

DOCUMENT 02/CAT/AMB/07/20

INFORME  
02

07

20

**Caracterització del perfil d'episodis de compostos orgànics volàtils (COVs) a Els Hostalets de Pierola**

**Sol·licitant: Àrea Metropolitana de Barcelona**

## **1. INTRODUCCIÓ**

A sol·licitud de l'Àrea Metropolitana de Barcelona (AMB), i en la seva representació la Sra. Glòria Sánchez Santos, es va elaborar una proposta d'avaluació per tal de determinar la contribució de l'Ecoparc 4 als episodis d'olor registrats en quatre dels municipis del seu entorn (Masquefa, Hostalets de Pierola, Collbató i Esparraguera). La proposta tècnica es fonamenta en l'aplicació de tècniques de control químic de compostos orgànics volàtils (COVs). El control químic presenta avantatges importants sobre les valoracions per olfactometria dinàmica. El control químic permet la identificació dels compostos generadors dels episodis d'olor/molèstia, valorar el potencial impacte sobre la salut (element molt important per donar resposta als afectats), determinar el compost/os més rellevants, i, mitjançant la caracterització prèvia dels compostos emesos en els diferents punts de la planta, assignar-los a una font externa o bé a un punt d'emissió de la pròpia activitat. L'aplicació de la tècnica analítica de la desorció tèrmica acoblada a cromatografia de gasos amb detector d'espectrometria de masses (DT-GC/MS) permet la identificació d'un ampli espectre de compostos de les diferents famílies químiques de COVs. Els resultats permeten tant expressar-los com a nivells de concentració o com a unitats d'olor, obtingudes del quocient entre els nivells de concentració dels compostos individuals i els seus respectius llindars d'olor.

La segona fase de la proposta es basa en la caracterització dels episodis de COVs en diferents municipis a l'entorn de l'Ecoparc 4. Els resultats que es relacionen al present informe corresponen al municipi de Els Hostalets de Pierola.

## **2. SITUACIÓ DEL PUNT DE CONTROL. CONTROLS REALITZATS**

Per tal de dur a terme la determinació dels perfils de COVs dels episodis registrats al municipi de Els Hostalets de Pierola, s'ha establert una presa de mostres mitjançant un captador automàtic amb sensor de detecció de COVs. Les mostres s'han agafat en tubs adsorbents multillit (ampli espectre de COVs) i tenax (específic per compostos sofrats volàtils).

Els controls realitzats han estat els següents:

- Punt de control Ajuntament Els Hostalets de Pierola:

Captació automàtica; Nombre total de mostres: 10 mostres.

- multillit: 5 mostres integrades d'episodis (ampli espectre de COVs)
- tenax TA: 5 mostres integrades d'episodis (específic per compostos sofrats volàtils, especialment mercaptans)

## LABORATORI DEL CENTRE DE MEDI AMBIENT (LCMA) Departament d'Enginyeria Química (DEQ-EEBE)

Captació manual; Nombre total de mostres: 1 mostra.

Posteriorment, es va realitzar la presa d'una altra mostra en tub multilit, aquesta amb activació manual per part de personal de l'Ajuntament de Els Hostalets de Pierola.

A la Taula 1 es presenten les dades relatives als diferents períodes de control. A la Taula 2 es mostren el nombre d'episodis agafats per cadascuna de les mostres i el total de temps acumulat corresponent a aquests episodis.

El punt de control es pot observar al registre fotogràfic que es va realitzar durant la presa de mostres (Figures 1 i 2).



Figura 1. Punt de presa de mostres Ajuntament Els Hostalets de Pierola, equip captador.



Figura 2. Punt de presa de mostres Ajuntament Els Hostalets de Pierola, ubicació del sensor.

## LABORATORI DEL CENTRE DE MEDI AMBIENT (LCMA) Departament d'Enginyeria Química (DEQ-EEBE)

Taula 1. Períodes de presa de mostres integrades d'episodis al punt de control Ajuntament Els Hostalets de Pierola.

Tipus mostra	Data instal·lació	Hora instal·lació	Data retirada	Hora retirada
Multillit 1 episodis (automàtic)	4/12/2019	12:45	18/12/2019	12:28
Multillit 2 episodis (automàtic)	18/12/2019	12:30	20/12/2019	12:06
Multillit 3 episodis (automàtic)	20/12/2019	12:07	23/12/2019	12:40
Multillit 4 episodis (automàtic)	23/12/2019	12:43	3/01/2020	12:47
Multillit 5 episodis (automàtic)	3/01/2020	12:50	9/01/2020	15:15
Multillit 6 episodis (activació manual)	12/06/2020	13:00	17/07/2020	15:45
Tenax TA 1 episodis (automàtic)	9/01/2020	15:18	16/01/2020	16:45
Tenax TA 2 episodis (automàtic)	16/01/2020	16:48	5/02/2020	9:18
Tenax TA 3 episodis (automàtic)	5/02/2020	9:20	19/2/2020	12:02
Tenax TA 4 episodis (automàtic)	19/02/2020	12:05	9/3/2020	9:00
Tenax TA 5 episodis (automàtic)	9/03/2020	9:00	11/3/2020	8:30

Taula 2. Nombre i temps acumulat d'episodis al punt de control Ajuntament Els Hostalets de Pierola.

