

Mn fins a un 4.2% del Cu, i, en canvi, a RP la variació no és tan àmplia, i va des del 5.37% de Ni fins als 7.11% del Cd.

Taula 6. 4 Percentatge que els aportes d'escolament cortical (EC) representen sobre el trascol total (TRT) (trascol+escolament cortical).

EC/TRT	Cu	Pb	Mn	V	Zn	Ni	Cd
La Castanya	4.2	3.36	1.22	2.82	2.61	2.57	3.26
Riera de Sant Pere	6.44	6.48	6.35	6.15	6.03	5.37	7.11

### 6.3.3 Diferències en concentració i aportes de metalls entre ambdues zones

Es van testar les diferències entre LC i RP en la concentració i en els aportes dels diferents metalls presents a la deposició global i a l'escolament cortical, mitjançant un test t-students de dades aparellades i de dues cues (apartat 2.5). Es van prendre els respectius valors setmanals de les variables a comparar com les rèpliques aparellades. Pel trascol, la comparació entre concentracions es va fer mitjançant un ANOVA amb la zona com factor i com rèpliques les mitjanes ponderades per volum de la concentració de cada metall a les 4 parcel·les de trascol. Per testar les diferències entre els aportes es va utilitzar com rèpliques els aportes anuals pel mateix període a cada una de les 4 parcel·les (apartat 2.5). Es van transformar les dades com  $\log(x+1)$  per aplicar tots els tests.

Els resultats d'aquestes comparacions es troben a les taules 6.5 i 6.6. La concentració setmanal de la deposició global de Mn, Zn i Cd, i viceversa pel V i el Pb, ha resultat major a LC que a RP. Tanmateix, cap d'aquestes diferències ha estat significativa. En el cas del trascol i l'escolament cortical hem detectat una major concentració de tots els metalls a RP, si bé les diferències no han estat significatives per Mn, Zn, Ni i Cd al trascol i per Cu, Pb, Zn, Ni i Cd a l'escolament cortical (veure taula 6.5).

Quan calculem els aportes setmanals a la deposició global, trobem valors superiors de Pb i V a RP i de Cu, Mn, Zn i Cd a LC, però cap d'aquestes diferències resulta significativa (taula 6.6). Els aportes al trascol són superiors a RP en el cas del Cu, Pb, Mn, Ni i V, però només en el cas del V hi ha diferències significatives.

Finalment, per tots els metalls considerats, els aportes setmanals a l'escolament cortical són significativament superiors a la zona de RP que a LC.

Taula 6.5 Comparacions entre LC i RP de la concentració de metalls pesants a la deposició global, al trascol i a l'escolament cortical. S'indica quina zona té el valor superior (RP>LC o LC>RP), i amb quin nivell de significació (\*0.05, \*\*0.01, \*\*\*0.001, \*\*\*\*0.0001, ns indica no significatiu).

	Deposició global		n	Trascol		n	Escolament cortical		n
Cu	LC>RP	ns	53	RP>LC	*	4	RP>LC	ns	36
Pb	RP>LC	ns	53	RP>LC	*	4	RP>LC	ns	36
Mn	LC>RP	ns	53	RP>LC	ns	4	RP>LC	***	36
V	RP>LC	ns	53	RP>LC	**	4	RP>LC	**	36
Zn	LC>RP	ns	53	RP>LC	ns	4	RP>LC	ns	36
Ni				RP>LC	ns	4	RP>LC	ns	36
Cd	LC>RP	ns	53	RP>LC	ns	4	RP>LC	ns	36

n és el número de casos emprats en els anàlisis. Període del 23/1/95 al 25/6/96 per les mesures de trascol i deposició global. I període del 6/6/95 al 25/6/96 per les mesures de l'escolament cortical. Els valors mitjans de concentració ( $\mu\text{eq/L}$ ) estan a la taula 6.1.

Taula 6.6 Comparacions entre LC i RP dels aportes de metalls pesants en la deposició global, el trascol i l'escolament cortical. S'indica quina zona té el valor superior (RP>LC o LC>RP), i amb quin nivell de significació (com a la taula 6.5)

	Deposició global		n	Trascol		n	Escolament cortical		n
Cu	LC>RP	ns	53	RP>LC	ns	4	RP>LC	*	34
Pb	RP>LC	ns	53	RP>LC	ns	4	RP>LC	***	34
Mn	LC>RP	ns	53	RP>LC	ns	4	RP>LC	****	34
V	RP>LC	ns	53	RP>LC	*	4	RP>LC	***	34
Zn	LC>RP	ns	53	LC>RP	ns	4	RP>LC	***	34
Ni				RP>LC	ns	4	RP>LC	**	34
Cd	LC>RP	ns	53	LC>RP	ns	4	RP>LC	*	34

n és el número de casos emprats en els anàlisis. Període del 23/1/95 al 25/6/96 per les mesures de trascol i deposició global i període del 6/6/95 al 25/6/96 per les mesures de l'escolament cortical. Els valors concrets dels fluxos (en  $\mu\text{eq/m}^2$ ) estan a la taula 6.3.

#### 6.3.4 Variabilitat mensual de la deposició atmosfèrica

A les figures 6.1 a, b, c, d, e, f i g per a la zona de LC i a les figures 6.2 a, b, c, d, e, f i g per la zona de RP, hi ha els aports mensuals a la deposició global trascol, escolament cortical i trascol net de Cu, Pb, Mn, Zn, V, Cd i Ni. S'ha representat també la precipitació mensual, a la figura 6.1 h per LC i a la 6.2 h per RP. Els aports mensuals es calculen sumant els valors de totes les setmanes en que el dia de mostreig estava dintre d'aquell mes.

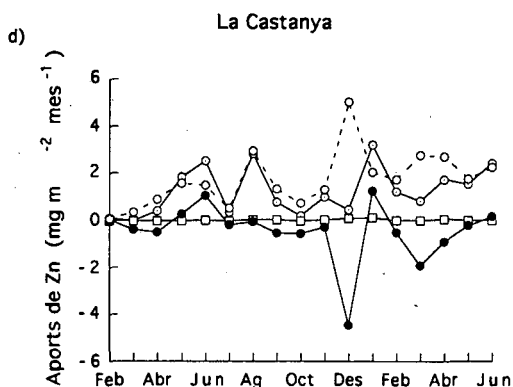
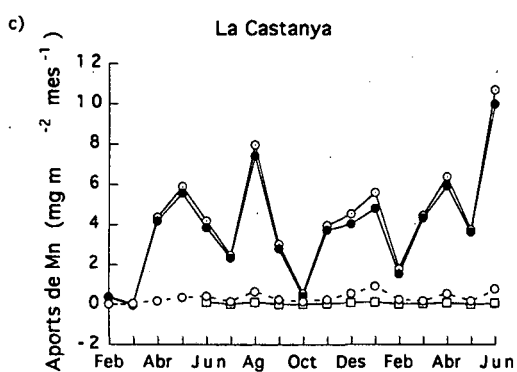
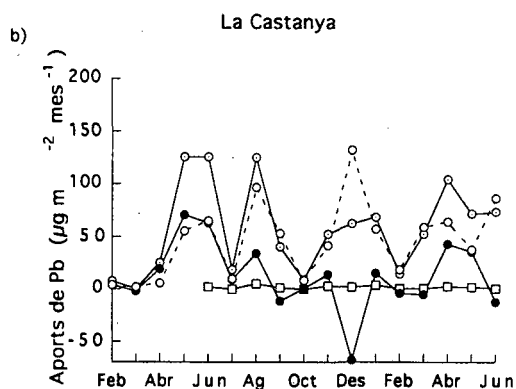
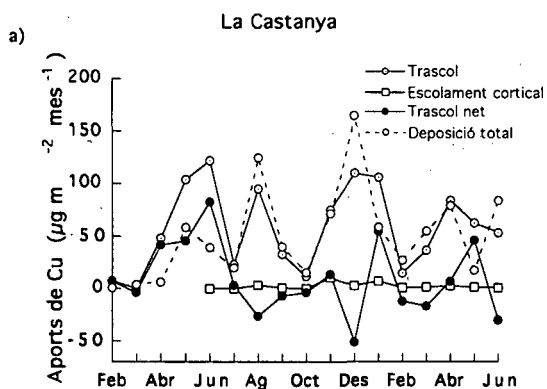
Fins al Juny de 1995 no disposavem de valors d'escolament cortical i, per tant, en el càlcul del trascol net anterior a aquesta data no es considera aquest flux, però l'error que es comet en omitir l'escolament cortical en el càlcul del trascol net d'aquests primers mesos és molt petit, ja que els aports d'escolament cortical són molt petits respecte al aports del trascol (veure taula 6.4).

L'evolució mensual dels aports de deposició global dels metalls es força similar dins de cada zona i sembla coincidir d'una forma prou clara amb l'evolució de les precipitacions, és a dir les variacions mensuals del seus aports coincideix en sentit i magnitud, amb les del volum de precipitació (figures 6.1 i 6.2). El Mn però, en especial a la zona de LC, presenta un màxim al gener de 1996 força superior que al desembre de 1995, tot i tenir precipitacions similars.

Les variacions mensuals dels aports de trascol de Zn, Pb, Cd, V i en menor mesura Cu, són relativament paral·leles a les de la deposició global. Les diferències es presenten sobretot als mesos de maig i juny de 1995 en el cas de LC i en agost de 1995 a RP on el trascol es clarament superior a la deposició global (i per tant el trascol net clarament positiu), o al desembre de 1995 (sobretot a LC) on la deposició és superior al trascol i això dóna un pic de trascol net negatiu. Els valors de trascol de Mn i el Ni corresponents als mesos de maig i juny de 1995 a LC i a RP, presenten una diferència respecte els valors d'altres mesos proporcionalment superior a la que presenten els valors de precipitació, situació que es repeteix de forma molt més clara al setembre de 1995 en el cas del Mn, i pel Mn i el Ni en Juny de 1996, sobretot a RP. Els aports d'escolament cortical són valors molt petits respecte els altres fluxos.

Els aports nets del trascol varien molt entre mesos i entre els diferents metalls. En tots els metalls, excepte pel Mn, hi ha mesos amb aports nets negatius. Destaquen

especialment els valors de trascol net negatiu del Cu, Pb, Zn i Cd del desembre de 1995 a LC i de Cu i Zn a RP.



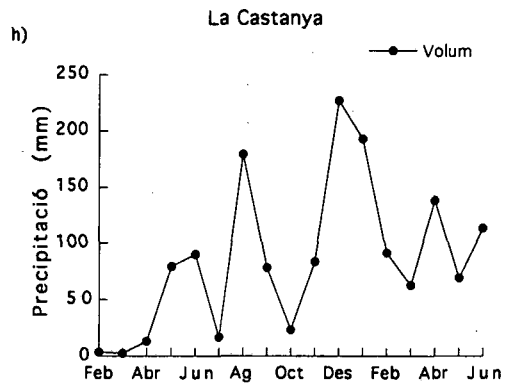
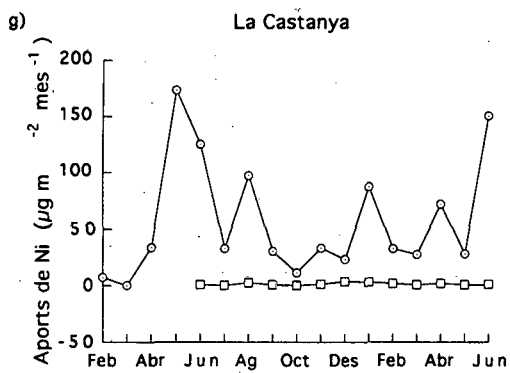
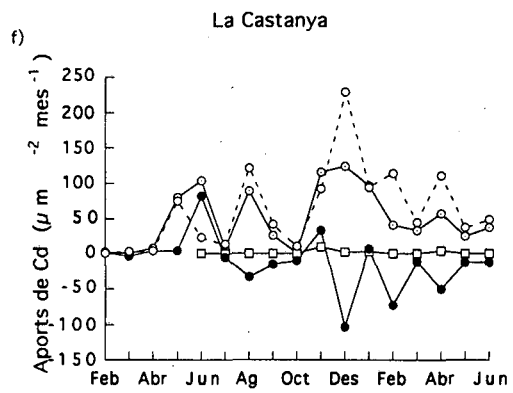
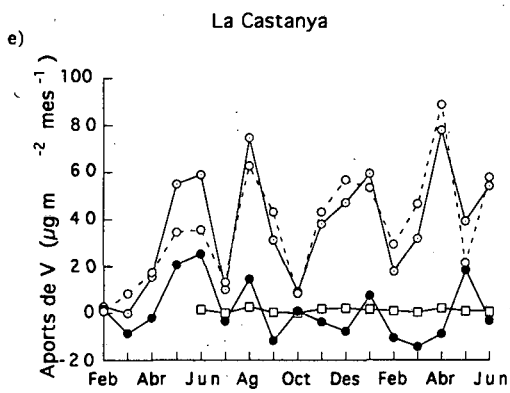


Figura 6.1 Aports mensuals (gràfiques a-f) de metalls pesants dels diferents fluxos a La Castanya de Feb-95 a Juny 96. A la figura h es representa el volum de precipitació mensual.

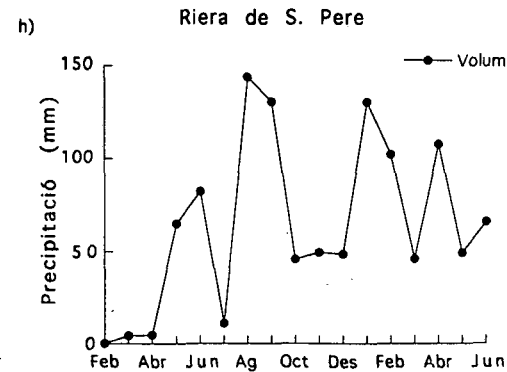
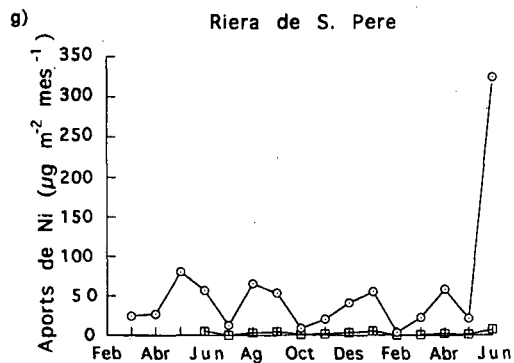
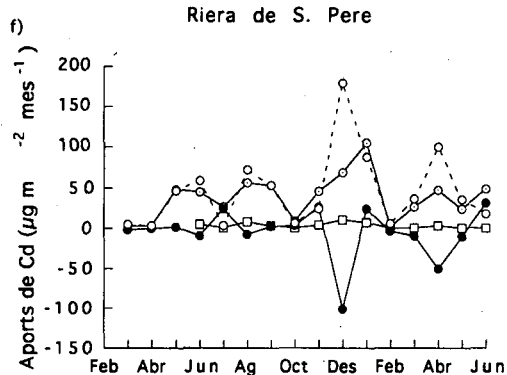
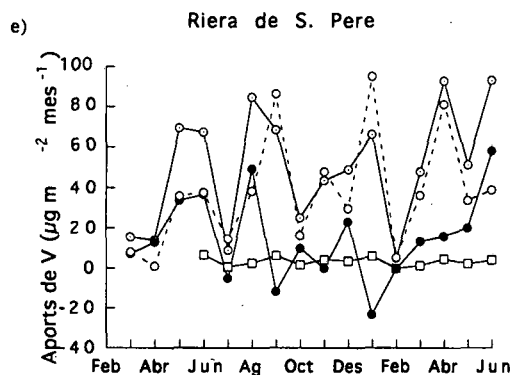
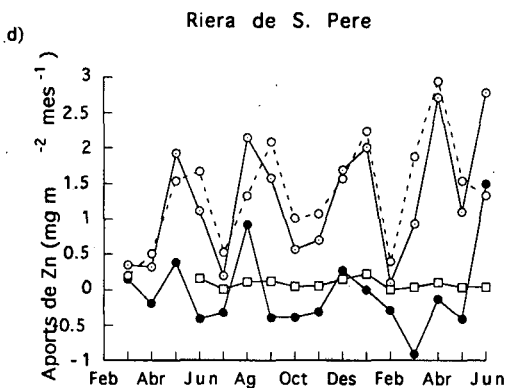
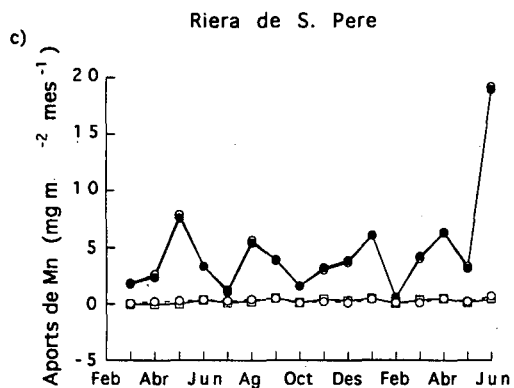
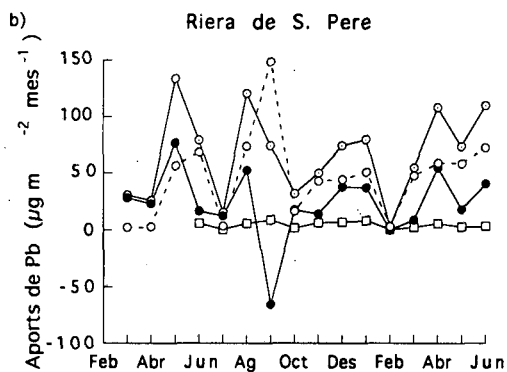
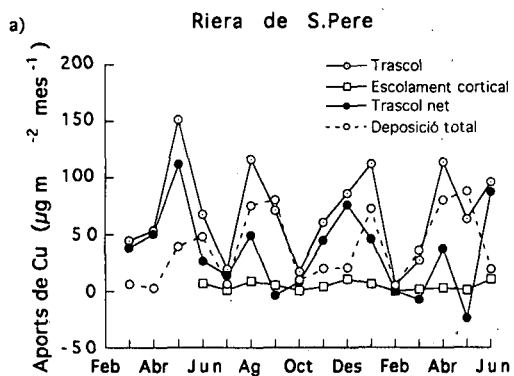


Figura 6.2 Aports mensuals (grafiques a-f) de metalls pesants dels diferents fluxos a Riera de Sant Pere de Feb-95 a Juny 96. A la figura h es representa el volum de precipitació mensual.

### 6.3.5 Correlacions entre les concentracions setmanals dels metalls.

Per tal de determinar les possibles relacions entre els metalls analitzats es va calcular una matriu de correlació per cada zona i per cada flux (deposició global, trascol i escolament cortical) amb els valors setmanals de concentració (en  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) de Cu, Pb, Mn, V, Zn, Cd i Ni (aquest últim només en el trascol i l'escolament cortical). A cada matriu de cada zona i per cada flux per separat es van recalculer els nivells de significació mitjançant el mètode seqüencial de Bonferroni.

La matriu de correlació corresponent a la deposició global d'ambdues zones es troba a la taula 6.7, la del trascol a la taula 6.8 i la de l'escolament cortical a la taula 6.9. Cal destacar de forma general que no hi ha cap correlació negativa.

Taula 6.7 Coeficients de correlació de les concentracions dels metalls indicats ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) a la deposició global d'ambdues zones. Els valors que estan per sobre de la diagonal corresponen a LC i els de sota a RP. S' Inclou 53 setmanes per LC i 52 per RP del període comprés entre el 23-1-95 i el 25-6-96. s indica les correlacions significatives (aplicant el mètode seqüencial de Bonferroni, veure text).

	Cu	Pb	Mn	V	Zn	Cd
Cu		<b>0,370 s</b>	0,086	0,199	<b>0,396 s</b>	<b>0,776 s</b>
Pb	<b>0,373 s</b>		0,167	0,189	<b>0,450 s</b>	0,336
Mn	<b>0,426 s</b>	<b>0,519 s</b>		<b>0,512 s</b>	<b>0,484 s</b>	0,018
V	0,284	<b>0,389 s</b>	<b>0,604 s</b>		<b>0,365 s</b>	0,077
Zn	<b>0,572 s</b>	<b>0,699 s</b>	<b>0,707 s</b>	<b>0,503 s</b>		0,341
Cd	<b>0,631 s</b>	0,315	0,217	0,130	<b>0,495 s</b>	

Taula 6.8 Coeficients de correlació de les concentracions dels metalls indicats ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) al trascol de les dues zones. Els valors que estan per sobre de la diagonal corresponen a LC i els de sota a RP. Inclou 52 setmanes per LC i 49 per RP del període comprés entre el 23-1-95 i el 25-6-96. s indica les correlacions significatives (aplicant el mètode seqüencial de Bonferroni, veure text).

	Cu	Pb	Mn	V	Zn	Ni	Cd
Cu		<b>0,793 s</b>	<b>0,550 s</b>	<b>0,550 s</b>	<b>0,608 s</b>	<b>0,682 s</b>	<b>0,407 s</b>
Pb	<b>0,898 s</b>		<b>0,698 s</b>	<b>0,766 s</b>	<b>0,693 s</b>	<b>0,822 s</b>	<b>0,377 s</b>
Mn	<b>0,756 s</b>	<b>0,798 s</b>		<b>0,626 s</b>	<b>0,785 s</b>	<b>0,606 s</b>	0,295
V	<b>0,821 s</b>	<b>0,872 s</b>	<b>0,800 s</b>		<b>0,645 s</b>	<b>0,597 s</b>	0,233
Zn	<b>0,716 s</b>	<b>0,813 s</b>	<b>0,925 s</b>	<b>0,800 s</b>		<b>0,659 s</b>	<b>0,396 s</b>
Ni	<b>0,825 s</b>	<b>0,845 s</b>	<b>0,735 s</b>	<b>0,786 s</b>	<b>0,729 s</b>		0,298
Cd	<b>0,534 s</b>	<b>0,497 s</b>	<b>0,513 s</b>	<b>0,387 s</b>	<b>0,537 s</b>	<b>0,433 s</b>	

Taula 6.9 Coeficients de correlació de les concentracions dels metalls indicats ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) a l'escolament cortical d'ambdues zones. Els valors que estan per sobre de la diagonal corresponen a LC i els de sota a RP. Inclou 33 setmanes per LC i 37 per RP, del període comprès entre el 6-6-95 i el 25-6-96. s indica les correlacions significatives (aplicant el mètode seqüencial de Bonferroni, veure text).

	Cu	Pb	Mn	V	Zn	Ni	Cd
Cu		0,328	0,321	0,223	<b>0,443 s</b>	0,243	<b>0,822 s</b>
Pb	<b>0,528 s</b>		<b>0,752 s</b>	<b>0,868 s</b>	<b>0,789 s</b>	<b>0,813 s</b>	<b>0,335 s</b>
Mn	<b>0,415 s</b>	<b>0,611 s</b>		<b>0,768 s</b>	<b>0,826 s</b>	<b>0,741 s</b>	0,292
V	<b>0,643 s</b>	<b>0,820 s</b>	<b>0,525 s</b>		<b>0,705 s</b>	<b>0,813 s</b>	0,326
Zn	<b>0,451 s</b>	<b>0,707 s</b>	<b>0,664 s</b>	<b>0,614 s</b>		<b>0,699 s</b>	<b>0,442 s</b>
Ni	<b>0,688 s</b>	<b>0,533 s</b>	<b>0,526 s</b>	<b>0,726 s</b>	<b>0,520 s</b>		0,318
Cd	<b>0,499 s</b>	<b>0,475 s</b>	0,312	0,309	<b>0,542 s</b>	0,247	

Per ajudar a interpretar el possible origen d'aquests metalls en els diferents fluxos, es van realitzar uns anàlisis de components principals (ACP) amb les concentracions de metalls pesants inclosos en aquestes matrius de correlació més el volum de precipitació, trascal o escolament cortical i altres variables seleccionades entre els elements majoritaris (capítol 5) que varien en cada flux tal com explicarem a continuació. Obtenim doncs un ACP corresponent a la deposició global, un pel trascal, i un per l'escolament cortical en cada zona. En tots els ACP s'han acceptat només els eixos que expliquen més d'un 10% de la variabilitat.

### 6.3.5.1 Relacions entre les concentracions setmanals dels metalls a la deposició global

En l'ACP dels metalls pesants a la deposició global hem inclòs algunes variables corresponents als elements majoritaris que ajuden a la interpretació del comportament dels metalls, aquestes han estat: 1) la conductivitat ja que era la variable que descrivia millor la tendència majoritària de les variables químiques de la deposició global analitzades al capítol 5, 2) l' $\text{H}^+$  i l'alcalinitat per relacionar el contingut de metalls pesant amb el pH de les pluges, 3) el  $\text{SO}_4^{2-}$  que es relaciona amb fonts de contaminació antropogènica i 4) el  $\text{Na}^+$  com indicador de la influència marina en la deposició global (per més detalls veure capítol 5). La distribució de les variables en els eixos 1 i 2 i en els eixos 2 i 3 per LC i RP es representen a la fig 6.3 Per LC el



primer eix representa un 31.4% de la variabilitat total , l'eix 2, un 21.3% i l'eix 3 un 11.5% Per RP el primer eix té un 30.9 %, el segon un 17.2 % i l'eix 3 un 11.5%.

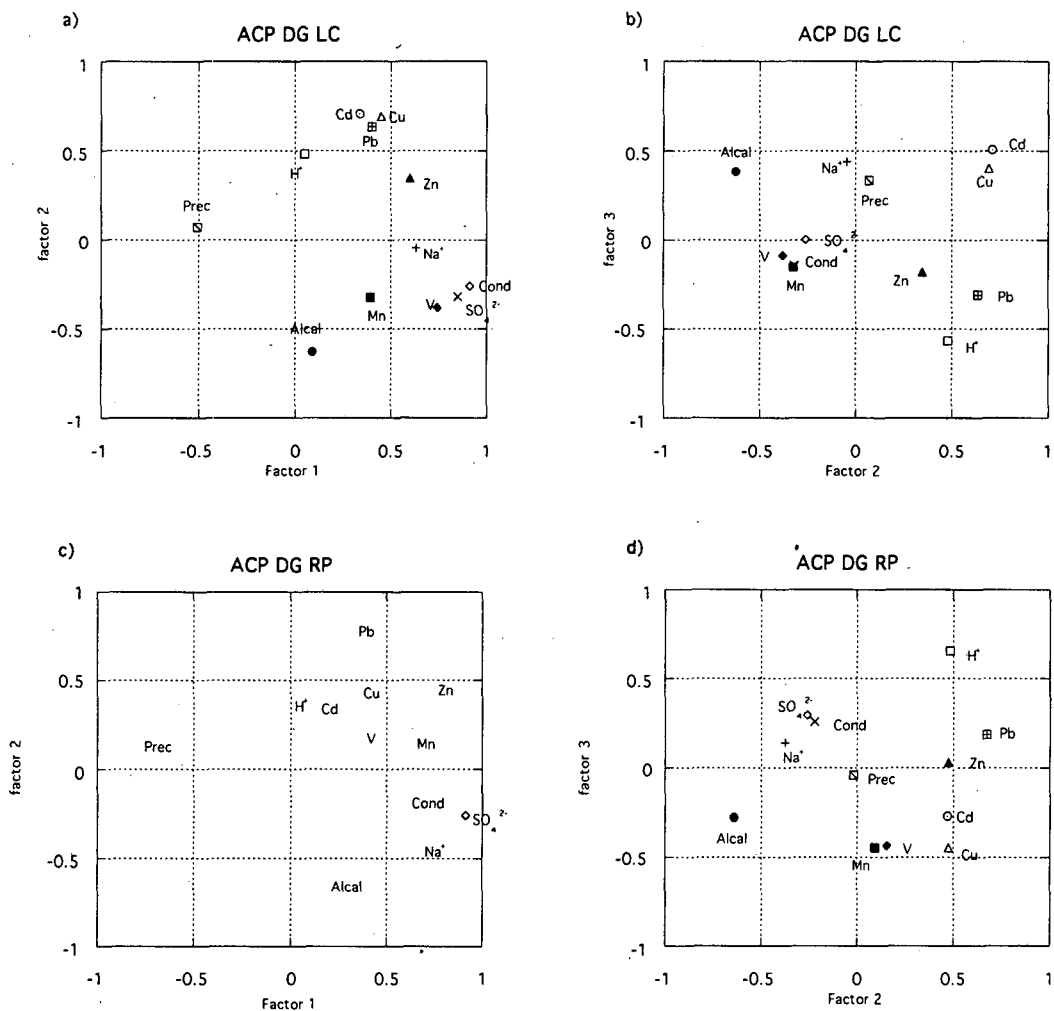


Figura 6.3 Representació gràfica de la distribució en els eixos 1, 2 i 3 de les variables de la deposició global calculada mitjançant un ACP. Es presenten els resultats de les dues zones.

Tal com es pot observar a la matriu de correlacions de la deposició global (taula 6.7), el Cd només presenta una correlació significativa a les dues zones amb el Cu. El Zn , també a ambdues zones, té correlacions significatives amb Cu, V, Mn i Pb, essent una mica més grans les establertes amb els dos últims. El Pb presenta també correlacions amb el Cu a les dues zones. A RP també està correlacionat amb el Mn i el V. Trobem més correlacions significatives entre els valors setmanals dels diferents

metalls a RP que a LC, a més totes les correlacions són superiors a RP, excepte l'establerta entre el Cd i el Cu.

Si ens fixem en els ACPs de la figura 6.3 observem que en el primer eix, que podem definir com de càrrega iònica (ja que la conductivitat pren una posició extrema i la precipitació es troba en la banda oposada indicant un efecte de dil·lució) els metalls pesants no tenen posicions molt extremes. El Zn és el que presenta la situació més extrema en les dues zones. A LC ambé el V i a RP el Mn ocupen una posició semblant respecte del 1er eix. La resta de metalls són relativament independents d'aquest eix a les dues zones. El segon eix es pot interpretar com d'alcalinitat-acidesa. A ambdues zones trobem a la part relacionada amb l'H<sup>+</sup> les variables Cd, Cu, Pb i Zn. A LC el V i Mn es troben més aviat relacionats amb alcalinitat i a RP queden poc definits per aquest eix. Finalment el tercer eix resulta difícil d'interpretar, però separa el Cd i Cu del Pb que en els altres eixos es distribuïen força conjuntament. De forma global pels tres eixos cal remarcar que el SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> només es relaciona lleugerament amb el V a LC, però amb cap altre metall.

### **6.3.5.2 Correlacions entre les concentracions setmanals dels metalls al trascol.**

A la figura 6.4 es mostren els ACPs pel trascol de les dues zones, en aquest cas s'ha inclòs conjuntament amb les variables de concentració de metalls pesants i del volum de trascol: 1) la conductivitat també com a indicador de càrrega iònica que fou altament representatiu en la química del trascol analitzat al capítol 5, 2) l'H<sup>+</sup> per valorar la relació amb el pH, 3) el SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> com indicador de influència de contaminació antròpica però també com un element enriquit al trascol sobretot per rentat de deposició seca, 4) El NO<sub>3</sub><sup>-</sup> com indicador de processos d'absorció 5) el K<sup>+</sup> com element present al trascol sobretot degut a processos de lixiviació (per més detalls veure discussió del capítol 5). A LC el primer eix representa un 49.6% de la variabilitat, i el segon un 16.1%. Per RP el primer eix representa un 71.6% i el segon un 8.8%.

A la taula 6.8 es detallen els coeficients de correlació entre els valors setmanals de concentració dels diferents metalls al trascol. En el cas de LC totes les correlacions són significatives i positives excepte entre el Cd i el Mn, V i Ni. En el cas de RP totes les correlacions són significatives i positives, si bé els coeficients més baixos corresponen a correlacions entre el Cd i la resta de metalls.

El fet que hi hagi tantes correlacions significatives a RP fa que tots els metalls, excepte el Cd, es distribueixen conjuntament i en una posició molt extrema del primer eix, el qual es pot considerar de càrrega iònica i que és altament significatiu (figura 6.4). El segon eix, d'una significació molt menor, només té el Cd amb una correlació elevada, la resta de metalls i les altres variables químiques resulten independents d'aquest segon eix. A LC la situació és similar en el primer eix i s'observa també la separació del Cd de la resta de metalls, encara que menys pronunciada que a RP. El segon eix permet una certa segregació dels metalls agrupats a l'extrem del 1er eix, encara que només el Cd supera la meitat de l'eix. El Mn es comporta de forma clarament independent a aquest segon eix. Junt amb aquest metalls, al segon eix només hi ha associat la variable de la precipitació i el  $K^+$  tot i que en posicions també molt poc extremes, a la part oposada de l'eix es troba el  $H^+$ , la conductivitat, el  $NO_3^-$  i en la posició més extrema el  $SO_4^{2-}$ .

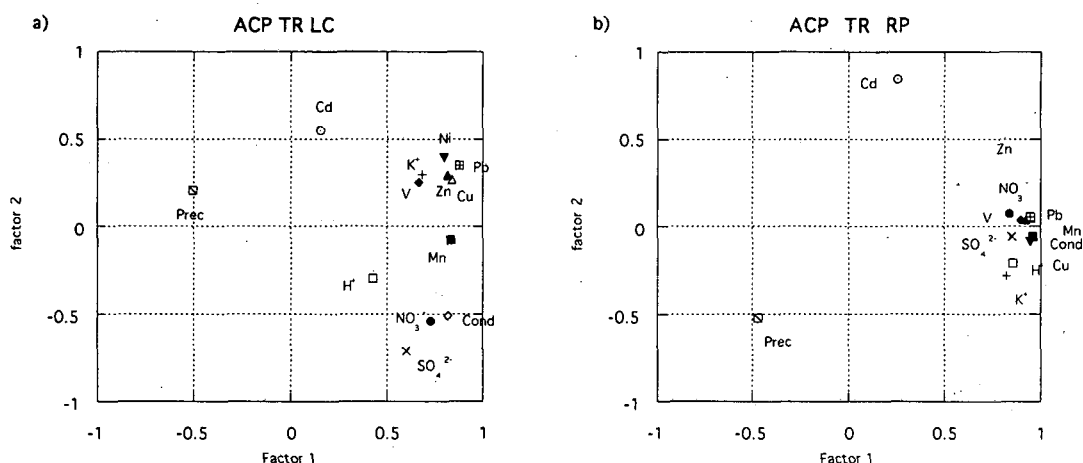


Figura 6.4 Representació gràfica de la distribució en els eixos 1 i 2 de variables del trascol calculada mitjançant un ACP. Es presenten els resultats de lesdues zones.

### 6.3.5.3 Correlacions entre les concentracions setmanals dels metalls a l'escolament cortical.

A la figura 6.5 es mostra la distribució dels metalls pesants a l'escolament cortical a ambdues zones segons els dos primers eixos dels ACPs. Hem inclòs a més les mateixes variables que en el cas del trascol, detallades a l'apartat anterior. Per LC el primer eix representa un 48.3 % de la variabilitat, i el segon un 17.3%. Per RP el primer eix representa un 47.6% i el segon un 19.4%.

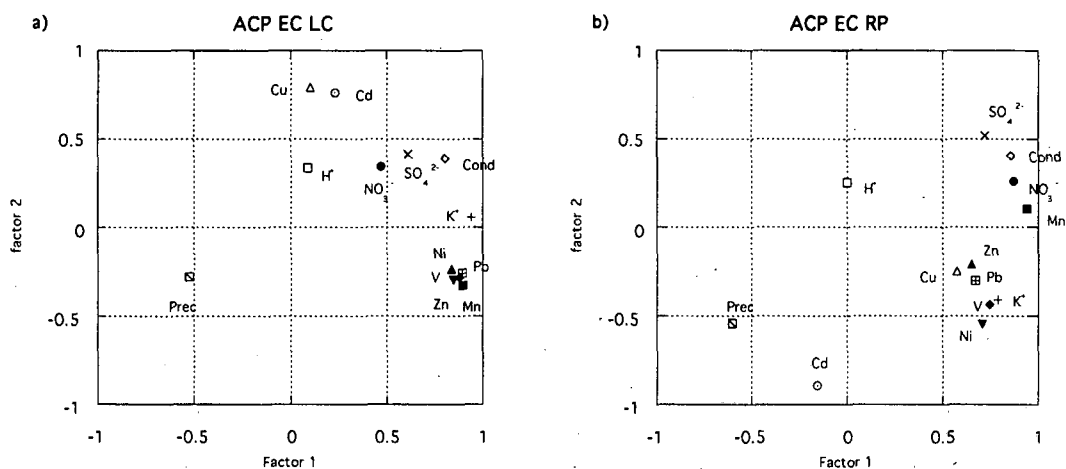


Figura 6.5 Representació gràfica de la distribució en els eixos 1 i 2 de les variables de l'escolament cortical calculada mitjançant un ACP. Es presenten els resultats de lesdues zones.

En la taula 6.9 hi ha les correlacions entre els metalls presents a l'escolament cortical. Trobem una situació similar a la del trascol, ja que la majoria de correlacions són altes i significatives excepte algunes de les establertes amb el Cd. A LC, a diferència del trascol, el Cu presenta només correlació amb el Zn i amb el Cd, amb un valor força alt en el cas del Cd, tal com passava a la deposició global (apartat 6.3.5.1)

La distribució de les variables de l'escolament cortical als eixos dels ACPs és similar a la del trascol, amb la diferència que a LC el Cu es troba junt amb el Cd a l'extrem del 2on eix. A RP, en canvi tots els metalls excepte el Mn, que sembla força independent de l'eix, es troben en el mateix costat del segon eix juntament amb el K<sup>+</sup> i

oposats a la resta de variables químiques. Destaca la posició extrema del Cd en aquest eix, que queda força separat de la resta de metalls pesants.

### 6.3.6 Relació entre el volum de precipitació i la deposició global.

A l'apartat 5.3.7, vam proposar tres hipòtesis per establir la importància relativa de la via humida o seca en la deposició global dels diferents elements. Aquestes hipòtesis es basen en les relacions entre: 1) el volum de precipitació setmanal i la corresponent concentració de l'element i 2) el volum de precipitació setmanals i l'aport setmanal de l'element. Les hipòtesis proposades són que en augmentar el volum de precipitació: 1) si el component es principalment originat de fonts locals, la concentració decreix i el flux es manté aproximadament constant, 2) si el component prové tant de fonts locals com de transport a llarga distància, la concentració és lleugerament decreixent i el flux augmenta, i 3) si el component es dipositat majoritàriament per deposició humida i originat per transport a llarga distància, la concentració és constant i el flux augmenta (Kopáček et al, 1997).

Per tal de poder aplicar aquestes hipòtesis a les nostres dades hem calculat per a les dues zones dues regressions per cada metall considerant com variable dependent les concentracions setmanals i els aports setmanal i com a variable independent la precipitació setmanal. Els corresponents pendents de les rectes de regressió i els seus coeficients de correlació es mostren a la taula 6.10.

Taula 6.10 Pendents de les rectes de regressió (b) i coeficient de correlació (R) entre la concentració ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) i els aports setmanals ( $\mu\text{eq m}^{-2}$ ) de la deposició global amb el seu volum. Seguidament hi ha indicat el valor del nivell de significació (\*0.05, \*\*0.01, \*\*\*0.001, \*\*\*\*0.0001) de cada regressió, ns indica no significativa i ms indica marginalment significatiu:  $0.05 < p < 0.10$ .

