, són poc fiables. A més, sovint no precisen la tècnica emprada (fusió alcalina, àcid fluorhídric, perclòric i nítric —valors totals— o aigua règia, nítric o clorhídric concentrat —valors pseudototals— o només els valors d'extracció suau amb acetat amònic, EDTA, etc.).

2. La determinació del *background* es pot realitzar sobre la base del mos-

treig dirigit a zones remotes, les més allunyades possibles d'activitats humanes (indústries, mines, vies de comunicació, etc.) en àrees de reserva, parcs naturals, etc. Teòricament és el mètode més clàssic i hauria de donar les millors referències de valors de sòls no contaminats. Però no és segur que en els parcs naturals i àrees protegides de Catalunya es trobi la representació de tots els tipus de roques i sòls de la resta del Principat.

3. Una altra opció és la utilització de tècniques estadístiques que permetin discernir entre els valors *background* i els anòmals, tot i haver mostrejat en zones pertorbades antròpicament. Un d'aquests mètodes és el de la representació gràfica en paper probabilístic del tant per cent de freqüències acumulades. El *rang background* es calcula mitjançant expressions del tipus $m + ns$, essent m la mitjana geomètrica, $n = 1, 2$ o 3 , segons els diferents autors, i s la

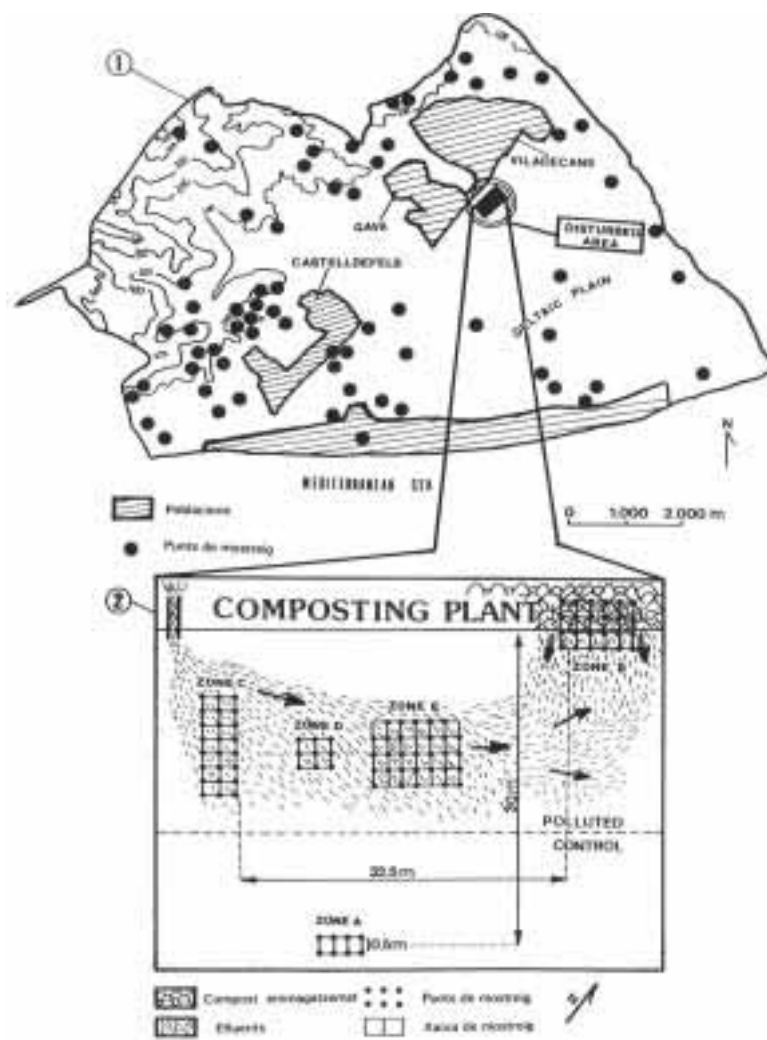
desviació geomètrica dels valors normals.

2. MATERIAL

L'objectiu d'aquest estudi és donar a conèixer i discutir els valors *background* d'elements traça i metalls pesants del Tarragonès, Bages i Baix Llobregat.

Els sòls investigats en aquest treball estan inclosos en els mapes 1:50.000 de Catalunya: fulls núm. 363-Manresa i 473-Tarragona (Bech *et al.*, 1993) i en els termes municipals de Gavà, Vilade-

FIG. 1. Esquema del disseny de mostreig. 1: tota l'àrea estudiada (indicant els perfils), i 2: àrea contaminada (indicant els llocs més probables de contaminació)



cans i Castelldefels (fig. 1), Baix Llobregat (Bech *et al.*, 1989, 1990 i 1991; Tobías *et al.*, 1996).