Tipus mostra	Nombre Episodis (n)	Temps Acumulat (min)
Multillit 1 episodis (automàtic)	23	86
Multillit 2 episodis (automàtic)	48	223
Multillit 3 episodis (automàtic)	13	112
Multillit 4 episodis (automàtic)	57	191
Multillit 5 episodis (automàtic)	26	75
Multillit 6 episodis (activació manual)	2	713
Tenax TA 1 episodis (automàtic)	55	332
Tenax TA 2 episodis (automàtic)	99	434
Tenax TA 3 episodis (automàtic)	190	611
Tenax TA 4 episodis (automàtic)	118	368
Tenax TA 5 episodis (automàtic)	66	410

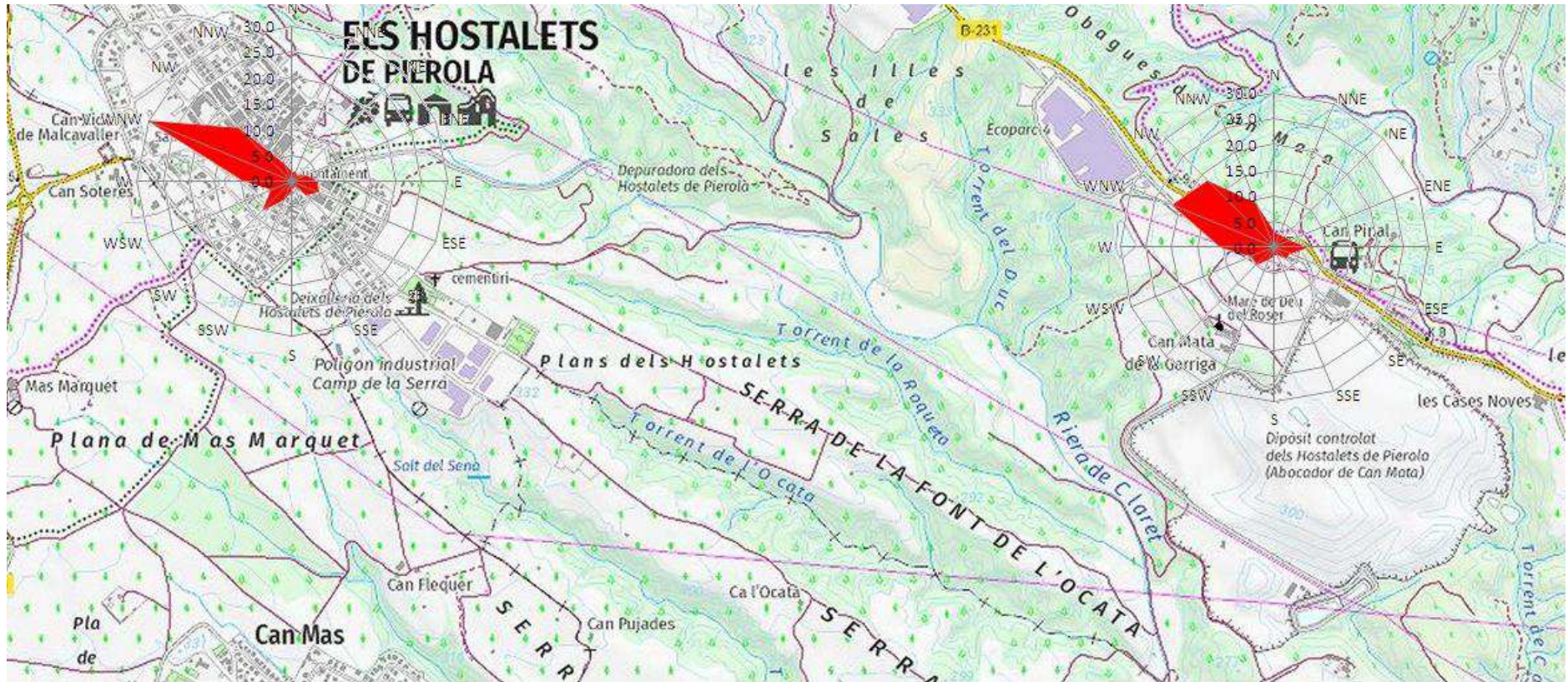


Figura 3. Roses de **direcció de vent** durant el període de mostratge automàtic a Els Hostalets de Pierola. Dades meteorològiques provinents de l'estació mèteo d'Els Hostalets de Pierola. Dreta: Rosa de direccions de vent per tot el període de mostratge (4/12/19-9/03/20). Esquerra: Rosa de direccions de vent pel temps en que el captador ha pres mostra a l'exterior de l'Ajuntament d'Els Hostalets de Pierola.