	La Castanya				Riera de Sant Pere			
	conc.		aports		conc.		aports	
	b	R	b	R	b	R	b	R
Cu	-0,004	0,19ns	0,508	0,85****	-0,004	0,16ns	0,413	0,62****
Pb	-0,001	0,07ns	0,501	0,88****	-0,001	0,04ns	0,559	0,67****
Mn	-0,046	0,29*	2,46	0,79****	-0,133	0,23ms	2,14	0,63****
V	-0,004	0,27*	0,276	0,78****	-0,008	0,22ms	0,359	0,65****
Zn	-0,141	0,32*	16,1	0,89****	-0,206	0,27*	12,8	0,81****
Cd	-3,828	0,02ns	0,816	0,86****	0,003	0,10*	0,649	0,60****

Per LC s'inclouen 53 setmanes i per RP s'inclouen 52 setmanes , pel període entre el 23-1-95 i el 25-6-96.

Segons els resultats expresats en aquesta taula no s'ha trobat cap metall pesant que s'ajusti a la hipòtesi 1, és a dir, que tingui una font local majoritària. El Mn, V i Zn a LC i el Zn a RP s'ajusten a la hipòtesi 2, és a dir influència de fonts locals i també per transport a llarga distància. Tanmateix el Mn i el V a RP presenten disminucions de les concentracions marginalment significatives, pel que es troben estrictament en el cas de la hipòtesi 3 però amb una influència encara significativa de la deposició seca. El Cu, el Pb i el Cd a ambdues zones s'ajusten a la hipòtesi 3 (elements provinent per transport a llarga distància i amb la deposició humida com via majoritària) de forma clara.

### **6.3.7 Relació entre el volum de precipitació i el trascol net**

També a l'apartat 5.3.7 hem proposat tres hipòtesis per valorar l'origen principal dels aportes de trascol net, depenent de la relació entre els aportes nets i el volum de precipitació que arriba al sòl del bosc en el trascol i l'escolament cortical. Així hem establert que en augmentar el volum d'aigua de trascol total: 1) si l'aport de trascol net augmenta, hi ha un enriquiment degut majoritàriament a lixiviació, 2) si l'aport es manté constant, l'enriquiment es deu principalment a un procés de rentat de la deposició seca acumulada a la capçada que arriba en forma d'aerosols i 3) si l'aport disminueix, hi ha un procés d'empobriment degut a un consum a nivell de capçada de l'element (per més detalls veure apartat 5.3.7).

A la taula 6.11 es mostren els pendents de les rectes de regressió entre els valors setmanals de volum de trascol total i els seus aportes de trascol net. En el cas del Ni tot i no conèixer la deposició global ja que no es va poder detectar aquest element, hem fet els càlculs considerant els aportes de trascol total sense descomptar els de deposició global. Recordem que el trascol net és la suma dels aportes en forma de trascol i escolament cortical menys els aportes de deposició global, i que en el cas de Zn i Mn també s'han restat els dels rentats d'embuts (veure apartat 6.2.2). Segons les tres hipòtesis apuntades, obtenim que: el Mn i el Ni a ambdues zones compleixen la hipòtesi 1, que implicà un procés de lixiviació, 2) el Cu i el V a LC i el Cu, Pb, Zn i Cd a RP (tot i que el Cd amb una correlació negativa prou alta encara que no

significativa) compleixen la hipòtesi 2, és a dir un trascol net amb balanç positiu degut a rentat de la deposició seca no gravitatòria; 3) finalment el Pb, el Zn i el Cd a LC compleixen la hipòtesi tres que implica una retenció d'aquests metalls a nivell de capçada.

Taula 6.11 Pendents de les rectes de regressió (b) entre els aportats del trascol net ( $\mu\text{g m}^{-2}$ ) i el seu volum de pluja (mm de trascol + mm d'escolament cortical), s'adjunten també els coeficients de correlació corresponents (R). Seguidament hi ha indicat el valor del nivell de significació (\*0.05, \*\*0.01, \*\*\*0.001, \*\*\*\*0.0001) de cada regressió, i no és significativa s'indica com ns, i ms indica marginalment significatiu:  $0.05 < p < 0.10$ .

	La Castanya		Riera de Sant Pere	
	b	R	b	R
Cu	0,019	0,04ns	0,201	0,22ns
Pb	-0,137	0,31*	0,069	0,091ns
Mn	20,8	0,55****	31,4	0,37**
V	-0,01	0,05ns	0,154	0,285*
Zn	-6,934	0,39**	2,422	0,16ns
Ni	0,238	0,43***	0,484	0,35**
Cd	-15,58	0,88****	-0,16	0,19ns

Per LC s'inclouen 53 setmanes i per RP s'inclouen 49 setmanes, pel període entre el 23-1-95 i el 25-6-96. Fins al 5-6-96 en el càlcul del trascol net no s'inclou l'escolament cortical (veure text).

## **6.4 Discussió**

### **6.4.1 Composició en metalls pesants de la deposició global.**

El Zn ha resultat ser el metall més abundant a la deposició global tant a LC com a RP. Aquest resultat coincideix amb el que descriuen la majoria d'autors que hem consultat (Ahmad-shah and Rieley, 1989, Heinrichs and Mayer, 1980, Injunk and Van Grieken, 1990, Mahendrappa, 1987, Molnár et al, 1995, Petty and Lindberg, 1990, Skrivan et al, 1995). Cal remarcar però que en alguns dels treballs citats no s'han estudiat tots els metalls utilitzats en el nostre treball.

De forma general es pot dir, que tant LC com RP presenten concentracions de metalls pesants a la precipitació clarament inferiors al detectats a altres zones (Heinrichs and Mayer (1980) i Zöttl (1985) a boscos d'Alemania, Mahendrappa (1987) a l'est de Canada, Molnár et al (1995) a Hungria i Skrivan et al (1995) a Bohemia Central en la República Txeca). Sembla doncs que la deposició d'aquests es força baixa en la nostra zona d'estudi. Cal destacar però que en el nostre treball el Cd és el tercer metall més abundant en la deposició global (taules 6.1 i 6.3), mentre que en altres estudis es troba en concentracions més baixes a la deposició global, en especial respecte al Cu i Pb (Molnár et al, 1995, Zöttl, 1985). Diversos treballs fets al Mediterrani Occidental (Chester et al, 1996, Mateu et al, 1996) coincideixen en que el Cd es el que es troba en menor concentració en comparació amb Mn, Fe, Cu, Pb i inclús amb metalls que nosaltres no hem pogut detectar com Ni i Cr. Sembla doncs que els boscos de LC i de RP reben una deposició de Cd especialment gran respecte altres metalls, l'origen de la qual no coneixem.

Respecte al Pb, hem trobat en el nostre estudi quantitats relatives respecte a altres metalls clarament inferiors als presentats a altres treballs realitzats en anys anteriors o força recents però de l'Est d'Europa (Heinrichs and Mayer, 1980, Mahendrappa, 1987, Molnár et al, 1995, Skrivan et al, 1995, Zöttl, 1985). L'explicació podria estar en la implantació massiva de la benzina sense plom al nostre país en la darrera dècada. L'utilització d'aquesta benzina s'ha relacionat en diverses zones amb un clar descens de la concentració de Pb en l'atmosfera i també en la seva deposició (DGQA 1994; Johnson et al. 1995, Jones et al. 1991).

### **6.4.2 Orígen dels metalls pesants presents a la deposició global**



Diferents treballs mostren que els metalls presents a l'atmosfera com a aerosols poden viatjar a molta distància i poden ser rentats per la pluja i arribar com deposició humida en zones geogràficament molt allunyades del seu origen (Chester et al, 1996, Injunk and Van Grieken, 1990, Lovett, 1994, Mateu et al, 1996, Pacyna, 1990, Pio et al, 1991, Zöttl, 1985). En el nostre estudi, si es compleixen les hipòtesis especificades a l'apartat 6.3.6, hem detectat que la deposició global de Cu, Pb i Cd estaria dominada per un transport a llarga distància via deposició humida i la del Mn, V i Zn amb un origen llunyà però també amb influència local. Recordem també que les variacions mensuals d'aquests metalls coincideixin amb les variacions de precipitació (veure apartat 6.3.4).

En la distribució de les variables segons els anàlisis de components principals descrits a l'apartat 6.3.5.1, hem trobat que en la deposició global hi ha una certa associació entre concentracions altes d'alguns metalls amb concentracions altes de  $H^+$ . És a dir que en pluges més àcides abunden més els metalls pesants, en especial Cd, Cu i Pb i en menor mesura Zn. El V i el Mn es relacionen amb concentracions altes d' $H^+$  només a RP. A més només el V i el Mn tenen una certa relació amb les concentracions de  $SO_4^{2-}$  que assignaven a l'apartat 5.4.2.3 com característic de influència antropocèntrica. Tanmateix, sembla establert que els metalls pesants presents a l'atmosfera procedeixen de zones industrials i urbanes a l'igual que el  $SO_4^{2-}$  (Injuk and Grieken, 1994, Molnár et al, 1995, Pacyna et al al, 1990 Pio et al, 1991, Sanchez Gomez and Ramos Martín, 1987) però sembla que els metalls pesants es troben sobretot associats a episodis de contaminació que tenen un caràcter fortament àcid. Això pot indicar un origen geogràfic diferent en el cas del S respecte de la majoria de metalls pesants, de fet les emissions de S provenen principalment de l'utilització de combustibles fòssils i per tant de l'existència de centrals tèrmiques i calefaccions domèstiques i els metalls pesants estan sobretot més relacionats amb indústries pesades, emissions de sòl i incineració d'escombreries (Pacyna et al, 1990, Molnár et al, 1995, Pio et al, 1991). Una altra explicació però, es basaria en que els metalls pesants presents en una dissolució de pluja es solubilitzen millor a pHs més àcids (Chester et al, 1996, Coli et al, 1990, Guieu et al, 1996) Així Chester et al (1996) en pluges recollides a diverses zones del Mediterrani, mostra que pluges amb pH un entre 4 i 5 unitat més del 65% del Cu, Pb i Zn total es troba en forma dissolta. Aquest

percentatge disminueix segons augmenta el pH, fins que a pluges de pH 7 es troba dissolt només un 10 % del total, és a dir la major part es troba complexat amb partícules. Com nosaltres hem filtrat la solució abans d'acidificar la mostra i de fer els anàlisi de metalls pesants, es possible que en les mostres de pH més alt, en disminuir la solubilitat dels metalls, hagin quedat retinguts en forma particulada al filtre (apartat 2.6.1). Com hem vist a l'apartat 5.4.1, la pluja a LC i a RP, té un caràcter predominantment bàsic, i el  $\text{SO}_4^{2-}$  es troba sobretot acompanyat per cations bàsics. Així doncs, és possible que mostres riques en sofre no coincideixen amb concentracions altes de metalls pesants. Això concordaria amb el fet que essent preferentment pluges bàsiques al nostre estudi, el percentatge de metalls pesant que està en dissolució sigui menor que en zones amb pluja més àcida, que explicaria, com hem discutit a l'apartat anterior, que les nostres concentracions i aportos siguin força baixos en comparació amb altres estudis en zones amb pluges de caràcter molt més àcid. Per tal d'aclarir aquest punt, en futurs estudis del contingut de metalls pesants en zones amb pluges alcalines caldrà plantejar-se una acidificació prèvia al filtratge de la mostra, o una digestió i posterior anàlisi dels metalls que conté el residu retingut en el filtre, amb això aconseguiríem solubilitzar i quantificar la major part de la deposició de metalls pesants (Coli et al, 1990, falta una cita que he de consultar amb l'Anna)

#### **6.4.2.1 Influència de les pluges de fang en la deposició global de metalls pesants.**

Vam detectar dues setmanes de mostreig en que hi havia hagut pluja de fang, el 22 i 29 de Gener de 1996. En aquest mes els aportes en forma de deposició global de Mn a la zona de LC són proporcionalment superiors respecte la quantitat de precipitació rebuda. Per altra banda en els resultats dels ACPs representats a la figura 6.3, trobem que en el segon eix hi ha una certa relació entre el Mn i l'alcalinitat a LC. Com es descriu a l'apartat 5.4.2.1, l'alcalinitat a la deposició global té bona part del seu origen en les pluges de fang. Així els aportes en Mn d'aquestes dues setmanes representen el 13% dels aportes de Mn totals a LC, en canvi representen només un 5% a RP. Cal recordar que a l'apartat 5.4.2.1 hem establert que la influència de les pluges de fang en el nostre període d'estudi foren superiors a LC

que a RP. Aquest resultat coincideix amb Mateu et al (1995) a les Illes Balears i Chester et al (1996) en una revisió de dades de diverses zones del Mediterrani, que indiquen augments de concentració atmosfèrica de Mn, Fe i Ni en episodis de gran influència de la pols sahariana. No obstant, nosaltres no hem detectat el Ni en aquestes mostres de pluges de fang.

Si recalcularem els aportes de deposició global de Mn a ambdues zones, eliminant l'efecte d'aquest dos episodis de pluges de fang, obtenim  $39.7 \text{ g ha}^{-1} \text{ any}^{-1}$  a LC i  $42.6 \text{ g ha}^{-1} \text{ any}^{-1}$  a RP. En aquest cas els aportes són superiors a RP que a LC, tal com passa en el cas de Pb i V que discutim en l'apartat 6.4.2.3

#### **6.4.2.2 Influència dels aerosols marins a la deposició global de metalls pesants**

La deposició global del  $\text{Na}^+$  prové sobretot del rentat per la pluja dels aerosols marins, com es coneix des de fa temps (Junge and Werby, 1958) i com han anat describint diversos autors (Miller and Miller, 1976, Parker, 1983, Ragsdale et al, 1992, Rodà, 1983, Waringand Schlesinger, 1985), i com hem discutit a l'apartat 5.4.2.2. En els ACPs de la deposició global (figura 6.3) podem observar que només hi ha una certa coincidència en la distribució del  $\text{Na}^+$  i alguns metalls pesants en l'eix de càrrega iònica. En canvi, en el segon i tercer eix el  $\text{Na}^+$  es distribueix de forma totalment independent de tots els metalls, pel que podem afirmar que l'origen dels metalls pesants a la deposició global de la nostra zona d'estudi va poc associat a la influència marina. Es podria concloure que les masses d'aire marí són relativament netes a la nostra zona d'estudi.

#### **6.4.2.3 Origen geogràfic de la deposició global de metalls pesants**

En les correlacions establertes entre les concentracions setmanals de metalls pesants a la deposició global (taula 6.7) o en els eixos 1, 2 i 3 de la distribució de les variables de deposició global segons els ACPs corresponents a la deposició global (figures 6.3), trobem una forta correlació entre el Cd, el Cu i el Pb, malgrat que aquest darrer es separa dels altres dos en el tercer eix. Mateu et al (1996) en analitzar els nivells de metalls pesants a les illes Balears detecta una alta correlació positiva entre Cu i Cd i correlacions més moderades amb Pb en un dels punts de mostreig, però en

l'altre punt de mostreig aquesta relació resulta molt menor, i entre el Cu i Cd és negativa. La font principal del Pb és la combustió de benzines en el transport terrestre (Pacyna, 1984, Willen et al, 1981). En canvi, el Cd, el Cu i el Zn tenen un origen industrial en fundicions secundàries de ferro i d'incineració d'escombreries en el cas del Cd, el Pb i el Zn (Pacyna et al, 1990, Injuk and Grieken, 1994, Molnár et al, 1995). Mateu et al (1995) proposen com origen dels aerosols de Cd detectats a les Illes balears una àrea propera al Sud de Sardenya on es realitza el tractament industrial primari del Zn, desgraciadament el treball citat no analitza els nivells atmosfèrics de Zn i no podem conèixer la seva correlació amb el Cd. Així doncs, en el nostre estudi no sembla haver una alta coincidència en l'origen de Cu, Cd i Pb. A més el Zn està correlacionat amb tots els metalls (el que indicaria fonts diverses) i tot i que coincideixen amb el Cd en les fonts d'origen, no presenta una correlació especialment gran amb aquest metall (taula 6.7). Finalment no podem, amb la informació obtinguda o amb el citat per altres autors, explicar satisfactòriament la associació entre el Cd i Cu.

Si ens fixem però en la taula 6.3 veiem que els aportes de deposició global només són superiors a RP pel Pb i el V, encara que es pot incloure també el Mn tal com hem discutit a l'apartat 6.4.2.1. La resta d'elements presenten superior deposició global a LC. Com hem explicat al capítol 3 el volum de precipitació i la freqüència de pluges foren superiors a la zona de LC. Aquest fet pot explicar que aquells metalls presenta a l'atmosfera provinent d'una zona geogràfica llunyana, tindran nivells atmosfèrics similars a LC i a RP, però com a LC ha plogut més, el total depositat serà superior a LC. Aquells elements que tinguin una major influència de la zona del Vallès Oriental i del Barcelonès, independentment de si majoritàriament procedeixen del rentat d'aerosols d'origen més llunyà, tindran majors aportes de deposició global a RP. Aquest raonament implica que les fonts més properes geogràficament tenen més influència sobre la deposició global de Pb, V i Mn (en el cas del Mn si eliminem l'efecte de les pluges de fang) que sobre la deposició global de Cu, Zn i Cd. Si acceptem que el Pb procedeix principalment del tràfic, és esperable que a RP hi hagi major deposició de Pb ja que està més propera a les infraestructures viàries del Vallès Oriental. Pacyna (1990) en el mapa de distribució d'emissions de metalls, amb una trama de quadres de 150km de costat, assigna un dels nivells d'emissió de V més alts

d'Europa al quadre geogràfic de la nostra zona d'estudi. Per tant podem acceptar l'existència d'una font local de V que influencia més a la deposició global de RP.

En qualsevol cas, per analitzar de forma acurada l'origen de la deposició global dels metalls pesats, cal aplicar tècniques més directes, com la identificació de l'origen i la trajectòria de les masses d'aire que es troben sobre la zona d'estudi en el moment de la precipitació.

#### **6.4.3 Composició en metalls pesants del trascol i l'escolament cortical**

L'aigua de la deposició global en passar per la capçada pot modificar el seu contingut en metalls pesants degut a tres processos principals: 1) un augment d'aquest contingut per la lixiviació d'elements o substàncies internes de la capçada, 2) un augment pel rentat de la deposició seca en forma d'aerosols acumulada sobre la capçada (l'enriquiment produït per la deposició seca gravitatòria està inclòs en la deposició global, veure introducció general), 3) o una disminució pel consum de determinats metalls per elements de la capçada. El balanç entre aquest processos determinaran si el trascol net, entès com els aportes en forma de trascol i escolament cortical menys els aportes per deposició global, serà positiu o negatiu. (Eaton et al, 1973, Parker, 1983).

En els alzinars de LC i RP trobem un enriquiment de les concentracions de Cu, Pb Mn i V en l'aigua de trascol. Això es correpon amb fluxos positius de trascol net d'aquests 4 elements a ambdues zones. Aquesta aportes han estat clarament més grans a RP (taula 6.3). En canvi les concentracions de Zn i Cd al trascol de LC i de RP. pràcticament no s'han modificat en passar per les capçades (taula 6.1 i 6.2). De fet, el trascol net de Cd i Zn resulta negatiu a ambdues zones, el que indica que la quantitat d'aquests elements retinguda en passar per la capçada ha estat superior a la incorporada per lixiviació o per rentat de la deposició global (taula 6.3).

L'escolament cortical presenta sempre taxes d'enriquiment inferiors a les del trascol, amb l'única excepció del Cd a RP (taula 6.2). Tal com vam descriure en l'apartat 2.4.3, la quantitat de precipitació necessària per que es produeixi escolament cortical és superior a la necessària per recollir trascol (a LC 1.99 mm pel trascol i 7.32 mm per l'escolament cortical i a RP 0.87 mm i 3.25 mm respectivament):

Aquest fet provoca un efecte de dil·lució en l'aigua de l'escolament cortical, ja que la primera pluja que arriba al sòl del bosc en forma de trascal és la de major concentració (doncs en els primers mm de pluja és on el procés de rentat de la deposició seca i lixiviació, tenen major intensitat, veure apartat 5.4.4). Tanmateix, hi ha processos de retenció de metalls pesants que també poden explicar part d'aquesta diferència com discutirem en els següents apartats (apartat 6.4.4.2).

La variació temporal de les concentracions de metalls pesants en el trascal segueix unes pautes similars en els diferents metalls presents (excepte pel Cd) que són també similars a la dels elements majoritaris i la conductivitat (apartat 5.4.4). En general, la pauta ve determinada pel volum de trascal. De manera que hi ha una correlació negativa entre el volum de trascal i la concentració dels metalls pesants. Això queda palès al primer eix dels ACPs del trascal on el volum es torba en una posició oposada a tots els metalls pesants, excepte en el cas del Cd (figura 6.4). Aquesta distribució és clarament més robusta a RP. Aquest mateix comportament s'ha detectat en analitzar la variabilitat de la química al trascal dels elements majoritaris, i, semblantment a l'interpretació donada en aquell cas (apartat 5.4.4), pels metalls pesants també es pot interpretar com a resultat de: 1) reflexe de les concentracions de la Deposició global i 2) relació inversa amb el volum de trascal ja que l'enriquiment d'aquest metalls produït per lixiviació i per rentat de deposició seca és dóna de forma més intensa en les pluges petites que en les grans.

Per l'escolament cortical, la distribució de variables en els ACPs (figura 6.5) presenta un patró semblant al trascal (figura 6.4) però amb algunes diferències que l'apropen a la distribució de les variables en els ACPs de la deposició global (figura 6.3). Així, es repeteix l'associació entre Cu i Cd, i una independència del  $H^+$  i Cu en l'eix de càrrega iònica. Tal com hem discutit anteriorment això s'explicaria per un menor efecte dels processos de capçada en l'aigua d'escolament cortical i, per tant, una major influència de la composició química de la deposició global sobre la concentració dels metalls pesants en l'escolament cortical.

#### **6.4.4.1 Importància de la lixiviació d'elements de la capçada en l'enriquiment del trascal i l'escolament cortical.**

Segons les hipòtesis formulades a l'apartat 6.3.7 el Mn i el Ni presenten el comportament esperat en elements que incrementen el seu contingut al trascol degut a un procés de lixiviació. Cal recordar però que no vam poder detectar Ni a la deposició global, pel que hem utilitzat el trascol total com si fos el trascol net. Aquesta simplificació no és necessàriament molt errònia, ja que els aportats de Ni detectats al trascol i a l'escolament cortical són força grans, del mateix ordre de magnitud que el Cu, Pb, V i Cd, pel que la influència dels aportats de la deposició global serà necessàriament petita. Per altra banda, els aportats mensuals de trascol net de Mn i de trascol de Ni presenten uns pics al maig i Juny de 1995 i, sobretot, al juny de 1996 proporcionalment superiors a les precipitacions d'aquest mateixos mesos. És a dir, el màxim enriquiment de Mn i Ni en el trascol es dona a les èpoques de creixement de la vegetació, quan tenim tres fenòmens que faciliten els processos de lixiviació d'elements com el  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  i àcids orgànics (veure la discussió i la bibliografia citada a l'apartat 5.4.4.2 i 7.4.1): 1) l'aparició de fulles i brots nous amb cutícules més fines que poden facilitar aquesta lixiviació, 2) la senescència de fulles més antigues i 3) l'aparició de les inflorescències. A més a més trobem una major lixiviació al Juny de 1996 respecte a la primavera de 1995, més acusada a RP, tal com ha passat amb el  $K^+$  i l'alcalinitat. Els motius d'aquesta major lixiviació al 1996 es discuteixen a l'apartat 5.4.4.2. Aquesta alta lixiviació de Mn implica que hi ha d'haver una concentració considerable d'aquest element en els teixits vius de l'alzina. Caritat (1990) va analitzar els continguts de Mn, Fe, Zn i Cu, a diferents fraccions de la biomassa aèria i a la virosta d'alzinars de LC, i va obtenir concentracions mitjanes de Mn molt superiors a les del Zn i Cu en totes les fraccions. En el cas concret de les fulles la concentració de Mn és al voltant de 30 vegades superior a la del Zn. Resultats similars han estat trobats a altres estudis (Escudero et al, 1980, Zöttl, 1985).

El fet que l'enriquiment en Mn i Ni provingui especialment de la lixiviació d'elements interns de la capçada no significa necessàriament que no hi hagi també enriquiment per deposició seca o inclús una retenció de part d'aquest elements en les capçades, sinó senzillament que la lixiviació és el procés dominant. Cal remarcar però que el Mn és l'únic element que no presenta aportats nets negatius al trascol de cap mes del període d'estudi (figures 6.1 c i 6.2 c).

Tots els treballs consultats que describen les concentracions de metalls pesants en el trascal han trobat sempre que el Mn és el metall pesant més abundant en aquets flux i han coincidit en explicar-ho com a provinent majoritàriament de la lixiviació d'elements interns de la capçada ( Ahmad-Shah and Rieley, 1989, Heinrichs and Mayer, 1980, Mahendrappa, 1987, Parker, 1983, Petty and Lindberg, 1990, Skrivan, 1994, Zöttl, 1985). En el cas del Ni hem trobat pocs treballs que analitzin el seu contingut en el trascal, Mahendrappa (1987) ho fa amb mesures de 10 anys en 9 boscos de Canada, trobant una lleugera retenció de Ni a nivell de capçada i no un augment al trascal com en el nostre estudi.

#### **6.4.4.2 Balanç entre l'efecte de la retenció i el rentat de la deposició seca d'aerosols de la capçada en el contingut de metalls pesants del trascal i l'escolament cortical**

Segons les hipòtesis formulades a l'apartat 6.3.7 els aportos setmanals de trascal net de Cu i V a LC i de Cu, Pb, Zn, Cd i V a RP tenen el comportament esperat quan l'enriquiment es deu principalment a deposició seca. Això és, l'augment d'aports és independent de l'augment de volum, ja que amb els primers mm de pluja es neteja la major part de la deposició seca acumulada a la fulla durant el període previ sense pluja, i encara que augmenti el volum de pluja no augmenten els aportos. Però, en canvi, els aportos setmanals de trascal net de Pb, Zn i Cd a LC tenen el comportament esperat en un element que queda retingut a la capçada, ja que el seus aportos disminueixen en augmentar el volum (veure apartat 6.4). Però si ens fixem en els aportos mensuals (figures 6.1 i 6.2) en tots aquests metalls (Cu, Pb, Zn, Cd i V) a les dues zones hi ha mesos en que el trascal net és negatiu, és a dir que els processos de retenció són superiors al rentat de la deposició seca i de una possible lixiviació. Per tant el trascal net anual expressat en la taula 6.3 seria el resultat del balanç final entre el procés d'enriquiment del trascal i l'escolament cortical pel rentat de la deposició seca i el procés de retenció d'aquests elements a nivell de capçada en tot el període. Segons aquesta taula doncs, per Cu, Pb i V l'aport per rentat de deposició seca és superior a la retenció d'aquest elements a la capçada i per Zn i Cd, la quantitat retinguda a la capçada és superior a l'aportada per la deposició seca. Tot i coincidir el signe d'aquest balanç a LC i a RP, el valor del trascal net de Cu, Pb i V és



clarament superior a RP que a LC. Cal recordar que els aportes de deposició global de Pb i V són també superiors a RP, tot i que la precipitació ha estat major a LC. En canvi la retenció de Zn i Cd resulta clarament superior a LC. Si suposem que el procés de retenció és similar a LC que a RP, aquest balanç implica que la entrada de metalls en forma de deposició seca d'aerosols és molt superior a RP que a LC.

Altres treballs també han detectat fluxos nets negatius en el trascol per a alguns metalls. Per exemple, González-Rodríguez y González-Méndez (1997) troben retenció de Zn a nivell de capçada, Mahendrappa (1987) troba una molt baixa retenció de Ni, i una clara retenció de Pb i sobretot de Zn; Petty and Lindberg (1990) no troben trascol net negatiu de Zn però en descomptar l'efecte de l'enriquiment per deposició d'aerosols, és a dir en l'efecte net de la capçada (veure a partat 5.4.4.3), si que registren absorció de Zn, Smith and Siccama (1981) comparant boscos en zones de diferent altitud troben absorció de Pb només en els boscos de latituds inferiors, Zöttl (1985) troba retenció de Pb i de Cu només en un dels boscos estudiats, però no de Cd.

La pregunta general que ens podem fer és: com es produeix aquesta retenció? i, en el nostre cas concret, podem realment assumir que la retenció en la capçada és igual a la zona de LC i de RP?. Zöttl (1985) va proposar els teixits secs, els líquens epífits i algunes molses com responsables de la retenció de Pb i Cu. De fet es coneguda la capacitat de líquens i molses en la retenció de metalls pesants (Brown and Becket, 1985, Henderson, 1996 Nash III and Egan, 1988, Lippo, 1995, Tamm 1953, Rühling and Tyler, 1971). Així diverses espècies de líquens mostren una major afinitat per retenir metalls pesants com Ni, Mn, Co, Zn, Cu, Cd i Pb front als cations bàsics més abundants ( $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  i  $Na^+$ ). Dintre dels metalls pesants, els líquens fixen amb més eficiència el Cu i el Pb (Brown and Becket, 1985, Brown and Brown, 1991) En el present estudi hem analitzat també alguns tal.lus de líquens de l'espècie *Parmelia caperata*, que és força abundant als dos boscos. Els resultat mostren que aquests líquens poden retenir metalls pesants i que el Pb en primer lloc, i després el Cu, són els elements que retenen amb major eficàcia (capítol 8). Tanmateix nosaltres trobem aportes nets de Cu i Pb al trascol. Això es justificaria si hi hagués una deposició seca d'aerosols de Pb i Cu important que emmascararia aquesta preferència dels líquens en absorbir Cu i Pb. En canvi, la deposició seca de Zn i Cd seira petita, ja que

l'absorció de les capçades dona un flux net negatiu al trascol. Les moltes són també capaces d'absorbir metalls en forma d'aerosols de la deposició atmosfèrica i també dels que es troben dissolts al trascol i escolament cortical (Lippo, 1995, Tamm 1953, Rühling and Tyler, 1971) mostren igualment una major afinitat en la retenció de metalls pesants que de cations més abundants (Steinnes et al, 1994). Desafortunadament no tenim una quantificació de la retenció que poden efectuar les moltes i líquens epífits als dos boscos, si bé és veritat que visualment hem pogut constatar que la quantitat de moltes, líquens i algues epífits és superior a LC, en una posició d'obaga, respecte a RP amb una orientació S.

Hi ha però una altra possible explicació de part d'aquesta retenció de metalls pesants a la capçada. Tal com hem comentat a l'apartat 6.4.2 els metalls pesants són menys solubles a pHs alts. El pH del trascol i de l'escolament cortical ha resultat superior al de la deposició global degut a un augment de l'alcalinitat, provinent en part per la lixiviació d'àcids orgànics i en part per la deposició de pols calcària (veure apartat 5.4.4). Aquest augment del pH pot provocar una menor dissolució d'aquests metalls pesants i un major complexació amb substàncies diverses que queden retingudes en el procés de filtratge previ a l'acidificació de la mostra i al seu anàlisi (apartat 2.5.1). Si això fos així, l'efecte seria més intens a RP ja que el pH del trascol i de l'escolament cortical és més alcalí a RP que a LC.

Resumint, no tenim les dades suficients per calcular quina quantitat de metalls pesants poden ser retinguts pels diferents organismes epífits o per diferents parts de les capçades del mateix arbre, que seria a priori major a LC ja que al estar en una situació obaga té major quantitat de líquens i moltes. Tampoc podem quantificar l'efecte de l'augment de pH en la insolubilització d'aquest metalls, que seria esperable tingués més efecte a RP. Tanmateix els fet que els aportes de trascol net de Cu, Pb, V, Cd i Zn siguin majors a RP que a LC indicaria una major deposició seca d'aerosols a la zona de RP.

Aquesta interpretació també valdria per elements amb una retenció neta a la capçada, ja que, per exemple en el cas del Cu, a LC la retenció hauria de ser 10 vegades superior per justificar la diferència en cas d'una deposició seca equivalent, i

pel V, pel que, al menys en el cas dels líquens analitzats en el capítol 8, no hi ha una afinitat per la seva absorció, la retenció hauria de ser fins 18 vegades superior a LC.

#### **6.4.5 Diferències en la deposició atmosfèrica de metalls pesants entre els boscos de LC i RP**

En aquest apartat resumirem les diferències trobades en la deposició atmosfèrica d'ambdues zones.

1) Els aportes de Cu, Zn, Mn i Cd en la deposició global han estat superiors a LC que a RP, degut a que la presència d'aquests metalls a la deposició global sembla estar poc influenciada per fonts locals, i que la precipitació registrada a RP és menor que a LC.

2) El Pb i el V han tingut majors aportes anuals a la deposició global de RP tot i haver-se produït major precipitació a LC, degut a la major influència de les fonts locals en aquests metalls.

3) Ni les concentracions ni els aportes setmanals de la deposició global presenten diferències significatives entre ambdues zones. Pel que les diferències obtingudes en els aportes anuals de deposició global dels metalls pesants entre LC i RP són conseqüència de petites diferències a escala setmanal però que repetides al llarg del temps provoquen diferències en els aportes anuals.

4) La influència de les pluges de fang en la deposició global de Mn és superior a LC que a RP.

5) La influència de fonts de contaminació locals impliquen un major deposició seca d'aerosols que contenen metalls pesants a la zona de RP. Això implica un trascol net positiu de Cu, Pb, V i Ni superior a RP que a LC, i un trascol net negatiu menor de Zn i Cd a RP que a LC.

6) La retenció que es fa a nivell de capçada degut a organismes epífits és superior a LC que a RP.

7) Les concentracions i els aportes setmanals de tots els metalls analitzats (Cu, Pb, Mn, V, Zn, Ni i Cd) són superiors al trascol de RP però només les concentracions de V, Cu i Pb i els aportes de V presenten diferències significatives al llarg de tot el període.

8) Els aportes de Cu, Pb, Mn, V, Zn, Ni i Cd en l'escolament cortical són superiors a RP tant en els totals anuals com setmanalment al llarg de tot el període.

Resumint, la deposició atmosfèrica dels metalls pesants analitzats és superior a Riera de Sant Pere (RP) que a La Castanya (LC). Aquesta diferència és clara en el cas del Cu, Pb, V i Mn, en canvi en el cas de Ni, Zn i Cd la diferència no és tant evident. Cal recordar que la zona de RP es troba en una situació topogràfica que implica una major exposició relativa a la influència de la contaminació procedent del Vallès Oriental i del Barcelonès que la zona de LC.

**Capítol 7**  
**Estudi de la de deposició seca acumulada**  
**sobre les capçades i superfícies artificials**  
**a dos alzinars del Montseny**

## **7 Estudi de la de deposició seca acumulada sobre les capçades i superfícies artificials a dos alzinars del Montseny**

### **7.1 Introducció**

Els elements presents a l'atmosfera es troben en partícules de diferent tamany que condicionen la forma en que es dipositen sobre la capçada d'un bosc. Així: 1) les partícules més grans de l'espectre ( $>2 \mu\text{m}$  diàmetre i especialment les  $>5\mu\text{m}$ ) es dipositen per sedimentació gravitatòria, 2) les partícules més petites (amb diàmetres que segons els autors varien entre  $<0.2 \mu\text{m}$  i  $<1\mu\text{m}$  (Lovett, 1994, Shanley, 1989)), per difusió browniana que provoca la impactació sobre les fulles; i 3) els gasos, que són absorbits per les superfícies vegetals o a través d'estomes o lenticel·les. Les partícules d'aerosols de tamany mitjà, entre  $0.2-1$  i  $2 \mu\text{m}$  de diàmetre, tendeixen a no dipositar-se per cap d'aquests mecanismes i tenen la capacitat de viatjar a llargues distàncies fins la seva possible deposició, sovint incorporades a l'aigua de la precipitació, però també unides a aerosols de tamany superior que propicien la seva deposició gravitatòria.

L'estructura de la capçada dels boscos crea unes condicions micrometeorològiques que afavoreixen la deposició seca d'aquestes partícules: la rugositat de la superfícies de les capçades provoca turbulències a nivell de la capa límit del bosc que augmenta la seva impactació, paral·lelament, l'augment de superfície que representen les fulles respecte la superfície del sol conjuntament amb la seva disposició en diferents plans faciliten també aquesta deposició. Així, les superfícies forestals tenen un efecte de filtre de les partícules més petites, que fa augmentar la deposició seca respecte del que és dipositaria només en forma gravitatòria, que serien principalment partícules de diàmetre  $>2\mu\text{m}$  i sobretot  $>5\mu\text{m}$  (Davidson and Wu, 1990, Lovett, 1994, Mayer and Ulrich, 1972, Parker, 1983).

La mesura de la deposició seca s'ha abordat des de diferents perspectives que hem resumit a l'apartat 1.3. Una de les metodologies utilitzades ha estat l'ús de superfícies artificials com captadors d'aquesta deposició seca. La comparació entre metodologies que utilitzen diferents tipus de superfícies indiquen que aquesta deposició es pot veure modificada per l'atracció i captura que el material utilitzat pot

tenir sobre les diferents partícules o per turbulències locals induïdes pel seu tamany i forma (Davidson and Wu, 1990, Vandenberg and Knoerr, 1985). Tot i això, la impossibilitat de que una superfície inert interfereixi en la composició química de la deposició acumulada resulta útil per comparar la magnitud d'aquest fluxe entre diferents elements i entre diferents zones. La combinació de mesures de deposició seca sobre superfícies inerts amb experiments de rentat de branques, que arroseguen la deposició seca acumulada a les fulles, permet establir la relació entre la deposició seca sobre les capçades d'un bosc respecte la que es diposita sobre una superfície artificial (Bytnerowicz et al, 1991, Davidson and Wu, 1990, Lindberg and Lovett, 1985, Shanley, 1989).

Encara que, de la mateixa manera que ocorre amb la composició química de la precipitació incident en un bosc, el contingut químic de l'aigua de rentat de les fulles no només prové del rentat de la deposició seca, sinó que es veu modificada per: 1) la lixiviació d'elements interns de la capçada i 2) l'absorció d'elements que s'han dipositat prèviament per deposició seca o bé que es troben dissolts a l'aigua en el moment del rentat. Alguns autors han proposat experiments de rentats seqüencial de branques o de seguiment de la cinètica de la dissolució en aquests rentats per discriminar la contribució que elements procedents de la lixiviació tenen en la química de l'aigua procedents d'aquests rentats (Lindberg and Lovett, 1985, Shanley, 1989). La valoració de la contribució de la lixiviació mitjançant un mètode experimental, és una base important per interpretar les dades de trascol.

En aquest treball realitzem un experiment de rentat de branques i de superfícies artificials, exposades en diferents períodes sense precipitació, per determinar, en els dos alzinars estudiats (LC i RP), la contribució en l'enriquiment de l'aigua de rentat de les branques d'elements provinent de: 1) la deposició seca gravitatòria, que es diposita a les superfícies artificials i també a les fulles, 2) de la deposició seca de partícules petites, que es dipositen sobretot a les fulles i 3) de la lixiviació d'elements interns de les branques.

Tot i que els gasos i les partícules de tamany entre 0.2-1 i 2  $\mu\text{m}$  de diàmetre presents a l'atmosfera poden viatjar grans distàncies sense dipositar-se i ser rentats per la pluja o impactar sobre zones forestals més o menys distants del seu origen, es pot suposar que la deposició seca és major en zones més exposades a les fonts

d'emissió dels elements que en zones més allunyades. En base a això, volem determinar mitjançant aquest experiment si la major exposició de RP a la influència de la contaminació implica una major deposició seca a RP respecte de LC.