El nombre dels punts mostrejats a Manresa i Tarragona ha estat de trenta-set, vint-i-set dels quals corresponen al full 363-Manresa i deu al full 473-Tarragona. A cada punt li corresponen dues mostres, una superficial (de 0-10 cm) i una altra subsuperficial (de 10-20 cm), amb un total de setanta-quatre mostres analitzades. S'ha de recordar que el full de Tarragona està ocupat en més d'un 50 % pel mar. Al Baix Llobregat el total de mostres és de dues-centes seixanta-vuit provinents de seixanta-set perfils. A més, s'han mostreat noranta-cinc punts als voltants de la planta de compostatge situada al límit dels termes de Gavà i Viladecans.

Al full de Manresa, trobem dues unitats pedològiques importants, els cambisols càlcics i les rendzines i regosols calcaris. Més localment, litosols, luvisols, fluvisols i algun gleisol. Puntualment alguns regosols guixencs i signes de salinització a algun foncal proper a Sallent.

A Tarragona predominen els sòls rics en calcària, poc evolucionats i de perfil AC (gran grup dels xerorthents). Segons la FAO, quedarien inclosos en els regosols calcaris i a alguns litosols.

A certs indrets, en què ha sigut possible un major desenvolupament, s'hi troben *Calcic Xerochrepts*, amb un epipedió ochric i un endopedió càmbic i un càlcic. El tipus de perfil és A(B)C. Són els cambisols càlcics de la FAO. A les terrasses altes del Francolí i al glacis del Plisto-

cè mitjà es troben *Petrocàlcic Xerochrepts*, amb crostes gruixudes que cimenten materials heterogenis provinents del sòcol paleozoic i de la cobertora triàsica de Mont-ral, l'Albiol, etc. A la part del Gaià, Creixell i Torredembarra les crostes cimenten col·luvions calcaris del Miocè. En aquests nivells antics hi ha sovint algunes clapes de sòls fersialítics roigs dels grups *Càlcic* i *Petrocàlcic Haplo* i *Palexeralf* (luvisol càlcic i algun kastanozem càlcic de la FAO).

A l'àrea de turons miocens del Francolí al Creixell, Punta de la Mora, etc., de manera especial a obagues amb bosquets de pi blanc i algunes alzines i carrasca, s'hi troben *Calcixerolls*, amb l'epipedió mollic de color fosc típic («rendzines» en la nomenclatura de la FAO). A les terrasses baixes del Francolí i Gaià hi han fluvisols calcaris (FAO), que corresponen als *Fluvent* de la *Soil Taxonomy* (SSS, 1975).

A les desembocadures del Francolí i Gaià i a alguns racons deprimits del litoral, vora la Pineda i entre Altafulla i Tamarit, s'hi havien originat aiguamolls amb alguns gleisols calcaris (FAO) i, puntualment, zones de salinització que podrien arribar a donar algun solontchack (FAO) escadusser. En els cordons de reraplatja de Torredembarra, la Pineda i en algun altre indret hi ha restes de petites dunes sobre les quals es troben regosols calcaris (FAO), *Psamments* de la *Soil Taxonomy* (1975).

Al Baix Llobregat les unitats taxonòmiques (*Soil Taxonomy*) són les següents (el nombre de perfils mostrejats en cada unitat s'indiquen en parèntesis): *Calcixerollic xerochrept* (10), *Li-*

thic-Ruptic Xerochreptic haploxeralf (3), *Lithic xerorthent* (2), *Lithic argixeroll* (1), *Lithic haploxeroll* (1), *Petrocalcic palexeralf* (5), *Typic palexeralf* (1), *Typic xerorthent* (10), *Typic haploxeroll* (1), *Typic haploxeralf* (3), *Typic xeropsamment* (7), *Typic calcixeroll* (1), *Typic xerofluvent* (1), *Calcic haploxeralf* (8), *Calcic palexeralf* (2), *Aquic xerochrept* (2) i *Aquic xeropsamment* (9).

3. MÈTODES

El tipus de mostreig emprat a Manresa i Tarragona ha estat el sistemàtic en xarxa quadrada cada 25 km². Aquest reticulat base s'ha complementat amb altres punts dirigits a llocs concrets per tal de mostrejar sòls sobre la màxima diversitat de litologies.