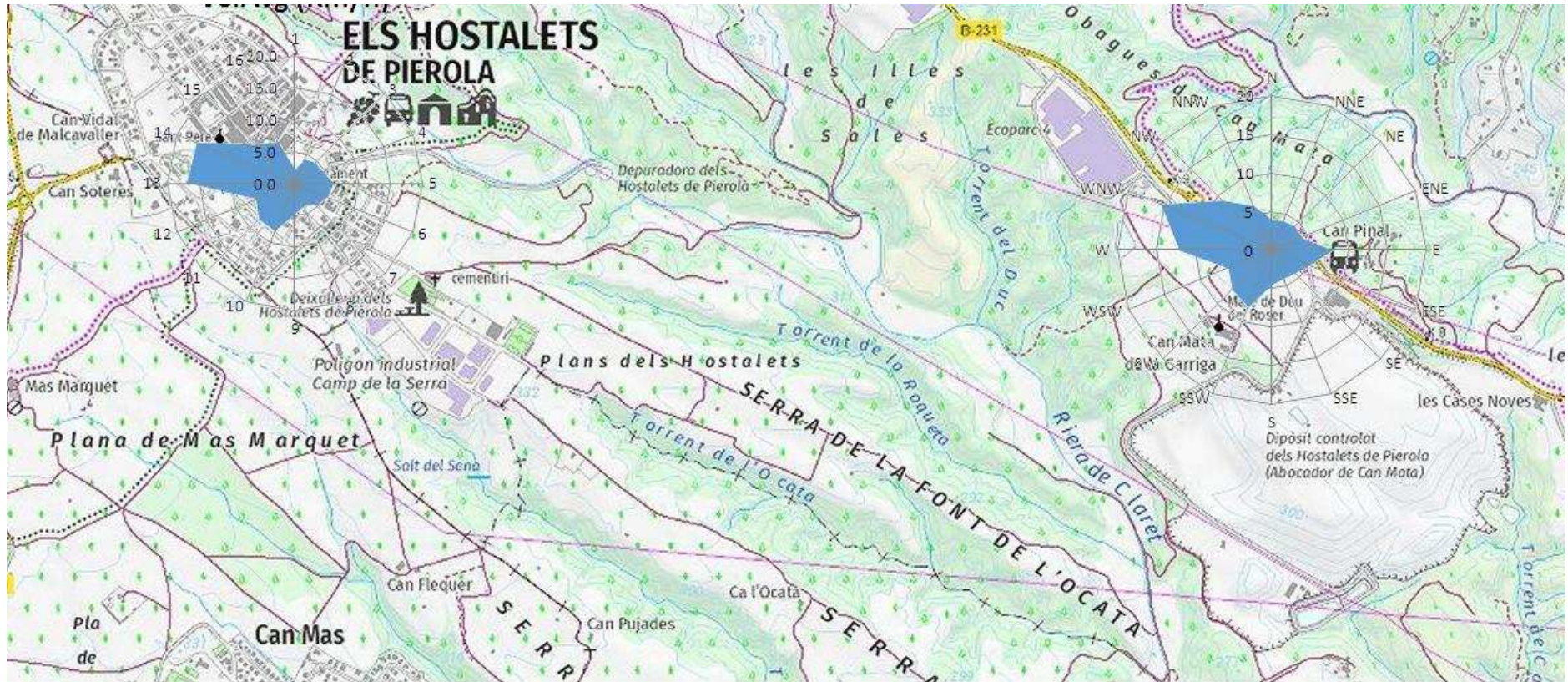


Figura 4. Roses de **velocitat de vent** durant el període de mostratge automàtic a Els Hostalets de Pierola. Dades meteorològiques provinents de l'estació mèteo d'Els Hostalets de Pierola. Dreta: Rosa de velocitats per tot el període de mostratge (4/12/19-9/03/20). Esquerra: Rosa de velocitats pel temps en que el captador ha pres mostra a l'exterior de l'Ajuntament d'Els Hostalets de Pierola.

LABORATORI DEL CENTRE DE MEDI AMBIENT (LCMA)  
Departament d'Enginyeria Química (DEQ-EEBE)