Aquest experiment s'ha fet considerant els següent elements: P-HPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cu, Pb, Mn, Co, Ni, Zn, V, Cd, Cr i Hg:



## **7.2 Material i mètodes**

### **7.2.1 Àrea d'estudi**

Les àrees d'estudi són les mateixes que les descrites al capítol 2: la zona de La Castanya (LC) al centre del massís del Montseny, en una posició topogràfica protegida respecte de la contaminació procedent del Vallés i del Barcelonès, i la zona de Riera de Sant Pere de Vilamajor (RP) a la cara sud del massís del Montseny, en una posició més exposada a l'atmosfera del Vallès i del Barcelonès.

Tant la colocació de les superfícies inerts com el rentat de branques es va fer en arbres del voltant de les parcel·les descrites a l'apartat 2.1.3.

### **7.2.2 Ubicació i mostreig de les superfícies artificials.**

Es van emprar uns quadrats de metacrilat de 20 cm de costat i 2 mm de gruix com a superfícies artificials. El metacrilat és un plàstic molt inert que evitava reaccions químiques amb els elements dipositats, rígid, cosa que facilitava la seva manipulació, i econòmic, el que permetia fer servir el nombre de plaques necessari. Cada placa de metacrilat es situava sobre una altra placa idèntica, i les dues es subjectaven en el centre d'una placa més gran de fusta. Muntavem una placa de metacrilat sobre de l'altre per evitar contaminacions de la placa superior per contacte amb el sistema de subjecció, ja que la placa de sota era retirada cada cop i rentada al laboratori. La placa de fusta s'unia a un pal que mantenia el suport en una posició fixa durant tots els mostrejos. Instalades així, les plaques quedaven horitzontalment situades just a la part superior de la capçada i sempre sense cap branca al seu voltant en un angle de 30°. Es van instal·lar 6 d'aquestes plaques en cada una de les zones.

El mostreig es feia sense baixar el suport al terra, o sigui a la part superior de la capçada i procurant alterar el mínim possible la mateixa. Es separava la placa superior de l'altra placa i la placa de metacrilat exposada es colocava a l'interior d'un contenidor de plàstic que tancava hermèticament. Aquest contenidor es portava al laboratori on es feia l'extracció del material dipositat a aquesta placa. En iniciar-se el mostreig les dues plaques netes es situaven en el suport de fusta i es col·locaven a la part superior de la capçada. Tota la manipulació es feia amb guants de làtex per evitar contaminacions.

Al laboratori es feia l'extracció del material dipositat per dissolució amb aigua destil·lada. S'afegien aproximadament 150 ml d'aigua als contenidors de plàstic on es duïen cada una de les plaques i es deixava durant uns 10 minuts saccejant-lo de forma periòdica. Lindberg and Lovett (1985) mostren que el rentat dels ions dipositats en una superfície inert és ràpid, i que es recupera tot el material dipositat amb un rentat de 3 min de durada. A partir d'aquest temps troben que les concentracions de les extraccions no augmenten encara que augmenti el temps de la extracció. Un cop passat aquest temps se retirava l'aigua de cada contenidor i es guardava per a posteriors anàlisis, obtenim així, 6 mostres per cada zona i mostreig. La mostra de cada una de les 6 plaques era filtrada al buit amb un filtre Millipore de 0.45  $\mu\text{m}$  i es seguia el protocol d'anàlisi indicat a l'apartat 2.5.1 i a la taula 2.3

Finalment es rentaven, amb aigua destil·lada (conductivitat  $<1\mu\text{S cm}^{-1}$  a  $25^{\circ}\text{C}$ ), els contenidors de plàstic i les plaques. Tot el el material s'esvandia 5 cops mesurant la conductivitat de l'aigua de la última esvandida. Si superava els  $1.2\mu\text{S cm}^{-1}$  a  $25^{\circ}\text{C}$ , es tornava a rentar el contenidor o placa corresponent fins que no passés aquest límit. Finalment es deixava assecar el material, i es guarda en bosses netes i fosques fins al següent mostreig. Abans de la primer utilització, tot el material utilitzat es va rentar amb successius rentats d'aigua àcida i posteriorment amb aigua destil·lada de la mateixa manera que acabem d'explicar.

Es van realitzar 5 mostrejors durant els mesos de Maig i Juny de 1996. Les dates de mostreig i el número d'hores en que les plaques van estar exposades es troben detallades a la taula 7.1

### **7.2.3 Protocol del rentat de branques.**

A cada una de les dues zones i per cada període d'exposició, es van escollir 8 petites branques de la part superior de la capçada i 4 de la part inferior. S'escollien branques que aparentment no estiguessin danyades, es tallaven i immediatament es posaven en una bossa, amb aproximadament 150-200 ml d'aigua destil·lada i es saccejava durant 3 minuts. Durant aquesta operació, l'aigua del rentat no tocava el punt per on s'havia tallat la branca. El temps d'agitació de 3 min es considera com el temps necessari per dissoldre la major part de la deposició seca dipositada sobre les fulles amb una mínima interferència de la lixiviació (Lindberg and Lovett, 1985, Shanley, 1989). L'aigua de rentat es colocava en ampolles de polietilè i es portaven

al laboratori. Allí, cada mostra per separat es filtrava al buit amb filtre Millipore de 0.45 µm i es seguia el protocol d'anàlisi indicat a l'apartat 2.5.1 i a la taula 2.3. Les branques també es portaven al laboratori on es caculava la superfície de fulles amb un mesurador d'àrea Li-Cor 3100 diferenciant les fulles de la brotada que les alzines feien en aquell moment i les fulles anteriors. Posteriorment es van dessecar les branques a 60°C durant 24 hores i es va cacular el pes sec de les fulles i inflorescències.

Taula 7.1. Hores d'exposició de les plaques i branques en els 5 mostrejos i en total, a ambdues zones.

Data de mostreig	Plaques		Branques de dalt		Branques de sota	
	LC	RP	LC	RP	LC	RP
16-5-96	74	72	107	85	108	87
27-5-96	168	168	145	169	145	168
7-6-96	99	99	115	117	118	119
10-6-96	68	69	182	186	182	188
17-6-96	95	97	73	75	73	75
Total	504	505	622	632	626	637

Els dies de mostreig i les hores d'exposició de les branques s'han detallat a la taula 7.1 L'inici de cada període d'exposició es podia determinar de dues maneres: 1) prendre com a moment 0 el final de la última pluja i 2) fer un rentat previ de la branca en la mateixa capçada. Després d'una pluja, el nivell d'aerosols presents a l'atmosfera disminueix clarament (Mateu et al, 1996) ja que aquests s'han rentat amb la pluja. Si prenem el rentat fet per nosaltres com a inici de l'exposició a l'atmosfera, aquest efecte no queda reflectit en la deposició, pel que la deposició podria estar sobrevalorada respecte a una exposició iniciada després d'una precipitació. Tantmateix, si considerem el final de la precipitació com moment inicial, si aquesta precipitació no és suficientment abundant pot no haver-se produït un rentat prou eficient de la deposició seca i per tant, en el moment inicial hi hauria un material dipositat que faria sobreestimar la quantitat de deposició seca del període d'exposició. A més, les capçades intercepten un percentatge important de la pluja

(capítol 3), aquesta pluja interceptada té una determinada concentració, que serà menor quant major sigui el volum de precipitació (apartats 5.4.1 i 5.4.2). En evaporar-se l'aigua interceptada, aquests elements poden ser comptabilitzats com dipositat per deposició seca. En canvi amb el rentat previ de les branques podem considerar que en el moment 0 no hi ha partícules dipositades sobre aquestes branques a l'inici del mostreig. En el nostre cas, dels 5 períodes d'exposició, en tres casos (16-5-96, 7-6-96 i 10-6-96) es van considerar com punt d'inici el final de la darrera pluja i en els altres dos (els del 27-5-96 i el 17-6-96) es van rentar les branques prèviament.

#### **7.2.4 Rentat seqüencial de branques**

Paral·lelament a aquest experiment el dia 7-6-96 es va fer una sèrie de rentats seqüencials de 4 branques de dalt de la capçada a cada zona, tots els rentats es feien durant 3 min.. Així, per cada una de les 4 branques, es va fer un primer rentat (R1), als 5 minuts de l'inici d'aquest rentat es va rentar un segon cop (R2), i als 5 minuts d'iniciar aquest segon rentat es va rentar un altre cop (R3). Aleshores es va esperar una hora i es va tornar a rentar (R4) i finalment, després d'esperar 6 h, es va fer el darrer rentat (R5). Posteriorment, es va tallar la branca per calcular el pes sec i l'àrea de les fulles. En aquest cas no es va controlar el pes de les inflorescències, ja que part d'elles es perdia entre els diferents rentats.

Per evitar contaminacions, tota la manipulació de les branques es feia protegint les mans amb guants de làtex. Les ampolles de l'aigua destil·lada per fer el rentat i per recollir la mostra es rentaven segons el protocol explicat a l'apartat 2.5.3

Es van fer blancs d'aigua destil·lada (es va mesurar la conductivitat prèviament) a 10 bosses de les utilitzades en el rentat de les branques i s'agitaren durant 3 min. La conductivitat mitjana de l'aigua dels rentats de les bosses fou de ( $X \pm D.E.$ ):  $0.860 \pm 0.084$  abans del rentat i  $0.880 \pm 0.063$  després del rentat. No vam trobar doncs diferències significatives en la conductivitat de l'aigua de rentat induïdes per la bossa, per tant podem concloure que aquestes són inerts i no interfereixen en el nostre experiment

### 7.2.5 Càlcul dels aportes de l'aigua de rentat.

Les anàlisis químiques de les mostres ens proporcionen les concentracions dels diferents elements en l'aigua de rentat de les plaques i de les branques. Com l'objectiu del treball es determinar el flux de deposició seca en aquests boscos, es van convertir aquestes concentracions en fluxos expressats com pes per unitat de superfície ( de fulla en el cas de les branques i per de superfície de placa en el cas de les superfícies artificials) i per hora d'exposició. Tot i que el volum d'aigua utilitzat en el rentat de branques o de plaques era similar per totes les mostres, es va mesurar per gravimetria el volum exacte de cada mostra..

Diversos elements no van poder ser detectats amb les tècniques utilitzades (taula 2.3). És el cas del Cr, Hg, V i  $\text{HPO}_4^{3-}$  els quals estaven sota del límit de detecció en totes les mostres obtingudes. Altres metalls o ions tampoc van poder ser detectats en determinades mostres. Com s'ha solucionat aquest fet, s'anirà detallant al llarg de l'apartat de resultats.

L'aigua destil.lada emprada en aquests rentats presentava uns valor elevats de Zn i Cd en els blancs (apartat 6.2.2); en conseqüència, vam restar la concentració de l'aigua destil.lada a la concentració de cada mostra (apartat 6.2.2). Pel Cd, la majoria de concentracions de les mostres eren molt similars o inclús inferiors al valor del blanc i això ha provocat que no consideressim les dades de Cd en cap tipus de mostra.

### 7.2.6 Tractament estadístic

Per poder aplicar els diferents tests estadístics (Anàlisi de la varianza i regressió) es van transformar les dades com  $\log(x)$ , excepte en el cas de percentatges que es va aplicar la transformació  $\arcsin\sqrt{x}$ , per normalitzar la distribució i evitar la heteroscedasticitat de variàncies. Els tests *a posteriori* de comparació de grups 2 a 2 es fan amb el mètode de Fischer. En els casos en que no s'especifica, el límit de significació de tots els test és 0.05.

## 7.3 Resultats

### 7.3.1 Rentats seqüencials de branques com a procediment per estimar la lixiviació.

L'experiment del rentat seqüencial de les branques (apartat 7.2.4) vol valorar els aportats per lixiviació al contingut total d'elements en l'aigua de rentat. Per fer-ho, suposem que en el primer rentat de 3 min remou principalment la deposició seca, i la lixiviació interfereix poc. La importància de la lixiviació es veurà reflectida als següents rentats, ja que l'aport de la deposició seca s'haurà esgotat i tots els elements dissolts provenen de la lixiviació d'elements interns de la fulla. Aquesta hipòtesi es basa en el descrit per Shanley (1989) per fulles d'abet a la Selva Negra. Aquest autor indica també que per elements que es lixivien amb facilitat, en bona part degut a la seva alta concentració i mobilitat iònica en les fulles ( $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  i Mn principalment), en un únic rentat de 3 min ja poden ser lixiviat, i que es podrien recuperar amb facilitat elevades concentracions foliars després d'aturar-se els rentats. Aquest fet permetria que en el nostre cas es donés un augment del contingut d'aquests elements en el darrer rentat després de 6 h. En canvi, la deposició seca que es pugués donar en 6 hores es suposa poc important.

L'acceptació d'aquestes hipòtesis implica que esperessim dues situacions extremes amb diverses situacions intermitges: 1) Els metalls o ions són presents a l'aigua de rentat exclusivament per la deposició seca acumulada sobre les fulles. En aquest cas trobarem unes concentracions molt altes a R1 però a la resta de rentats les concentracions seràn molt menors o inclús indetectables. 2) Els elements són presents a l'aigua de rentat degut a la lixiviació de materials interns de la planta. Per tant el seu contingut descendiran progressivament en els tres primer rentats, i a l'últim rentat, després de 6 hores, es podria recuperar part del contingut intern de l'element i, per tant, la seva concentració a l'aigua del rentat.

Figura 7.1. Mitjana del material recuperat als 5 rentats seqüencials en 4 branques. Els intervals de rentat foren de 2 min entre R1 i R2 i R3, d'una hora entre R3 i R4 i de 6 hores entre R4 i R5. Cada rentat dura 3 min. En els casos que l'Anova donà diferències significatives pel factor rentat, s'indiquen les diferències entre rentats amb lletres (LC) o amb números (RP)

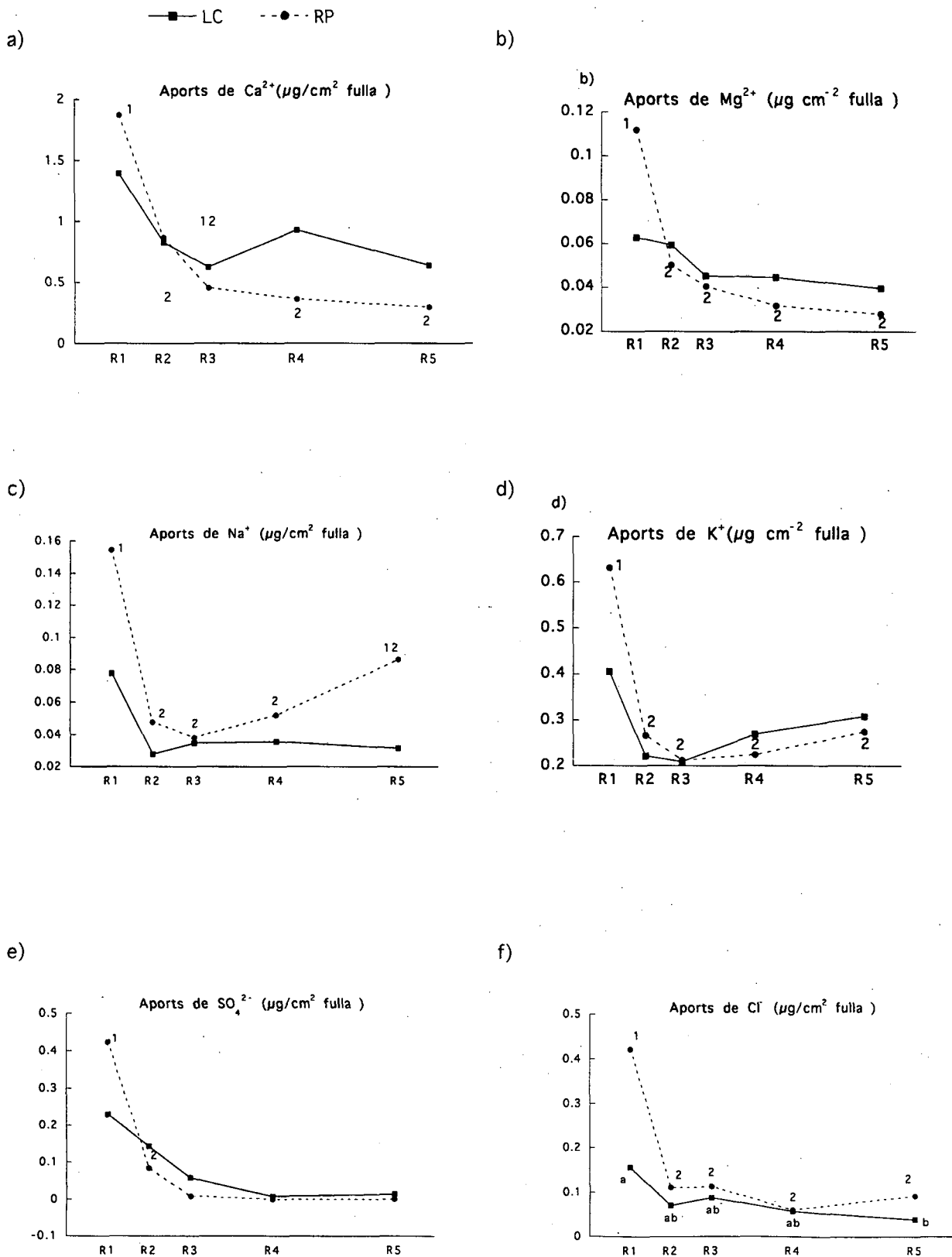
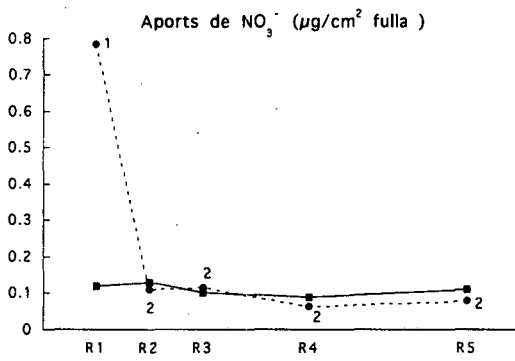


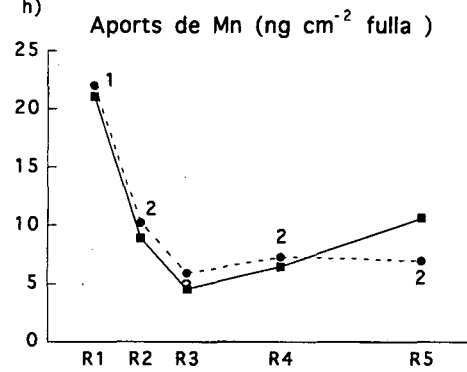
Figura 7.1.Continuació

—■— LC    -●- RP

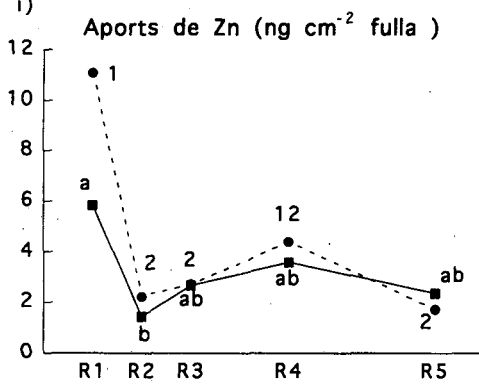
g)



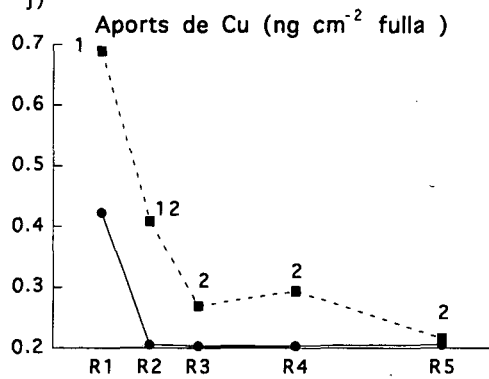
h)



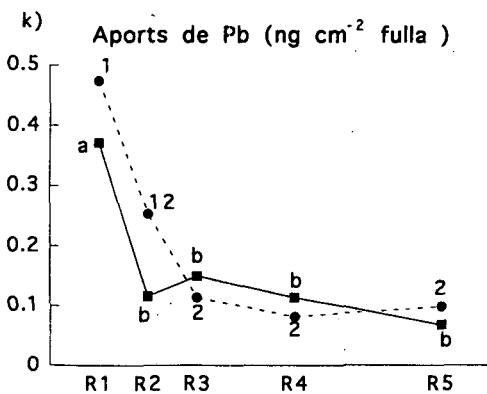
i)



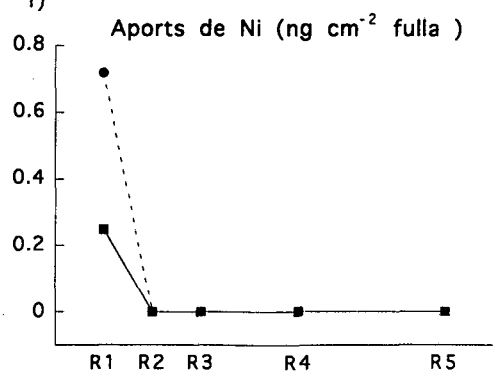
j)



k)



l)





A la figura 7.1 mostrem les mitjanes de les quantitats dels diversos ions i metalls recuperades per a les 4 branques en els 5 rentats seqüencials (apartat 7.2.4). Pels elements: V, Hg, Cr, Co, Cd,  $\text{HPO}_4^{3-}$ ,  $\text{N-NH}_4^+$  i  $\text{F}^-$  les concentracions en el primer rentat han resultat indetectables en tots els casos i per tant no s'han considerat. En els elements detectats al primer rentat, en cas de no detectar l'element en alguna de les mostres de les 4 branques dels següents rentats, assignavem a la mostra la meitat del límit de detecció, quan era indetectable en el rentat de les 4 branques, aleshores el considerem com 0.

Els aportes entre els diferents rentats es van comparar mitjançant un ANOVA a cada zona per separat. El factor considerat fou el rentat i com variable dependent la quantitat recuperada amb el rentat de cada una de les 4 branques, expressats com pes per superfície de fulla. En cas que el factor rentat donés diferències significatives, es mostren els diferents grups obtinguts amb les comparacions *a posteriori* (amb lletres a LC i amb números a RP, figura 7.1).

A les gràfiques de la figura 7.1 trobem que el primer rentat és superior al segon en tots els casos excepte pel  $\text{N-NO}_3^-$  de LC. Aquestes diferències són significatives per: Pb, Zn,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S-SO}_4^{2-}$ , a LC i per Cu, Pb, Zn, Mn,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S-SO}_4^{2-}$  i  $\text{N-NO}_3^-$  a RP. Per tant les diferències resulten significatives en més elements a RP que a LC. Això és deu a que a RP el primer rentat té sempre valors molt més alts que a LC. En canvi a la resta de rentats els valors entre les dues zones són similars. Pel Ni no s'expressen les diferències entre el primer rentat i la resta ja que no es va detectar en cap de les mostres dels subsegüents rentats i es va assignar el valor 0. El mateix succeí en els rentats 4 i 5 de  $\text{S-SO}_4^{2-}$  a LC i en el 3, 4 i 5 a RP que tampoc es van poder incloure en l'anàlisi estadística. Pel  $\text{S-SO}_4^{2-}$  només trobem diferències significatives entre el primer i segon rentat de RP (figura 7.1 k).

Hi ha una tendència a l'augment del rentat 5 respecte al 4, 3 o 2, tot i que la diferència no és significativa, en els aportes de Mn de LC, de  $\text{Na}^+$ , de RP, i del  $\text{K}^+$  d'ambdues zones. Cal remarcar a més, que en el cas del  $\text{Na}^+$  de RP, el segon tercer i quart rentat són significativament inferiors al primer, però no el cinquè.

Resumint, podem dir que hi ha dues pautes generalitzades en aquestes figures:

1) En el cas del  $K^+$  (figura 7.1 d), trobem que hi ha un descens en el material recuperat fins al tercer rentat. En el quart rentat, després d'una hora, i encara més en el cinqué rentat, després de sis hores, hi ha una certa recuperació dels aportats. Podem doncs considerar que en el primer rentat hi ha una forta lixiviació que va descendint en el dos següents, després d'una hora de repós, i encara més després de 6, el contingut en  $K^+$  de l'interior de les fulles s'ha recuperat i provoca una major lixiviació en el rentat 4 i 5 que en el rentat 3. En canvi, la deposició seca que pugui arribar en una o inclús 6 hores no pot ser important. Un comportament similar presenta el Mn (figura 7.1 h), sobretot a LC, però també el  $Na^+$  de RP. Shanley, (1989) en un experiment de característiques similars troba una recuperació després d'un interval de 4 hores dels aportats de Mn, però no de  $K^+$ . A l'apartat 5.4.4.2 i al 6.4.4.1 hem establert, coincidint amb el proposat per la bibliografia (Bellot et al, 1998, Carleton and Kavanagh, 1990, Eaton et al, 1973, Heinrichs and Mayer, 1980, Parker, 1983, Petty and Lindberg, 1990, Rodà, 1983, Skrivan, 1994, Zöttl, 1985) que, en efecte, els aportats de  $K^+$  i Mn del trascol es deuen sobretot a la lixiviació d'elements interiors de la capçada. Tanmateix en el cas del  $Na^+$  els resultats discutits a l'apartat 5.4.4.1 indicava una clara intervenció de la deposició seca en l'enriquiment de  $Na^+$  al trascol de RP i una importància negligible de la lixiviació.

2) En canvi, en el cas del  $S-SO_4^{2-}$  (figura 7.1 e), observem com el descens entre els primers rentats és progressiu, però en el 3, 4 i 5 en el cas de RP, i en el 4 i 5 en el cas de LC, no es va detectar  $S-SO_4^{2-}$  en l'aigua de rentat. Per tant, podem pensar que un cop es va aconseguir remoure tota la deposició seca, com la lixiviació es pràcticament nul·la, no es va detectar l'ió al rentat. El Ni seria l'extrem d'aquest comportament ja que, té una baixada molt pronunciada entre el primer i segon rentat en que ja no va ser detectat, com tampoc en la resta de rentats (figura 7.1 l). Altres elements presenten descensos força clars en els dos primer rentats i als darrers rentats els aportats es mantenen baixos: el  $Na^+$  només per LC (fig. 7.1. c) i per les dues zones:  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $N-NO_3^-$ , Zn, Cu i Pb (Fig. 7.1 a, b, f, g, i, j i k respectivament). Per tant, tots aquest elements provenen principalment de la deposició seca acumulada sobre les fulles, ja que si la lixiviació fos el principal mecanisme de recuperació d'aquests elements per el rentat, el seu contingut al rentat 5 hauria d'augmentar respecte al 3. En aquest mateix treball, a capítols anteriors, hem afirmat

que els aportes de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{N-NO}_3^-$ , Zn, Cu Pb i Ni al trascol i a l'escolament cortical provenen efectivament de la deposició seca (apartats 5.4.4.1 i 6.4.4.2) coincidint amb el reportat per la literatura (Ahmad-Shah and Rieley, 1989, Bellot, 1988, Fahey, 1988, Heinrichs and Mayer, 1980, Lindberg and Lovett, 1992, Parker, 1983, Pucket, 1990, Zöttl, 1985, Skrivan, 1995). En el cas del  $\text{Mg}^{2+}$  però assignavem un cert paper a la lixiviació (apartat 5.4.4.2, Bellot and Escarré, 1991, Fahey, 1988, Rodà, 1983) que aquí no queda reflectit.

Una de les suposicions en que es basava aquest experiment era el fet que en el primer rentat de 3 min, principalment es removia la deposició seca i la influència de la lixiviació era menor (Lindberg and Lovett, 1895, Shanley, 1989). Tot i que Shanley (1989) i també Potter and Ragsdale (1991) diferencien entre el cas del  $\text{S-SO}_4^{2-}$ , en el que el primer rentat es sobretot de deposició seca (un 85% del total de  $\text{S-SO}_4^{2-}$  seria de deposició seca, Potter and Ragsdale (1991)) ja que la seva lixiviació a més de ser poc important és lenta, en canvi en el cas del  $\text{K}^+$  el seu contingut en el primer rentat és conseqüència ja de la lixiviació de l'interior de la fulla. En el nostre experiment, hem vist com els elements procedents principalment de la lixiviació i de la deposició seca tenen un descens en els tres primers rentats molt similar, que es pot deure: 1) a què en el rentat de molts elements intervenen ambdós processos encara que amb diferent importància i 2) però també a què la deposició seca no es renta totalment al primer rentat i a a la vegada la lixiviació d'elements interns es produeix ja des del primer rentat.

### **7.3.2 Comparació de la deposició seca sobre fulles i sobre superfícies inerts**

Aquest experiment pretèn diferenciar els aportes deguts a la deposició seca respecte dels procedents de la lixiviació mitjançant la comparació dels fluxos de deposició en fulles i en superfícies inerts. Les hipòtesis plantejades en dissenyar l'experiment són: 1) Les plaques de metacrilat són superfícies inerts situades horitzontalment que acumulen preferentmen partícules grans ( $>2\mu\text{m}$  de diàmetre) en forma de deposició seca gravitatòria; 2) en rentar les fulles superiors, els aportes són el resultat de l'acumulació sobre la fulla de: a) la deposició gravitatòria de partícules

grans i de la impactació de partícules petites ( $<0.2-1\mu\text{m}$ ) i b) del resultat de la interacció amb la capçada: o bé per lixiviació d'elements interns de la capçada o bé per absorció d'elements presents a la dissolució; 3) els aportos de les fulles situades a la part inferior de la capçada han de provenir de les mateixes fonts que els de les fulles superiors, però probablement la interferència de la resta de la capçada provoca que els aportos de deposició seca siguin inferiors i gran part dels elements que s'obtenen als rentats procedeixin de la lixiviació.

Cal recordar que en els episodis en que no es va començar rentant les branques a l'inici de l'exposició (sinó que es va considerar el final de la última pluja com l'inici del període d'exposició, apartat 7.2.3) pot influenciar en el rentat de branques l'acumulació de material degut a l'evaporació de la pluja interceptada.

A la taula 7.2 es mostren per les dues zones els valors mitjans dels 5 períodes d'exposició de: 1) el rentat de les 8 branques superiors de cada període, 2) de les 4 branques inferiors de cada període i 3) de les 6 plaques exposades a la part superior de la capçada (la duració dels períodes d'exposició de les plaques no coincideixen exactament amb els de les branques, taula 7.1). Tots aquests resultats s'expressen en pes per  $\text{m}^2$  i per hora. No es va detectar Pb, Co, Ni,  $\text{N-NH}_4^+$  i  $\text{F}^-$  en l'aigua dels rentats de les superfícies artificials. Per la resta d'elements les superfícies artificials presenten sempre el valor més baix.

A la figura 7.2 representem els aportos recuperats en el rentat de les branques superiors les branques inferiors i la seva diferència. La diferència és positiva (els aportos en el rentat de les branques superiors són majors que els de les branques inferiors) per tots els elements en el cas de RP i per LC en tots excepte: Cu, Zn,  $\text{Na}^+$  i  $\text{N-NH}_4^+$  pels quals la diferència té un valor negatiu. Cal recordar que per aquest 4 elements hem descrit processos d'absorció per part de la capçada i que, en tots els casos, eren més rellevants a LC que a RP (apartats 5.4.4.1, 5.4.4.3 i 6.4.4.2). No es van detectar aportos de  $\text{F}^-$  ni de Co en les branques inferiors a cap de les dues zones. Per tots els elements analitzats la diferència és major a RP que a LC.

Taula 7.2 Mitjanes ( $\pm$  D.E. i n totals) de la recuperació dels diferents elements a l'aigua de rentat de les branques superiors i inferiors i superfícies artificials Els valors de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{N-NO}_3^-$ ,  $\text{S-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{N-NH}_4^+$ ,  $\text{Mn}$  i  $\text{Zn}$  s'expressen  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ , els de  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Co}$  i  $\text{Ni}$  en  $\text{ng m}^{-2} \text{h}^{-1}$ .

	La Castanya			Riera de S. Pere		
	Branques superiors	Branques inferiors	Superfícies artificials	Branques superiors	Branques inferiors	Superfícies artificials
$\text{Ca}^{2+}$	74.6 $\pm$ 40.8 38	62.9 $\pm$ 49.7 20	24.5 $\pm$ 8.09 30	117 $\pm$ 67.5 38	73.1 $\pm$ 54.2 20	31.4 $\pm$ 11.6 30
$\text{Mg}^{2+}$	21.7 $\pm$ 17.1 38	13.7 $\pm$ 12.5 20	2.66 $\pm$ 1.28 30	51.7 $\pm$ 63.4 38	18.8 $\pm$ 14.7 20	3.33 $\pm$ 0.92 30
$\text{Na}^+$	9.17 $\pm$ 6.27 38	9.58 $\pm$ 6.30 20	2.71 $\pm$ 2.07 30	12.5 $\pm$ 9.17 38	9.58 $\pm$ 4.18 20	3.45 $\pm$ 3.47 30
$\text{K}^+$	206 $\pm$ 210 38	89.2 $\pm$ 95.5 20	11.6 $\pm$ 5.30 30	682 $\pm$ 880 38	157 $\pm$ 90.4 20	15.7 $\pm$ 7.26 30
$\text{Cl}^-$	19.6 $\pm$ 10.0 38	18.8 $\pm$ 8.54 19	8.54 $\pm$ 8.54 30	38.4 $\pm$ 19.1 38	17.9 $\pm$ 16.7 20	7.80 $\pm$ 7.76 30
$\text{N-NO}_3^-$	11.5 $\pm$ 6.86 38	8.21 $\pm$ 3.77 19	6.27 $\pm$ 6.22 30	14.8 $\pm$ 7.60 38	5.73 $\pm$ 2.64 20	8.44 $\pm$ 8.42 30
$\text{S-SO}_4^{2-}$	19.1 $\pm$ 24.8 38	8.35 $\pm$ 5.97 19	2.05 $\pm$ 3.73 30	55.9 $\pm$ 93.2 38	13.1 $\pm$ 8.75 20	3.06 $\pm$ 5.47 30
$\text{F}^-$	36.3 $\pm$ 47.6 24	nd	nd	99.1 $\pm$ 150 33	nd	nd
$\text{N-NH}_4^+$	9.38 $\pm$ 9.76 36	10.4 $\pm$ 10.7 19	nd	18.5 $\pm$ 15.2 36	5.50 $\pm$ 7.76 20	nd
$\text{Mn}$	5.42 $\pm$ 3.75 38	4.93 $\pm$ 4.29 20	0.302 $\pm$ 0.194 30	10.9 $\pm$ 10.0 38	6.09 $\pm$ 4.24 20	0.305 $\pm$ 93.1 30
$\text{Zn}$	0.861 $\pm$ 0.467 38	1.00 $\pm$ 1.16 20	0.583 $\pm$ 0.602 30	1.12 $\pm$ 1.34 38	0.810 $\pm$ 0.562 20	0.778 $\pm$ 1.16 30
$\text{Cu}$	52.4 $\pm$ 37.5 16	63.7 $\pm$ 29.2 14	29.7 $\pm$ 8.98 16	114 $\pm$ 125 30	60.8 $\pm$ 27.1 12	29.5 $\pm$ 8.92 23
$\text{Pb}$	39.4 $\pm$ 18.9 35	35.4 $\pm$ 22.1 12	nd	72.1 $\pm$ 40.5 38	44.6 $\pm$ 27.5 18	nd
$\text{Co}$	16.3 $\pm$ 17.0 30	nd	nd	7.38 $\pm$ 3.89 23	nd	nd
$\text{Ni}$	90.5 $\pm$ 59.2 26	62.8 $\pm$ 43.7 8	nd	181 $\pm$ 354 38	65.4 $\pm$ 43.2 16	nd

nd significa no detectat.

Figura 7.2. Recuperació dels diferents elements amb el rentat de les branques superiors, de les branques inferiors i la diferència entre les dues.