Com que es tracta de trobar el nivell base, en cada nus de la xarxa s'ha agafat mostra del lloc menys pertorbat on no hi havia signes evidents de contaminació. Això no sempre ha estat possible (v. els Ma-23, 24 i 27 i Ta-2 i 8).

Per al mostreig de Gavà, Viladecans i Castelldefels s'ha realitzat una prospecció prèvia per establir els límits de les unitats cartogràfiques i així poder seleccionar els perfils més representatius i cobrir tots els tipus de sòls. Els paràmetres pedològics i les diferents roques condicionen el contingut d'elements traça als sòls. L'establiment dels valors de referència considerant tota la variabilitat dels tipus de sòls i dels horitzons permet detectar no tan sols la possible contaminació superficial, sinó també la de l'interior dels perfils.

A l'àrea de la planta de compostatge s'han mostrejat cinc zones. A cadascuna els punts disten 50 cm i la profunditat d'extracció és de 0-5 cm: quatre presumptament contaminades i una de control. La zona A (1,5 m × 0,5 m, vuit mostres) és la de control, les zones B (2,5 m × 1,5 m, vint-i-quatre mostres), C (1 m × 3,5 m, vint-i-quatre mostres), D (1 m × 1 m, nou mostres) i E (3 m × 2 m, vint mostres) estan molt influenciades pels efluentes de la planta (fig. 1).

Les mostres de sòls s'han triturat en un molí de carbur de tungstè abans de realitzar les anàlisis específiques d'elements traça. El carbur de tungstè incrementa els continguts de W, C, Co, Ta, Ti i Nb, però no afecta les concentracions de Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V o Zn.

S'ha emprat el procediment estàndard (ISO, 1991), 3 grams de sòl molturat s'han tractat amb aigua règia (HCl:HNO₃ 3:1) durant dues hores a 130 °C. L'extracte s'ha determinat per l'espectròmetre POLYSCAN 61E (ICP).

Els resultats obtinguts s'han tractat estadísticament. S'ha utilitzat el programa STATGRAPHICS v. 6.0 (Pérez, 1995) per al càlcul de l'estadística descriptiva, els histogrames de freqüències i els tests d'ajust de les dades observades a la distribució teòrica.

L'estudi de la distribució de freqüències és important per al càlcul del *background*. Si les dades presenten una distribució lognormal s'han de transformar logarítmicament per tal de treballar amb poblacions normals que permetin el càlcul de la mitjana i de la desviació estàndard de les poblacions *background*.

TAULA V. Estadística descriptiva dels resultats (mg/kg) de Manresa. En el cas de l'Sr s'ha realitzat l'estadística descriptiva de la població eliminant la mostra Ma 24a i b

	Mida de la mostra	Mitjana aritmètica	Desviació estàndard	Mínim	Màxim
Al	54	22.776	5.866	10.595	36.351
Ba	54	229,9	114,0	67,81	528,1
Cd	54	0,32	0,16	0,08	0,75
Cr	54	24,55	6,27	12,12	39,46
Cu	54	23,07	12,82	0,59	66,82
Fe	54	21.602	5.923	10.780	34.456
Mn	54	456,7	186,6	177,4	995,45
Ni	54	22,98	7,07	8,38	37,95
Pb	54	21,61	11,17	9,80	60,01
Sr	54	739,68	3.263	12,28	17.404
Sr* (-Ma 24a i b)	52	107,2	89,95	12,28	371,5
V	54	51,99	8,50	33,58	76,15
Zn	54	71,95	26,57	30,44	13,75

S'ha utilitzat el PROBPLOT v. 1.00 E0 (Stanley, 1987) per a la representació del percentatge de les freqüències acumulades. Els punts d'inflexió que separen les poblacions *background* de les contaminades, varen ésser determinats pel mètode de l'*standard threshold* descrit per Fleischhauer i Korte (1990). La població inferior ha estat interpretada, seguint Davies (1983), com la població *background*. Els límits superiors i inferiors de la població *background* són els valors $m + 2s$ i $m - 2s$, essent m i s la mitjana i la desviació geomètriques respectivament.

La utilització del mètode estadístic requereix un mínim nombre de mostres. Sinclair (1974) recomana treballar amb conjunts de cent observacions. L'aplicació d'aquest mètode a les cinquanta-quatre mostres del full de Manresa fa necessari el càlcul dels límits de confiança, que s'han estimat gràficament seguint Liorzou (1961).