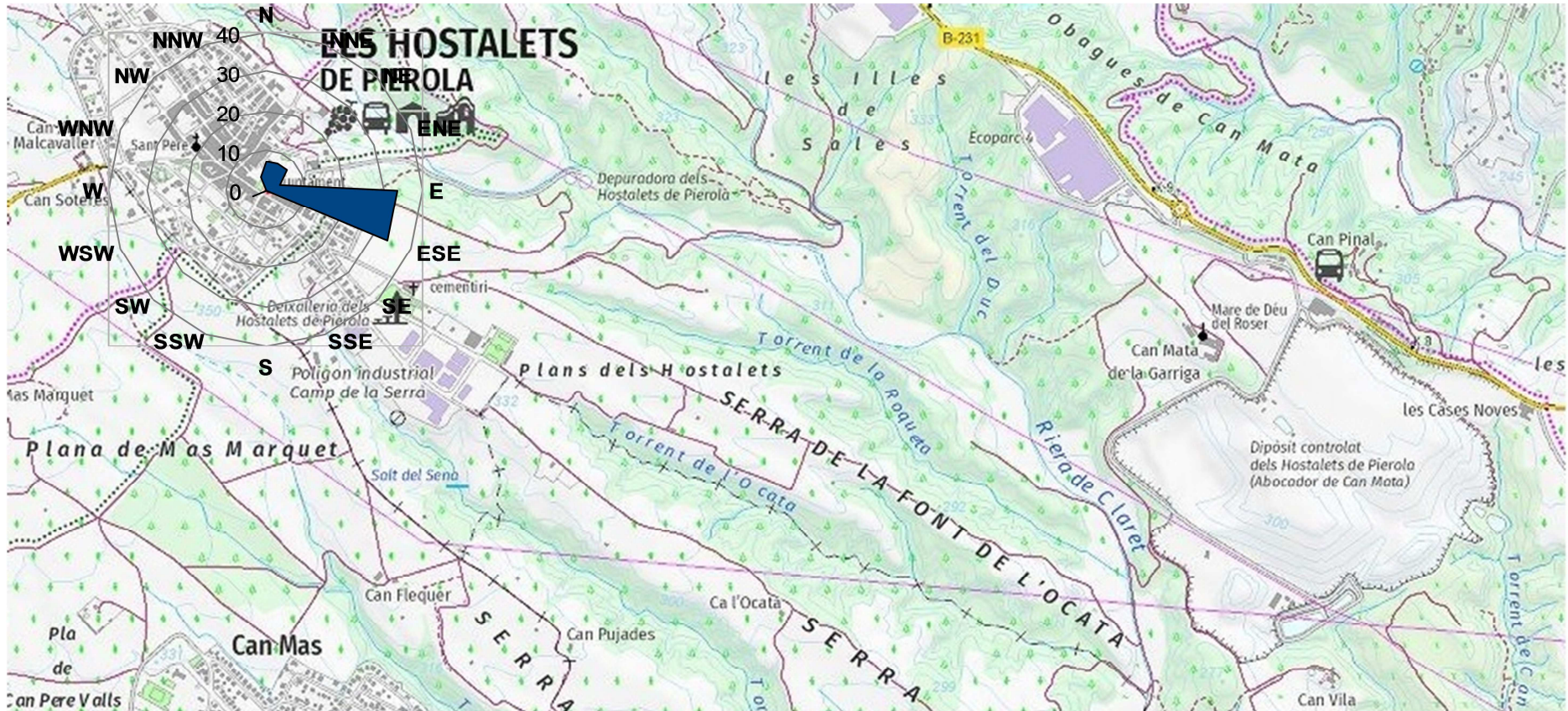


Figura 5. Rosa de **direcció de vent** durant el període de mostratge manual a Els Hostalets de Pierola, mostrant les direccions de vent pel temps en que el captador ha pres mostra a l'exterior de l'Ajuntament d'Els Hostalets de Pierola. Dades meteorològiques provinents de l'estació mèteo d'Els Hostalets de Pierola.

## **2.1 Dades meteorològiques**

Les dades meteorològiques disponibles i amb les que s'ha treballat són les de l'estació de la Xarxa d'Estacions Automàtiques (XEMA) del Servei Meteorològic de Catalunya situada a Els Hostalets de Pierola. Aquesta estació mesura els següents paràmetres: temperatura, direcció i velocitat del vent a 10 m, pluja, pressió, humitat relativa i radiació solar. Aquestes dades estan disponibles amb freqüència semihorària. Per al període de presa de mostres automàtic (Taula 1), la rosa de direccions de vents es mostra a la Figura 3, superposada a la ubicació de l'estació meteorològica situada a la dreta del mapa. A l'esquerra de la Figura 3 també es mostra la rosa de direccions de vent corresponent al temps en el que l'equip va estar prenent mostres, superposada a la ubicació de l'Ajuntament de la població d'Els Hostalets de Pierola, on era instal·lat l'equip. A la Figura 4 es mostren les mateixes gràfiques per al període automàtic per les roses de velocitat de vent (km/h) corresponents. A la Figura 5 es presenta la rosa de direccions de vents de la mostra agafada manualment.

La comparació de les Figures 3 (mostratge automàtic) i Figura 5 (mostratge manual) mostra que la captació automàtica no discrimina els episodis de concentració de contaminants que tenen un perfil odorífer que no s'ajusta al provinent de plantes de gestió de residus, amb una majoria d'episodis amb origen en la direcció WNW. En canvi, el mostratge manual s'activa únicament quan l'olor s'identifica amb la corresponent de les plantes de tractament de residus, amb direccions E i ESE (Figura 5).

## **2.2 Comparativa entre les roses de vent del període i les roses de vent restringides al temps de presa de mostres en mode automàtic**

A les Figures 6 i 7 es mostren, a la mateixa gràfica, superposades, les roses de direccions i de velocitat de vent, respectivament, per tot el període de mostreig automàtic i les corresponents al temps en que el sistema captador de mostres d'aire va estar en situació d'adquisició de mostra.