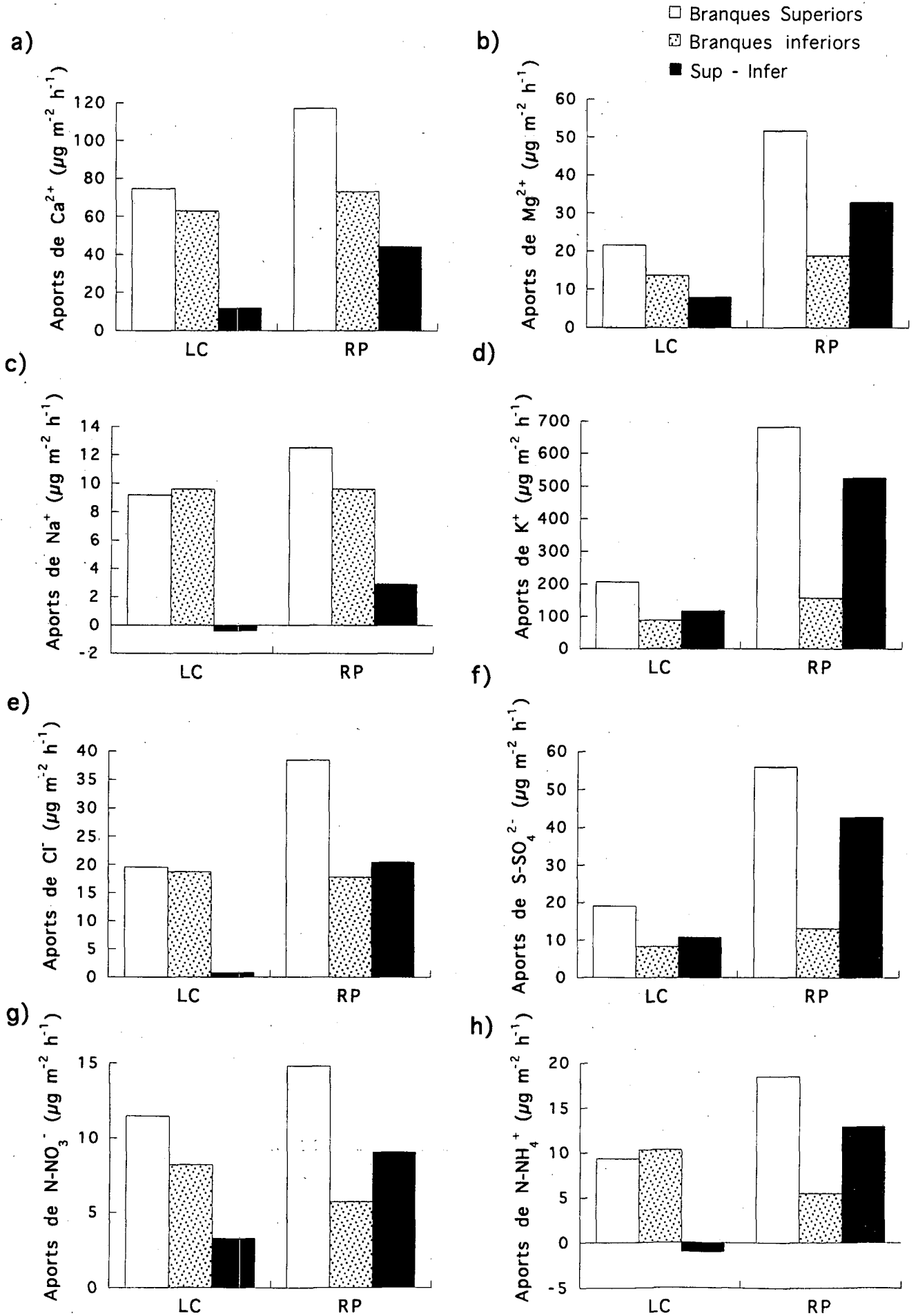
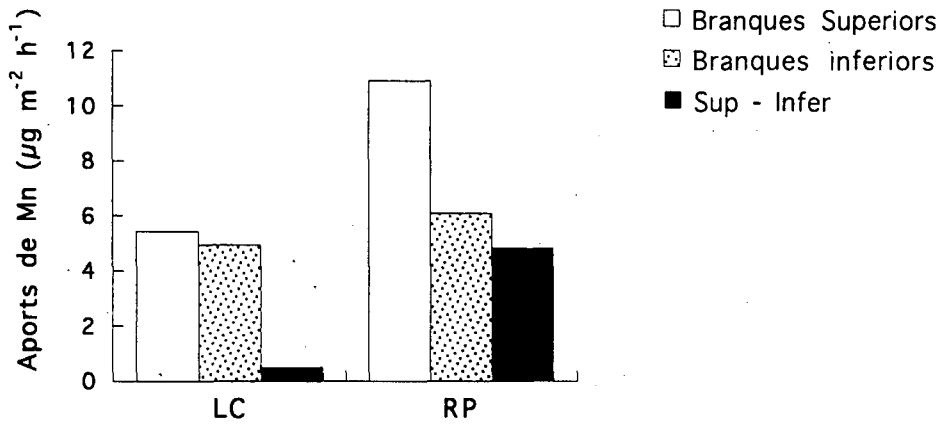
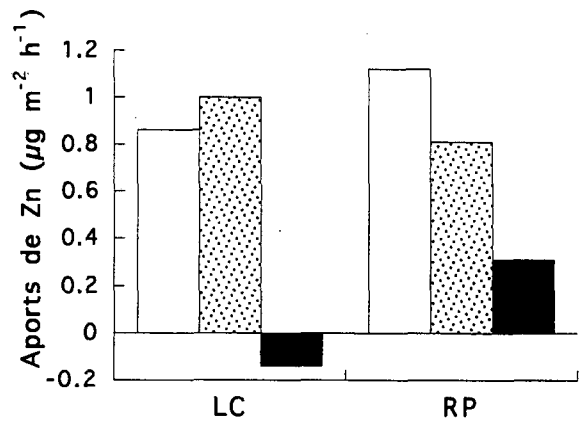


Figura 7.2. Continuació

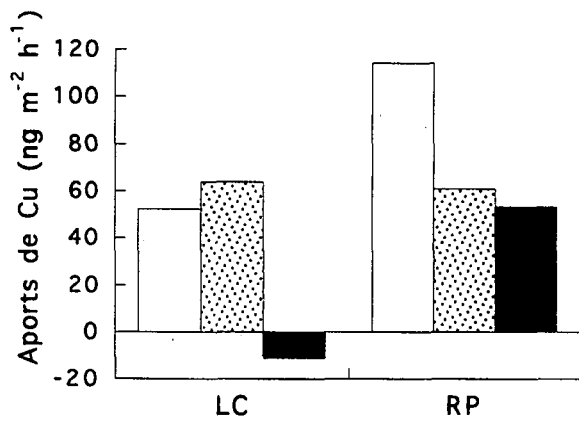
i)



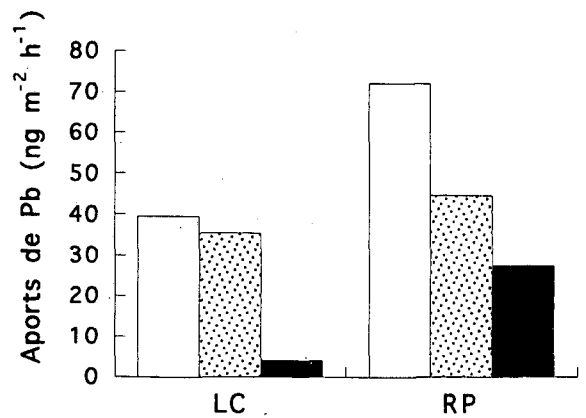
j)



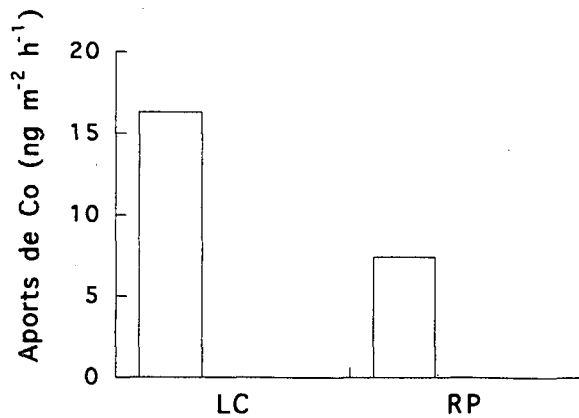
k)



l)



II)



Segons les hipòtesis inicials, la diferència entre els aportes de les fulles superior i inferiors indiquen la deposició seca que s'acumula preferentment a les fulles superiors, ja que suposavem la lixiviació és similar en els dos tipus de branques. Però cal remarcar que, com l'experiment es va fer durant una época de creixement, les branques superiors estaven brotant vigorosament i presentaven un gran nombre de fulles noves i d'inflorescències. Per tant, si la lixiviació es veu afectada per aquest fet, resulta poc exacte considerar les mesures obtingudes a les branques inferiors com estima de la lixiviació que es pugui donar a les branques superiors. Tanmateix pot ser un indicador de la lixiviació que prové sobretot de fulles més madures, amb poca intervenció de lixiviació de fulles noves i inflorescències. Així, en el cas del  $K^+$  i Mn (figura 7.2 c i 7.2 i) no sembla raonable pensar que la diferència provingui de la deposició seca (veure capítol 5 i 6) sinò que la lixiviació és diferent en els dos tipus de branques. Cal destacar que la importància relativa del Mn recuperat amb el rentat de fulles inferiors respecte el de fulles superiors és molt major que pel  $K^+$ . Això podria implicar que en la lixiviació de Mn les fulles d'anys anteriors poden tenir un paper rellevant, en canvi en la lixiviació del  $K^+$  seria més rellevant l'aparició de fulles noves o inflorescències.

Per altra banda no podem descartar que no hi hagi una arribada considerable de deposició seca que travessi la capçada i s'acumuli sobre dels fulles de les branques inferiors. Així elements que es consideren difícilment lixiviables (p. e. Ni, S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Pb; veure capítol 5 i 6) es troben en quantitats considerables en la dissolució obtinguda en el rentat de les branques inferiors. Per tant, resulta molt difícil interpretar la diferència entre els aportes de rentat de les branques auperior respecte de les inferiors mostrades a la figura 7.2, ja que no podem assegurar que la lixiviació sigui comparable i tampoc fins a quin punt la deposició seca no influència a les branques de sota.

Taula 7.3. Percentatges dels aportes del rentat de les plaques de metacrilat respecteels aportes del rentat de branques superiors.

%	Cu	Mn	Zn	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	S-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
La Castanya	56	5.6	68	32	12	30	5.5	43	54	10
Riera de Sant Pere	25	2.8	70	27	6.4	28	2.3	20	57	5.4



A la taula 7.3 es mostra per cada element detectat el percentatge que els aportats obtinguts amb el rentat de les plaques de metacrilat representen sobre els aportats del rentat de les branques superiors, calculats a partir dels valors de la taula 7.2. Resulta difícil establir quina correspondència hi ha entre la superfície de la placa de metacrilat i la de les fulles, ja que les fulles es troben en diferents plans, de manera que la superfície de fulles no equival en cap cas a la de la placa. Una possibilitat per poder assimilar les dues superfícies és estimar l'índex d'àrea foliar del bosc, però com la deposició varia a diferents profunditats de la capçada, caldria tenir una certa estratificació tant de l'índex d'àrea foliar com de la deposició, mesures de les que no disposem. Per tant aquests percentatges ens donen informació vàlida únicament a nivell comparatiu entre els diferents metalls o ions i entre les dues zones de mostreig. Segons les hipòtesis plantejades a l'inici de l'apartat: percentatges baixos ( $K^+$  i  $Mn$  i en menor mesura,  $Mg^{2+}$  i  $S-SO_4^{2-}$ ) signifiquen que la deposició seca gravitatòria (partícules de diàmetre  $>2\mu m$ ) resulta poc rellevant i el procés dominant en l'aport d'elements recuperats mitjançant els rentats de les branques superiors és o bé la lixiviació o bé la deposició seca de partícules més petites, o bé ambdós processos; en canvi, percentatges alts signifiquen que la deposició seca gravitatòria és el procés dominant ( $Zn$ ,  $Cu$ ,  $N-NO_3$ ). Tantmateix cal recordar que si es dona absorció de l'element a nivell de capçada aquest percentatge de deposició seca gravitatòria tendeix a augmentar. Els elements que presenten percentatges amb valors intermitjos ( $Ca^{2+}$ ,  $Cl$  i  $Na^+$ ) indicarien que hi ha la intervenció dels diferents processos sense que cap sigui clarament dominant. Per altra banda s'observa que per determinats elements:  $S-SO_4^{2-}$ ,  $Cl$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn$  i  $Cu$  els percentatges de RP són clarament inferiors. Això implica que per aquests elements a RP ocorre una de les tres possibilitats següents, o bé la combinació de les tres: 1) o la lixiviació és major, 2) o la deposició seca de partícules petites és major o 3) l'absorció és menor.

### **7.3.3 Variabilitat dels aportats entre zones i períodes d'exposició.**

Es va realitzar una anàlisi de la varianza per testar si hi havia diferències significatives en el contingut de cada element en l'aigua del rentat de branques i de superfícies artificials segons si era de LC i RP, dels diferents períodes

d'exposició o si la interacció d'ambdós factors era significativa. Només s'han considerat les branques de dalt per estar en una posició comparable a la de les plaques. El test ANOVA no es va poder aplicar a alguns elements (p. e. Co, Ni i F i només pel factor zona el Cu) degut a l'existència d'una majoria de mostres sota del límit de detecció analitzat. Els resultats es resumeixen a la taula 7.4.

Taula 7.4. Nivells de significació dels factors de variació zona, període i de la seva interacció per les diferents variables (veure text). Les variables són: Inflorescències (gr de pes sec d'inflorescències per branca), % fulla nova (percentatge de fulles de l'última brotada sobre les fulles totals de la branca) i la resta de variables són les quantitats recuperades dels ions o metalls en el rentat de les branques superiors i de les plaques. Per alguns elements (per ex. Co, Ni, F i Cu) no es van poder fer algun dels tests per l'existència de mostres indetectables.

Fonts de variació		Zona	Període	Zona XPeríode
Inflorescències		***	****	ns
% fulla nova		ns	****	*
Ca <sup>2+</sup>	branques superiors	****	****	*
	plaques	***	****	*
Mg <sup>2+</sup>	branques superiors	***	*	ns
	plaques	**	**	ns
Na <sup>+</sup>	branques superiors	*	****	**
	plaques	*	****	*
K <sup>+</sup>	branques superiors	****	ns	ns
	plaques	**	**	ns
Cl <sup>-</sup>	branques superiors	****	***	**
	plaques	ns	****	**
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	branques superiors	ns	***	ns
	plaques	**	*	ns
S-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	branques superiors	**	*	ns
	plaques	**	****	ns
F <sup>-</sup>	branques superiors	*	**	**
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	branques superiors	**	ns	ns
Mn	branques superiors	**	**	ns
	plaques	ns	****	ns
Zn	branques superiors	**	**	ns
	plaques	ns	****	ns
Cu	branques superiors	**	**	**
	plaques		ns	
Pb	branques superiors	****	*	ns
Co	branques superiors	ns	****	ns
Ni	branques superiors	*	ns	ns

En aquesta taula s'han incorporat també els resultats d'aquest mateix ANOVA aplicat al pes sec de les inflorescències d'alzina de les branques superiors i a la relació entre fulles noves (fulles que broten en la primavera del 96, és a dir paral·lelament a l'experiment) sobre fulles totals que té la branca (% fulla nova). En tots els casos es va aplicar la transformació  $\log(x)$  excepte en el cas de % fulla nova on s'aplica l'arcsin  $\sqrt{x}$ .

Els resultats d'aquest anàlisi a la taula 7.4 indiquen que el percentatge de fulles noves no difereix significativament entre zones. És a dir, hi ha un comportament fenològic similar entre les branques d'ambdues zones i, per tant, les diferències entre ambdós llocs no estaran condicionades per diferències en la proporció de fulles noves. Tanmateix, en el cas de les inflorescències això no ocorre, ja que abunden més a RP de forma significativa.

El factor zona ha estat significatiu en els aportos de Pb, Mn, Zn, Ni,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  i  $\text{N-NH}_4^+$  a l'aigua procedent del rentat de les branques superiors i en els aportos de Ni,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{N-NO}_3^-$  i  $\text{S-SO}_4^{2-}$  en el cas del rentat de les superfícies inerts. En tots aquests casos el valor és superior a RP (taula 7.2.). En cap cas hi ha un aport significativament superior a LC.

En el cas del període trobem diferències significatives per tots els elements i en els dos tipus de superfícies, llevat dels aportos de Ni,  $\text{K}^+$  i  $\text{N-NH}_4^+$  procedents del rentat de branques. Aquesta variabilitat podria estar relacionada amb canvis en situacions meteorològiques que esperariem afectés més als elements presents a l'aigua del rentat de branques per efecte de la deposició seca que per efecte de la lixiviació o d'absorció. De fet, per les plaques, que només recullen elements per via deposició seca, el factor període resulta significatiu per tots els elements detectats (taula 7.2). Hem trobat però diferències clarament significatives per el factor període en el cas del pes de les inflorescències i en el percentatge de les fulles noves. Així, les diferències entre períodes en els elements del rentat de branques poden explicar-se per les variacions de la deposició seca, però també per la variabilitat fenològica, que afectaria més als elements relacionats amb la lixiviació o absorció. Tot i això, en el cas del  $\text{K}^+$  i  $\text{N-NH}_4^+$ , la presència dels quals en l'aigua de rentat de les branques es pot

relacionar amb un control biòtic (en el cas del  $K^+$  per la lixiviació i pel  $N-NH_4^+$  per l'absorció), no hem trobat diferències entre períodes en el cas de les branques. Posiblement les variacions en els processos que afecten a aquests dos elements a nivell de capçada no es poden explicar satisfactòriament amb les inflorescències ni amb les fulles de l'última brotada.

El fet que el període fos significatiu es podia correspondre també amb un patró similar en aquestes variacions temporals. Esperaríem també que els elements procedents majoritàriament de la lixiviació tindrien un patró de variació entre períodes coincidint amb els canvis fenològics, expressats com el pes de les inflorescències i la proporció de fulles noves. Per comprovar si en efecte existia alguna d'aquestes coincidències, vam representar la recuperació dels diferents elements amb el rentat de branques superiors i de plaques per les dues zones i a cada període. Per les branques, els valors del  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  i  $K^+$  es representen a la figura 7.3, els de  $N-NO_3^-$ ,  $N-NH_4^{2+}$ ,  $S-SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$  i  $F^-$  a la figura 7.4 i els de Mn, Zn, Cu, Pb, Co, Ni a la figura 7.5. Per les plaques els valors de  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  i  $K^+$  es representen a la figura 7.6 i els de  $N-NO_3^-$ ,  $S-SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ , Mn, Zn i Cu a la figura 7.7. Finalment a la figura 7.8. hi ha representat també per les dues zones i per cada període, els valors de pes d'inflorescències per branca i la proporció de fulles noves sobre fulles totals.

En general hi ha poques semblances entre les gràfiques, així, si bé hem trobat que per molts elements hi havia diferències significatives entre períodes, resulta difícil trobar patrons comuns analitzant període per període. Tanmateix un patró comú per la majoria d'elements és el fet que els valors siguin més alts o iguals a RP que a LC per tots els períodes i amb unes diferències també similars entre períodes, el que correspon amb que la interacció entre el factor zona i període no fos significativa en gairebé cap element ni per les branques ni per les plaques (taula 7.4). L'única interacció significativa a les branques i a les plaques fou la del  $Cl^-$  i  $Na^+$  (taula 7.4) i els gràfics mostren també com la diferència entre zones varia molt entre períodes, en el cas del  $Na^+$  pel 27-5-96 el valor de LC inclús és superior al de RP a les branques i a les plaques, però no el de  $Cl^-$  (Figures 7.3 c, 7.4 d, 7.6, c i 7.7 c).

Figura 7.3. Recuperació dels diferents elements amb el rentat de les branques (en  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) per cada periode i per zona. La barra blanca correpon a LC i la fosca a RP.

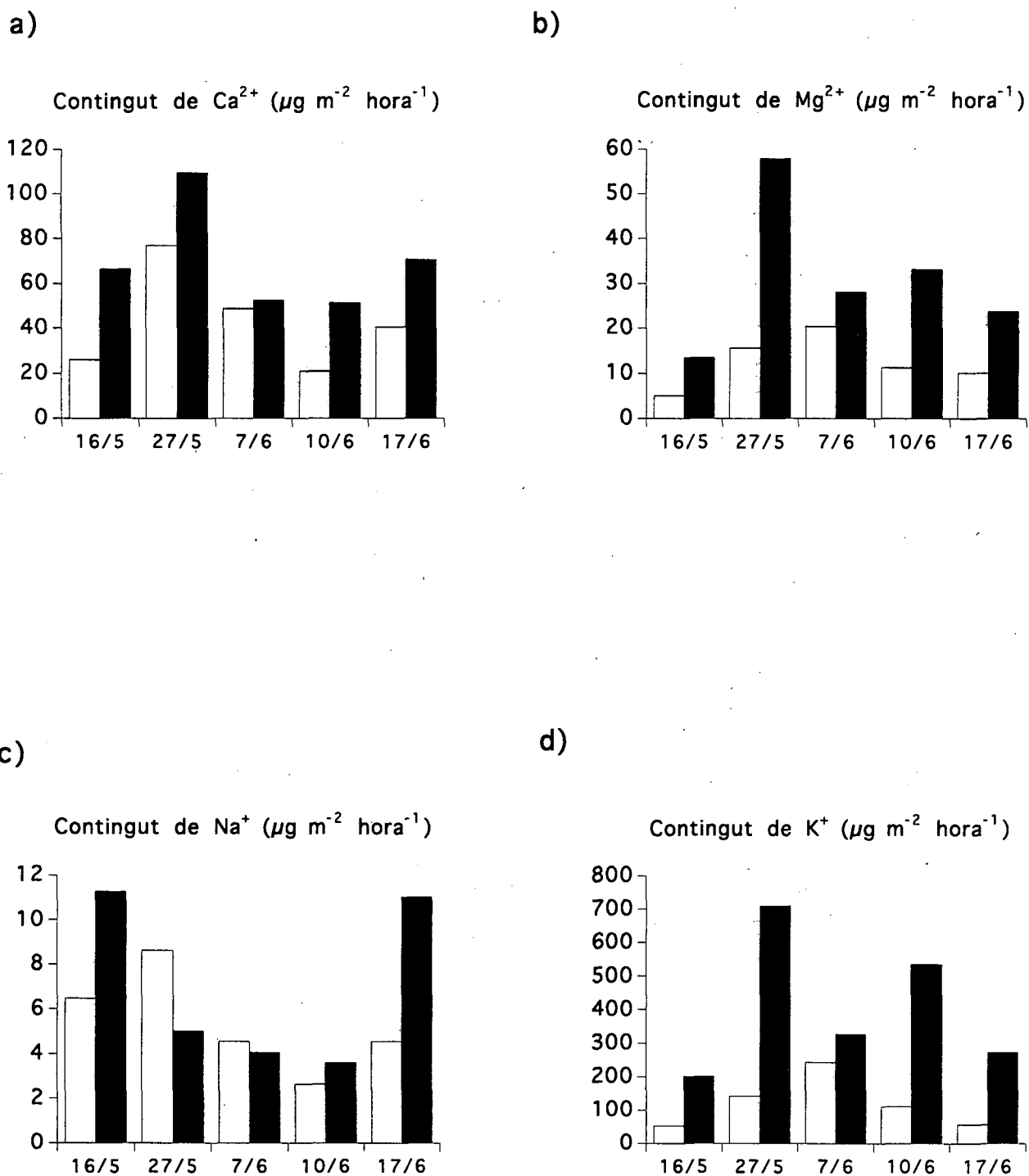
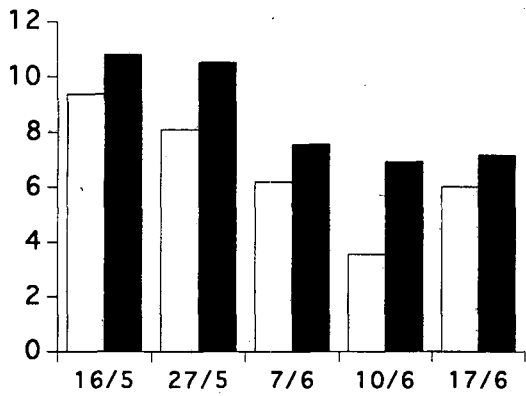
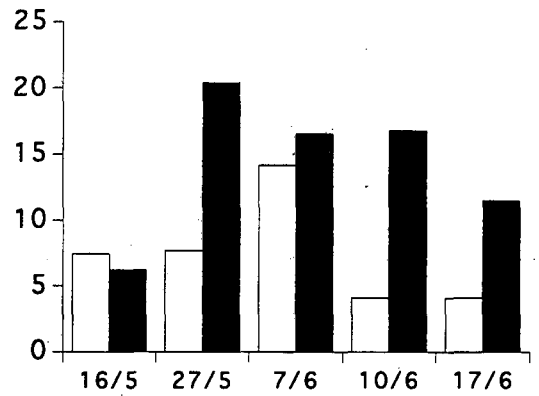


Figura 7.4. Recuperació dels diferents elements amb el rentat de les branques (en  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) per cada període i per zona. La barra blanca correpon a LC i la fosca a RP.

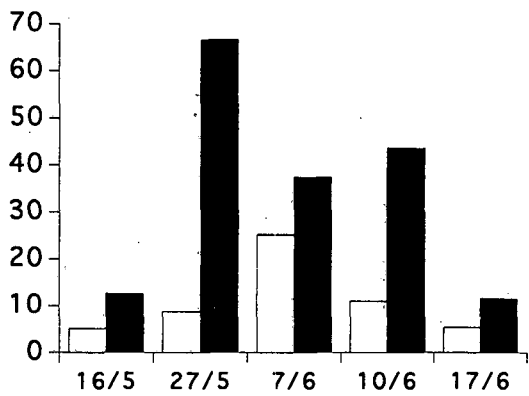
a) Contingut de  $\text{N-NO}_3^-$  ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{hora}^{-1}$ )



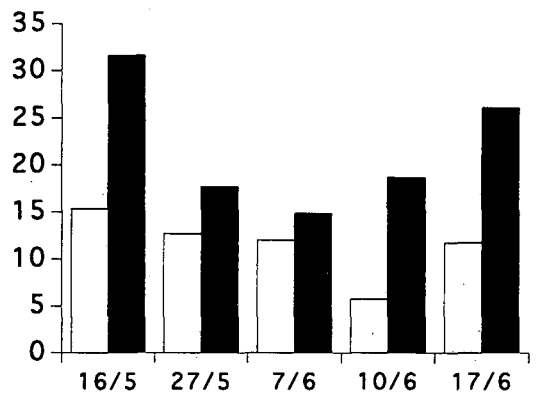
b) Contingut de  $\text{NH}_4^+$  ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{hora}^{-1}$ )



c) Contingut de  $\text{S-SO}_4^{2-}$  ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{hora}^{-1}$ )



d) Contingut de  $\text{Cl}^-$  ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{hora}^{-1}$ )



e) Contingut de  $\text{F}^-$  ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{hora}^{-1}$ )

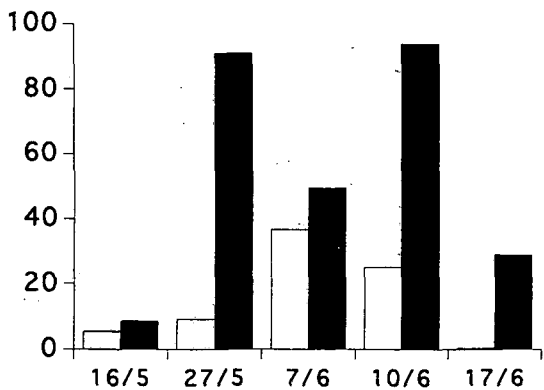


Figura 7.5. Recuperació dels diferents elements amb el rentat de les branques (en  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  o en  $\text{ng m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) per cada període i per zona. La barra blanca correspon a LC i la fosca a RP.

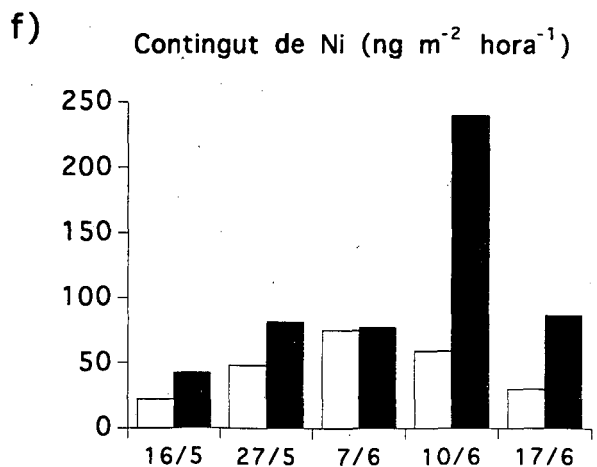
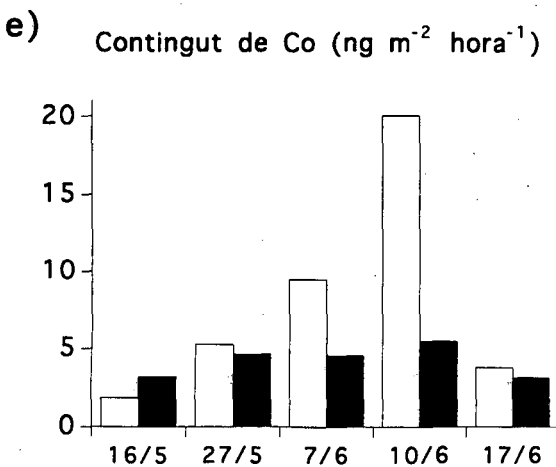
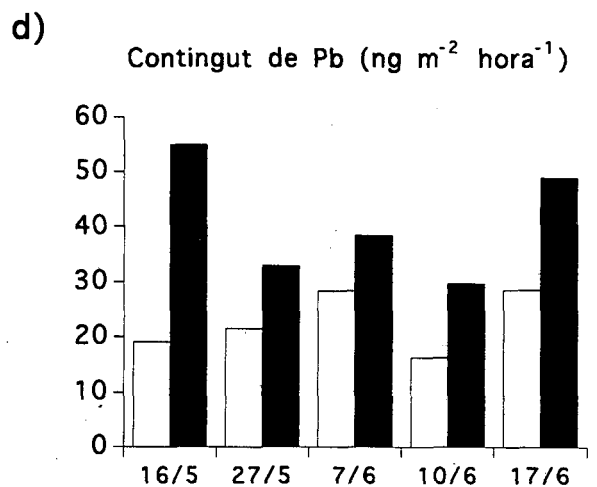
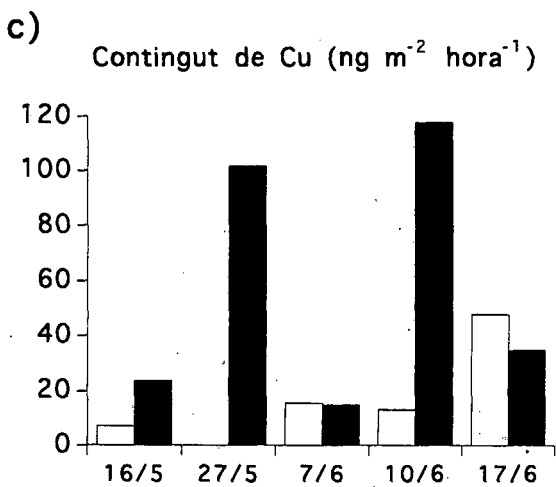
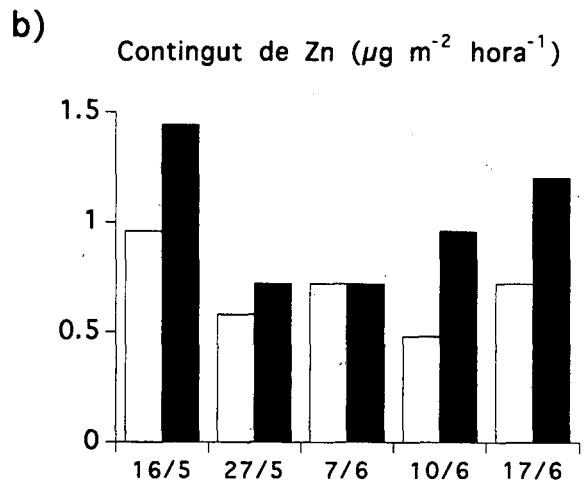
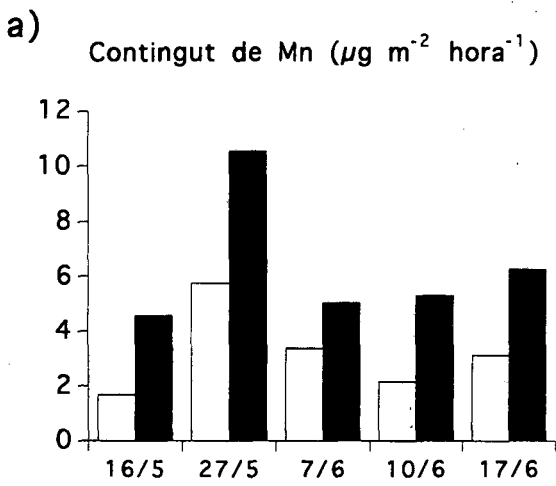


Figura 7.6. Recuperació dels diferents elements amb el rentat de les plaques (en  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) per cada període i per zona. La barra blanca correspon a LC i la fosca a RP.

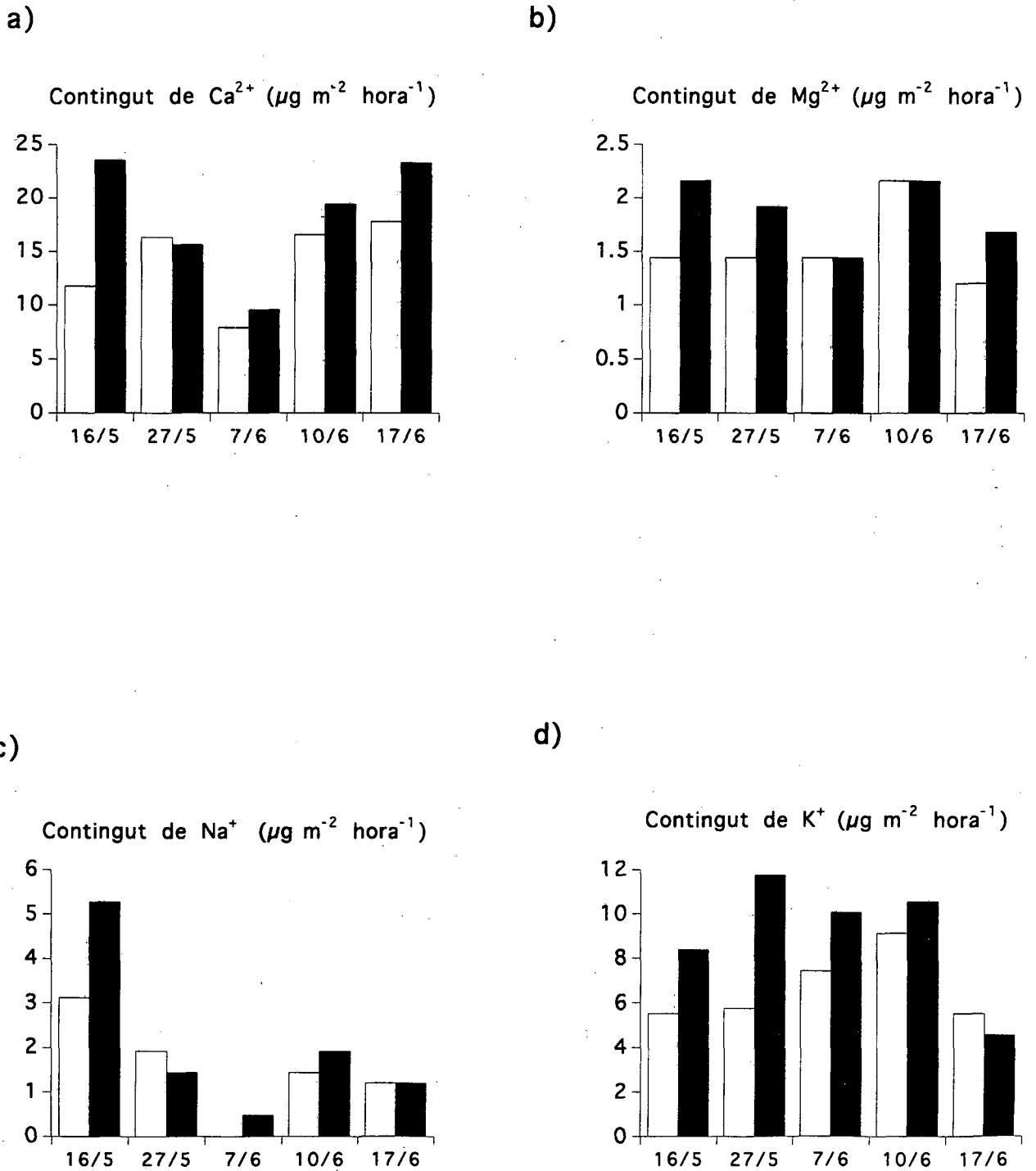
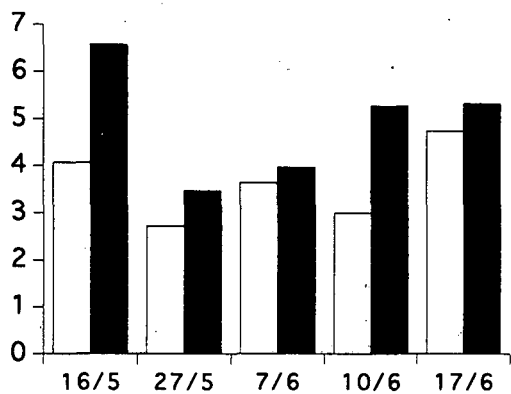




Figura 7.7. Recuperació dels diferents elements amb el rentat de les plaques (en  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  o en  $\text{ng m}^{-2}$ ) per cada període i per zona. La barra blanca correpon a LC i la fosca a RP.

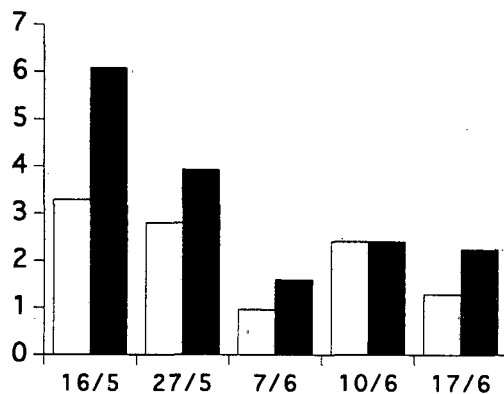
a)

Contingutde  $\text{N-NO}_3^-$  ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{hora}^{-1}$ )



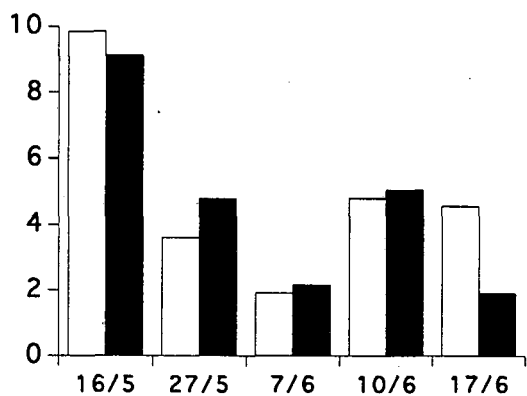
b)

Contingut de  $\text{S-SO}_4^{2-}$  ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )



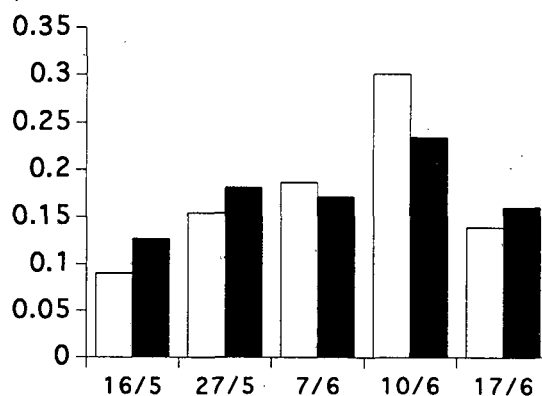
c)

Contingut de  $\text{Cl}^-$  ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{hora}^{-1}$ )



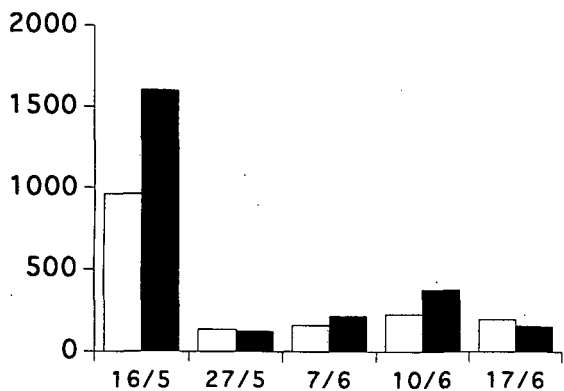
d)

Contingut de Mn ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{hora}^{-1}$ )



e)

Contingut de Zn ( $\text{ng m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )



Contingut de Cu ( $\text{ng m}^{-2} \text{hora}^{-1}$ )

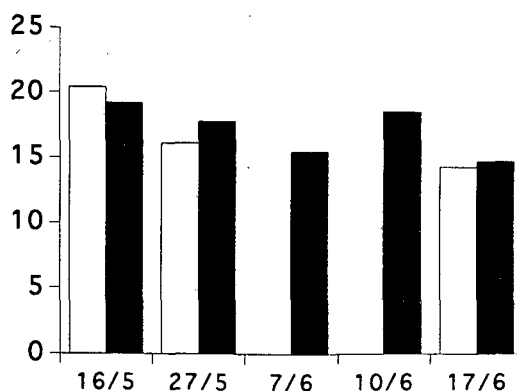
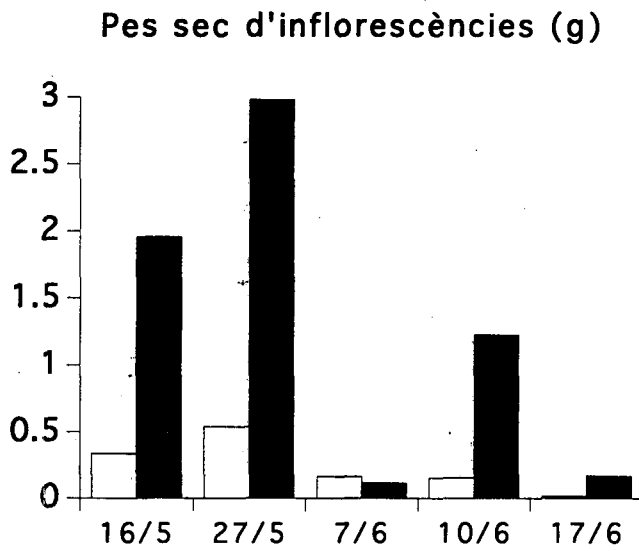
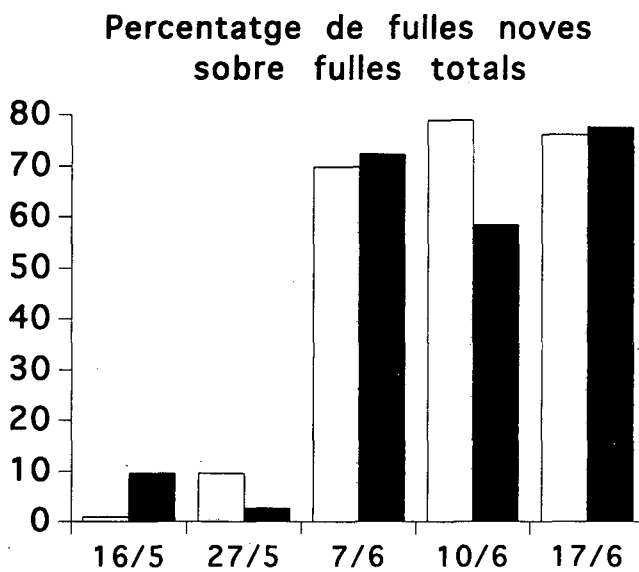


Figura 7.8. Pes sec de les inflorescències i percentatge de fulls noves sobre fulles totals per data i zona. La barra blanca correspon a LC i la fosca a RP.

a)



b)



Les diferències entre períodes en el pes sec d'inflorescències són molt marcades i presenten el seu valor màxim per RP i per LC el dia 27-5-96. Cap dels elements analitzats presenta el mateix patró però sí que hi ha una sèrie d'elements que presenten el valor màxim en el rentat de branques a aquesta mateixa data: el  $Mg^{2+}$  per LC i per RP (Figura 7.3 b) el  $K^+$  per RP però no per LC (Figura 7.3 d) el  $N-NH_4^{2+}$  per RP però no per LC (Figura 7.4 b), el  $S-SO_4^{2-}$  per RP però no per LC (Figura 7.4. c) i el Mn per RP i per LC (Figura 7.5 a). Només en el cas del  $Mg^{2+}$  trobem també a les plaques el valor màxim coincidint amb aquesta data.