En conjunts de dades inferiors a trenta observacions el mètode condueix a una separació errònia i subjectiva de les poblacions. És per això que en el cas del full 473-Tarragona, amb només vint mostres, no hem emprat l'estadística, i hem realitzat el càlcul del *background* de la manera següent: s'ha considerat que el límit superior del *background* és, simplement, el valor més alt de les dades analítiques obtingudes per a cada element, sempre que es compleixin les següents condicions: *a*) aquest valor no ha d'excedir el límit superior de la població *background* establerta a la zona del full 363-Manresa. En cas de superar-lo, *b*) es contrasta amb dades bibliogràfiques per esbrinar si és un valor normal o anòmal. Si es comprova que és un valor normal s'adoptaria aquest com el límit superior del *background*. Si és anòmal l'obviem per a l'establiment del nivell normal.

Aquesta metodologia ens propor-

TAULA VI. Estadística descriptiva dels resultats del full 473-Tarragona

	Mida de la mostra	Mitjana aritmètica	Desviació estàndard	Mínim	Màxim
Al	20	21.565	8.735	5.772	32.801
Ba	20	155,1	75,99	32,07	268,4
Cd	20	0,26	0,08	0,11	0,42
Cr	20	25,26	7,93	10,13	37,38
Cu	20	27,70	30,24	0,80	95,10
Fe	20	15.700	5.960	5.411	21.641
Mn	20	251,28	107,1	57,42	388,0
Ni	20	15,13	5,76	4,80	22,12
Pb	20	24,60	15,67	0,80	95,10
Sr	20	136,4	59,98	54,43	213,68
V	20	56,85	9,78	35,19	70,26
Zn	20	54,89	33,31	11,12	113,4

ciona el que anomenem *background* relatiu o local dels metalls pesants i elements traça de diferents contrades de Catalunya. Més que un valor absolut, genèric, per a tot el Principat obtindrem els valors usuals o «normals» per a cada comarca.

4. RESULTATS

A les taules V i VI s'exposa l'estadística descriptiva de les dades de Manresa i Tarragona, respectivament.

La distribució de freqüències dels elements traça i metalls pesants dels sòls amb una població considerable de dades, com és el cas del Baix Llobregat, és de tipus lognormal. En canvi, en el cas de poques dades, com Tarragona (20), la distribució resulta ésser normal excepte per al Cu. A Manresa, cas intermedi pel nombre de mostres (54), segueix predominant la distribució normal, però s'incrementa el nombre de casos lognormals. Sembla, doncs, que si el nombre de mostres és suficient, la distribució és lognormal. Aquests resul-

tats estan d'acord també amb dades de la bibliografia (Ahrens, 1954; Davies, 1983; Mejeed i Curlík, 1993). L'únic element dels estudiats que en tots els casos presenta un comportament lognormal és el Cu. El Pb ho és en dos casos, a Manresa i al Baix Llobregat.

Segons la distribució que segueixen, lognormal o normal (taula VII), s'ha realitzat o no la transformació logarítmica.

En el cas del Baix Llobregat, com

TAULA VII. Distribució de freqüències

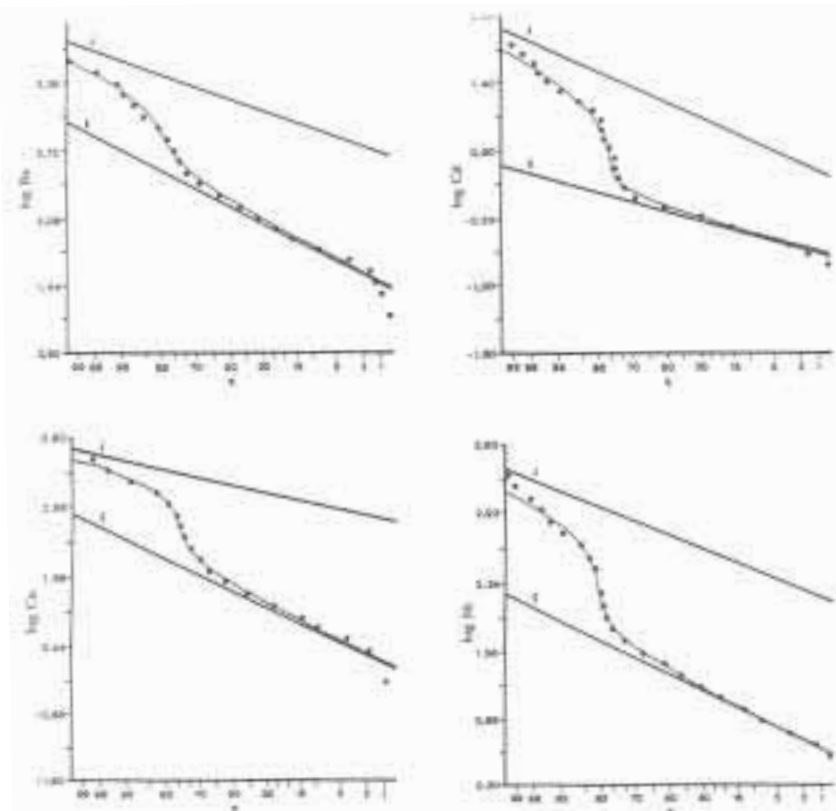
Element	Tarragona	Manresa	Baix Llobregat
Al	Normal	Normal	
Ba	Normal	Normal	Lognormal
Cd	Normal	Normal	Lognormal
Cr	Normal	Normal	Lognormal
Cu	Lognormal	Lognormal	Lognormal
Fe	Normal	Normal	
Mn	Normal	Normal	
Ni	Normal	Normal	Lognormal
Pb	Normal	Lognormal	Lognormal
Sr	Normal	Lognormal	
V	Normal	Normal	Lognormal
Zn	Normal	Normal	Lognormal