De la Figura 6 es conclou que per la part Est es produeix afectació a Els Hostalets de Pierola pels vents provinents del sector ENE-SE, essent la direcció predominant en quant a afectació per episodis la ESE, encara que els vents de l'E tinguin una freqüència una mica major. En quant al vents provinents del sector NW, hi ha una accentuació de vents del WNW en l'afectació durant els episodis, mentre que es redueix l'afectació relativa del vents de la direcció NW, i queda quasi anul·lat l'impacte de la fracció de vents del NNW.

En general, els episodis causats pels vents del quadrant NW han estat majoritaris i s'han donat per velocitats de vent: > 15 km/h per les direccions W i WNW, 10 km/h aproximadament per NW, i de 7 km/h per NNW. En canvi per a tot el sector Est, E i ESE, les velocitats del vent són inferiors o una mica més grans de 5 km/h (Figura 7).

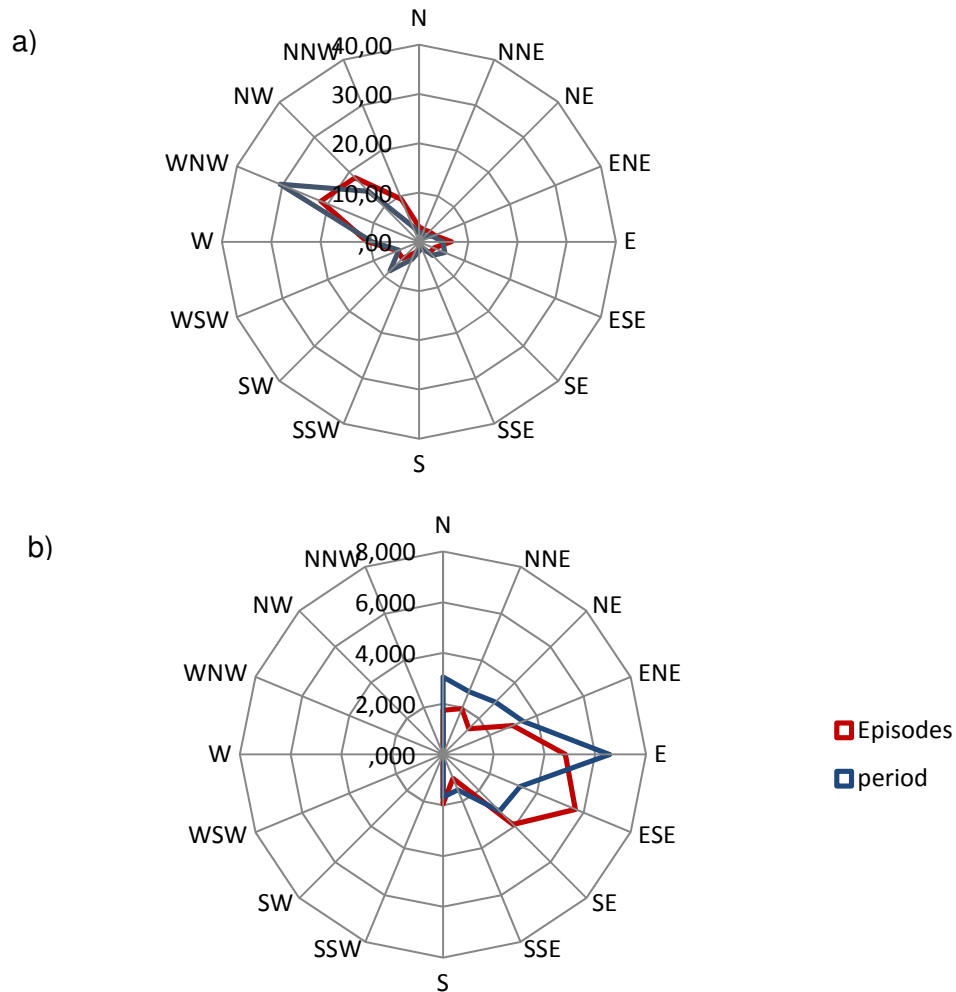


Figura 6. a) Comparativa de roses de direcció de vent per tot el període de mostreig automàtic (4/12/19-9/03/20) (blava) i la restringida al temps en que el captador està mostrejant episodi (vermella); b) Representació ampliada dels vents provinents del hemisferi Est.

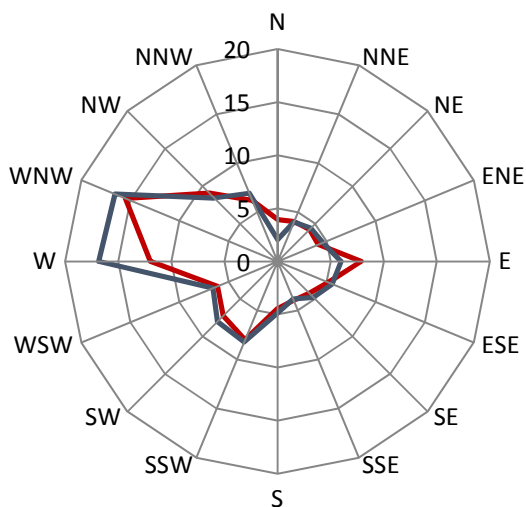


Figura 7. Comparativa de roses de velocitat de vent (km/h) per tot el període de mostreig automàtic (4/12/19-9/03/20) (blava) i la restringida al temps en que el captador està mostrejant episodi (vermella).