#### **7.3.4 Relació entre la presència d'inflorescències i el contingut d'alguns elements a l'aigua de rentat de les branques superiors.**

Com hem comentat a l'apartat anterior, la variabilitat de certs elements entre períodes coincideix lleugerament amb la del pes de les inflorescències. Això es podia interpretar com que aquells elements eren lixiviats de les estructures florals de l'alzina durant el rentat. Per tal d'establir millor aquesta possible relació, vam calcular una sèrie de regressions entre el pes de les inflorescències i les quantitats recuperades a l'aigua de rentat de les branques pels elements en que trobavem aquesta relació (Mn,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $F^-$  i  $S-SO_4^{2-}$  i ). Es va calcular també per el Ni ja que al capítol 6 (apartat 6.3.4) hem vist com presentava el seus valors mensuals màxims a maig i juny del 96 igual que el Mn,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$  i  $F^-$  (apartat 5.3.5 i 6.3.4). Tanmateix, com el pes d'inflorescències i els aportats dels elements a correlacionar presentaven diferències significatives entre períodes, es va decidir fer aquestes regressions per cada període i a cada zona per separat, malgrat que així el nombre de punts utilitzats sigui baix. A la taula 7.5 presentem només els resultats del període del 27-5-96 a LC i el 7-6-96 a LC i a RP ja que són els únics períodes on vam trobar alguna regressió significativa.

EL  $Mg^{2+}$  i el  $K^+$  són els únics que resulten significatius en els tres casos presentats a la taula 7.5, el Mn en el cas del 27-5 de LC i el 7-6 de RP, el Ni únicament en el període del 7-6 a RP, el  $F^-$  en el 27-5 i el 7-6 per LC i el  $S-SO_4^{2-}$  en cap cas.

Taula 7.5. Pendents (b) i coeficients de determinació ( $R^2$ ) de les rectes de regressió entre el log del pes d'inflorescències i el log de les quantitats recuperades per rentat de branques superiors. n=8 per el cas del 27-5-96 a LC, n=6 i n=5 per 7-6-96 a LC i a RP respectivament.\* Indica un nivell de significació de 0.05 i \*\* de 0.01, ns vol dir que no és significatiu.

	27-5-96		7-6-96			
	La Castanya		La Castanya		Riera de Sant Pere	
	b	$R^2$	b	$R^2$	b	$R^2$
Mn	0.574**	0.83	0.233ns	0.36	0.468**	0.981
Ni	0.226ns	0.34	0.254ns	0.21	0.564**	0.913
Mg <sup>2+</sup>	0.501**	0.71	0.512*	0.74	0.629**	0.952
K <sup>+</sup>	0.617**	0.78	0.602*	0.73	0.776**	0.937
S-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.026ns	0.57	0.118ns	0.50	0.064ns	0.156
F <sup>-</sup>	1.37**	0.88	0.806*	0.76	-0.779ns	0.319

## 7.4 Discussió

### 7.4.1 Importància de la lixiviació en els aportats del rentat de branques.

Els resultats dels rentats seqüencials de branques han mostrat que el  $K^+$  i Mn recuperats en els rentats provenen principalment de la seva lixiviació de diferents fraccions de la capçada (apartat 7.3.1). Aquests resultats corroboren la interpretació donada en altres capítols, segons la qual l'origen majoritari d'aquests dos elements en l'aigua del trascol i de l'escolament cortical era sobretot degut a la seva lixiviació de l'interior de la capçada (apartat 5.4.4.2 i al 6.4.4.1). També coincideix amb l'aportat per diferents autors, ja sigui en l'estudi de la química del trascol i/o l'escolament cortical (Bellot et al, 1998, Carleton and Kavanagh, 1990, Eaton et al, 1973, Heinrichs and Mayer, 1980, Parker, 1983, Petty and Lindberg, 1990, Skrivan, 1994, Zöttli, 1985) o en rentats experimentals de branques i superfícies artificials (Lindberg and Lovett, 1985, Potter and Ragsdale, 1991, Shanley, 1989).

Diferents autors han proposat que l'estat nutricional del bosc resulta molt important a la hora de determinar el flux de lixiviació (Lindberg et al, 1986, Mahendrappa, 1973, Parker, 1983, Yawney et al, 1978). Com l'experiment s'ha fet al llarg d'un període de temps relativament curt (un mes) la variabilitat temporal en l'estat nutricional dels arbres en un període de temps d'aquestes dimensions el suposavem poc important, pel que es podia pensar que la variabilitat temporal d'aquests elements en el rentat de branques no fos gran. De fet, la variabilitat temporal, expressada com diferències entre períodes, en la recuperació de  $K^+$  en el rentat de branques ha estat no significativa en canvi la del Mn si que ha estat significativa. Tot i això, la representació dels valors de  $K^+$  recuperats al rentat de branques de cada període mostra que les diferències entre períodes és considerable (figura 7.3 d) i no sembla menor que la obtinguda pel Mn (figura 7.5 a). El coeficient de variació en la recuperació de  $K^+$  considerant tots els períodes i branques rentades conjuntament (a partir de la mitjana i D.E. de la taula 7.2.) és de 102% a LC i de 129% a RP. Aquest coeficient és dels més alts de la taula i clarament superior al del Mn que és del 69% per LC i 92% per RP. Per tant, probablement no hem trobat diferències

significatives entre períodes en la recuperació de  $K^+$  en el rentat de branques superiors, degut a que la dispersió de les mesures és molt alta, és a dir la variança espacial entre les branques d'un mateix període és més alta que la variança entre les mitjanes dels diferents períodes. Per tant la variabilitat temporal del  $K^+$  serà també alta tot i que al ser menor que la variabilitat espacial, l'anàlisi de la variança no indica que el factor període sigui significatiu.

Els mesos de Maig i Juny, en els que es va realitzar l'experiment, es troben dins de l'època de creixement de les alzines, pel que les diferències fenològiques entre branques d'un mateix període i entre períodes podia ser alta ja que les branques s'escollien sense considerar aquest factor. La comparació entre els valors de  $K^+$  i Mn recuperats als rentats de les branques superiors i els recuperats als rentats de branques inferiors semblaven indicar que el Mn es lixiviava més de les fulles d'anys anteriors en canvi el  $K^+$  es lixiviava preferentment de les fulles noves i inflorescències (apartat 7.3.2). Tantmateix cal recordar que la proporció entre fulles noves (que han brotat durant l'època de creixement dintre de la que es feia l'experiment) i les fulles totals de tota la branca no eren significativament diferents entre zones i si el  $K^+$  recuperat en el rentat de branques superiors. A més les variacions entre períodes del K recuperat i de la proporció de fulles noves no presentaven cap similitud (figura 7.3. c i 7.8 b), pel que no sembla que la relació entre fulles noves i lixiviació de  $K^+$  sigui robusta. Hem mostrat també que el  $K^+$ , i en menor mesura el Mn, recuperat al rentat de branques superiors es relacionava en determinats períodes d'exposició amb la quantitat d'inflorescències (apartat 7.3.4).

Si analitzem els resultats de l'apartat 7.3.4, es pot pensar, en efecte, que existeix una certa relació entre la presència d'inflorescències i la quantitat de certs elements en l'aigua de rentat de les branques superiors. Tantmateix la relació s'ha establert només per dos períodes en el cas de LC i un a RP. Aquesta relació ha estat més rellevant per el  $K^+$  i el  $Mg^{2+}$  i en menor mesura per Mn, Ni i pel F<sup>-</sup> només a la zona de LC. De fet, en el trascal recollit per nosaltres a aquests mateixos mesos de Maig i Juny, trobavem que tots 4 elements augmentaven de forma dràstica la seva presència, en especial al Juny del 96 i a RP, que és on hem detectat també més inflorescències (apartat 6.4.4.1 i 5.4.4.2).

Així, la presència d'inflorescències pot augmentar la lixiviació d'aquests elements, però només en moments puntuals que probablement coincideixen amb la maduració i alliberament del polen (Bellot, 1988, Lee et al, 1996, Noll and Khalli, 1988). No hem trobat però cap relació amb el S i el P, elements abundants en les solucions obtingudes en experiments de rentats del pol·len d'altres espècies (Lee et al, 1996, Noll and Khalli, 1988, Newman, 1995).

Resumint l'exposat en aquest apartat, podem dir que la lixiviació en una escala temporal i espacial curta pot estar molt influenciada per la variabilitat fenològica de la capçada, en especial en èpoques de creixements i floració. Si bé no hem pogut establir una relació exacta entre els diferents elements lixiviat i les fraccions de la capçada responsables d'aquesta lixiviació, si que podem afirmar que: el  $K^+$  i el Mn lixivien de les fulles i augmenten aquesta lixiviació amb la la presència d'estructures florals. En canvi, el  $Mg^{2+}$ , Ni i  $F^-$  tot i que no presenten una lixiviació important a partir de les fulles, si que poden presentar, sobretot el  $Mg^{2+}$ , taxes de lixiviació altes de forma puntual, relacionades probablement amb èpoques de floració de l'alzina.

Cal remarcar també que, com el rentat seqüencial es va fer el 7-6-96, i no es va controlar la presència d'inflorescències, és possible que el primer rentat registri aquesta influència i no la resta, especialment els últim ja que les inflorescències es van poder trencar durant el procés o bé no tenen la mateixa capacitat de les fulles en recuperar el contingut intern d'aquests elements. Això podria fer que el valor de la quantitat recuperada en el primer rentat d'elements lixiviat de les inflorescències fora menor que l'obtingut amb branques sense inflorescències que serien més comparables amb la resta de rentats.

#### **7.4.2 Importància de la deposició seca en els aportes del rentat de branques.**

Segons els resultats de l'apartata 7.3.1, la quantitat recuperada en el rentat de les branques superiors de  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $S-SO_4^{2-}$ ,  $N-NO_3^-$ , Zn, Cu i Pb provenen principalment de la deposició seca acumulada sobre les fulles, si bé,

en el cas del  $Mg^{2+}$  i Ni pot haver una certa influència de la lixiviació d'estructures florals. En altres parts de la tesi hem assignat la deposició seca com la font principal de l'enriquiment d'aquestes elements (incloent també el  $Na^+$ ,  $N-NH_4^+$  i F) en l'aigua del trascol i l'escolament cortical d'aquests alzinars (apartats 5.4.4.1 i 6.4.4.2) coincidint també amb el reportat per la literatura (Ahma-Shah and Rieley, 1989, Bellot, 1988, Fahey, 1988, Heinrichs and Mayer, 1980, Lindberg and Lovett, 1992, Parker, 1983, Pucket, 1990, Zöttl, 1985, Skrivan, 1995). Si bé en el cas del  $Mg^{2+}$ , i inclús del  $Ca^{2+}$  s'assigna un cert paper a la lixiviació (apartat 5.4.4.2, Bellot and Escarré, 1991, Fahey, 1988, Rodà, 1983).

Segons la hipòtesi inicial i segons els resultats d'altres autors (Davidson and Wu, 1990, Lindberg and Lovett, 1985, Lovett, 1994, Nicholson, 1988, Shanley, 1989) les partícules acumulades sobre les superfícies artificials provenen principalment de la deposició seca gravitatòria, on intervenen partícules grosses ( $>2\mu m$  de diàmetre però sobretot de  $>5\mu m$ ). En canvi, a la capçada, on les fulles es troben en diverses orientacions, pot haver-hi una paper més important de la impactació de gasos i partícules fines ( $<0.2-1\mu m$ ). No obstant, la situació de les plaques a la part superior de la capçada pot fer que els aerosols impactin amb més facilitat degut a la turbulència creada en la capa límit del bosc. Per tant, és possible que hi hagi una certa part d'aports de deposició de partícules petites malgrat que esperem que el principal aport sobre les plaques sigui el de la deposició gravitatòria (Davidson et al, 1985, Vanderberg and Knoerr, 1985). A la taula 7.6 hem detallat els valors trobats per altres autors utilitzant plaques de Petri o plats de teflon com a superfícies artificials, hem considerat només aquestes dues superfícies per ser les més comparables a les nostres plaques de metacrilat. La comparació dels nostres valors amb els d'aquesta taula mostren com: a) els valors de  $N-NO_3^-$ , Mn i Pb (no detectat en el nostre cas i molt baix a la cita de la taula 7.6) són dintre del rang d'altres treballs, b) que el  $N-NH_4^+$  (no detectat en el nostre treball) i el  $S-SO_4^{2-}$  són inferiors als citats per altres autors i c) que els cations bàsics ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  i  $K^+$ ) es dipositen en quantitats molt superiors als treballs de Shanley (1989) i el valor de  $K^+$  és clarament superior però el de  $Ca^{2+}$  similar en el cas de LC i superior per RP que els trobats per Lindberg and Lovett (1985). Per la resta d'elements analitzats per nosaltres no hem trobat referències comparables.



Taula 7.6 Fluxos de deposició seca citats a la literatura en comparació amb els d'aquest treball. Els valors es donen en  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ , estimats a partir

Element	Autor	Lloc	Tipus de superfície	Flux de deposició	
S-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Bytnerowicz et al, 1987	Bosc de <i>Ceanothus crassifolius</i>	Plaques de Petri	6.05	
	Davidson et al, 1985	Monticello Road File Site	Plaques de Petri Plats de tefló	12.3 9.06	
	Lindberg and Lovett, 1985	Bosc de <i>Quercus prinus</i>	Placa de Petri	10.0	
	Shanley, 1989	Bosc d'avets, exposat <sup>a</sup> Bosc d'avets, no exposat <sup>a</sup>	Placa de Petri Placa de Petri	20.4 16.02	
	Vanderberg and Knoerr, 1985	Bosc mixte caducifoli	Placa de Petri	3.74	
	Aquest treball	Alzinar no exposat LC ( <i>Quercus ilex</i> ) Alzinar exposat RP ( <i>Quercus ilex</i> )	Placa de metacrilat Placa de metacrilat	2.05 3.06	
	N-NO <sub>3</sub>	Bytnerowicz et al, 1987	Bosc de <i>Ceanothus crassifolius</i>	Plaques de Petri	16.4
		Lindberg and Lovett, 1985	<i>Quercus prinus</i>	Placa de Petri	2.93
		Lovett and Lindberg, 1986	Bosc mixte caducifoli	Placa de Petri	1.2
		Aquest treball	Alzinar no exposat LC ( <i>Quercus ilex</i> ) Alzinar exposat RP ( <i>Quercus ilex</i> )	Placa de metacrilat Placa de metacrilat	6.27 8.44
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Bytnerowicz et al, 1987	Bosc de <i>Ceanothus crassifolius</i>	Placa de Petri	3.6	
	Aquest treball	Alzinar no exposat LC ( <i>Quercus ilex</i> ) Alzinar exposat RP ( <i>Quercus ilex</i> )	Placa de metacrilat Placa de metacrilat	nd nd	

<sup>a</sup> Shanley (1989) compara dues zones, una exposada a la contaminació i l'altre no exposada a aquesta mateixa contaminació. <sup>b</sup> a la publicació únicament hi ha una representació gràfica dels resultats, pel que els valors són el rang representata al gràfic i són normés aproximats.nd vol dir no detectat.

Taula 7.6. Continuació

Element	Autor	Loc	Tipus de superfície	Flux de deposició
K <sup>+</sup>	Lindberg and Lovett, 1985	<i>Quercus prinus</i>	Placa de Petri	3.7
	Shanley, 1989	Bosc d'avets, exposat <sup>a</sup>	Placa de Petri	0.5-3.0 b
		Bosc d'avets, no exposat <sup>a</sup>	Placa de Petri	0.5-1.5 b
Aquest treball		Alzinar no exposat LC ( <i>Quercus ilex</i> )	Placa de metacrilat	11.6
		Alzinar exposat RP ( <i>Quercus ilex</i> )	Placa de metacrilat	15.7
Ca <sup>2+</sup>	Lindberg and Lovett, 1985	<i>Quercus prinus</i>	Placa de Petri	25
	Shanley, 1989	Bosc d'avets, exposat <sup>a</sup>	Placa de Petri	1-18 b
		Bosc d'avets, no exposat <sup>a</sup>	Placa de Petri	1-11 b
Aquest treball		Alzinar no exposat LC ( <i>Quercus ilex</i> )	Placa de metacrilat	24.5
		Alzinar exposat RP ( <i>Quercus ilex</i> )	Placa de metacrilat	31.4
Mg <sup>2+</sup>	Shanley, 1989	Bosc d'avets, exposat <sup>a</sup>	Placa de Petri	0.1-1.2 b
		Bosc d'avets, no exposat <sup>a</sup>	Placa de Petri	0.2-1.2 b
	Aquest treball		Alzinar no exposat LC ( <i>Quercus ilex</i> )	2.66
Mn	Shanley, 1989	Bosc d'avets, exposat <sup>a</sup>	Placa de Petri	3.33
		Bosc d'avets, no exposat <sup>a</sup>	Placa de Petri	0.05-0.4 b
Aquest treball		Alzinar no exposat LC ( <i>Quercus ilex</i> )	Placa de metacrilat	0.302
		Alzinar exposat RP ( <i>Quercus ilex</i> )	Placa de metacrilat	0.305
Pb	Shanley, 1989	Bosc d'avets, exposat <sup>a</sup>	Placa de Petri	0.01-0.4 b
		Bosc d'avets, no exposat <sup>a</sup>	Placa de Petri	0.02-0.43 b
	Aquest treball		Alzinar no exposat LC ( <i>Quercus ilex</i> )	nd
			Alzinar exposat RP ( <i>Quercus ilex</i> )	nd

El  $\text{Ca}^{2+}$  és l'element que arriba en major quantitat en forma de deposició seca gravitatòria a ambdues zones a jutjar per les quantitats recuperades en el rentat de les plaques (taula 7.2). El  $\text{Ca}^{2+}$  també és molt abundant en el rentat de branques, només superat pel  $\text{K}^+$  que prové sobretot de la lixiviació. Si acceptem que la lixiviació és poc important en els aportes de  $\text{Ca}^{2+}$  de les branques (apartat 7.3.1) el rentat de la deposició seca seria la responsable principal d'aquests aportes a les branques. Tal com vam discutir a l'apartat 5.4.4.1 aquest  $\text{Ca}^{2+}$  té sobretot un origen local, i arriba probablement com a carbonat càlcic provinent de la zona calcàrea de la Plana del Vallés.

El  $\text{K}^+$  es el segon element més abundant a la deposició acumulada a les plaques, tot i que aquesta quantitat representa un percentatge petit respecte del rentat de branques, degut a la gran importància de la lixiviació. Com hem comentat anteriorment, aquesta quantitat de acumulada a les plaques és molt major que les trobades en altres treballs similars (taula 7.6). L'origen d'aquest  $\text{K}^+$  probablement és biogènic: hi hauria una cerata acumulació de pol·len, trossos de cutícules, fragments d'inflorescència o fulles sobre les plaques que augmentaria aquest contingut (Lindberg et al, 1986). Així, la deposició de  $\text{K}^+$  a les plaques superior a RP respecte de LC podria estar relacionada amb la quantitat major d'inflorescències en aquest bosc que en el de LC.

El  $\text{Mg}^{2+}$  pot tenir també aquest doble origen, per una banda la possible acumulació de polen sobre les plaques. Per altra, l'activitat agrícola i de construcció força intensa de la Plana del Vallés implica moviments de terra freqüents que permetria l'enlairament d'aquesta pols carbonatada (que podria contenir certa presència de carbonat magnèsic per la presència de dolomita) i que suposariem que afectessin de manera més clara a la deposició seca d'aquest elements a RP. Aquesta influència local justifica que per  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  la deposició a les plaques de metacrilat hagi estat significativament superior a RP que a LC (taula 7.2 i 7.4), i que en el cas del rentat de branques el  $\text{Ca}^{2+}$  (amb una lixiviació molt petita) també sigui superior a RP.

El  $\text{S-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i Mn presenten uns percentages de deposició gravitatòria recollida en plaques respecte del rentat de les branques molt baixos

(taula 7.3.) Per altra banda, Pb, Co, Ni, F i N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. no s'han detectat al rentat de plaques però sí al de branques superiors. (Els valors de Pb i Co detectats a les branques ja es troben prop dels límits de detecció, pel que una moderada disminució de la seva deposició en les plaques ja implicaria no ser detectats). Això implica que la deposició gravitatòria ha resultat molt poc important respecte al total dels aportats provinents de les branques. Això podria respondre a dues situacions:

1) Pel K<sup>+</sup>, Mn, això es degut a una alta lixiviació, que és responsable de la major part dels aportats en el rentat de branques superiors (apartat 7.4.1).

2) Per S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> i N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (i en part per Mg<sup>2+</sup> i F) hi podria haver una alta participació de la deposició seca de partícules petites sobre la deposició seca total. Això sembla particularment clar pel N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> els qual, tot i tenir aportats força grans a les branques superiors (en especial per RP), resulta indetectable en les plaques. Això coincideix amb el descrit a l'apartat 5.4.4.1 on, en efecte, la deposició seca gravitatòria tenia un paper poc rellevant en la deposició atmosfèrica de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> i S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. I també coincideix amb el proposat per diferents autors per el S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. (Coe and Lindberg, 1987, Lindberg and Lovett, 1992, Lindberg, 1992, Puckett, 1990a) i el N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (Lovett and Lindberg, 1993, Puckett, 1990a, Tsutumi, 1984)

3) En el cas del Ni, Mg<sup>2+</sup> i F hi ha una interacció entre la deposició seca de partícules petites i la lixiviació provinent sobretot de les inflorescències (apartat 7.4.1.). Així, nosaltres hem descrit l'enriquiment del Mg<sup>2+</sup> en el trascol com procedent sobretot del rentat de la deposició seca de partícules petites, procedents probablement d'aerosols marins, i en menor mesura per la lixiviació de la capçada (apartats 5.4.2.2. i 5.4.4.2) coincidint amb altres en el cas de la lixiviació (Bellot and Escarré, 1990, Fahey, 1988, Rodà, 1983). i també en el cas de deposició seca d'aerosols marins (Miller and Miller, 1976, Parker, 1983, Rodà 1983, Ragsdale et al, 1992) . En el cas del F el seu enriquiment en el trascol i escolament cortical semblava procedir de la deposició seca d'aerosols (apartat 5.4.4.1). En el capítol 6, hem proposat que el Ni present al trascol i escolament cortical provenia de la lixiviació d'elements interns i que a RP presentava un màxim molt acusat al Juny del 96. Tantmateix el Ni recuperat als rentats seqüencials no reflexaven el comportament esperat en un element lixiviat i la seva possible procedència de les inflorescències és poc concluent a LC i no s'ha pogut establir a RP. Mahendrapa (1987) tampoc troba lixiviació de Ni, sinò que detecta una retenció a nivell de

capçada. Per tant cal aprofundir molt més per poder entendre la procedència del Ni en la recuperació del rentat de branques i en l'enriquiment del trascal i l'escolament cortical.

Per altra banda, el Cu, Zn, i  $\text{N-NO}_3^-$  presenten percentatges molt alts de deposició en plaques respecte el rentat de branques (taula 7.3.), això es pot interpretar com a un aport considerable de la deposició seca gravitatòria sobre la deposició seca total. No obstant, això també podria ser degut a una absorció d'aquests elements per les fulles, absorció que evidentement no se dona en les plaques de metacrilat. Així a LC els aportes de Cu i Zn al rentat de les branques inferiors és són majors que a les superiors (veure taula 7.2). L'existència d'un procés d'absorció a la capçada, l'hem descrit ja a l'apartat 6.4.4.2, on vèiem que resultava superior a LC. Però a més, aquest resultat sembla indicar que, les fulles, o la microflora i microfauna que es troba sobre les fulles o branques apicals, tenen un paper important en aquesta absorció. A més, podem afirmar que aquesta absorció es dona a partir de la deposició seca, ja que sembla difícil pensar que en el procés de rentat de 3 minuts pugui haver una absorció significativa. A RP o bé és menor l'absorció, o la deposició seca ha estat superior. El més probable seria que la deposició és major, ja que és el que ha passat amb tots els altres elements.

En els aportes de  $\text{Cl}^-$  i  $\text{Na}^+$  hem establert que la lixiviació era poc important (apartat 7.4.1.). Aleshores els aportes en el rentat de branques serien deguts a la deposició seca en especial de partícules petites ja que el percentatge de deposició seca gravitatòria recollit a les plaques no és molt gran (taula 7.3.).

Als aerosols de  $\text{Na}^+$  se'ls assigna sobretot un origen marí (Miller and Miller, 1976, Parker, 1983, Ragsdale et al, 1992, Rodà, 1983), (veure també apartat 5.4.2). Si acceptem que el  $\text{Na}^+$  té sobretot un origen marí podem cacular els aportes de  $\text{Cl}^-$  que tenen el mateix origen (veure apartat 5.4.2.2). Obtenim que el percentatge de  $\text{Cl}^-$  que prové d'aerosols marins és: per les plaques un 28% i un 37% a LC i a RP respectivament i per les branques superiors un 41% i un 28% a LC i a RP respectivament. Per tant una gran part del  $\text{Cl}^-$  prové d'una altra font.

Cal però matitzar aquest resultat en el cas dels aportes provinents del rentat de branques, ja que, tal com vam descriure a l'apartat 5.4.4.1, es pot donar una certa absorció de  $\text{Na}^+$  a nivell de capçada. Així en el cas de LC, el  $\text{Na}^+$  recuperat en el rentat de les fulles inferiors (taula 7.2) és lleugerament superior al de les fulles

superiors, que pot ser un indicador d'una certa absorció de  $\text{Na}^+$  (també descrit a l'apartat 5.4.4.1).

Encara que la deposició seca gravitatòria de  $\text{Cl}^-$  és molt similar entre ambdues zones, la deposició seca d'aerosols és molt superior a RP, ja que els aportats en el rentat de branques són aproximadament el doble. Això implicaria una possible font de deposició seca de  $\text{Cl}^-$  que afecta més a RP i arriba en forma de deposició seca en forma d'aerosols, coincidint amb la conclusió obtinguda a l'apartat 5.4.2.

En resum: la major part de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{S-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{N-NO}_3^-$ ,  $\text{N-NH}_4^+$ ,  $\text{Zn}$  i  $\text{Cu}$  recuperat en el rentat de branques procedeix de la deposició seca acumulada en les fulles. En el cas del  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{F}^-$ , pot haver un cert aport procedent de la lixiviació, sobretot de les inflorescències i la part procedent de la deposició seca és principalment en forma de partícules petites. En la deposició seca de  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$  i  $\text{N-NO}_3^-$  predomina clarament la deposició seca gravitatòria, tot i que en el cas del  $\text{Cu}$  i  $\text{Zn}$  hi ha una absorció a nivell de capçada que pot fer sobrevalorar aquesta importància. En el cas del  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  i  $\text{Ca}^{2+}$  l'aport en forma de deposició gravitatòria és menor respecte a la deposició seca de partícules petites, i finalment, en el aport de deposició seca de  $\text{S-SO}_4^{2-}$  i  $\text{N-NH}_4^+$  predomina clarament la deposició de partícules petites per impactació sobre la deposició gravitatòria de partícules majors. Finalment, en el cas del  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$  i  $\text{Pb}$  les dades obtingudes no permeten valorar la importància relativa de la deposició seca gravitatòria de partícules grans respecte la deposició seca total.

### **7.4.3 Orientacions per futurs experiments de rentat de branques i superfícies artificials**

La variabilitat en els aportats provinents principalment de la lixiviació han presentat una gran variabilitat espacial i temporal, influenciada per la gran variabilitat fenològica que les branques apicals de l'alzina presenten en una època de creixement (apartat 7.4.1). En els elements procedents principalment de la deposició seca també hem detectat una alta variabilitat temporal, expressada per les diferències significatives mostrades entre períodes en el rentat de branques i plaques (taula 7.4) Això implica que es donen variacions molt brusques en la deposició seca a escala temporals molt curtes, en el nostre cas de dies, que

coincidiràn probablement amb variacions també brusques de les concentracions d'aquests elements en l'atmosfera (Chester et al, 1996, Mateu et al, 1996). Si bé és veritat que les variacions dels diferents elements entre períodes no presenten un mateix patró per aquests elements procedents de la deposició seca.

Aquesta alta variabilitat registrada així com les limitacions que les dades obtingudes presentaven en la interpretació del comportament de certs elements ens porten a proposar alguns suggeriments per futurs experiments similars a aquests en alzinars d'aquestes característiques:

1) rentar fraccions de la capçada separatament: fulles en diferents etapes de creixement i inflorescències també en diferents moments de maduració. Especialment important en cas dels rentats seqüencials.

2) Realitzar al menys un rentat seqüencial més de branques amb diferències de 5 min.

3) augmentar el nombre de branques i plaques mostrejades així com el nombre de períodes d'exposició

4) realitzar l'experiment de rentat de branques en diferents períodes de l'any, per exemple un en època de creixement, un en època de floració i un altre en èpoques que no hi hagi creixement.

5) mantenir la mateixa branca en els diferents períodes d'exposició, això només es pot fer en cas d'estar en una època en que l'alzina no brota.

#### **7.4.4 Diferències entre la zona de LC i RP**

Tots els elements recuperats a les branques i/o a les plaques excepte el N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> i el Co en el cas de les branques i el Zn, Mn i Cu a les plaques han resultat significativament superiors a RP que a LC. Això implica que:

1) La lixiviació ha estat superior a RP pel K<sup>+</sup> i Mn probablement degut a un estat nutricional millor del bosc de RP, que es troba en una zona de sòls més profunds (apartat 5.4.5). Hi ha hagut també una major floració a RP que pot haver propiciat també una major lixiviació de K i Mn però també de Mg<sup>2+</sup> i F<sup>-</sup>.

2) A la zona de RP, que es troba en una zona relativament més exposada a la contaminació procedent del Vallès i del Barcelonès, en efecte hi ha major deposició seca d'aerosols de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> i N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> i de deposició seca gravitatòria de Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, i S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

3) En el cas dels metalls pesants la diferència en la deposició gravitatòria acumulada a les plaques dels que han resultat detectables (Cu, Mn i Zn) no ha estat significativa. En la recuperació del rentat de branques de Pb hi ha un valor significativament superior a RP, que ipot ser conseqüència de la major influència que el tràfic de vehicles a la zona viària del Vallès pot tenir sobre RP respecte de LC. El valor del Cu procedent de les branques superiors és el doble a RP que a LC (veure taula 7.2) i encara que la deposició seca gravitatòria sigui molt semblant i pugui haver certa absorció més gran a LC que a RP, sembla raonable pensar que hi ha realment major deposició seca d'aerosols de Cu a RP, i probablement, encara que la diferència és menor, també de Zn.

4) El  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  i  $\text{F}^-$  presente una interacció significativa entre zona i període (taula 7.4). Excepte per el  $\text{Na}^+$ , en tots els períodes d'exposició el valor de Rp esra major, per tant això implica que a més de ser la seva deposició seca de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  i  $\text{F}^-$  major a Rp que a LC, hi ha episodi de major deposició que afecten més a RP que a LC. A més, en el cas del Cl no està relacionat amb el Na, i, per tant no sembla procedir de la influència d'aerosols marins.

En resum, la zona de RP, en una posició topogràfica relativament més exposada a la contaminació procedent del Vallès i del Barcelonès respecte la zona de LC, ha rebut durant els cinc períodes d'exposició, major deposició seca de:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{N-NO}_3^-$ ,  $\text{N-NH}_4^+$ , Pb, Cu i Zn que la zona de LC.



## **Capítol 8**

**Contingut de metalls traça a *Parmelia caperata*  
(L.) Ach. en relació als fluxos de deposició  
global, trascol i rentat de branques en dos  
alzinars del Montseny**

## **8 Contingut de metalls traça a *Parmelia caperata* (L.) Ach. en relació als fluxos de deposició global, trascol i rentat de branques en dos alzinars del Montseny**

### **8.1 Introducció**

L'ús dels líquens com a bioindicadors de la qualitat atmosfèrica és conegut des del segle passat (Nylander, 1866). Més recentment, l'ús dels líquens com a bioindicadors ha esdevingut una pràctica habitual en els estudis de qualitat de l'aire (Hawksworth and Rose, 1976; Déruelle and Lallemand, 1983, Puckett, 1988). El coneixement actual sobre els líquens i la qualitat ambiental ha estat revisat per Henderson (1996).

Els líquens depenen dels nutrients procedents de la deposició seca i humida pel seu creixement i metabolisme (Nash III and Egan, 1988, Nash III, 1996). A més, els espais intercel·lulars del tal·lus del líquen poden acumular metalls pesants en forma particulada o units al llocs d'intercanvi catiònic. En conseqüència, els líquens són molt efectius en retenir metalls pesants de l'ambient (Brown and Becket, 1985). Per exemple, aquest efecte ha estat àmpliament observat en líquen que creixen sota la influència d'emissions industrials de contaminants o procedents del tràfic (Gasparo et al., 1989, Nash III and Egan, 1988, Olmez et al., 1985, Nieboer and Richardson, 1981), i constitueix la base per la utilització dels líquens com a indicadors ambientals.

En aquest treball es vol comparar la concentració dels metalls (Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Co, Ni i Hg) en extractes del tal·lus de *Parmelia caperata* amb la deposició atmosfèrica d'aquest metalls en les dues zones s'estudi, que presenten una posició contrastada respecte a la influència dels contaminants atmosfèrics de l'àrea barcelonina. Les concentracions de metalls han estat mesurades en extractes amb aigua destil·lada del tal·lus del líquen i la deposició atmosfèrica amb les concentracions i aportos obtinguts per aquest metalls en la deposició global i el trascol (capítol 6) i en l'experiment de rentat de fulles (capítol 7). Així, en aquest capítol pretenem:

- 1) avaluar l'efecte de la posició contrastada d'aquestes dues zones respecte a la influència de la contaminació en la deposició de metalls pesants

2) comparar la concentració d'aquest metall en els talus de *Parmelia caperata* amb les concetracions i aports d'aquest metalls en la precipitació, el trascol i l'aigua de rentat de les fulles.

## **8.2. Material i mètodes**

### **8.2.1 Àrea d'estudi**

El treball es va dur a terme a l'estació biològica de La Castanya (LC) i a Riera de Sant Pere de Vilamajor (RP), descrites al capítol 2. Com ja s'explica en aquest capítol introductori, la localització de LC, degut a la seva posició topogràfica, representa una posició relativament més protegida de la contaminació del Barcelonès i del Vallès Oriental que la localització de RP.

### **8.2.2. Obtenció de la concentració i els aportes de metalls pesants de la deposició global, el trascol i el rentat de fulles.**

El mostreig de la deposició global i el trascol es troben descrits al capítol 2 i els aspectes metodològics que afecten als resultats dels metalls pesant es troben a l'apartat 6.2. En el cas del rentat de fulles, la descripció de la metodologia de mostreig així com dels protocols d'anàlisi es troba a l'apartat 7.2. Durant el capítol ens referirem de forma conjunta a la deposició global, el trascol i al rentat de branques com les variables de deposició.

### **8.2.3 Anàlisi dels metalls pesants acumulats al tal.lus del líquen.**

Es va escollir treballar amb *Parmelia caperata* per que: 1) té una àrea de distribució ampla 2) és senzill d'identificar, i 3) la seva morfologia foliàcia facilita la seva manipulació. El fet de ser un líquen epífit fa molt poc probable la incorporació de metalls pesants provinent del substrat de subjecció (BARGAGLI, 1990).

El mostreig dels líquens es va fer a finals de Juny de 1996. Vam mostrejar 15 tal.lus d'uns 5-8 cm de diàmetre. Aquest tamany de tal.lus correspondria amb tal.lus de 12-18 anys d'edat (Showman, 1976, Fisher and Proctor, 1978, Hill, 1981). Es van escollir tal.lus que pertanyessin cadascun a un sol individu de *Parmelia caperata* i que aparentment no presentessin danys, evitant aquells tal.lus que tenien a sobre qualsevol altre tipus d'organisme (altres líquens, molses.. etc). Per tal d'assegurar la màxima exposició a la deposició atmosfèrica incident sobre el bosc, els tal.lus estaven situats a branques de la meitat superior de la capçada. Totes les branques formaven un angle sobre l'horitzontal que oscilava entre 0 i 45°. Els arbres escollits eren sempre alzines (*Quercus ilex* L.) que ocupaven una

posició dominant dins del bosc. Aquestes alzines estaven situades prop de les parcel·les de trascol, de manera que totes les alzines estaven a una distància entre 1 a 7 m des de la perifèria d'alguna d'aquestes parcel·les.

Un cop escollit l'individu a mostrejar, es separava el tal·lus del substracte i es guardava en una bossa de paper. Al laboratori es netejaven les dues superfícies del tal·lus amb aigua desionitzada (conductivitat  $<1\mu\text{S}/\text{cm}$ ) i després es dessecava a l'estufa per obtenir el pes sec. Un cop pesat es triturava en un morter de vidre esmirilat fins fer pols. A continuació es barrejava la mostra amb uns 40 ml d'aigua destil·lada i es posava en agitació durant 2 hores. La dissolució es filtrava al buit (filtre milipore  $0.45\ \mu\text{m}$ ) i després s'acidificava (0.3%  $\text{HNO}_3$ ) per poder ser analitzada, les mostres es guardaven a  $-20^\circ\text{C}$  i a la foscor fins el dia dels anàlisi. Si bé hi havia 15 mostres per cada zona durant aquest procés, per diferents motius (tal·lus danyats, possibles contaminacions) es van refusar algunes quedant 12 mostres per LC i 14 per RP.

L'anàlisi dels metalls pesats d'aquestes mostres es va realitzar als Serveis d'anàlisi de la Universitat de Barcelona mitjançant la tècnica de ICP (Inducció Acoplada de Plasma) de Masses. (taula 2.3).