TAULA VIII. Estadística descriptiva de les dades del Baix Llobregat: la transformació logarítmica de les dades permet reduir l'asimetria i per tant treballar amb poblacions normals

Element	Mida mostra Totes les dades	Mitjana	Mitjana	Desviació estàndard	Mitjana geomètrica	Mínim	Màxim	Asimetria (*)	Asimetria (**)
Ba	363	431	177	702	214	13	5.299	3,6	0,7
Cd	363	4,7	0,8	11,4	1,3	0,1	85	4,5	1,3
Cr	363	605	32	2.157	55	2,0	18.248	5,6	1,6
Cu	363	250	22	556	40	0,1	3.592	3,4	0,6
Ni	363	112	26	276	33	2,8	2.328	4,9	1,1
Pb	363	331	29	786	53	2,7	5.750	3,9	0,9
V	363	67	59	40	59	14	284	2,6	0,2
Zn	363	819	71	1.907	133	4,4	13.489	3,3	1,1

* dades no transformades, ** dades transformades logarítmicament

FIG. 2. Representació gràfica en paper probabilitístic del percentatge de freqüències acumulades de les dades transformades del Baix Llobregat per a diferents elements traça (A: població contaminada, B: població background)

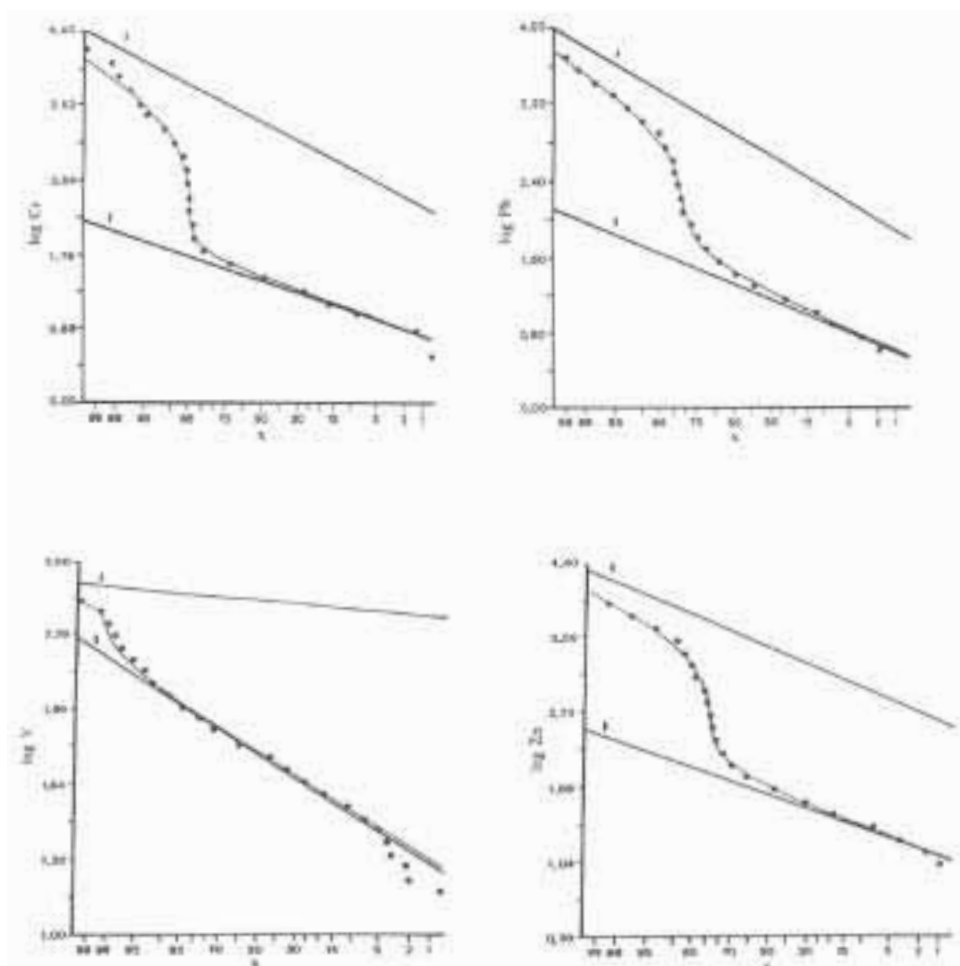


que totes les dades presenten una distribució lognormal, s'han transformat logarítmicament a fi de treballar amb poblacions normals, la qual cosa ha permès el càlcul de la mitjana i de la desviació estàndard, obtenint els resultats de la taula VIII.

Mitjançant la representació gràfica

en paper probabilístic del percentatge de freqüències acumulades s'ha trobat que la major part de dades de Tarragona i Manresa de cadascun dels elements està formada per una única població, la qual, d'acord amb la metodologia seguida, és la població *background* d'aquests. És lògic que els valors pertanyin en gran part a aquesta,

FIG. 2. (cont.) Representació gràfica en paper probabilístic del percentatge de freqüències acumulades de les dades transformades del Baix Llobregat per a diferents elements traça (A: població contaminada, B: població background)



TAULA IX. Estadística descriptiva de les poblacions background (en mg/kg) del Baix Llobregat