# LABORATORI DEL CENTRE DE MEDI AMBIENT (LCMA) Departament d'Enginyeria Química (DEQ-EEBE)



Figura 8. Rosa de vents durant els episodis mostrejats a Els Hostalets de Pierola de forma automàtica. Els vents de la provinents de la zona NW indicarien un possible origen més llunyà de la població.

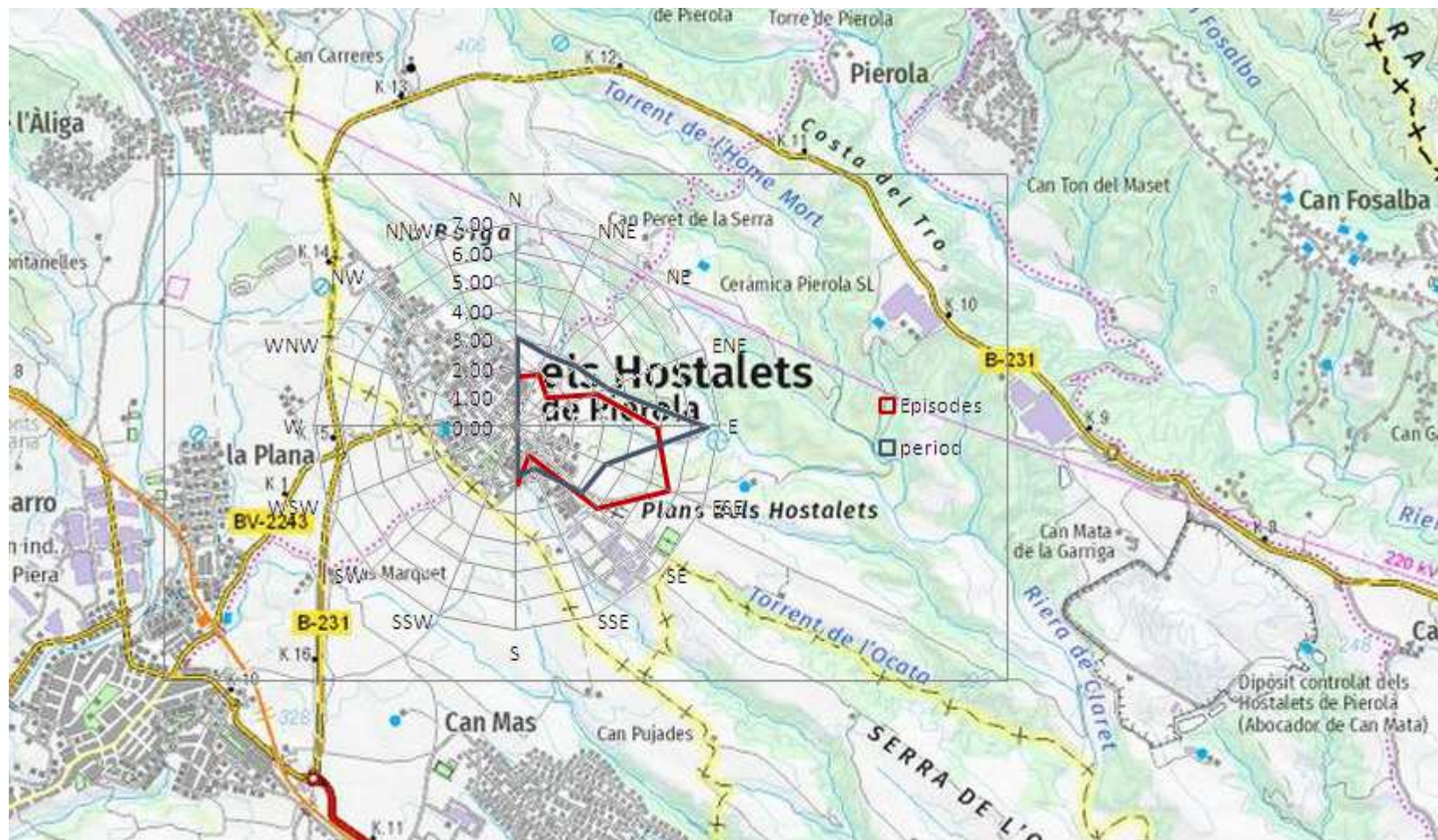


Figura 9. Comparativa entre les freqüències de direcció de vent corresponents al sector Est considerant o bé tot el període de presa de mostres automàtic (4/12/19-9/03/20) (color blau) o bé només el restringit al temps de mostreig quant el captador automàtic pren mostra activat pel sensor de COVs, episodis (color vermell).