La concentració dels metalls pesants en el tal·lus del líquen s'expressa en  $\mu\text{g}$  de metall/g pes sec de líquen. L'aigua destil·lada que hem utilitzat en la extracció presentava una lleugera contaminació de Cu i Zn (apartat 6.2.2). Tal com proposem en aquest mateix apartat del capítol 6, per corregir aquest efecte, hem calculat les concentracions d'aquests dos metalls a l'aigua destil·lada, restant a la concentració obtinguda en la extracció, els valors mitjans detectats a l'aigua destil·lada.

#### **8.2.4 Tractament estadístic**

Es va comparar la concentració de metalls pesats (expressat en  $\mu\text{g}$  de metall/g pes sec) en els líquens d'ambdues zones, mitjançant un ANOVA on el factor era la zona. Es va fer una transformació logarítmica de les dades per normalitzar la distribució i evitar l'heteroscedasticitat de les variàncies. Les comparacions de la concentració dels metalls pesants a la deposició global i el trascol es van fer tal com s'explica a l'apartat 6.2.5 i la comparació entre els metalls obtinguts al rentat de branques tal com s'explica a l'apartat 7.3.3.

## 8.3 Resultats i discussió

### 8.3.1 Comparació entre zones

A la taula 8.1 i a la figura 8.1 a, es mostren, per les dues zones, la concentració mitjana dels diferents metalls en *Parmelia caperata* (expressats en µg del metall/g pes sec).

Taula 8.1 Mitjana aritmètica (desviació estàndard) de les concentracions de metalls en els extractes del líquen, la deposició global, el trascol i el rentat de branques en les dues zones del Montseny.

Metall	Zona	Extracte del líquen µg g <sup>-1</sup> pes sec	Deposició global µg L <sup>-1</sup>	Trascol µg L <sup>-1</sup>	Rentat de branques ng cm <sup>-2</sup> dia <sup>-1</sup>
Zn	LC	51.7±12.9	24.9±13.9	22.6±8.45	2.81±1.30
	RP	83.1±24.7	26.4±16.1	26.6±7.95	4.39±2.68
Pb	LC	16.4±4.6	.588±.372	.986±.550	.0948±.0452
	RP	14.9±7.1	.784±.511	1.42±.610	.173±.0970
Cu	LC	4.01±0.93	.754±.648	.993±.534	.126±.091
	RP	7.49±2.15	.736±.537	1.55±.856	.272±.300
Ni	LC	1.77±0.76	nd*	1.07±.675	.217±.142
	RP	2.03±1.28	nd	1.12±.623	.432±1.00
V	LC	.916±0.24	.596±.498	.584±.198	nd
	RP	2.00±0.68	.843±.800	1.02±.303	nd
Cd	LC	.508±1.70	.759±.711	.801±.364	nd
	RP	1.30±0.61	.719±.607	.783±.243	nd
Co	LC	.299±0.15	nd	nd	.0391±.0409
	RP	.178±0.07	nd	nd	.0177±.0093

nd\* significa no detectat.

L'abundància dels metalls en el tal·lus del líquen segueix aquest ordre: Zn >> Pb >> Cu > Ni > V > Cd > Co. El Cr i el Hg van resultar indetectables amb la tècnica emprada. Aquesta valors de concentració de metalls en *Parmelia caperata* en el Montseny es troben prop del límit superior del rang de concentracions citats a

la bibliografia per líquens foliacis epífits en llocs de baixa contaminació atmosfèrica : per exemple per *Parmelia sulcata* (Bargagli, 1990), *Hypogymnia physodes* (Lippo et al., 1995), *Parmelia rufecta* (Olmez et al., 1985) i la mateixa *Parmelia caperata* (Loppi et al., 1994, Olmez et al., 1985). Cal considerar però que en els estudis citats, el tal·lus del líquen es sotmés a una digestió o a una combustió, en canvi el nostre procediment és menys agressiu, ja que consisteix només en una trituració i dissolució en aigua, pel que és probable que capturem concentracions menors. Amb el nostre mètode detectem metalls localitzats als espais intercel·lulars, però també, una part indeterminada procedent de l'interior de les cèl·lules trencades en el processament de la mostra. Brown and Brown (1991) han demostrat que la lisis de les cèl·lules allibera materials intercel·lulars rics en  $K^+$ . Això provocaria un alta concentració de  $K^+$  en l'extracte. Com nosaltres hem observat una concentració bastant alta de  $K^+$  (una mitjana de 3 i 5 mg g<sup>-1</sup> de pes sec per LC i RP respectivament), assumim que els metalls traça són de procedència extracel·lular però també provenen de l'interior de les cèl·lules.

El contingut dels metalls pesants en l'extracte del líquen obtingut a ambdues zones s'ha comparat als dos llocs mitjançant un ANOVA. Les concentracions de Zn, Cu, V i Cd van ser significativament superiors en els extractes dels líquens procedents de la zona més exposada (RP). Aquest fet implica que els líquens de RP estan sotmesos a una atmosfera amb major contingut de metalls pesants que en el lloc més protegit (LC). Si examinem la concentració dels metalls pesants a la deposició global, representativa de la deposició humida (Àvila and Alarcon, in press), i al trascol (el qual inclou una fracció provinent de la deposició seca incident a les capçades (Parker, 1983)), podem veure que les diferències entre llocs en la deposició global no són significatives per cap dels metalls pesants analitzats. Tanmateix, les concentracions de trascol de Pb, Cu i V foren significativament superiors a RP (figura 8.1 d, veure també taula 6.5). Això indicaria que la diferència de la deposició d'aquests metalls correspon més a mecanismes de deposició seca que de deposició humida.

Aquesta hipòtesi es corrobora amb els resultats del rentat de fulles, ja que es pot assumir que per aquests metalls la major part dels seus aportos en el rentat de fulles procedeixen de la deposició seca acumulada sobre les fulles (capítol 7). La comparació entre les concentracions de metalls del rentat de branques dels dos

llocs indiquen una deposició seca superior de Zn, Pb, Cu i Ni en el lloc més exposat. Només el Co mostra major recuperació en el rentat de les fulles a LC, tot i que la diferència no és significativa (figura 8.1 b i taula 7.4). El V no es va detectar en aquest experiment.

En resum, tal com hem discutit al capítol 6 i 7, la major deposició de Zn, Pb, Cu, V i Cd en la zona de RP respecte de LC és deguda principalment a una major deposició seca d'aquest metalls, mentre que l'aport en forma de precipitació ha estat similar en ambdues zones. En el cas del Ni, el trascol fou superior a LC, però l'experiment de rentat de fulles mostrava major quantitat a RP (figura 8.1 b i taula 6.3) Aquest comportament contrastat podria estar influenciat per la diferència en el període de mostreig dels dos experiment. Finalment, el Co, les concentracions a la deposició global, el trascol i el rentat de braneus són massa baixes per ser detectades.

Taula 8.2. Aports anuals (en g ha<sup>-1</sup> any<sup>-1</sup>) en la deposició global, el trascol i el trascol net dels metalls pesants analitzats a LC i a RP. El cobalt no s'ha inclòs ja que no s'ha detectat ni en la deposició global ni en el trascol. Les dades provenen de la taula 6.3, en el càlcul del trascol net s'han considerat els aports d'escolament cortical encara que no els expressem aquí.

Metall	Zona	Deposició global	Trascol	Trascol net
Zn	LC	237.1	180.9	-51.4
	RP	206.5	177.6	-17.5
Pb	LC	6.06	6.81	0.985
	RP	6.84	8.63	2.39
Cu	LC	6.78	6.83	0.348
	RP	5.71	8.79	3.68
Ni	LC	nd	6.87	7.05
	RP	nd	7.50	7.92
V	LC	4.71	4.68	0.108
	RP	5.62	6.99	1.83
Cd	LC	9.09	6.24	-2.63
	RP	7.25	5.61	-1.20

nd\* significa no detectat.



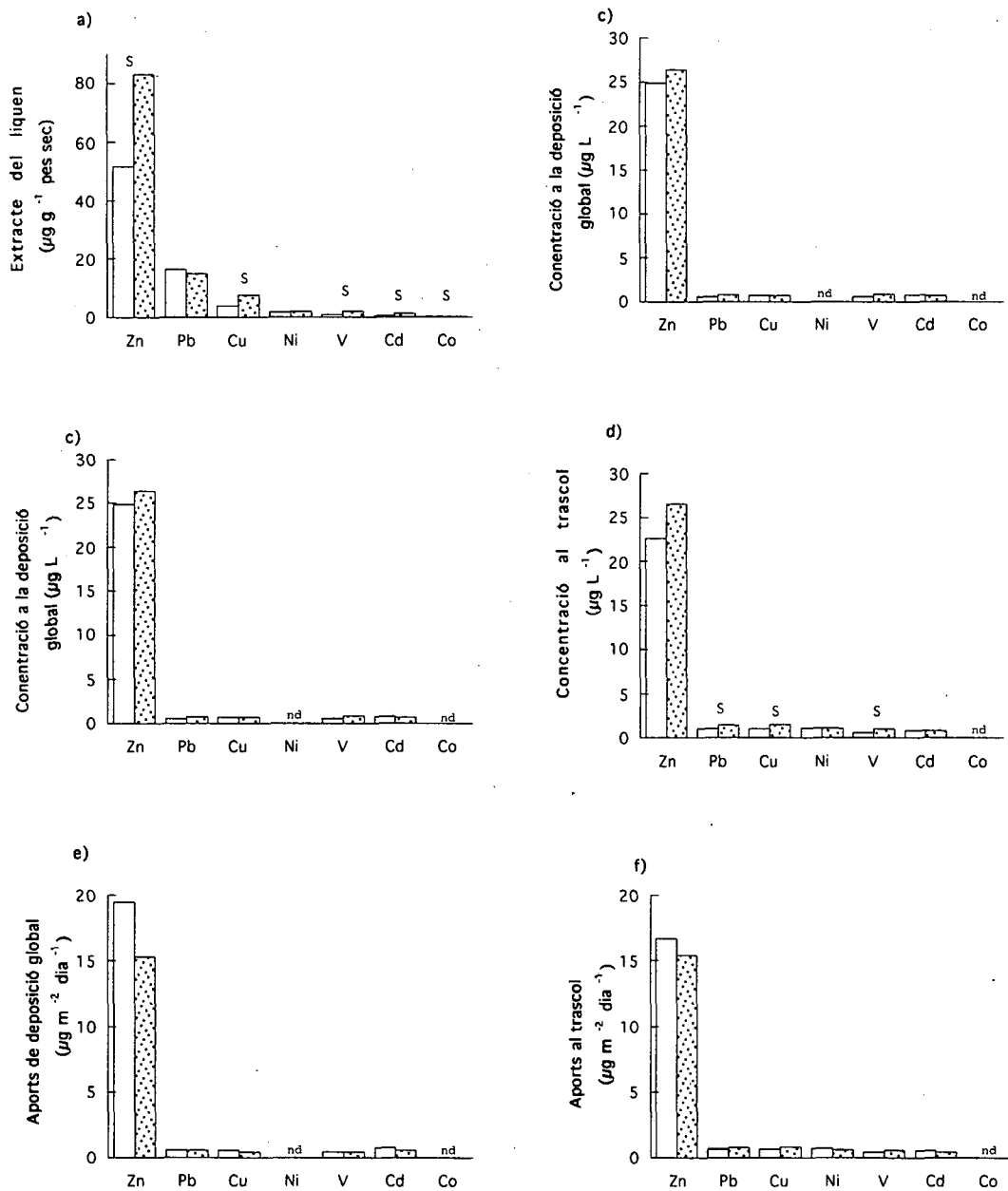


Figura 8.1 Es representen les concentracions dels metalls pesants en *Parmelia caperata* (a), en el trascal (c) i en la deposició global (d) i els aports recuperats en el rentat de branques (b) així com aports diaris d'aquest metalls al trascal i a l'escolament cortical. Període de mesura del trascal i l'escolament cortical des del 23/1/95 al 25/6/96. nd indica que no es va detectar el metall en aquest tipus de mostra.

S indica que les diferències entre zones són significatives. Per totes les gràfiques les columnes blanques corresponen a LC i les ombrejades a RP.

### 8.3.2 Comparació del contingut dels metalls pesant en els líquens i en les variables de deposició.

La comparació entre l'abundància en que hem trobat els metalls en *Parmelia caperata* i l'abundància en que els hem trobat en les mesures de deposició atmosfèrica pot ser una bon estima del comportament d'aquest líquen com bioindicador de la deposició d'aquests metalls pesants. En l'extracte del líquen el Zn ha estat molt abundant, Pb i Cu presenten concentracions intermitges, i Ni, V, Cd i Co presenten concentracions molt baixes (figura 8.1 i taula 8.1). Similarment, el Zn fou també el metall més abundant a la deposició global, al trascol i al rentat de branques, i el V, el Cd i el Co presenten valors molt baixos, tant si considerem les concentracions (taula 8.1) com els fluxos de deposició (taula 8.2). De fet, el Co presenta la concentració més baixa en el líquen i no ha estat detectada ni en el trascol ni en la deposició global.

Tantmateix, hem trobat certes diferències entre l'abundància relativa d'alguns metalls en el líquen i en les mesures de deposició. Per exemple, Pb i Cu presenten una abundància intermitja en el líquen (figura 8.1 a) però es troben en el trascol en quantitats només lleugermant superiors que els metalls menys abundant, tant si considerem la concentració com els aportos anuals (figures 8.1. d, f). Igualment, l'ordenació difereix del del rentat de branques, on el Ni és el segon més abundant després del Zn (figura 8.1 a).

Hi ha diferents factors que poden explicar les diferències entre el patró d'abundància de metalls pesants observat en el líquen i en les variables de deposició. Primer, ha estat descrit que el Pb i el Cu, com metalls divalents, són més eficientment capturats pels líquens que altres metalls de valència superior, com Ni, Zn o Co (Brown and Beckett, 1985, Brown and Brown, 1991). Per tan, inclús si la deposició seca d'aquest metalls fora molt baixa, com sembla que és el nostre cas (indicat pel trascol i el rentat d'embuts), el líquen retindria més efectivament Pb i Cu que els altres metalls traça. Segon, els tal.lus tenien entre 12 i 18 anys d'edat, edat calculada aplicant les taxes de creixement publicades per *Parmelia caperata* (Showman, 1976, Hill, 1981). Mentre les concentracions de Pb, i de tots els metalls, en el tal.lus és el resultat de l'acumulació del Pb durant els temps de vida del líquen, els aportes Pb en les variables de deposició pertanyen només a un període

recent i més curt. Com a conseqüència de la introducció de la benzina lliure de plom hi ha hagut un descens dels valors d'immisió del Pb i per tant, possiblement també en la seva deposició (DGQA, 1994, Johnson et al., 1995, Jones et al, 1991). Les altes concentracions de Pb en els líquens mostrejats podrien estar reflectint les deposicions de Pb d'anys anteriors que probablement esren superiors a les actuals (que són les registrades per les altres variables)

La concentració de Pb en el líquen és superior a la del Cu, tot i que la deposició d'ambdós metalls té valors similars (figura 8.1. a-f). Aquesta diferència es pot explicar per diversos factors. 1) com acabem de comentar, el descens del Pb en l'atmosfera en els darrers anys, 2) *Parmelia caperata* pot no comportar-se com un filtre passiu respecte el Pb i el Cu; Glenn et al. (1991) mostren que el Cu presenta major toxicitat per al líquen que el Pb, pel que el líquen podria discriminar contra aquest metall. 3) solucions que contenen Pb poden desplaçar al Cu unit a les parets cel.lulars del líquens (Brown and Brown, 1991)

El crom i el mercuri estan sota dels límits de detecció en l'extracte del líquen i també en l'aigua de la deposició global, el trascol i el rentat de fulles, possiblement indicant que les quantitats dipositades són massa petites per que sigui possible detectar-les en el líquen.

#### **8.4 Conclusions**

L'anàlisi dels metalls pesants (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg i Pb) presents als extractes amb aigua destil.lada de *Parmelia caperata* i a les variables de deposició (la deposició global, el trascol i el rentat de fulles) en els dos boscos sotmesos a una diferents exposició diferents a una atmosfera contaminada han mostrat que:

- 1) Les concentracions de Hg i Cr es troben osta del límit de detecció de l'anàlisi ICP-MS (0.1 i 2 ppb, respectivament) en els líquen i en les mesures de deposició.
- 2) Les concentracions de Zn, Cu, V i Cd en el líquen van ser superiors al lloc amb una major exposició a la contaminació (RP).
- 3) L'ordre d'abundància del metalls pesants en els líquens ha estat similar al presentat en les variables de deposició, excepte per Pb i Cu. En ambdós casos, el Zn presenta la major concentració i Ni, V, Cd i Co concentracions molt baixes.

4) Plom i Cu tenen concentracions intermitges en el líquen però baixes en les mesures de deposició. Això s'ha interpretat considerant la major afinitat del Pb i el Cu pels llocs d'intercanvi en la paret cel·lular del líquen, i per la disminució de les emissions de Pb en els darrers anys.

*Parmelia caperata* pot ser utilitzada com un bon indicador de la deposició de metalls pesants per que reflecteix la diferència entre els dos boscos i presenta una ordenació d'abundància dels metalls que reflecteix el de les variables de deposició, excepte pel Cu i el Pb els quals tenen major afinitat pels llocs d'intercanvi dels teixits del líquen. Aquesta abilitat de *Parmelia caperata* per indicar la deposició de metalls pesants, junt amb la senzillesa del seu mostreig i manipulació, la seva àmplia distribució i la seva fàcil identificació sugereixen que el procediment d'extracció aquí descrit pot ser utilitzat per establir gradients de deposició atmosfèrica de metalls pesant a una escala geogràfica general.

**Capítol 9**  
**Conclusions Generals**

## 9 Conclusions Generals

### • Hidrologia

- El volum setmanal de trascol i escolament cortical augmenta i el de intercepció disminueix linialment quan augmenta el volum de precipitació setmanal.<<<
- El % de trascol i d'escolament cortical setmanal augmenta amb el volum setmanal de precipitació seguint una distribució logarítmica. El % de intercepció disminueix en augmentar el volum de precipitació setmanal seguint una relació logarítmica en el cas de LC i exponencial per RP.
- El volum de pluja setmanal necessari per enregistrar trascol és menor que per enregistrar escolament cortical.
- En alzinars amb una estructura àrborea ben constituïda, el percentatge d'intercepció en un determinat període depèn per una banda de la distribució volumètrica de les precipitacions (volums setmanals alts impliquen menor intercepció), però també de l'àrea basal del bosc, de manera que a més àrea basal major intercepció i viceversa.
- El percentatge de precipitació que arriba al sòl dels bosc com a escolament cortical és molt inferior al que arriba en forma de trascol.
- La variabilitat temporal del volum setmanal de precipitació, trascol, escolament cortical i intercepció és molt alta i no ha mostrat cap patró estacional. Per tant, treballs que pretenen estudiar la variabilitat estacional de la hidrologia d'una alzinar mediterrani, necessàriament han de considerar intervals de temps netament superior a 1 o 2 anys.
- La variances dels volums de trascol, escolament cortical i intercepció setmanals s'explica en un percentatge molt alt per la variació setmanal en el volum de precipitació. Un percentatge molt inferior d'aquesta variabilitat depèn de la intensitat màxima de la pluja (registrada en intervals d'uns pocs minuts), de manera que pluges amb intensitats puntuals altes provoquen un augment del volum de trascol (però no de l'escolament cortical) i una menor intercepció. Aquesta variabilitat però ha resultat independent de la intensitat mitjana de la

precipitació, així com de la velocitat mitjana del vent durant i immediatament després de la precipitació.

- La mitjana del volum de trascol no difereix significativament entre els col·lectors de trascol considerats individualment o agrupats en parcel·les, però la mitjana del volum d'escolament cortical sí difereix significativament entre els diferents arbres mostrejats.
- La variabilitat espacial entre els col·lectors de trascol disminueix de forma exponencial segons augmenta el volum de precipitació.
- Existeix un patró espacial en la distribució de l'aigua de trascol que arriba al sòl del bosc, el qual és molt robust en quant a la seva repetitivitat en el temps. Si bé aquest patró ve determinat per l'efecte de la capçada, cap de les característiques mesurades en aquest treball (distància al tronc, posició relativa en la capçada, diàmetre normal, gruix de capçada i coeficient de precipitació lliure) permet explicar aquest patró de forma clara.
- L'escolament cortical també manté un patró espacial de forma robusta en el temps. Tantmateix el volum que s'escola pel tronc resulta totalment independent del tamany de l'arbre. Probablement, la forma de la capçada influeix més el volum recollit per cada arbre.
- La variabilitat espacial del volum de trascol és inferior a la variabilitat temporal i viceversa en el cas de l'escolament cortical. Per tant, un augment en el nombre d'episodis de mostreig disminuiria més l'error global en la estima del trascol setmanal que un augment del nombre de col·lectors. En canvi, un augment en el nombre de col·lectors d'escolament cortical disminuiria de forma més eficient l'error global en l'estimació del volum setmanal d'escolament cortical, que no un augment del nombre de setmanes de mostreig.
- La disminució de l'error en l'estima del trascol setmanal en augmentar el nombre de col·lectors és menor segons augmenta el nombre de col·lectors de trascol utilitzats en la seva estimació.
- El nombre de col·lectors necessari en els alzinars de LC i RP per estimar el volum mitjà de trascol setmanal sense superar el 10% d'error en la seva estimació seria de 9-11 col·lectors (situats a l'atzar en una superfície total de



314.5 m<sup>2</sup>), l'error estaria entre el 10 i el 5 % utilitzant entre 9-11 i 22-23 i si haguessim utilitzat més de 23 col.lectors l'error seria inferior al 5%.

- Si utilitzem un nombre de col.lectors molt petit però augmentem molt el nombre de mostrejos podem obtenir valors de volum mig de trascol per tot el període força acceptables, però l'error en el volum setmanal d'un mostreig concret serà molt gran.
- Alzinars en zones amb règims de precipitació amb molts episodis de pluja però de volum petit necessitem major nombre de col.lectors per aconseguir la mateixa exactitud en la valoració del trascol setmanal que en zones amb el mateixa volum de trascol anual però amb menys precipitacions però de major volum.

## **Química**

### **Deposició global**

- Precipitacions de major volum impliquen concentracions dels diferents ions i metalls pesants, conductivitat i alcalinitat menor, amb l'excepció de la concentració d'H<sup>+</sup>.
- El Zn ha resultat ser el metall més abundant a la deposició global tant a LC com a RP. Aquest resultat coincideix amb el que descriuen la majoria d'autors que hem consultat
- LC i RP presenten concentracions de metalls pesants a la precipitació clarament inferiors al detectats a altres zones
- Els boscos de LC i de RP reben una deposició de Cd especialment gran respecte altres metalls , l'origen de la qual no coneixem.
- El Pb es troba en aquest dos alzinars en quantitats relatives inferiors als presentats a altres treballs, possiblement reflexant la disminució de les emissions d'aquest metall per la implantació massiva de la benzina sense plom al nostre país en la darrera dècada.

- La deposició global de Cu, Pb i Cd estaria dominada per la deposició humida i la del Mn, V i Zn per via humida i també seca i en ambdós casos amb un origen llunyà.
- En pluges més àcides abunden més els metalls pesants, en especial Cd, Cu i Pb i en menor mesura Zn i no trobem una associació amb el SO<sub>4</sub>.
- Un pH alt de l'aigua podria implicar un percentatge de metalls pesants en dissolució menor que en zones amb pluja més àcida, que implicaria una subestimació respecte a altres situacions. En futurs estudis del contingut de metalls pesants en zones amb pluges alcalines caldrà plantejar-se una acidificació prèvia al filtratge de la mostra.
- Les pluges de fang representen un aport molt important en la deposició global anual d'alcalinitat, Ca i Mn. Dues setmanes amb pluges de fang representen el dels aportes d'alcalinitat el del Ca i el de Mn a LC i Rp respectivament.
- Les masses d'aire marí són relativament netes en metalls pesants a la nostra zona d'estudi.
- La deposició global de Pb, V i Mn (en el cas del Mn si eliminem l'efecte de les pluges de fang) sembla estar influenciada principalment per fonts d'emissió situades en zones geogràfiques properes, mentre que la deposició global de Cu, Zn i Cd semblen estar més influenciades per fonts de contaminació d'origen més llunyà.

### **Trascol i escolament cortical**

- Hi ha un efecte de dil·lució en l'aigua de l'escolament cortical, ja que la primera pluja que arriba al sòl del bosc en forma de trascol és la de major concentració
- El K, el Mn i el Ni i Mg en menor mesura, incrementen el seu contingut al trascol degut a un procés de lixiviació de l'interior de les diferents parts de la capçada, que resulta més intens en èpoques de creixement de la vegetació.
- Hi ha una important deposició seca de Cu, Pb, Zn, Cd i V a les dues zones. Possiblement hi ha un procés de retenció a nivell de capçada de Cd i Zn a ambdues zones. En el cas del Cu, Pb i V a LC i de Cu, Pb, Zn, Cd i V a RP, els

aports de deposició seca són superiors a la processos de retenció a nivell de capçada, pel que els aportats nets al trascol són positius, en canvi, en el cas del Zn i Cd de LC, la retenció és superior a la deposició seca i el trascol net resulta negatiu.

- L'augment del pH de l'aigua de trascol i escolament cortical pot provocar una menor dissolució d'aquests metalls pesants i un major complexació amb substàncies diverses que implica una subestima dels aportats al trascol que es pot confondre amb una retenció a nivell de capçada.
- Els aportats en forma d'escolament cortical representen un percentatge molt petit respecte els aportats en forma de trascol.

### **Comparació LC i RP**

- Hem trobat un major volum de precipitació anual a LC respecte a RP, no com a conseqüència d'una precipitació setmanal significativament superior a LC, sinó degut a una major freqüència de setmanes amb alts volums de precipitació.
- El volum anual de trascol i intercepció ha resultat superior a LC que a RP, mentre que el d'escolament cortical ha estat superior a RP.
- Els volums setmanals de trascol no difereixen significativament entre les dues zones, però si els de intercepció (que són superiors als de LC) i escolament cortical (que són superiors a RP).
- La capacitat d'emmagatzematge d'aigua en la capçada del bosc de LC és superior a la de RP, pel que la quantitat de pluja mínima setmanal necessària per enregistrar trascol i escolament cortical és superior a LC que a RP
- El percentatge d'escolament cortical anual i setmanal és superior a RP que a LC per: a) la major presència d'organismes epífits sobre les alzines de LC, b) per la forma dels arbres de la zona de RP, que presenten branques més verticals i troncs més llisos que a la zona de LC i c) per una posició més vertical de les fulles d'alzina a RP que a LC que facilitaria la circulació de l'aigua com escolament cortical.

- La química de la deposició global és molt similar a ambdues zones ja que les diferències en els valors anuals són molt petites i la majoria de comparacions entre els valors setmanals no són significatives
- La deposició global d'ambdues zones té un caràcter bàsic, essent el pH lleugerament més alt a LC.
- A RP hi ha una font de Cl<sup>-</sup> no associada a la influència marina i amb un origen local.
- La deposició global d'alcalinitat i Ca<sup>2+</sup> depèn de la influència de les pluges de fang i de la deposició de pols carbonatada del voltant. Les pluges de fang haurien influenciat més a LC i la deposició de pols carbonatada més a RP.
- En termes de concentració el catió predominant a la deposició global de RP és el NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, en canvi a LC és el Ca<sup>2+</sup>.
- La deposició atmosfèrica dels metalls pesants analitzats és superior a Riera de Sant Pere (RP) que a La Castanya (LC). Aquesta diferència és clara en el cas el Cu, Pb, V i Mn, en canvi en el cas de Ni, Zn i Cd la diferència no és tant evident. Aquesta diferència ve motivada per una major deposició seca d'aquest metalls a la zona de RP, propiciada pel fet que la zona de RP es troba en una situació topogràfica que implica una major exposició relativa a la influència de la contaminació procedent del Vallés i del Barcelonés que la zona de LC.
- Les concentracions de Zn, Cu, V i Cd en el líquen van ser superiors al lloc amb una major exposició a la contaminació (RP).
- *Parmelia caperata* pot ser utilitzada com un bon indicador de la deposició de metalls pesants per que reflecteix la diferència entre els dos boscos i presenta una ordenació d'abundància dels metalls que reflecteix el de les variables de deposició, excepte per el Cu i el Pb els quals tenen major afinitat per els llocs d'intercanvi dels teixits del líquen.

## **Bibliografia**

## 10 Bibliografia

Abrahamsen G. (1984) Effects of acidic deposition on forest soil and vegetation. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*. Vol. 305 , pp. 369-382. (1)

Ahmad-Shah, A. & Rieley, J.O (1989) Influence of tree canopies on the quantity of water and amount of chemical elements reaching the peat surface of a basin mire in the midlands of England.. *Journal of Ecology*. Vol. 77 , pp. 357-370. (6)

Alvera, B. (1976) Contribució al estudio de la intercepció de las precipitaciones atmosféricas en el pinar de San Juan de la Peña.. *P. Centr. pir. Biol exp.*. Vol. 7, No. 1, pp. 95-100. (3)

Aston, A.R. (1979) Rainfall interception by eight small trees. *Journal of Hydrology*. Vol. 42 , pp. 383-396. (3)

Atteia, O. and Dambrine E. (1993) Dynamique d'éléments traces dans les précipitations sous le couvert de 2 pessières peu polluées de Suisse romandre. *Annal. Sci. For.*, 50: 445-459. (8)

Àvila, A (1989) Balanç d'aigua i nutrients en una conca d'alzinar al Montseny. *Estudis i monografies*, 13. Diputació de Barcelona. Barcelona

Àvila, A. (1996) Time trends in the precipitation chemistry at a mountain site in northeastern Spain for the period 1983-1994. *Atmospheric Environment* . Vol. 30, No. 9, pp. 1363-1373. (1)

Àvila, A, and Rodà, F. (1991) Red rains as major contributors of nutrients and alkalinity to terrestrial ecosystems at Montseny (NE Spain). *Orsis*. Vol. 6 , pp. 215-229.

Avila, A., Piñol, J., Rodà, F. and Neal, C. (1992) Storm solute behaviour in a montane Mediterranean forested catchment. *Journal of Hydrology*. Vol. 140 , pp. 143-161. (1)

Àvila, A., Bonilla, D., Rodà, F., Piñol, J. and Neal, C. (1995) Soilwater chemistry in a holm oak (*Quercus ilex*) forest: inferences on biogeochemical processes for a montane-Mediterranean area. *Journal of Hydrology*. Vol. 166 , pp. 15-35. (1)

Àvila, A. and Rodrigo, A. (1996) Comparison of annual water balance components in Mediterranean catchments (N.E. Spain). *Acte de la: Conference on Ecohydrological Processes in Small Basins*, Stasbourg. (3)

Avila, A., Queralt-Mitjans, I. and Alarcón, M. (1997) Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over northeastern Spain. *Journal of Geophysical Research*. Vol. 102, No. D18, pp. 21977-21996. (5)

Avila A. and Alarcón M. (in press) Precipitation chemistry and related meteorological situations at a rural site in NE Spain for the period 1983-1994. Submitted to *Atmos. Environ.* (8)

Bachman, S.R. and Peden, M.E. (1987) Determination of organic acid anions in precipitation by ion chromatography exclusion. *Water, Air and Soil pollution*. Vol. 33, pp. 191-198. (2)

Baldocchi, D (1988) A multi-layer model for estimating sulfur dioxide deposition to a deciduous oak forest canopy. *Atmospheric Environment* . Vol. 22, No. 5, pp. 869-884. (1)

Baldocchi, D.D., Hicks, B.B. and Camara, P. (1987) A canopy stomatal resistance model for gaseous deposition to vegetated surfaces. *Atmospheric Environment* . Vol. 21, No. 1, pp. 91-101. (1)

Bargagli R. (1990) Assessment of metal air pollution by epiphytic lichens: the incidence of crustal materials and of the possible uptake from substrate barks. *Studia Geobotanica* 10, 97-103. (8)

Belillas, C.M. and Rodà, F. (1993) The effects of fire on water quality, dissolved nutrient losses and the export of particulate matter from dry heathland catchments. *Journal of Hydrology*. Vol. 150 , pp. 1-17. (1)

Bellot, J. (1988) Análisis de los flujos de deposición global, trascolación, escorrentía cortical y deposición seca en el encinar mediterráneo de L'Avic (Sierra de Prades, Tarragona). Tesis Doctoral. Universidad de Alicante. Alicante

Bellot, J. and Escarré. A. (1991) Chemical characteristics and temporal variations of nutrients in throughfall and stemflow of three species in Mediterranean holm oak forest. *Forest Ecology and Management*. Vol. 41 , pp. 125-135. (1)

Bellot, J., Àvila, A. and Rodrigo, A. (1998) Throughfall and stemflow. ' a 'Ecology of mediterranean evergreen oak forests. Rodà, F., Retana, J., Gracia C.A. and Bellot, J.(edit). Springer Verlag. Berlín. (4)

Binkley, D., Driscoll, C.T., Allen, H.L., Scoenenberger, P. and McAvoy, D. (1989) Acidic deposition and forest soils. Springer-Verlag. New York. (6)

Bormann, F.H. and Likens, G.E. (1967) Nutrient cycling. *Science*. Vol. 155 , pp. 424-429. (1)

Bouten, W., Schaap, M.G., Aerts, J., and Vermetten A.W.M. (1996) Monitoring and modelling canopy water storage amounts in support of atmospheric deposition studies. *Journal of Hydrology*. Vol. 181 , pp. 305-321. (3)

Brown D.H. and Beckett R.P. (1985) Minerals and lichens: acquisition, localisation and effect. In: *Surface Physiology of Lichens*, pp. 127-149. C. Vicente, D.H. Brown and M.E. Legaz, Eds. Universidad Complutense de Madrid. Madrid. (8)

Brown D.H. and Brown R.M. (1991) Mineral Cycling and Lichens: the physiological basis. *Lichenologist* 23(3), 293-307. (8)

Burriel, J.A., Calvet, S., Sala, A. and Gracia, C. (1993) Angulo foliar en quercus ilex: Modulación por el ambiente, y contribución a la economía hídrica de la planta. ' a

'Congreso forestal España. Leizarán 1.993. Ponencia y comunicaciones. Tomo1.  
(3)

Butler, T.J. and Likens, G.E. (1991) The impact of changing regional emissions on precipitation chemistry in the eastern united states. *Atmospheric Environment* . Vol. 25A, No. 2, pp. 305-315. (5)

Bytnerowicz, A. and Fenn, M.E. (1996) Nitrogen deposition in california forests: a review. *Environmental Pollution*. Vol. 92, No. 2, pp. 127-146. (5)

Bytnerowicz, A., Dawson, P.J., Morrison, C.L. and Poe, M.P. (1991) Deposition of atmospheric ions to pine branches and surrogate surfaces in the vicinity of Emerald Lake watershed, Sequoia National Park. *Atmospheric Environment* . Vol. 25A, No. 10, pp. 2203-2210. (7)

Bytnerowicz, A., Miller, P.R. and Olszyk, D.M. (1987) Dry deposition of nitrate, ammonium and sulfate to a *Ceanothus crassifolius* canopy and surrogate surfaces. *Atmospheric Environment* . Vol. 21, No. 8, pp. 1749-1757. (7)

Camarero, Ll. and Catalan, J. (1993) Chemistry of bulk precipitation in the central and eastern Pyrenees, northeast Spain. *Atmospheric Environment* . Vol. 27A, No. 1, pp. 83-94. (1)

Cape, J.N., Sheppard, L.J., Fowler, D., cita incompleta (1992) Contribution of canopy leaching to sulphate deposition in a Scotia Pine forest. (5)

Caritat, A. and Terradas, J. (1990) Micronutrients in biomass fractions of holm oak, beech and fir forests of the Montseny massif (Catalonia, Ne Spain). *Annales Sciencies Forestiers*. Vol. 47, pp. 345-352. (6)

Carleton, T.J. and Kavanagh, T. (1990) Influence of stand age an spatial location on throughfall chemistry beneath black spruce. *Canadian Journal of Forest Research*. Vol. 20 , pp. 1917-1925. (5)

Carratalà, A (1993) Caracterización química de la precipitación en la comunidad valenciana, distribución espacial y temporal. Tesis Doctoral. Universitat d'Alacant. (5)

Clemente, A. (1983) Componentes específico y estacional en la variación de contenidos en elementos químicos de las especies y formas biológicas del encinar mediterráneo. Tesina. Universidad de Alicante. Alicante. (5)

Coe, J.M. and Lindberg, S.E. (1987) The morphology and size distribution of atmospheric particles deposited on foliage and inert surfaces. *The International Journal of Air Pollution Control and Hazardous Waste Management*. Vol. 37, No. 3, pp. 237-243. (7)

Coli, J.L., Jaffrezo, J.L: and Gros, J.M. (1990) Solubility of majors species in precipitation: factors of variation. *Atmospheric Environment*. Vol. 24A, No. 3, pp. 537-544. (6)



Comerford, N.B. & White, E.H. (1977) Nutrient content of throughfall in paper birch and red pine stands in northern Minnesota. *Canadian Journal of Forest Research*. Vol. 7 , pp. 556-561. (5)

Crockford, R.H. & Richardson, P. (1990a) Partitioning of rainfall in a Eucalypt forest and pine plantation in southeastern Australia: I Throughfall measurements in a eucalypt forest: effect of method and species composition. *Hydrological Processes*. Vol. 4 , pp. 131-144.