Element	Mida mostra població background	Rang background	Mitjana aritmètica	Mitjana	Desviació estàndard	Mitjana geomètrica	Desviació geomètrica	Asimetria (*)	Asimetria (**)
Ba	300	35-669	181	152	127	145	2,1	1,7	-0,2
Cd	279	0,3-2,0	0,8	0,7	0,3	0,7	1,6	0,8	-0,7
Cr	299	7,3-103	31	28	17	26	1,9	1,0	-0,6
Cu	287	1,9-206	30	17	35	18	3,2	2,3	-0,5
Ni	303	4,7-94	25	21	16	20	2,1	1,1	-0,3
Pb	260	4,8-92	24	19	17	20	2,1	1,4	-0,2
V	347	23-146	60	58	24	55	1,6	0,8	-0,5
Zn	276	15-239	67	58	42	56	2,0	1,5	-0,4

* dades no transformades, ** dades transformades logarítmicament

si tenim en compte que el mostreig en xarxa sistemàtica s'ha dirigit en cada punt a zones presumptament no contaminades.

Les dades de Gavà, Viladecans i Castelldefels comprenen dues poblacions separades per un punt d'inflexió que delimita i separa la població background de la contaminada (fig. 2). Com que l'objectiu prioritari d'aquest treball

és establir les poblacions background, s'ha fet l'estadística descriptiva (taula IX) obviant la població contaminada.

Una vegada establerta la població background de cada element, el seu límit superior s'ha contrastat amb dades bibliogràfiques (taula X).

Els límits superiors del rang background dels diferents elements són:

TAULA X. Comparació dels límits superior dels intervals background per aigua règia de Tarragona, Manresa i el Baix Llobregat amb dades bibliogràfiques (en mg/kg): *2 Leget (1992), *3 Temmerman et al. (1984)

Element	Baix Llobregat	Tarragona*1	Manresa*1	Llista holandesa*2			Temmerman*3
				a	b	c	
Al		32.801	34.507				
Ba	669	277	458	200	400	2.000	
Cd	2,0	0,42	0,64	1	5	20	1
Cr	103	37	37	100	250	800	80
Cu	206	56	66	50	100	500	30
Fe		21.643	33.450				
Mn		388	830				2.000
Ni	94	22	37	50	100	500	40
Pb	92	46	46	50	150	600	50
Sr		214	436				50-300
V	146	70	69				200
Zn	239	113	125	200	500	3.000	200

Manresa: Al 34.507 mg/kg, Ba 458 mg/kg, Cd 0,64 mg/kg, Cr 37 mg/kg, Cu 66mg/kg, Fe 33.450 mg/kg, Mn 830 mg/kg, Ni 37 mg/kg, Pb 46 mg/kg, Sr 436 mg/kg, V 69 mg/kg i Zn 125 mg/kg.