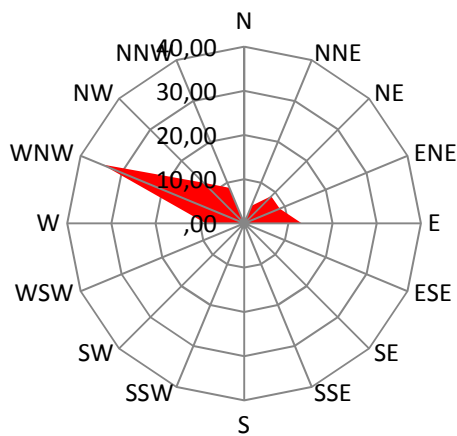
És molt interessant el resultat que es mostra a la Figura 9 de l'evolució de la rosa de direccions de vent durant el període de presa de mostres automàtic en episodis respecte a la general, perquè es pot observar que, encara que el vent majoritari de tot el període de presa de mostres ha estat de la direcció Est, l'afectació d'episodis majoritària ha estat la ESE, seguida a continuació per la direcció E.

A les figures que es presenten a continuació es mostren els percentatges del nombre d'episodis, del temps acumulat i de les velocitats mitjanes de vents durant els episodis per les direccions de vent, segons dades corresponents a l'estació meteorològica d'Els Hostalets de Pierola. Les diferents figures corresponen a cada tub de mostra individual captat automàticament, que correspon a un nombre d'episodis integrats en cadascuna de les mostres (veure Taula 2).

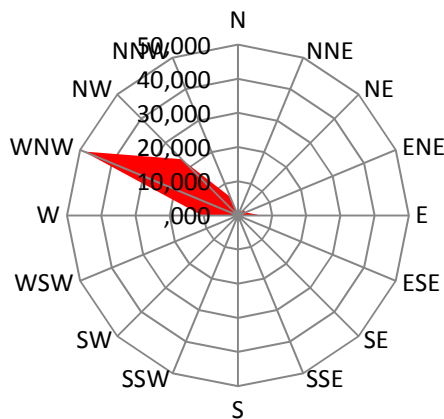
Dins de cada figura (Figures 10-19), els gràfics mostren el següent:

- a) mostren el percentatge del nombre d'episodis per cada direcció de vent i consideren tots els episodis de cada mostra individualment, independentment de la seva duració, és a dir, comptabilitzen per igual tots els episodis, ja siguin curts o llargs.
- b) mostren el percentatge de temps acumulat pels episodis que es donen per cada direcció de vent.
- c) indiquen les velocitats mitjanes (km/h) quan es produeixen el episodis, per cada direcció de vent.

a) **EpisodeNumberFrequency Probe1**



b) **EpisodeTimeFrequency Probe1**



c) **EpisodeVelocity (km/h) Probe1**

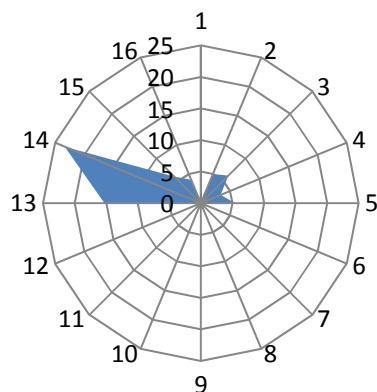


Figura 10. Mostra 1 (multillit). Percentatges del a) nombre d'episodis, b) del temps acumulat i c) de la velocitat mitjana (km/h), segons les direccions de vent registrades durant el mostreig a Els Hostalets de Pierola (4-18/12/2019: mode automàtic).