Crockford, R.H. & Richardson, P. (1990b) Partitioning of rainfall in a Eucalypt forest and pine plantation in southeastern Australia: II Stemflow and factors affecting stemflow in a dry sclerophyll eucalypt forest and *Pinus Radiata* plantation. *Hydrological Processes*. Vol. 4 , pp. 145-155. (3)

Crockford, R.H. & Richardson, P. (1990c) Partitioning of rainfall in a Eucalypt forest and pine plantation in southeastern Australia: IV The relationship of interception and canopy storage capacity, the interception of these forests, and the effect on interception of thinning the pine plantation. *Hydrological Processes*. Vol. 4 , pp. 169-188. (3)

Cronan, C.S. & Reiners, W.A. (1983) Canopy processing of acidic precipitation by coniferous and hardwood forests in New England. *Oecologia (Berlin)*. Vol. 59 , pp. 216-223. (5)

Crowther, J. (1987) Ecological observations in tropical karst terrain, West Malaysia. II. Rainfall interception, litterfall and nutrient cycling. *Journal of Biogeography*. Vol. 14 , pp. 145-155. (3)

Czarnowski, M.S. and Olszewski, J.L. (1970) Number and spacing of rainfall-gauges in a deciduous forest stand. *Oikos*. Vol. 21, pp. 48-51. (2)

Chapman, E.G., Sklarew, D.S. and Flickinger, J.S. (1986) Organic acids in springtime Wisconsin precipitation samples. *Atmospheric Environment* . Vol. 20, No. 9, pp. 1717-1725. (2)

Chester, R., Nimmo, M. and Keyse, S. (1996) The influence of saharan and middle eastern desert-derived dust on the trace metal composition of mediterranean aerosols and rainwaters: An overview.. ' a 'The impact of desert dust across the medietrranean. Guerzoni, S. and Chester, R.(edit). Kluber Cademic Publishers. Dordrecht (The Netherlands). (1)

Davidson, C.I., Lindberg, S.E., Schmidt, J.A., Cartwright, L.G. and Landis, L.R. (1985) Dry deposition of sulfate onto surrogate surfaces. *Journal of Geophysical Research*. Vol. 90, No. D1, pp. 2123-2130. (5)

Davidson, C.I. and Yee-Lin Wu (1990) Dry deposition of Particles and Vapors. ' a 'Acidic precipitation: Sources, deposition and canopy interactions, mitigation.. Lindberg, S.E., Page, A.L. and Norton, S.A.(edit). Spinger-Verlag. New York(7)

Deruelle S. and Lallemand R. (1983) *Les Lichens Témoins de la Pollution*. Vuibert. Paris. (8)

- DGQA. Direcció General de Qualitat ambiental. Departament de Medi Ambient. Generalitat de Catalunya.(1994) *La qualitat de l'aire a Catalunya: Període 1993-1994*. Departament de Medi Ambient.Barcelona. (8)
- Draaijers, G.P. and Erisman J.W. (1993) Atmospheric sulphur deposition to forest stands: Throughfall estimates compared to estimates from inference. *Atmospheric Environment* . Vol. 27A, No. 1, pp. 43-55. (1)
- Eaton, J.S., Likens, G.E. & Bormann, F.H. (1973) Throughfall and stemflow chemistry in a northern hardwood forest. *Journal of Ecology*. Vol. 61 , pp. 495-508. (7)
- Ebregt, A. and Boldewijn, J.M.A.M. (1977) Influence of heavy metals in spruce forest soil on amylase activity, CO<sub>2</sub> evolution from starch and soil respiration. *Plant and Soil*. Vol. 47 , pp. 137-148. (6)
- Eriksson, E. (1953) Composition of atmospheric precipitation. *Tellus*, 4, 215-232. (8)
- Escarrè, A. , Rodà, F. and Terradas, J. (1998) Nutrient distribution and cycling. ' a 'Ecology of mediterranean evergreen oak forests. Rodà, F., Retana, J., Gracia C.A. and Bellot, J.(edit). Springer Verlag. Berlín (acceptat) (5)
- Escudero, A., Garcia, B., Calabuig, E.L. and Garcia, A. (1980) Materiales aportados al suelo por la encina de la zona de dehesas salmantinas. II Composición minera. *Studia Oecologica*. Vol 2, pp. 213-240. (6)
- Fahey, T.J., Yavit, J.B. & Joyce, G. (1988) Precipitation and throughfall chemistry in *Pinus contorta* ssp *latifolia* ecosystems, southern Wyoming. *Canadian Journal of Forest Research*. Vol. 18, pp. 337-345. (7)
- Feely,H.W., Bogen, D.C., Nagourney, S.J. and Torquato, C.C. (1985) Rates of dry deposition determined using wet/dry collectors. *Journal of Geophysical Research*. Vol. 90, No. D1, pp. 2161-2165. (1)
- Ferrés, Ll. (1984) Biomasa, producció y mineralomasas del encinar montano de La Castanya (Montseny). Tesi doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona. (3)
- Fisher P.J. and Proctor M.C.F. (1978) Observations on a season's growth in *Parmelia caperata* and *P. sulcata* in South Devon. *Lichenologist* 10, 81-89. (8)
- Ford, E.D. & Deans, J.D. (1978) The effects of canopy structure on stemflow, throughfall and interception loss in a young sitka spruce plantation. *Journal of Applied Ecology*. Vol. 15 , pp. 905-917. (3)
- Forti, M.C. & Neal, C. (1992) Spatial variability of throughfall chemistry in a tropical rainforest ( Central Amazonia, Brazil). *The Science of the Total Environment*. Vol. 120, pp. 245-259. (2)
- Freedman, B. and Prager, U. (1986) Ambient bulk deposition, throughfall and stemflow in a variety of forest stand in Nova Scotia. *Canadian Journal of Forest Research*. Vol. 16 , pp. 854-860. (3)

Friedland, A.J., Johnson, A.H., Siccama, T.G. and Mader, D.L. (1984) Trace metal profiles in the forest floor of New England. *Soil Science Society American Journal*. Vol. 48 , pp. 422-425. (6)

Garten, C. T., Bondietti, E.A. & Lomax R.D. (1988) Contribution of foliar leaching and dry deposition to sulfate in net throughfall below deciduous trees. *Atmospheric Environment* . Vol. 22, No. 7, pp. 1425-1432. (5)

Gash, J.H.C. (1979) An analytical model of rainfall interception by forest. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*. Vol. 105, No. 443, pp. 43-55. (1)

Gasparo, D. Castello, M. and Bargagli, R. (1989) Biomonitoraggio dell'inquinamento atmosferico tramite licheni. *Studia Geobotanica* 9, 152-250. (8)

Geigert, M.A., Nikolaidis, N.P., Miller, D.R. Heitert, J. (1994) Deposition rates for sulfur and nitrogen to a hardwood forest in northern Connecticut U.S.A.. *Atmospheric Environment* . Vol. 28, No. 9, pp. 1689-1697. (1)

Glenn M.G., Orsi E.V. and Hemseley M.E. (1991) Lichen metal contents of air filter measurements. *Grana* 30, 44-47. (8)

Godzik, S., Staszewski, T. and Szdzuj, J. (1995) Deposition of air pollutants to forest ecosystems along pollution and climatic gradients in Poland. ' a 'Acid Rain Research: Do we have enough answers?. Heij, G.J. and Erisman, J.W.(edit). Elsevier Science. (6)

González-Doriguez, H y González-Méndez, J. (1997) Incorporación de nutrientes al suelo a través de la precipitación directa en especies leguminosas del noroeste de México. En "Actas del V Jorandad de la Asociación Española de Ecología Terrestre". Universidad de Córdoba. Córdoba. (6)

Gracia, C.A., Sabaté, S., Martínez, J.M. and Albeza, E. (1998) ' a 'Ecology of mediterranean evergreen oak forests. Rodà, F., Retana, J., Gracia C.A. and Bellot, J.(edit). Springer Verlag. Berlín.

Guieu, C., Martin, J.M. and Elbaz-Poulichet, E. (1994) Atmospheric input of trace metals (Cd, Co, Cu, Fe, Ni and Pb) to the gulf of Lions. *Water Pollution Research Report*. Vol. 20 , pp. 613-621. (6)

Hantschel, R. and Klemm O. (1987). Characterization of weak acidity in selected precipitation samples from a forest ecosystem. *Tellus*. Vol. 39B, No. 4, pp. 354-361. (2)

Hawksworth D.L. and Rose F. (1976) *Lichens as Pollution Monitors*. Edward Arnold. London. (8)

Hedin, L.O., Likens, G.E. & Bormann, F.H. (1987) Decrease in precipitation acidity resulting from decreased SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentration. *Nature*. Vol. 325 , pp. 244-246. (5)

Heinrichs, H. and Mayer, R. (1980) The role of forest vegetation in the biogeochemical cycle of heavy metals. *Journal of Environment Quality*. Vol. 9 , pp. 111-118.

- Helvey, J.D. and Patric, J.H. (1965) Canopy and litter interception of rainfall by hardwoods of eastern United States. *Water Resource Research*. Vol. 1, No. 2, pp. 193-207. (4)
- Hellmers, H., Bonner, J.F. and Kelleher, J.M. (1955) Soil fertility: a watershed management problem in the Sant Gabriel mountains of southern California. *Soil Science*. Vol. 80, pp. 189-197. (1)
- Henderson A. (1996) Literature on air pollution and lichens XLIV. *Lichenologist* 28, 603-612. (8)
- Henderson, G.S., Harris, W.F., Todd, D.E. & Grizzard, T. (1977) Quantity and chemistry of throughfall as influenced by forest-type and season. *Journal of Ecology*. Vol. 65, pp. 365-374. (3)
- Herman, F.A. and Gorham, E. (1957) Total mineral material, acidity, sulphur and nitrogen in rain and snow at Kentville, Nova Scotia. *Tellus*. Vol.9, pp 181-183.
- Hereter, A. (1990) Els sòls forestals del Massís del Montseny. Tesis Doctoral. Universitat de Barcelona. (2)
- Hicks, B.B., Hosker Jr, R.P., Meyers, T.P. and Womack, J.D. (1991) Dry deposition inferential measurement techniques- I. Design and tests of a prototype meteorological and chemical system for determining dry deposition. *Atmospheric Environment*. Vol. 25A, No. 10, pp. 2345-2359. (1)
- Highton, N.H. and Chadwick, M.J. (1982) The effects of changing patterns of energy use on sulfur emissions and depositions in Europe. *Ambio*. Vol. 11, No. 6, pp. 324-329. (5)
- Hill D.J. (1981) The growth of lichens with special reference to the modelling of circular thalli. *Lichenologist* 13(3), 265-287. (8)
- Hoffman Jr, W A., Lindberg, S.E. and Turner, R.R. (1980a) Precipitation acidity: The role of the Forest Canopy In Acid Exchange. *Journal of Environment Quality*. Vol. 9, No. 1, pp. 95-100.
- Hoffman, Jr. W.A., Lindberg, S.E. and Turner, R.R. (1980b) Some observations of organic constituents in rain above and below a forest canopy. *Environmental Science & Technology*. Vol. 14, No. 8, pp. 999-1002. (2)
- Holm, S. (1979) A simple sequentially rejective multiple test procedure. *Scandinavian Journal of Statistica*. Vol. 6, pp. 65-70. (5)
- Hornung, M. and Reynolds, B. (1995) The effects of natural and anthropogenic environmental changes on ecosystem processes at the catchment scale. *Trends in ecology and evolution*. Vol. 10, No. 11, pp. 443-448. (1)
- Injuk, J. and Grieken, R.V. (1994) Atmospheric concentrations and deposition of heavy metals over the North Sea: A Literature review. (6)

Ivens, T., Kauppi, P., Alcamo, J., and Posch, M. (1990) Sulfur deposition onto European forests: throughfall data and model estimates. *Tellus*. Vol. 42B , pp. 294-303. (1)

Jackson, I.J. (1975) Relationship between rainfall parameters and interception by tropical forest. *Journal of Hydrology*. Vol. 24 , pp. 215-238. (3)

Jarvis, K.E. ,Gray, A.L. and Houk, R.S. *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. (1992) Blackie & Son. Ltd. Glasgow. (5)

Johnson C.E., Siccama T.G., Driscoll C.T., Likens G.E. and Moeller R.E. (1995) Changes in lead biogeochemistry in response to decreasing atmospheric inputs. *Ecol. Appl.* 5, 813-822. (8)

Johnson, D.W., Ritcher, D.D., Lovett, G.M. and Lindberg, S.E. (1985) The effects of atmospheric deposition on potassium, calcium, and magnesium cycling in two deciduous forest. *Canadian Journal of Forest Research*. Vol. 15 , pp. 773-782. (5)

Johnson, D.W. and Lindberg, S.E. (1992) *Atmospheric deposition and forest Nutrient Cycling*. Springer-Verlag. New-York. (1)

Johnson, R.C. (1990) The interception, throughfall and stemflow in a forest in Highland Scotland and the comparison with other upland forests in the U.K.. *Journal of Hydrology*. Vol. 118 , pp. 281-287. (3)

Jones K.C., Symon C., Taylor P.J.L., Walsh J. and Johnston A.E. (1991) Evidence for a decline in rural herbage lead levels in the UK. *Atmos. Environ.* 25A, 361-369. (8)

Joslin, J.D. and Wolfe, M.H. (1992) Tests of use of net throughfall sulfate to estimate dry and occult sulfur deposition. *Atmospheric Environment* . Vol. 26A, No. 1, pp. 63-72. (1)

Junge, C.E. and Werby, R.T. (1958) The concentration of chloride, sodium, potassium, calcium and sulfate in rain water over the United States. *Journal of Meteorology*. Vol. 15 , pp. 417-425. (6)

Kelliher, F.M., Witehead, D. and Pollock, D.S. (1992) Rainfall interception by trees and slash in a young *Pinus radiata* D.Don stand. *Journal of Hydrology*. Vol. 131 , pp. 187-204. (3)

Kellman, M. & Roulet, N (1990) Stemflow and throughfall in a tropical dry forest . *Earth Surface Processes and Landforms*. Vol. 15, No. 55, pp. 61. (3)

Khanna, P. K. & Ulrich, B. (1981) Changes in the chemistry of throughfall under stands of beech and spruce following the addition of fertilizers. *Acta Oecologica*. (5)

Ki-Hyun, K., Lindberg, S.E. and Meyers, T.P. (1995) Micrometeorological measurements of mercury vapor fluxes over background forest soils in eastern Tennessee. *Atmospheric Environment* . Vol. 29, No. 2, pp. 267-282. (6)

- Kimmins, J.P. (1973) Some statistical aspects of sampling throughfall precipitation in nutrient cycling studies in British Columbian Coastal forests. *Ecology*. Vol. 54, No. 5, pp. 1008-1019. (3)
- Klemmedson, J.O., Meier, C.E., Campbell, R.E. & Marx, D.B. (1983) Effect of stand composition and season on chemistry of throughfall and stemflow of ponderosa pine forests. *Forest Science*. Vol. 29, No. 4, pp. 871-887. (5)
- Kopáček, J., Procházková, L., Hejzlar, J. and Blazka, P. (1997) Trends and seasonal patterns of bulk deposition of nutrients in the Czech Republic . *Atmospheric Environment* . Vol. 31, No. 6, pp. 797-808. (5)
- Korning, J. and Thomsen, K (1994) A new method for measuring tree height in tropical rain forest. *Journal of Vegetation Science* 5: 139-140. (2)
- Kostelnik, K.M., Lynch, J.A., Grimm, J.W. and Corbett, E.S. (1989) Sample size requirements for estimation of throughfall chemistry beneath a mixed hardwood forest. *Journal of Environment Quality*. Vol. 18, pp. 274-280. (2)
- Krauskopf, K.B. (1979) *Introduction to Geochemistry*. McGraw-Hill. New York. (5)
- Kruger, F.J., Mitchell, D.T. and Jarvis, J.U.M. (1983) *Mediterranean Type Ecosystems. The role of nutrients..* Springer-Verlag. Berlín. (1)
- Landmann, G and Bonneau, M. (1995) Forest decline and Atmospheric deposition effects in the french mountains. Springer-Verlag. Berlín(5)
- Lang, G.E., Reiners, W.A. and Heier, R.K. (1976) Potential alteration of precipitation chemistry by epiphytic lichens. *Oecologia (Berlin)*. Vol. 25 , pp. 229-251. (5)
- Lawrence, G.B. and Fernandez, I.J. (1993) A reassessment of areal variability of throughfall deposition measurements. *Ecological Applications*. Vol. 3, No. 3, pp. 473-480. (4)
- Le Bolloch, O. and Guerzoni, S. (1995) Acid and alkaline deposition in precipitation on the western coast of Sardinia, central mediterranean (40°N, 8°E). *Water, Air and Soil pollution*. Vol. 85 , pp. 2155-2160. (5)
- Leck, C. and Rodhe, H. (1989) On the relation between anthropogenic SO<sub>2</sub> emissions and concentration of sulphate in air and precipitation. *Atmospheric Environment* . Vol. 23 , pp. 959-966. (5)
- Lee, E.J., Kenkel, N and Booth, T. (1996) Atmospheric deposition of macronutrients by pollen in the boreal forest. *Ecoscience*. Vol. 3, No. 3, pp. 304-309. (7)
- Leiningerg, T.D. & Winner, W.E. (1988) Throughfall chemistry beneath *Quercus rubra*: atmospheric, foliar and soil chemistry consideraton. *Canadian Journal of Forest Research*. Vol. 18 , pp. 478-482. (6)
- Leonardi, S. & Flückiger, W. (1987) Short-term canopy interactions of beech trees: mineral ion leaching and absorption during rainfall. *Tree Physiology*. Vol. 3 , pp. 137-145. (5)

Liechty, H.O. and Mroz, G.D. (1991) Effects of collection interval on quality of throughfall samples in two northern hardwood stands. *Journal of Environment Quality*. Vol. 20 , pp. 588-590. (4)

Liechty, H.O., Mroz, G.D. and Reed, D.D. (1993) Cation and anion fluxes in northern hardwood throughfall along an acidic deposition gradient. *Canadian Journal of Forest Research*. Vol. 23 , pp. 457-467. (1)

Likens, G.E., Johnson, N.M., Galloway, J.N. and Bormann, F.H. (1976) Acid precipitation: strong and weak acids. *Science*, Vol. 194, pp.643-645.

Likens, G.E. and Bormann, E.H., Pierce, R.S., Eaton, J.S. and Johnson, N.M. (1977) *Biogeochemistry of a forested ecosystem*. Springer-Verlag. New-York. (1)

Likens, G.E. and Galloway, J.N. (1983) The composition and deposition of organic carbon in precipitation. *Tellus*. Vol. 35B, No. 1, pp. 16-24. (2)

Likens, G.E., Bormann, F.H., Hedin, L.O., Driscoll, C.T. and Eaton, J.S. (1990) Dry deposition of sulfur: a 23-year record for the Hubbard Brook Forest ecosystem. *Tellus*. Vol. 42, No. B, pp. 319-329. (5)

Likens, E. and Bormann, E.H. (1995) *Biogeochemistry of a forested ecosystem*. Springer-Verlag (2nd edition). New-York. (5)

Lindberg, S.E. (1992) Atmospheric deposition and canopy interactions of sulphur. ' a ' Atmospheric deposition and forest nutrient cycling. Johnson, D.W. and Lindberg, S.E.(edit). Springer-Verlag. New York. (7)

Lindberg, S.E. and Garten Jr, C.T. (1988) Sources of sulphur in forest canopy throughfall. *Nature*. Vol. 336, No. 10, pp. 148-151. (5)

Lindberg, S.E. and Lovett, G.M. (1985) Field measurements of particle dry deposition rates to foliage and inert surfaces in a forest canopy. *Environmental Science & Technology*. Vol. 19, No. 3, pp. 238-244. (7)

Lindberg, S.E., Lovett, G.M., Richter, D.D. & Johnson, D.W. (1986) Atmospheric deposition and canopy interactions of major ions in a forest. *Science*. Vol. 231, pp. 141-145. (7)

Lindberg, S.E., Page, A.L. and Norton, S.A. (1990) *Acidic precipitation: Sources, deposition and canopy interactions..* Springer-Verlag. New York. (1)

Lindberg, S.E. and Lovett, G.M. (1992) Deposition and forest canopy interactions of airborne sulphur: results from the integrated forest study. *Atmospheric Environment* . Vol. 26A, No. 8, pp. 1477-1492. (5)

Lippo, H., Poikolainen, J. and Kubin, E. (1995) The use of moss, lichen and pine bark in the nationwide monitoring of atmospheric heavy metal deposition in Finland. *Water, Air and Soil pollution*. Vol. 85 , pp. 2241-2246. (6)

Lobersli, E., Gjengedal, E. and Steinnes, E. (1991) Impact of soil acidification on the mobility of metals in the soil plant system. ' a ' Heavy metal in the environment. Venet, J.P.(edit). Elsevier. Amsterdam. (6)

- Loppi S., Chiti F., Corsini A. and Bernardi L. (1994): Lichen biomonitoring of trace metals in the Pistoia area (central northern Italy). *Environ. Monitor. Assess.* 29, 17-27. (8)
- Loshali, D.C. and Singh, R.P. (1992) Partitioning of rainfall by three Central Himalayan forests. *Forest Ecology and Management*. Vol. 53 , pp. 99-105. (3)
- Loustau, D., Berbigier, P., Grainier, A. and El Hadj Moussa, F. (1992) Interception loss, throughfall and stemflow in a maritime pine stand: I. Variability of throughfall and stemflow beneath the pine canopy. *Journal of Hydrology*. Vol. 138 , pp. 449-467. (3)
- Lovett, G.M. (1994) Atmospheric deposition of nutrients and pollutants in North America: an ecological perspective. *Ecological Applications*. Vol. 4, No. 4, pp. 629-650. (1)
- Lovett G.M. & Lindberg, S.E. (1984) Dry deposition and canopy exchange in a mixed oak forest as determined by analysis of throughfall. *Journal of Applied Ecology*. Vol. 21 , pp. 1013-1027. (1)
- Lovett, G.M. and Lindberg, S.E. (1993) Atmospheric deposition and canopy interactions of nitrogen in forests. *Canadian Journal of Forest Research*. Vol. 23 , pp. 1603-1616. (5)
- Loÿe-Pilot, M.D., Martin, J.M. and Morelli, J. (1986) Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean. *Nature*. Vol. 321 , pp. 427-428.
- Loÿe-Pilot, M.D., Martin, J.M. and J. Morelli (1990) Atmospheric input of inorganic nitrogen to the Western Mediterranean. *Biogeochemistry*. Vol. 9 , pp. 117-134.
- Lynch, J.A., Grimm, J.W. and Bowersox, V.C. (1995) Trends in precipitation chemistry in United States: a national perspective, 1980-1992. *Atmospheric Environment* . Vol. 29 , pp. 1231-1246. (1)
- Lledó, M.J. (1990) Compartimentos y flujos biogeoquímicos en una cuenca de encinar del Monte Poblet.. Tesis Doctoral. Universitat de Alicante. Alicante. (3)
- Lloret, F. y Siscart, D. (1995) Los efectos demográficos de la sequía en poblaciones de encina. *Cuadernos de la Sociedad Española de Ciencias Forestales*. Vol. 2 , pp. 77-81. (3)
- Mahendrappa, M.K. (1983) Chemical characteristics of precipitation and hydrogen input in throughfall and stemflow under some eastern Canadian forest stand. *Canadian Journal of Forest Research*. Vol. 13 , pp. 948-955. (5)
- Mahendrappa, M.K. (1987) Tree species and urea treatment effects on sulfur and metals in throughfall and stemflow of some eastern Canadian forest stands.. *Canadian Journal of Forest Research*. Vol. 17 , pp. 1035-1042. (7)



Mahendrappa, M.K. and Ogden, E. D. (1973) Effects of fertilization of a black spruce stand on nitrogen contents of stemflow, throughfall and litterfall. Canadian Journal of Forest Research. Vol. 3 , pp. 54-60. (5)

Mahendrappa, M.K. & Kingston, D.G.O. (1982) Prediction of throughfall quantities under different forest stands. Canadian Journal of Forest Research. Vol. 12 , pp. 474-481. (3)

Massman, W.J. (1980) Water storage of forest foliage: a general model. Water Resource Research. Vol. 16, No. 1, pp. 210-216. (3)

Masukata, H., Ando, M. and Ogawa, H. (1990) Throughfall, stemflow and interception of rainwater in a evergreen broadleaved forest. Ecological Research. Vol. 5 , pp. 303-316. (3)

Mateu, J., Forteza, R., Colom-Altés, M. and Cerdà, V. (1996) Atmospheric background levels and transport of heavy metals in the balearic islands. Water, Air and Soil pollution. Vol. 86, pp. 159-172. (7)

Mayer., R. (1991) The impact of atmospheric acid deposition on soil and vegetation. 'a Heavy metal in the environment. Venet, J.P.(edit). Elsevier. Amsterdam. (6)

Mayer, R and Ulrich, B (1972) Conclusions on the filtering action of forests from ecosystem analysis. Oecologic Plantarum. Vol. 9, pp. 157-168. (7)

Mayor, X. (1994) Efectes de l'augment de la disponibilitat de recursos en *Quercus ilex* L.: respostes individuals i a nivell d'ecosistema. Tesis doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona (5)

Mayor, X., Belmonte, R., Rodrigo, A., Rodà, F. y Piñol, J. (1994) Crecimiento diametral de la encina (*Quecus ilex* L.) en un año de abundante precipitación estival: efecto de la irrigación previa y de la fertilización. Orsis. Vol. 9 , pp. 13-23. (3)

McClaugherty, C.A. (1983) Soluble polyphenols and carbohydrates in throughfall and leaf litter decomposition. Acta Oecologica. Oecologic plantarum. Vol. 4, No. 4, pp. 375-385. (2)

McCune, D.C. & Botce, R.L. (1992) Precipitation and the transfer of water, nutrients and pollutants in tree canopies. Tree. Vol. 7, No. 1, pp. 4-7. (5)

McDowell, W.H. and Likens, G.E. (1988) Origin, composition, and flux of dissolved organic carbon in the Hubbard Brook Valley. Ecological Monograph. Vol. 58, No. 3, pp. 177-195. (2)

Meyers, T.P. and Baldocchi, D.D. (1988) A comparison of models for deriving dry deposition fluxes of O<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub> to a forest canopy. Tellus. Vol. 40B , pp. 270-284. (1)

Meyers, T.P., Hicks, B.B., Hosker, R.P., Womack, J.D. and Satterfield, L.C. (1991) Dry deposition inferential measurement techniques-II. Seasonal and annual deposition rates of sulfur and nitrate. Atmospheric Environment . Vol. 25A, No. 10, pp. 2361-2370. (1)

Miller, H.G., Cooper, J.M. & Miller, J.D. (1976) Effect of Nitrogen supply on nutrients in litter fall and crown leaching in a stand of corsican pine. *Journal of Applied Ecology*. Vol. 13 , pp. 233-248. (7)

Miller, R.G. (1981) *Simultaneous Statistical Inference*. McGraw Hill. N.Y. (5)

Molchanov, A.A. (1963) The hydrological role of forest. (3)

Molnár, A., Mészáros, E., Polyák, K., Borbély-kiss, I., Koltay, E., Szabó, Gy and Horváth, Zs (1995) Atmospheric budget of different elements in aerosol particles over hungary. *Atmospheric Environment* . Vol. 29, No. 15, pp. 1821-1828. (6)

Nash III T. H. (1996) Nutrients, elemental accumulation and mineral cycling. In *Lichen. Biology*, pp. 136-153. T.H. Nash III Ed. Cambridge University Press. Cambridge. (8)

Nash III. T.H. and Egan. R.S. (1988) The biology of lichens and briophytes. In: *Lichens, Briophytes and Air Quality*, pp.11-22. T.H. Nash and V. Wirth Ed. *Bibliotheca Lichenologica* 30. Berlin. (8)

Návar,J. (1993) The causes of stemflow variation in three semi-arid growing species of northeastern Mexico. *Journal of Hydrology*. Vol. 145 , pp. 175-190. (3)

Neal, C., Smith, C.J., Walls, J., Billingham, P., Hill, S. and Neal, M. (1990) Hydrogemical variations in Hafren forest stream waters, Mid-Wales. *Journal of Hydrology*. Vol. 116 , pp. 185-200. (6)

Neal, C., Jeffery, H.A., Conway, T., Ryland, G.P., Smith, C.J., Neal, M. and Norton S.A. (1992) Beryllium concentrations in rainfall, stemflow, throughfall, mist and stream waters for an upland acidified area of mid-Wales. *Journal of Hydrology*. Vol. 136 , pp. 33-49. (1)

Neal, C., Robson, A.J., Bhardwaj, C.L., Conway, T., Jeffery, H.A., Neal, M., Ryland, G.P., Smith, C.J. & Walls, J. (1993) Relationships between precipitation, stemflow and throughfall for a lowland beech plantation, Black Wood, Hampshire, southern England: findings on interception at a forest edge an the effects of storm damage. *Journal of Hydrology*. Vol. 146 , pp. 221-233. (3)-Newman, E.I. (1995) Phosphorus inputs to terrestrial ecosystems. *Journal of Ecology*. Vol. 83, pp. 713-726. (7)

Nicholson, K.W. (1988) The dry deposition of small particles: A review of experimental measurements. *Atmospheric Environment*. Vol. 22, No. 12, pp. 2653-2666. (7)

Nieboer, E. and Richardson, D.H.S. (1981) Lichens as monitors of atmospheric deposition. In: *Atmospheric Pollutants in Natural Waters*, pp 339-388. S.J. Eisenreich. Ed. Ann Arbor Science. Ann Arbor. (8)

Noll, K.E. and Khalili, E (1988) Dry deposition of sulfate associated with pollen. *Atmospheric Environment*. Vol. 22, No. 3, pp. 601-604. (7)

Nylander W. (1866) Les lichens du Jardin de Luxembourg. *Bull. Soc. Bot. Fr.* 13, 364-372. (8)

O'Connell, P.E. and Todini, E. (1996) Modelling of rainfall, flow and mass transport in hydrological systems: an overview. *Journal of Hydrology*. Vol. 175 , pp. 3-16. (1)

Oechel, W.C., Lowell, W. and Jarrell, W. (1981) Nutrient and enviromental controls on carbon flux in Mediterranean shrubs from California. ' a 'Component of productivity of Mediterranean-climate regions. Margaris, N.S. and Mooney, H.A.(edit). Dr. W. Junk Publishers. The Hague. (1)

Olmez I., Cetin Gulovali M. and Gordon G.E. (1985) Trace element concentrations in lichens near a coal-fired power plant. *Atmos. Environ.* 19, 1663-1669. (8)

Olson, R.K., Reiners, W.A. Cronan, C.S. and Lang, G.E. (1981) The chemistry and flux of throughfall and stemflow in subalpine balsam fir forests. *Holarctic Ecology*. Vol. 4 , pp. 291-300. (5)

Ollinger, S.V., Aber, J.D., Lovett, G.M., Millham, S.E., Lathrop, R.G. and Ellis, J.M. (1993) A spatial model of atmospheric deposition for the northeastern U.S.. *Ecological Applications*. Vol. 3, No. 3, pp. 459-472. (1)

Ovington, J.D. (1954) A comparison of rainfall in diferent woodlands. *Forestry*. Vol. 27 , pp. 41-53. (1)

Pacyna, J.M: (1984) Estimation of the atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe. *Atmospheric Environment*. Vol. 18, No. 1, pp. 41-50.

Parker, G.G. (1983) Throughfall and stemflow in the forest nutrient cycle. *Advances in Ecological Research* . Vol. 13, pp. 57-133. (7)

Pearce, A.J. & Rowe, L.K. (1981) Rainfall interception in a multi-storied, evergreen mixed forest : estimates using Gash's analytical model. *Journal of Hydrology*. Vol. 46 , pp. 147-163. (3)

Peñuelas, J., Filella, I., Lloret, F., Piñol, J., Rodà, F. and Sisicart, D. () Drought memory effects on water and N use by *Quercus ilex* and *Phillyrea latifolia* in Mediterranean forest. (5)

Peterson, D.L. and Rolfe, G.L. (1979) Determining sample size in troughfall studies. *Forest Science*. Vol. 25, No. 4, pp. 582-584. (2)

Petty, W.H. and Lindberg, S.E. (1990) An intensive 1-month investigation of trace metal deposition and throughfall at a mountain spruce forest. *Water, Air and Soil pollution*. Vol. 53, pp. 213-226. (7)

Piñol, J. (1990) Hidrologia i biogeoquímica de conques forestades de les Muntanyes de Prades. Tesis doctoral. Universitat de Barcelona. (5)

Piñol, J. and Avila, A. (1992) Streamwater pH, alkalinity, pCO<sub>2</sub> and discharge relationships in some forested Mediterranean catchments. *Journal of Hydrology*. Vol. 131 , pp. 205-225. (1)

- Potter, C.S. and Ragsdale, H.L. (1991) Dry deposition washoff from forest trees leaves by experimental acid rainfall. *Atmospheric Environment*. Vol. 25A, No. 2, pp. 341-349. (7)
- Prebble, R.E. & Stirk, G.B. (1980) Throughfall and stemflow on silverleaf ironbark (*Eucalyptus melanophloia*) trees. *Australian Journal of Ecology*. Vol. 5, pp. 419-427. (5)
- Pregitzer, K.S., Burton, A.J., Mroz, G.D., Liechty, H.O. and MacDonald, N.W. (1992) Foliar sulfur and nitrogen along an 800-Km pollution gradient. *Canadian Journal of Forest Research*. Vol. 22, pp. 1761-1769. (5)
- Prodi, F. and Fea, G. (1979) A case of transport and deposition of sahara dust over the Italian Peninsula and southern Europe. *Journal of Geophysical Research*. Vol. 84, No. C11, pp. 6951-6960.
- Puckett K.J. (1988) Bryophytes and Lichens as Monitors of Metal deposition. In: *Lichens, Briophytes and Air Quality*, pp.231-267. T.H. Nash and V. Wirth Ed. *Bibliotheca Lichenologica* 30. Berlin. (8)
- Puckett, L.J. (1990a) Estimates of ions sources in deciduous and coniferous throughfall. *Atmospheric Environment*. Vol. 24A, No. 3, pp. 545-555. (5)
- Puckett, L.J. (1990b) Spatial variability and collector requirements for sampling throughfall volume and chemistry under a mixed-hardwood canopy. *Canadian Journal of Forest Research*. Vol. 21, pp. 1581-1588. (2)
- Puxbaum, H., Haumer, G., Moser, K. and Ellinger, R. (1993) Seasonal variation of NHO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> and particulate matter at a rural site in northeastern Austria (Wolkersdorf, 240m a.s.l.). *Atmospheric Environment*. Vol. 27A, No. 15, pp. 2445-2447.
- Ragsdale, H.L., Lindberg, S.E., Lovett, G.M. and Schaefer, D.A. (1992) Atmospheric deposition and throughfall fluxes of base cations. ' a 'Atmospheric deposition and forest nutrient cycling. Johnson, D.W. and Lindberg, S.E.(edit). Springer-Verlag. New York. (7)
- Rapp, M. (1969) Apport d'éléments minéraux au sol par les eaux de pluviollessivage sous des peuplements de *Quercus ilex* L., *Quercus lanuginosa* Lamk. et *Pinus Halepensis* Mill.. *Oecologic Plantarum*. Vol. 4, pp. 71-92. (1)
- Rapp, M. & Romane, F. (1968) Contribution a l'étude du bilan de l'eau dans les écosystemes mediterranéens. I.- Égouttement des précipitations sous des peuplements de *Quercus ilex* L. et de *Pinus halepensis* Mill. *Oecologic Plantarum*. Vol. 3, pp. 271-284. (3)
- Rapp, M. & Ibrahim, M. (1978) Égouttement, écollement et interception des précipitations per un peuplement de *Pinus pinea* L.. *Oecologic Plantarum*. Vol. 13, No. 4, pp. 321-330. (3)
- Reiners, W.A., Marks, R.H. and Vitousek, P.M. (1975) Heavy metals in subalpine and alpine soils of New Hampshire. *Oikos*. Vol. 26, pp. 264-275. (6)

Reiners, W.A. and Olson, R.K. (1984) Effects of canopy components on throughfall chemistry: an experimental analysis. *Oecologia* (Berlin). Vol. 63 , pp. 320-330. (5)

Reuss, J.O. and Johnson, D.W. (1986) Acid deposition and the acidification of Soils and Waters. Springer-Verlag. New York. (5)

Rice, W.R. (1989) Analyzing tables of statistical tests. *Evolution*. Vol. 43, No. 1, pp. 223-225. (5)

Richter, D.D. and Lindberg, S.E. (1988) Wet deposition estimates from long-term bulk and event wet-only samples of incident precipitation and throughfall. *Journal of Environment Quality*. Vol. 17, No. 4, pp. 619-622. (1)

Robson, A.J., Neal, C., Ryland, G.P. and Harrow, M. (1994) Spatial variation in throughfall chemistry at the small plot scale. *Journal of Hydrology*. Vol. 158 , pp. 107-122. (5)

Rodà, F (1983) Biogeoquímica de les aigües de pluja i de drenatge en alguns ecosistemes forestals del Montseny. Tesis Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona. UAB. (5)

Rodà, F., Àvila, A. and Piñol, J. (1990) Precipitation, throughfall, soil solution and streamwater chemistry in a holm oak (*Quercus ilex* L.) forest. *Journal of Hydrology*. Vol. 116 , pp. 167-183. (5)

Rodà, F., Bellot, J., Àvila, A., Escarré, A., Piñol, J. and Terradas, J. (1993) Saharan dust and the atmospheric inputs of elements and alkalinity to Mediterranean ecosystems. *Water, Air and Soil pollution*. Vol. 66 , pp. 277-288. (1)

Rodà, F., Retana, J., Gracia C.A. and Bellot, J. (1998) Ecology of mediterranean evergreen oak forests. Springer Verlag. Berlín (en premsa). (1)

Rodà, F., Mayor, X., Sabaté, S and Diego, V. (1998) Water and nutrient limitations to primary production. ' a 'Ecology of mediterranean evergreen oak forests. Rodà, F., Retana, J., Gracia C.A. and Bellot, J.(edit). Springer Verlag. (1)

Rodrigo, A., Àvila, A. and Gómez-Bolea, A. Trace metal contents in *Parmelia caperata* (L.) Ach. compared to bulk deposition, throughfall and leaf-wash fluxes in two holm oak forests in Montseny (NE Spain). *Atmospheric Environment*. (acceptat). (1)

Ross, S.M. (1996) Toxic metals in soil-plant Systems. Wiley. Chichester (U.K.). (6)

Rutter, A.J., Kershaw, K.A., Robins, P.C. & Morton, A.J. (1971) A predictive model of rainfall interception in forests, I. Derivation of the model from observations in a plantation of corsican pine. *Agricultural Meteorology*. Vol. 9 , pp. 367-384. (2)

Rutter, A.J., Robins, P.C. & Morton, A.J. (1975) A predictive model of rainfall interception in forests, II. Generalization of the model and comparasion with observations in some coniferous and harwood stands. *Journal of Applied Ecology*. Vol. 12 , pp. 367-380. (1)

- Rutter, A.J. & Morton, A.J. (1977) A predictive model of rainfall interception in forests, III. Sensitivity of the model to stand parameters and meteorological variables. *Journal of Applied Ecology*. Vol. 14 , pp. 567-588. (3)
- Sanhuéza, E., Elbert, W., Rondón, A., Arias, M.C. and Hermoso, M. (1989) Organic and inorganic acids in rain from a remote site of the Venezuelan savannah. *Tellus*. Vol. 41B, pp. 170-176. (2)
- Schaefer, D.A., Conklin, P and Knoerr, K. (1992) Atmospheric deposition of acids. ' a 'Atmospheric deposition and forest nutrient cycling. Johnson, D.W. and Lindberg, S.E.(edit). Springer-Verlag. New York. (5)
- Schlesinger, W.H., Gray, J.T. and Gilliam, F.S. (1982) Atmospheric deposition processes and their importance as sources of nutrients in a chaparral ecosystem of southern California. *Water Resource Research*. Vol. 18, No. 3, pp. 623-629. (5)
- Shanley, J.B. (1989) Field measurements of dry deposition to spruce foliage and petri dishes in the black forest, F.R.G.. *Atmospheric Environment* . Vol. 23, No. 2, pp. 403-414. (7)
- Showman, R.E. (1976) Seasonal growth of *Parmelia caperata*. *The Bryologist* 79, 360-363. (8)
- Skrivan, P., Rusek, J., Fottova, D., Burian, M. and Minarik, L. (1995) Factors affecting the content of heavy metals in bulk atmospheric precipitation, throughfall and stemflow in Central Bohemia, Czech Republic. *Water, Air and Soil pollution*. Vol. 85 , pp. 841-846. (1)
- Smith, W.H. and Siccama T.G. (1981) The Hubbard Brook Ecosystem Study: biogeochemistry of lead in the northern hardwood forest. *Journal of Environment Quality*. Vol. 10 , pp. 323-333. (1)
- Smith, W.H. (1990) *Air Pollution and Forests. Interactions between air contaminants and forest ecosystems*. Springer-Verlag. New-York
- Sokal, R.R. and Rohlf, F.J. (1995) *Biometry*. Third edition. W.H. Freeman and canopy. New York. (3)
- Stachurski, A. (1987) Nutrient control in throughfall waters of forest ecosystems. *Ekologia Polska*. Vol. 35, No. 1, pp. 3-69. (1)
- Stedman, J.R., Christopher, J.H. and Irwin, J.G. (1990) A comparison of bulk and wet-only precipitation collectors at rural sites in the United Kingdom. *Water, Air and Soil pollution*. Vol. 52 , pp. 377-395. (1)
- Steinnes, E., Hanssen, J.E. and Rambaek J.P. and Vogt, N.B. (1994) Atmospheric deposition of trace elements in Norway: temporal and spatial trends studied by moss analysis. *Water, Air and Soil pollution*. Vol. 74 , pp. 121-140. (6)
- Stevens, P.A. (1987) Throughfall chemistry beneath Sitka spruce of four ages in Beddgelert Forest, North Wales, UK. *Plant and Soil*. Vol. 101 , pp. 291-294. (5)

- Stogsdill, W.R., Wittwer, R.F., Hennessey, T.C. and Dougherty, P.M. (1989) Relationship between throughfall and stand density in a *Pinus taeda* plantation. *Forest Ecology and Management*. Vol. 29 , pp. 105-113. (3)
- Stumm, W and Morgan, J.J. (1981) *Aquatic chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters.* John Wiley and Sons Ltd.. New York.(2)
- Tang, C (1996) Interception and recharge processes beneath a *Pinus Elliotii* forest. *Hydrological Processes*. Vol. 10 , pp. 1427-1434. (3)
- Taniguchi, M., Tsujimura, M. and Tanaka, T. (1996) Significance of stemflow in groundwater recharge. 1: Evaluation of the stemflow contribution to recharge using a mass balance approach. *Hydrological Processes*. Vol. 10 , pp. 71-80. (3)
- Tanner, R.L. (1990) Sources of acids, bases, and their precursors in the atmosphere. 'a *Acidic precipitation: Sources, deposition and canopy interactions, mitigation..* Lindberg, S.E., Page, A.L. and Norton, S.A.(edit). Spinger-Verlag. New York.(5)
- Taylor, G.E., Johnson, D.W. and Andersen C.P. (1994) Air pollution and forest ecosystems: a regional to global perspective. *Ecological Applications*. Vol. 4, No. 4, pp. 662-689. (1)
- Tiedemann, A.R., Helvey J.D. & Anderson, T.D. (1980) Effects of chemical defoliation of an *Abies grandis* habitat on amounts and chemistry of throughfall and stemflow. *Journal of Environment Quality*. Vol. 9, No. 2, pp. 320-328. (5)
- Tsutumi, T. & Nishitani Y. (1984) On the effects of soil fertility on the throughfall chemicals in a forest. *Japanese Journal of Ecology*. Vol. 34 , pp. 321-330. (7)
- Vandenberg, J.J. and Knoerr, K.R. (1985) Comparison of surrogate surface techniques for estimation of sulfate dry deposition. *Atmospheric Environment* . Vol. 19, No. 4, pp. 627-635. (7)
- Verry, E.S. & Timmons D.R. (1977) Precipitation nutrients in the open and under two forests in Minnesota. *Canadian Journal of Forest Research*. Vol. 7 , pp. 112-119. (5)
- Viville, D., Biron, P., Granier, A., Dambrine, E. and Probst, A. (1993) Interception in a mountains declining spruce stand in Strengbach catchment (Vosges, France). *Journal of Hydrology*. Vol. 144 , pp. 273-282. (3)
- Voight, G.K. and Zwolinski, M.J. (1964) Absorption of stemflow by bark of young red and white pines. *Forest Science*. Vol. 10 , pp. 277-282. (3)
- Waring, R.H. and Schlesinger, W.H. (1985) Nutrient cycling through forests. Vol. pp. 583-609. (5)
- Wesely, M.L. (1989) Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models. *Atmospheric Environment* . Vol. 23, No. 6, pp. 1293-1304. (1)

Willen, A., Asman, H., Slanina, J. and Baard, J.H. (1981) Meteorological interpretation of the chemical composition of rain-water at one measuring site. *Water, Air and Soil pollution*. Vol. 16 , pp. 159-175. (6)

Wittwer, S. H. and Teubner, M.J. (1959) Foliar absorption of mineral nutrients. *Annual Review of Plant Physiology*. Vol. 10, pp. 13-32. (5)

Wolaver, T.G. and Lieth, H. (1972) U.S. precipitation chemistry. Theory and quantitative models. Univ. North Carolina, Division Ecol. Res. Chapel Hill.