Tarragona: Al 32.801 mg/kg, Ba 277 mg/kg, Cd 0,42 mg/kg, Cr 37mg/kg, Cu 56 mg/kg, Fe 21.643 mg/kg, Mn 388 mg/kg, Ni 22 mg/kg, Pb 46 mg/kg, Sr 214 mg/kg, V 70 mg/kg i Zn 113 mg/kg.

Baix Llobregat: Ba 669 mg/kg, Cd 2,0 mg/kg, Cr 103 mg/kg, Cu 206 mg/kg, Ni 94 mg/kg, Pb 92 mg/kg, V 146 mg/kg i Zn 239 mg/kg.

Per Tarragona i Manresa s'observa que els límits establerts són similars o inferiors als fixats per altres investigadors, excepte en el cas del Ba i l'Sr.

El valor «de fons» màxim trobat pel Ba se situa entre el *b* i el *c* de la llista holandesa. L'explicació rauria en el fet que gran part dels sòls estudiats procedeixen de l'alteració de roques calcàries, que poden tenir grans quantitats de Ba pels processos de substitució del Ca. Hem de tenir en compte que els valors màxims definits a la llista holandesa s'han estimat a partir de l'anàlisi de mostres de sòls molt diferents als considerats, la qual cosa fa que el valor de referència pel Ba no sigui aplicable al nostre cas.

La concentració màxima de Sr trobada és més elevada que la considerada per Temmerman com a normal. Aquest fet és degut a la presència de guixos que contenen grans quantitats de Sr per substitució del Ca.

Al Baix Llobregat el contingut de Cu és quasi el doble que els presentats a la bibliografia, probablement a causa d'alguna població anòmala que se sobreposa a la població *background*.

Independentment d'aquesta circumstància referida als valors del Cu del Baix Llobregat, després de comparar les dades obtingudes amb les que figuren a la bibliografia, es pot acceptar que la representació gràfica en paper probabilístic del percentatge de freqüències acumulades serveix per a separar les poblacions *background* de les contaminades.

5. CONCLUSIONS

Es donen a conèixer els nivells de base relatius en metalls pesants i elements traça dels sòls dels fulls 1:50.000 núm. 363-Manresa i 473-Tarragona i dels termes municipals de Gavà, Viladecans i Castelldefels (Baix Llobregat).

La distribució de freqüències en la majoria dels elements traça i metalls pesants és de tipus lognormal.

La major part de dades de Tarragona i Manresa de cadascun dels elements formen una única població. Aquesta única població de cadascun dels elements és la població *background* d'aquests.

Les dades de Gavà, Viladecans i Castelldefels comprenen dues poblacions separades per un punt d'inflexió que delimita i separa la població *background* de la contaminada.

Els límits superiors del rang *back-*

ground dels elements traça són (mg/kg):

Manresa: Ba 458, Cd 0,64, Cr 37, Cu 66, Ni 37, Pb 46, Sr 436, V 69 i Zn 125.

Tarragona: Ba 277, Cd 0,42, Cr 37, Cu 56, Ni 22, Pb 46, Sr 214, V 70 i Zn 113.

Baix Llobregat: Ba 669, Cd 2,0, Cr 103, Cu 206, Ni 94, Pb 92, V 146 i Zn 239.

S'observa que els límits establerts són similars o inferiors als fixats per altres investigadors, excepte en el cas del Ba, l'Sr i el Cu.

La representació gràfica en paper probabilístic del percentatge de freqüències acumulades serveix per a separar les poblacions *background* de les contaminades.