Yawney, H.W., Leaf, A.L. & Leonard, R.E. (1978) Nutrient content of throughfall and stemflow in fertilized and irrigated *Pinus Resinosa* ait. stand.. *Plant and Soil*. Vol. 50, pp. 433-445. (7)

Zöttl, H.W. (1985) Heavy metals and cycling in forest ecosystems. *Experientia*. Vol. 41 , pp. 1104-1113. (1)



**Apèndix**

## 11. Apèndix General

Apèndix 2.1 a Les diferents àrees són els percentatges de tràscol lliure segons 5 àrees circulars concèntriques de la capçada de sobre els col·lectors de LC. Les àrees estan ordenades de menor a major. Per més detalls veure l'apartat 3.2.7.

Col·lector	Parcel·la	Àrea 1%	Àrea 2%	Àrea 3%	Àrea 4%	Àrea 5%
1	1	9,50	11,33	16,99	20,09	21,17
2	1	22,49	27,64	22,74	21,05	22,40
3	1	28,69	27,67	32,11	29,73	26,61
4	1	13,37	12,11	15,31	15,98	17,76
5	1	14,26	19,04	15,45	13,84	12,78
6	1	14,79	10,76	13,77	17,12	22,22
7	1	4,75	9,82	12,09	14,30	15,42
8	1	12,40	8,63	9,37	9,53	8,87
1	2	10,70	6,57	4,92	4,89	4,43
2	2	3,47	2,34	5,31	7,16	7,70
3	2	1,69	2,57	2,43	5,16	6,99
4	2	0,02	1,10	2,06	4,88	7,82
5	2	26,40	42,79	49,68	47,20	40,88
6	2	13,25	11,85	13,27	13,02	12,03
7	2					
8	2	44,97	25,71	29,76	28,98	28,64
1	3	4,82	4,05	3,50	4,87	8,29
2	3	1,89	9,87	14,62	14,46	14,01
3	3	25,65	21,18	16,66	12,31	10,70
4	3	1,73	3,09	3,14	5,62	10,12
5	3	26,06	21,66	18,37	16,96	16,01
6	3	9,99	13,85	13,51	15,82	18,34
7	3	1,17	1,19	5,26	11,02	13,49
8	3	29,85	25,93	29,21	29,88	29,11
1	4	12,68	17,02	16,60	14,25	13,36
2	4	8,17	7,30	9,18	9,26	10,75
3	4	2,82	2,49	2,64	4,74	7,66
4	4	14,26	9,91	12,90	14,28	15,87
5	4	24,34	12,05	12,26	16,88	17,20
6	4	3,32	6,22	16,02	14,76	15,48
7	4	46,14	37,77	26,64	21,61	20,79
8	4	16,68	13,00	11,86	10,12	14,06

Apèndix 2.1 b Dades per Riera de Sant Pere.

Col.lector	Parcel.la	Àrea 1%	Àrea 2 %	Àrea 3 %	Àrea 4 %	Àrea 5 %
1	1	3,63	6,30	9,71	9,82	11,46
2	1	9,83	13,43	12,36	8,71	7,29
3	1	13,26	19,21	17,44	14,88	15,08
4	1	81,13	84,16	69,30	50,19	39,40
5	1	18,02	20,22	16,46	12,58	9,63
6	1	38,90	26,50	20,81	15,76	12,72
7	1	23,18	29,35	25,31	17,83	13,86
8	1	46,63	35,24	41,12	43,73	40,30
1	2	0,52	5,37	8,24	13,68	19,53
2	2	10,88	16,44	16,59	17,81	19,24
3	2	0,10	2,53	4,70	6,91	7,78
4	2	13,63	13,42	14,61	13,63	13,30
5	2	6,00	4,62	9,12	9,85	9,57
6	2	7,01	10,74	12,06	11,37	11,93
7	2	2,75	6,87	11,18	11,13	11,54
8	2	0,00	0,62	1,69	4,83	7,15
1	3	2,55	2,68	3,77	6,49	9,08
2	3	7,94	11,50	8,76	8,70	9,05
3	3	18,81	17,08	17,05	19,48	16,68
4	3	0,69	2,53	4,23	10,06	13,62
5	3	15,00	10,56	10,43	10,98	12,44
6	3	26,30	15,97	10,44	10,03	9,39
7	3	1,42	2,88	5,25	8,06	8,35
8	3	0,87	3,20	6,19	9,93	12,84
1	4	24,66	27,83	27,28	22,83	20,88
2	4	7,24	10,23	15,81	19,90	22,30
3	4	0,53	0,79	2,18	4,73	9,25
4	4	4,88	10,22	15,03	13,98	12,61
5	4	45,67	30,89	23,11	24,07	23,29
6	4	0,61	5,62	8,20	10,78	11,71
7	4	18,23	24,38	21,02	15,40	12,60
8	4	43,92	24,82	18,39	13,51	11,72

Apèndix 3.1 a. Volum (en mm) de cada setmana en que s'ha mostrejat pluja, trascol, escolamet cortical i intercepció a La Castanya. També es dona el percentatge de trascol, escolament cortical i intercepció. Les dates d'inici de la setmana indiquen l'últim dia en que es va mostrejar i es va trobar pluja i la data de final de la setmana indica el dia del mostreig setmanal al que corresponen les dades de la fila contigua.

Data inici de l'episodi	Data final de l'episodi	Precipitació mm	Trascol mm	% de Trascol	Escol. cort. mm	% d'Escol. cort	Intercepció mm	% d'Intercepció
11/3/94	11/7/94	60,6	49,3	81,3				
11/7/94	11/14/94	1,40	0,00	0,00				
11/14/94	12/5/94	89,0	71,5	80,3				
12/5/94	12/19/94	11,0	7,93	72,1				
12/19/94	12/28/94	2,40	2,00	83,3				
12/28/94	1/2/95	20,2	15,4	76,2				
1/2/95	1/9/95	1,90	0,00	0,00				
1/9/95	1/23/95	32,1	25,1	78,3				
1/23/95	2/27/95	4,00	2,19	54,7				
2/27/95	3/13/95	0,60	0,00	0,00				
3/13/95	3/20/95	2,80	1,46	52,1				
3/20/95	4/24/95	13,2	7,44	56,4				
4/24/95	5/2/95	25,0	20,1	80,4				
5/2/95	5/16/95	31,6	22,3	70,5				
5/16/95	5/23/95	17,8	14,9	83,8				
5/23/95	5/30/95	5,35	2,86	53,4				
5/30/95	6/6/95	18,3	17,1	93,6				
6/6/95	6/12/95	40,3	30,9	76,7	0,962	2,39	8,43	20,9
6/12/95	6/19/95	20,5	15,8	77,1	0,345	1,68	4,35	21,2
6/19/95	6/26/95	11,1	6,89	62,1	0,016	0,144	4,19	37,8
6/26/95	7/3/95	12,2	9,85	80,7	0,056	0,461	2,29	18,8
7/3/95	7/10/95	1,60	0,00	0,00	0,000	0,000	1,60	100
7/10/95	7/17/95	0,550	0,00	0,00	0,000	0,000	0,550	100
7/17/95	7/31/95	3,10	1,91	61,6	0,000	0,000	1,19	38,4
7/31/95	8/7/95	33,9	29,5	87,0	0,447	1,32	3,96	11,7
8/7/95	8/14/95	15,2	9,33	61,4	0,067	0,443	5,80	38,2
8/14/95	8/21/95	16,0	11,6	72,6	0,049	0,308	4,33	27,1
8/21/95	8/28/95	114	93,4	81,8	3,045	2,67	17,7	15,5
8/28/95	9/5/95	17,7	12,8	72,3	0,344	1,94	4,57	25,8
9/5/95	9/19/95	49,5	35,2	71,0	0,694	1,40	13,6	27,5
9/19/95	9/25/95	11,2	7,63	68,1	0,111	0,989	3,46	30,9
9/25/95	10/2/95	2,10	0,553	26,3	0,00	0,000	1,26	60,0
10/2/95	10/9/95	5,70	2,48	43,5	0,058	1,02	3,16	55,5
10/9/95	10/16/95	4,00	1,35	33,7	0,00	0,000	2,65	66,2
10/16/95	10/23/95	0,100	0,00	0,00	0,00	0,000	0,100	100
10/23/95	10/30/95	6,10	3,17	52,0	0,002	0,030	2,93	48,0
10/30/95	11/13/95	0,900	0,030	3,33	0,00	0,000	0,870	96,7
11/13/95	11/20/95	3,60	2,37	65,8	0,00	0,000	1,23	34,2
11/20/95	11/27/95	80,2	60,7	75,7	3,06	3,81	16,4	20,4
11/27/95	12/4/95	8,10	4,44	54,8	0,05	0,61	3,61	44,6
12/4/95	12/11/95	41,0	30,5	74,4	1,07	2,63	9,43	23,0
12/11/95	12/18/95	174	146	84,2	6,69	3,84	20,9	12,0

Continua a la pàgina següent.

Apèndix 3.1 a. Continuació

Data inici de l'episodi	Data final de l'episodi	Precipitació mm	Trascol mm	% de Trascol	Escol. cort. mm	% d'Escol. cort	Intercepció mm	% d'Intercepció
12/18/95	12/27/95	3,70	0,790	21,3	0,008	0,205	2,90	78,4
12/27/95	1/2/96	1,00	0,00	0,00	0,00	0,000	1,00	100
1/2/96	1/8/96	12,8	9,57	74,7	0,090	0,704	3,14	24,5
1/8/96	1/15/96	57,6	43,7	76,0	1,89	3,27	11,9	20,7
1/15/96	1/22/96	30,7	23,2	75,6	0,893	2,91	6,59	21,5
1/22/96	1/29/96	91,7	72,5	79,1	3,43	3,74	15,7	17,1
1/29/96	2/5/96	79,3	57,1	72,1	3,74	4,71	18,4	23,2
2/5/96	2/12/96	2,60	0,560	21,5	0,00	0,000	2,04	78,5
2/12/96	2/19/96	2,70	1,68	62,2	0,00	0,000	1,02	37,8
2/19/96	2/26/96	6,90	1,71	24,8	0,004	0,056	5,19	75,2
2/26/96	3/4/96	19,80	15,2	76,7	0,430	2,17	4,19	21,2
3/4/96	3/11/96	15,0	9,18	61,0	0,185	1,23	5,67	37,7
3/11/96	3/18/96	27,7	20,5	73,9	0,821	2,96	6,42	23,2
3/18/96	4/1/96	17,2	12,9	75,0	0,349	2,02	3,96	23,0
4/1/96	4/9/96	33,5	27,6	82,2	0,739	2,20	5,24	15,6
4/9/96	4/15/96	8,65	2,28	26,3	0,00	0,00	6,37	73,6
4/15/96	4/22/96	34,6	28,6	82,6	1,15	3,33	4,87	14,1
4/22/96	4/29/96	43,7	31,7	72,5	1,13	2,59	10,9	24,9
4/29/96	5/6/96	6,20	3,81	61,4	0,032	0,519	2,36	38,0
5/6/96	5/13/96	61,3	49,0	79,9	1,54	2,52	10,7	17,5
5/13/96	5/20/96	1,80	0,520	28,9	0,00	0,00	1,28	71,1
5/20/96	6/3/96	48,3	38,6	79,7	1,18	2,45	8,61	17,8
6/3/96	6/17/96	6,80	4,95	72,8	0,019	0,281	1,83	26,9
6/17/96	6/25/96	58,5	49,1	83,9	1,04	1,77	8,35	14,3

Apèndix 3.1 b. Dades de Riera de Sant Pere.

Data inici de l'episodi	Data final de l'episodi	Precipitació mm	Trascol mm	% de Trascol	Escol. cort. mm	% d'Escol. cort	Intercepció mm	% d'Intercepció
27/2/95	3/13/95	1,2	0,00	0,00				
3/13/95	3/20/95	3,2	1,00	31,2				
3/20/95	4/18/95	0,2	0,00	0,00				
4/18/95	4/24/95	4,7	1,80	38,3				
4/24/95	5/2/95	19,9	12,7	64,0				
5/2/95	5/16/95	28,8	19,6	68,1				
5/16/95	5/23/95	11,8	9,03	76,5				
5/23/95	5/30/95	4,8	1,71	35,6				
5/30/95	6/6/95	7,4	4,59	62,0				
6/6/95	6/12/95	49,8	37,0	74,2	3,80	7,63	9,03	18,1
6/12/95	6/19/95	6,2	2,39	38,5	0,028	0,447	3,78	61,0
6/19/95	6/26/95	19,4	13,9	71,6	1,03	5,33	4,46	23,0
6/26/95	7/3/95	8,4	7,51	89,4	0,38	4,57	0,506	6,02
7/3/95	7/10/95	1,6	0,00	0,00	0,005	0,311	1,59	99,7
7/10/95	7/31/95	1,1	0,13	11,8	0,00	0,00	0,97	88,2
7/31/95	8/7/95	19,3	11,9	61,5	0,695	3,60	6,73	34,9

Continua a la pàgina següent.

Apèndix 3.1 b. Continuació

Data inici de l'episodi	Data final de l'episodi	Precipitació mm	Trascol mm	% de Trascol	Escol. cort. mm	% d'Escol. cort	Intercepció mm	% d'Intercepció
8/7/95	8/14/95	9,9	5,96	60,2	0,268	2,71	3,67	37,1
8/14/95	8/21/95	17,8	14,4	81,0	0,740	4,15	2,64	14,8
8/21/95	8/28/95	97,0	73,1	75,4	5,89	6,08	17,97	18,5
8/28/95	8/28/95	97,0	73,1	75,4	5,89	6,08	17,97	18,5
8/28/95	9/5/95	21,1	13,1	62,3	0,997	4,73	6,96	33,0
9/5/95	9/19/95	61,6	44,8	72,8	4,22	6,85	12,5	20,4
9/19/95	9/25/95	48,0	35,1	74,8	3,25	6,77	8,84	18,4
9/25/95	10/2/95	4,7	3,37	71,7	0,192	4,08	1,14	24,2
10/2/95	10/9/95	2,8	0,400	14,3	0,021	0,75	2,38	85,0
10/9/95	10/16/95	28,8	20,0	69,6	1,62	5,63	7,13	24,7
10/16/95	10/23/95	1,6	0,54	33,7	0,00	0,00	1,06	66,2
10/23/95	10/30/95	8,2	4,70	57,3	0,169	2,06	3,33	40,6
10/30/95	11/13/95	1,4	0,21	15,0	0,00	0,00	1,19	85,0
11/13/95	11/20/95	5,7	3,90	68,4	0,200	3,50	1,60	28,1
11/20/95	11/27/95	42,4	30,5	72,0	3,14	7,41	8,74	20,6
11/27/95	12/4/95	11,1	5,62	50,6	0,435	3,92	5,04	45,4
12/4/95	12/11/95	45,6	32,5	71,4	2,92	6,41	10,1	22,2
12/11/95	12/18/95	48,0	33,8	70,5	3,55	7,39	10,6	22,1
12/18/95	12/27/95	0,6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,600	100
12/27/95	1/2/96	0,7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,700	100
1/2/96	1/8/96	11,1	8,07	72,7	0,503	4,53	2,53	22,8
1/8/96	1/15/96	47,5	36,4	76,6	2,74	5,77	8,36	17,6
1/15/96	1/22/96	10,5	6,70	63,8	0,222	2,12	3,58	34,1
1/22/96	1/29/96	60,6	47,6	78,5	3,96	6,54	9,07	15,0
1/29/96	2/5/96	92,7	58,5	63,2	5,77	6,22	28,4	30,6
2/5/96	2/12/96	0,9	0,33	36,7	0,00	0,00	0,57	63,3
2/12/96	2/19/96	6,1	4,68	76,7	0,273	4,47	1,15	18,8
2/19/96	2/26/96	2,7	0,45	16,7	0,000	0,00	2,25	83,3
2/26/96	3/4/96	16,8	13,4	79,5	1,20	7,18	2,23	13,3
3/4/96	3/11/96	10,1	5,39	53,4	0,26	2,53	4,45	44,1
3/11/96	3/18/96	19,3	14,2	73,5	0,903	4,68	4,22	21,8
3/18/96	4/1/96	13,3	9,05	68,0	0,524	3,94	3,73	28,0
4/1/96	4/9/96	12,8	7,72	60,3	0,484	3,78	4,60	35,9
4/9/96	4/15/96	2,9	1,68	57,9	0,079	2,71	1,14	39,3
4/15/96	4/22/96	50,4	39,3	78,0	2,61	5,17	8,47	16,8
4/22/96	4/29/96	28,6	23,4	81,7	1,23	4,31	4,01	14,0
4/29/96	5/6/96	15,5	13,3	86,1	0,628	4,05	1,52	9,82
5/6/96	5/13/96	32,4	25,0	77,7	1,25	3,86	6,18	19,1
5/13/96	5/20/96	1,4	0,420	30,0	0,000	0,00	0,980	70,0
5/20/96	6/3/96	56,5	51,5	91,1	1,46	2,59	3,54	6,27
6/3/96	6/25/96	50,7	34,2	67,4	1,13	2,22	15,4	30,4

Apèndix 3.2. Número de pluges individualitzades (definició a la taula 3.1.) per 19 períodes setmanals per LC i 27 per RSP.

La Castanya		Riera de Sant Pere	
Data final episodi	No. de pluges	Data final episodi	No de pluges
1/15/96	14	13/11/95	3
1/22/96	10	20/11/95	3
1/29/96	15	27/11/95	14
2/5/96	5	12/4/95	10
2/12/96	6	11/12/95	13
2/19/96	3	18/12/95	5
2/26/96	5	27/12/95	2
3/4/96	4	2/1/96	5
3/11/96	14	8/1/96	7
3/18/96	7	22/1/96	8
4/1/96	7	29/1/96	8
4/9/96	7	5/2/96	7
4/29/96	14	12/2/96	3
5/6/96	3	19/2/96	5
5/13/96	11	26/2/96	4
5/20/96	3	4/3/96	2
6/3/96	4	11/3/96	17
6/17/96	1	18/3/96	5
6/25/96	12	1/4/96	11
		9/4/96	4
		15/4/96	2
		22/4/96	5
		29/4/96	19
		6/5/96	6
		20/5/96	2
		3/6/96	2
		25/6/96	11

Apèndix 3.3.a Valors de les diferents variables metereològiques descrites a la taula 3.1 per la zona de LC. En cada cas s'indica a quines setmanes de mostreig corresponen.

Data final de la setmana	H	N	10i	M10i	30i	M30i	Pi	MPi	V	Vm
1/15/96	12.6	14	3.15	0.76	4.33	1.08	5.26	2.28	0.18	0.33
1/22/96	14.5	10	2.76	0.51	7.49	1.00	3.55	2.52	0.86	0.32
1/29/96	12.3	15	3.55	0.9	7.88	1.83	4.39	3.5	2.68	0.35
2/5/96	21.9	5	1.58	0.55	3.94	1.18	3.03	2.8	0.22	0.38
2/12/96	26.6	6	0.788	0.36	1.18	0.43	3.55	0.96	0.39	0.38
2/19/96	24.2	3	0.394	0.26	0.98	0.46	1.54	1.48	0.26	0.67
2/26/96	45.8	5	0.394	0.28	0.79	0.39	1.48	0.49	0.3	0.48
3/4/96	38.1	4	1.58	0.59	3.55	1.18	5.91	2.06	0.11	0.42
3/11/96	11.8	14	0.591	0.31	1.38	0.55	2.07	0.8	0.09	0.18
3/18/96	27.7	7	0.591	0.28	1.58	0.51	1.28	1.27	0.26	0.55
4/1/96	46.8	7	3.94	0.93	6.70	1.58	2.58	1.84	0.14	0.27
4/9/96	27.7	7	2.17	0.82	4.53	1.66	5.84	3.04	0.12	0.34
4/29/96	13.1	14	3.55	0.72	6.30	1.45	4.05	2.39	0.09	0.22
5/6/96	19.5	3	2.17	0.85	2.95	1.25	2.66	0.92	0.14	0.31
5/13/96	20.7	11	3.94	1.3	9.26	2.73	10.0	2.52	0.18	0.29
5/20/96	62.8	3	0.591	0.33	1.38	0.59	2.13	1.86	0.06	0.19
6/3/96	86.6	4	1.18	0.49	3.15	0.99	2.41	2.38	0.10	0.17
6/17/96	228	1	3.74	3.74	7.49	7.49	15.0	14.97	0.19	0.334
6/25/96	25.1	12	10.6	1.69	17.1	3.30	8.14	5.61	0.12	0.11



Apèndix 3.3 b. Riera de Sant Pere.

Data final de la setmana	H	N	5i	M5i	30i	M30i	Pi	MPi
11/13/95	115.6	3	0.59	0.40	0.59	0.33	7.08	2.38
11/20/95	64.9	3	1.19	0.60	0.39	0.26	0.68	0.66
11/27/95	11.4	14	6.30	1.48	2.17	0.72	7.94	2.21
4/12/95	17.3	10	2.16	0.59	0.98	0.38	7.08	2.95
12/11/95	12.1	13	5.51	1.44	2.17	0.56	6.00	2.90
12/18/95	31.6	5	3.74	1.03	1.18	0.43	2.40	1.96
12/27/95	95.6	2	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	2.40
1/2/96	26.9	5	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	2.40
1/8/96	28.1	7	1.57	0.42	0.39	0.23	2.40	1.36
1/22/96	21.9	8	3.74	0.94	2.76	0.57	22.44	1.09
1/29/96	20.4	8	7.88	2.19	2.17	0.64	3.75	2.43
2/5/96	19.7	7	8.27	1.47	2.36	0.54	3.31	3.21
2/12/96	61.4	3	0.79	0.40	0.39	0.26	3.16	2.86
2/19/96	22.1	5	2.56	0.87	0.79	0.32	2.40	2.03
2/26/96	63.9	4	1.19	0.50	0.39	0.25	2.40	1.29
3/4/96	27.4	2	3.13	1.67	0.98	0.59	2.40	1.47
3/11/96	14.8	17	1.77	0.41	0.59	0.26	2.40	1.10
3/18/96	29.1	5	1.39	0.67	0.39	0.31	1.79	0.96
4/1/96	32.7	11	3.54	1.11	2.36	0.52	4.34	2.55
4/9/96	42.2	4	2.35	0.94	0.79	0.40	3.15	2.52
4/15/96	63.2	2	2.94	1.57	0.98	0.59	5.38	5.01
4/22/96	41.1	5	7.28	2.56	1.38	0.83	3.17	3.01
4/29/96	9.04	19	5.74	0.68	1.18	0.26	5.02	1.58
5/6/96	8.02	6	6.30	1.68	1.58	0.50	8.71	2.40
5/20/96	73.0	2	1.38	0.79	0.39	0.30	2.40	2.37
6/3/96	167.0	2	3.73	1.97	0.98	0.59	2.73	2.73
6/25/96	51.3	11	8.67	1.83	2.17	0.65	6.99	3.08

Apèndix 3.4 a. Característiques estructurals de les capçades situades sobre dels col·lectors de trascol  
 dde la zona de LC. El significat de les sigles es troben al text a l'apartat 3.3.3.3.

Col.lector	Parcel·la	$\varnothing$ (cm <sup>2</sup> )	g (m)	d (mm)	p	m $\varnothing$ (cm <sup>2</sup> )	sg (m)	md (mm)	mp	No arbres
1	1	13.7	4.03	101	0.72	16.0	15.45	155.0	0.86	3
2	1	13.7	4.03	43	0.43	13.7	4.03	43.0	0.43	1
3	1	16.2	4.00	129	0.72	16.2	4.00	129.0	0.72	1
4	1	7.5	2.60	51	1.00	12.1	8.44	59.0	1.00	2
5	1	13.7	4.03	122	0.58	13.7	4.03	122.0	0.58	1
6	1	9.0	2.18	105	0.56	9.00	2.18	105.0	0.56	1
7	1	9.0	1.28	40	1.00	9.00	1.28	40.0	1.00	1
8	1	16.2	3.71	149	0.83	17.0	9.28	199.5	0.85	2
1	2	16.0	2.04	99	0.33	16.1	2.04	99.0	0.33	1
2	2	5.0		134	1.00	10.5	3.40	181.5	0.87	2
3	2	16.0	2.04	40	0.19	16.1	2.04	40.0	0.19	1
4	2	15.9	3.40	162	0.70	16.8	9.78	260.3	0.85	3
5	2	7.4	1.20	125	0.93	15.0	4.57	165.0	0.74	2
6	2	22.6	3.37	86			3.37			1
7	2	10.0	2.95	213	0.95	10.8	6.40	213.0	0.95	2
8	2	8.1	1.56	190	0.59	8.10	1.56	190.0	0.59	1
1	3	8.7	1.78	0	0.00	8.75	1.78	0.0	0.00	1
2	3	8.7	1.78	50	1.00	14.2	5.89	62.5	1.00	2
3	3	13.0	2.65	202	0.66	13.0	2.65	202.0	0.66	1
4	3	19.7	4.10	225	1.00	19.7	4.10	225.0	1.00	1
5	3	20.9	5.85	45	0.30	20.9	5.85	45.0	0.30	1
6	3	16.3	3.95	105	0.48	16.3	3.95	105.0	0.48	1
7	3	16.3	3.94	77	1.00		6.07		0.95	2
8	3			203	1.00	16.4	10.5	228.3	0.94	3
1	4	23.3	6.19	286	0.79	23.4	6.19	286.0	0.79	1
2	4	18.0	5.15	52	0.29	18.1	5.15	52.0	0.29	1
3	4	20.5	11.9	241	0.80	13.4	16.7	240.5	0.85	2
4	4	15.7	3.24	132	0.46	15.7	3.24	132.0	0.46	1
5	4	7.7	3.87	166	0.85	7.70	3.87	166.0	0.85	1
6	4	7.5	2.42	82	1.00	12.3	7.62	86.5	0.82	2
7	4	11.3	4.61	61	0.59	11.3	4.61	61.0	0.59	1
8	4	17.1	5.19	119	0.43	16.4	16.1	163.0	0.77	3

Apèndix 3.4 b. Dades per Riera de Sant Pere.

Col.lector	Parcel·la	$\emptyset$ (cm <sup>2</sup> )	g (m)	d (mm)	p	m $\emptyset$ (cm <sup>2</sup> )	sg (m)	md (mm)	mp	No arbres
1	1	9.30	3.16	172	0.85	9.30	3.16	172	0.85	1
2	1	19.8	4.40	166	0.47	19.8	4.40	166	0.47	1
3	1	18.7	4.57	472	0.88	18.7	4.57	472	0.88	1
4	1						0.00			1
5	1	18.6	4.57	329	1.00	18.6	4.57	329	1.00	1
6	1	18.6	4.57	256	0.64	18.6	4.57	256	0.64	1
7	1	14.3	2.00	144	0.53	14.3	2.00	144	0.53	1
8	1	9.45	2.89	169	0.75	9.45	2.89	169	0.75	1
1	2	16.7	3.07	207	0.68	16.7	3.07	207	0.68	1
2	2	19.4	4.23	183	0.53	19.4	4.23	183	0.53	1
3	2	11.3	6.16	223	0.70	11.3	6.16	223	0.70	1
4	2	12.9	2.06	238	0.73	14.3	5.48	173	0.81	2
5	2	11.4	6.16	136	1.00	11.8	11.10	151	0.82	2
6	2	14.8	4.89	58	0.35	14.8	9.13	61	0.29	2
7	2	11.9	5.54	131	0.48	11.9	5.54	131	0.48	1
8	2	18.0	6.69	294	1.00	13.0	7.27	294	1.00	2
1	3	20.6	6.75	137	0.58	20.6	6.75	137	0.58	1
2	3	20.6	6.75	118	0.51	20.6	6.75	118	0.51	1
3	3	5.70	2.68	58	1.00	12.3	18.07	124	1.00	3
4	3	9.70	4.98	143	0.58	9.70	4.98	143	0.58	1
5	3	20.6	6.75	92	0.34	20.6	6.75	92	0.34	1
6	3	15.7	3.92	136	0.56	18.2	10.67	218	0.78	2
7	3	15.8	3.92	225	0.67	15.8	3.92	225	0.67	1
8	3	14.0	4.78	175	0.69	14.0	4.78	175	0.69	1
1	4	14.2	2.76	99	1.00	14.0	5.54	178	1.00	2
2	4	15.6	2.97	362	0.73	15.6	2.97	362	0.73	1
3	4	17.5	4.27	142	0.63	17.5	4.27	142	0.63	1
4	4	17.5	5.84	107	1.00	14.0	11.67	164	0.92	2
5	4	17.5	5.84	120	0.69	17.5	5.84	120	0.69	1
6	4	11.4	3.86	129	0.54	13.8	8.51	217	0.77	2
7	4	11.0	3.81	118	1.00	12.2	7.48	160	0.89	2
8	4	11.1	3.81	151	0.63	11.1	3.81	151	0.63	1

Apèndix 3.5 a Volum mitjà de trascol (en L m<sup>-2</sup>) recollit per cada col·lector de cada parcel·la considerant totes les setmanes (51 a LC i 49 a RP) per una banda, únicament les setmanes amb precipitació <5 L m<sup>-2</sup> (11 a LC i 12 a RP) per altra banda i finalment considerant les setmanes amb precipitació >40 L L m<sup>-2</sup> (13 a LC i RP) Junt al valor mitjà es detalla l'E.E. en L m<sup>-2</sup> i el C.V. en %. Finalment hi ha per cada cas el percentatge de precipitació que representa aquest volum.

Col	Parcel	Totes les setmanes				Setmanes amb precipitacions <5 mm			
		Mitjana	E.E	C.V.	% de P	Mitjana	E.E	C.V.	% de P
1	1	19.8	3.06	15.4	79.2	1.44	0.24	16.8	55.3
2	1	22.02	3.21	14.6	88.1	2.13	0.39	18.3	81.8
3	1	14.92	2.35	15.8	59.7	0.80	0.19	24.2	30.7
4	1	27.39	4.11	15.0	110	2.05	0.42	20.4	78.8
5	1	19.99	3.06	15.3	80.0	1.49	0.28	18.8	57.2
6	1	22.75	3.31	14.5	91.0	1.36	0.51	37.6	52.2
7	1	11.14	2.06	18.5	44.6	0.34	0.11	31.0	13.0
8	1	23.81	3.61	15.2	95.2	1.70	0.30	17.8	65.5
1	2	13.48	2.14	15.9	53.9	0.85	0.23	26.9	32.8
2	2	14.31	2.35	16.4	57.2	0.81	0.17	20.9	31.1
3	2	20.34	3.48	17.1	81.3	0.86	0.27	31.4	33.2
4	2	18.39	2.86	15.5	73.6	1.47	0.26	18.0	56.6
5	2	16.02	2.73	17.0	64.1	0.78	0.23	29.8	29.9
6	2	16.66	2.80	16.8	66.6	0.60	0.18	30.1	23.2
7	2	18.68	3.09	16.6	74.7	0.93	0.27	28.7	35.7
8	2	15.58	2.50	16.0	62.3	0.79	0.22	27.7	30.3
1	3	20.64	3.20	15.5	82.6	1.40	0.29	20.8	53.7
2	3	19.15	2.90	15.1	76.6	1.53	0.28	18.0	59.0
3	3	19.38	3.05	15.7	77.5	1.31	0.26	20.1	50.2
4	3	16.60	2.54	15.3	66.4	1.11	0.27	24.5	42.9
5	3	16.97	2.76	16.3	67.9	1.21	0.25	20.8	46.4
6	3	18.47	3.58	19.4	73.9	0.73	0.20	27.8	28.0
7	3	19.64	3.34	17.0	78.5	0.74	0.33	44.6	28.5
8	3	18.60	2.95	15.9	74.4	1.43	0.26	18.1	55.1
1	4	20.34	3.06	15.0	81.4	1.43	0.24	16.8	55.0
2	4	27.70	4.74	17.1	110.8	0.78	0.23	29.1	30.1
3	4	16.53	2.48	15.0	66.1	1.33	0.27	20.3	51.1
4	4	22.13	3.56	16.1	88.5	0.88	0.25	28.7	33.9
5	4	16.96	2.78	16.4	67.8	0.71	0.21	30.0	27.4
6	4	18.47	2.85	15.4	73.9	1.27	0.27	21.0	48.9
7	4	16.84	2.64	15.7	67.3	1.09	0.25	23.3	42.0
8	4	13.76	2.34	17.0	55.0	0.44	0.15	34.2	16.9

Les setmanes incloses corresponen al període entre el 27/2/95 i el 25/6/96.

Apèndix 3.5 Dades de RP.

Col	Parcel	Totes les setmanes				Setmanes amb precipitacions < 5 mm			
		Mitjana	E.E	C.V.	% de Trascal	Mitjana	E.E	C.V.	% de Trascal
1	1	18.09	2.63	14.6	76.2	1.01	0.31	30.7	37.6
2	1	13.29	1.82	13.7	56.0	0.83	0.22	27.0	31.0
3	1	13.27	2.26	17.0	55.9	0.75	0.23	30.7	28.1
4	1	15.03	1.98	13.2	63.3	1.24	0.27	21.9	46.3
5	1	12.74	1.70	13.3	53.6	0.79	0.27	34.6	29.3
6	1	13.63	2.03	14.9	57.4	0.97	0.27	27.6	36.1
7	1	25.99	4.49	17.3	109	1.19	0.45	37.5	44.4
8	1	19.69	3.36	17.1	82.9	1.50	0.43	28.6	56.1
1	2	18.40	2.83	15.4	77.0	0.79	0.27	34.5	29.5
2	2	16.62	2.30	13.8	70.0	1.36	0.36	26.9	50.5
3	2	15.47	2.31	14.9	65.1	0.93	0.29	31.6	34.5
4	2	18.50	2.60	14.0	77.9	1.57	0.41	25.9	58.6
5	2	15.45	2.41	15.6	65.0	1.03	0.38	37.1	38.6
6	2	17.06	2.32	13.6	71.8	0.77	0.28	36.3	28.6
7	2	15.65	2.25	14.4	65.9	1.07	0.30	28.2	39.9
8	2	16.54	2.50	15.1	69.6	0.75	0.26	34.5	28.1
1	3	14.56	2.06	14.2	61.3	0.67	0.20	29.8	24.8
2	3	17.33	2.17	12.5	72.9	1.44	0.36	24.6	53.7
3	3	17.13	2.82	16.5	72.1	1.15	0.47	40.6	42.9
4	3	12.53	1.86	14.8	52.8	0.58	0.20	34.9	21.5
5	3	10.46	1.39	13.3	44.0	0.64	0.19	29.8	24.0
6	3	14.32	2.33	16.3	60.3	0.44	0.19	43.5	16.4
7	3	17.24	3.24	18.8	72.6	0.37	0.22	59.0	13.6
8	3	14.71	2.73	18.5	61.9	0.36	0.14	40.6	13.2
1	4	25.13	3.88	15.4	106	1.66	0.56	33.7	62.0
2	4	23.10	3.32	14.4	97.2	1.10	0.38	34.5	40.9
3	4	15.06	2.20	14.6	63.4	1.04	0.30	28.5	38.6
4	4	19.38	2.87	14.8	81.6	1.36	0.38	27.5	50.8
5	4	16.46	2.60	15.8	69.3	0.76	0.22	29.2	28.4
6	4	20.94	3.16	15.1	88.1	1.31	0.43	32.7	48.7
7	4	19.51	2.98	15.3	82.1	0.77	0.31	40.1	28.8
8	4	14.63	2.17	14.8	61.6	0.99	0.26	26.5	37.0