BIBLIOGRAFIA

- AHRENS, L. H. (1954). «Geochim. Cosmochim». *Acta*, 5, p. 49.
- BECH, J.; GARRIGÓ, J.; RUSTULLET, J.; MARTÍNEZ, R.; QUÍLEZ, D. (1989). «Estudi dels sòls del terme municipal de Castelldefels». *Memòria i mapa de sòls i d'avaluació de sòls 1:20.000*. Diputació de Barcelona.
- (1990). «Estudi dels sòls del terme municipal de Gavà». *Memòria i mapes de sòls i d'avaluació de sòls*. Diputació de Barcelona.
- (1991). «Estudi dels sòls del terme municipal de Viladecans». *Memòria i mapes de sòls i d'avaluació de sòls 1:20.000*. Diputació de Barcelona.
- BECH, J.; TOBIÁS, F. J.; QUÍLEZ, D. (1993). «Estudi del background en metalls pesants als sòls de Catalunya: Fulls 363-Manresa i 473-Tarragona». 2 vol. Projecte de recerca núm. 1631. Generalitat de Catalunya. Conselleria de Medi Ambient.
- DAVIES, B. E. (1983). «A graphical estimation of the normal lead content of some British soils». *Geoderma*, 29, p. 67-75.
- FLEISCHHAUER, H. L.; KORTE, N. (1990). «Formulation of Cleanup Standards for Trace Elements with Probability Plots». *Environ. Manage.*, vol. 1, núm. 14, p. 95-105.
- GUPTA, S. K. (1984). «Importance of soil solution composition in deciding the best suitable analytical criteria for guidelines on maximum tolerable metal load and in assessing bio-significance of metals in soil». *Schweiz. Landw. Fo.*, vol. 3, núm. 23, p. 209-225.
- HOUBA, V. J. G.; NOVOZAMSKY, I.; HJIBREGTS, A. W. M.; LEE, J. J. VAN DER (1986). «Comparison of soil extractions by 0,01 M CaCl₂, by EUF and by some conventional extraction procedures». *Plant and Soil*, 96, p. 433-437.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (1991). *Soil quality-Extraction of trace metals soluble in aqua regia. Doc. ISO/TC 190/SC 3N 112. ISO/CD 11466*.
- KABATA-PENDIAS, A. (1993). «Applied Geochemistry». *Suppl. Issue*, núm. 2, p. 3-9.
- KLOKE, A. (1979). «Content of arsenic, cadmium chromium, fluorine, lead, mercury and nickel in plants grown on contaminated soil». United Nations-ECE Symp. in Effects of Air-

- borne Pollution on Vegetation. Warsaw, p. 192.
- LEGET, A. C. (1992). «Soil quality standards». Jornadas sobre suelos contaminados: problemática y recuperación. Bilbao: Eusko Jaurlaritza (Gobierno Vasco) - IHOBE, A.B.-LABEIN. [Recull de les ponències]
- LINDSAY, W. L.; NORVELL, W. A. (1978). «Development of a DTPA soil test for Zinc, Iron, Manganese, and Copper». *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42, p. 421-428.
- LORZOU, A. (1961). *Imitation pratique à la statistique*. 4 ed. Paris Eyrolles. 226 p.
- MEJEED, S. Y.; CURLÍK, J. (1993). «Background levels of trace elements in the soils of Zitny Ostrov, Slovakia». *Geologica Carpathica-series clays*, vol. 2, núm. 44, p. 107-114.
- PÉREZ, C. (1995). *Análisis estadístico con STATGRAPHICS*. Madrid: Editorial RA-MA.
- SINCLAIR, A. J. (1974). «Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs». *Journal of Geochemical Exploration*, 3, p. 129-149.
- SOLTANPOUR, P. N. (1985). «Use of ammonium bicarbonate DTPA soil test to evaluate elemental availability and toxicity». *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 16, p. 323-338.
- SCS (1975). «Soil Taxonomy». Handbook 436. Washington DC: Soil Conservation Service.
- STANLEY, C. R. (1987). «Instruction manual for PROBLOT, an interactive computer program to fit mixtures of normal (or lognormal) distributions with maximum likelihood optimization procedures». Version 1.00 EO. *Assoc. Exploration Geochem.*, 14.
- TEMMERMAN, L. O.; ISTAS, J. R.; HOENING, M.; DUPIRE, S.; LEDENT, G.; ELSÉN, Y. VAN; BAETEN, H.; DE MEYER, A. (1982). «Définition des teneurs «normales» des éléments en trace de certains sols belges en tant que critère de base pour la détection et l'interprétation de la pollution des sols en général». *Revue de l'Agriculture*, vol. 2, núm. 35, p. 1.915-1.943.
- TEMMERMAN [et al.]. (1984). *Determination of normal levels and upper limit values of trace elements in soils*. Weinheim: Verlag Chemie GmbH, D-6940.
- TOBIÁS, F. J.; BECH, J.; SÁNCHEZ, P. (1996). «Reference levels and polluted contents of some trace elements in soils of Catalonia, Spain». *Water, Air and Soil pollution*.