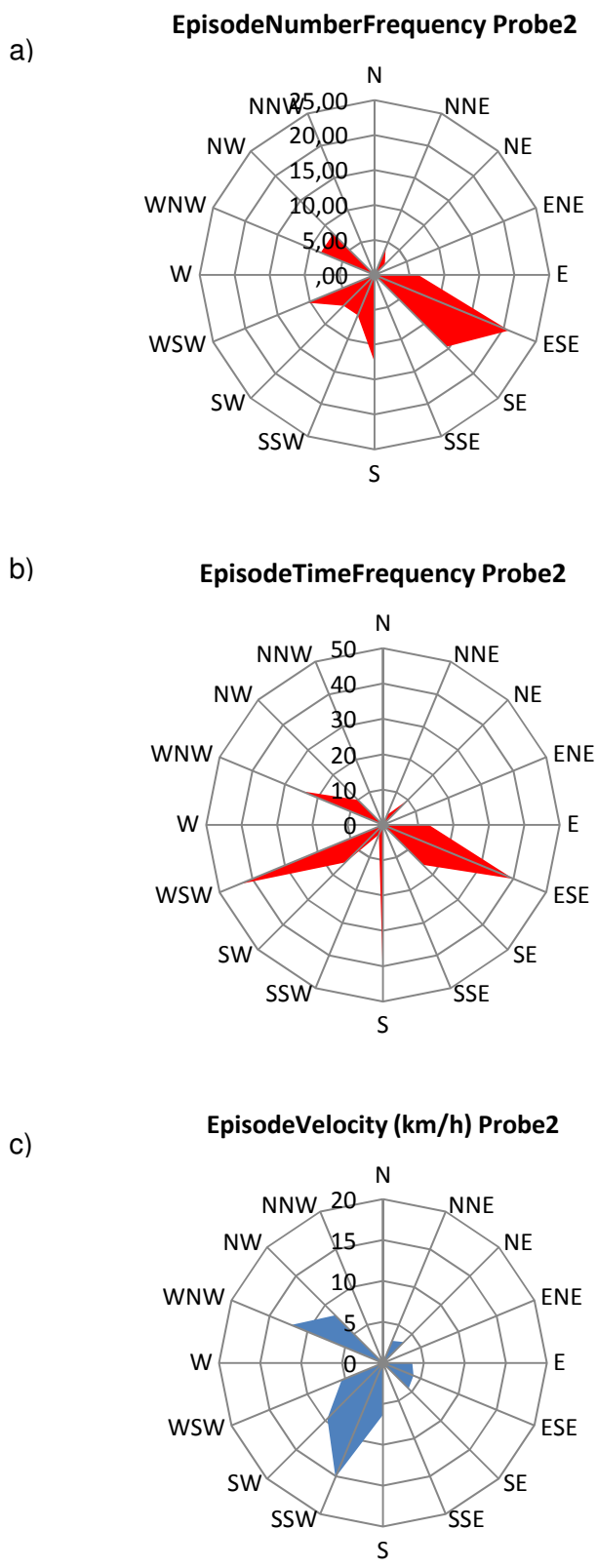


Figura 11. Mostra 2 (multillit). Percentatges del a) nombre d'episodis, b) del temps acumulat i c) de la velocitat mitjana (km/h), segons les direccions de vent registrades durant el mostreig a Els Hostalets de Pierola (18-20/12/2019: mode automàtic).

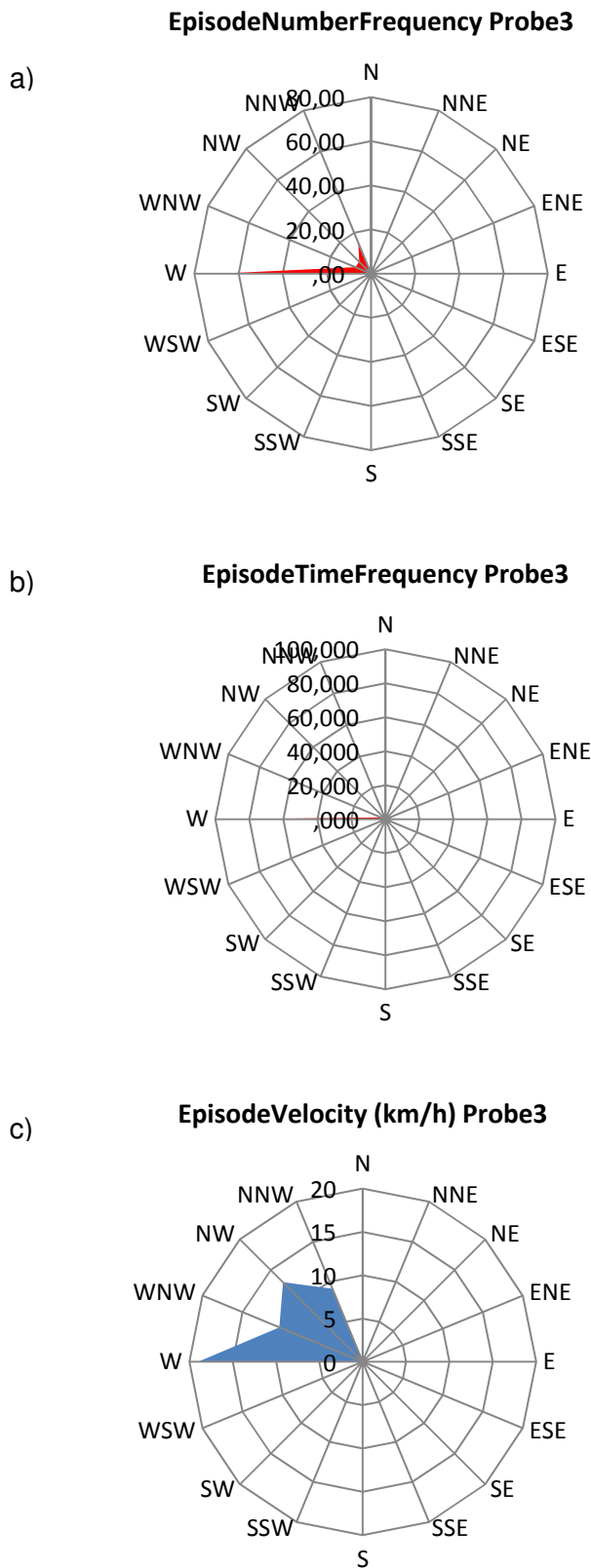


Figura 12. Mostra 3 (multillit). Percentatges del a) nombre d'episodis, b) del temps acumulat i c) de la velocitat mitjana (km/h), segons les direccions de vent registrades durant el mostreig a Els Hostalets de Pierola (20-23/12/2019: mode automàtic).

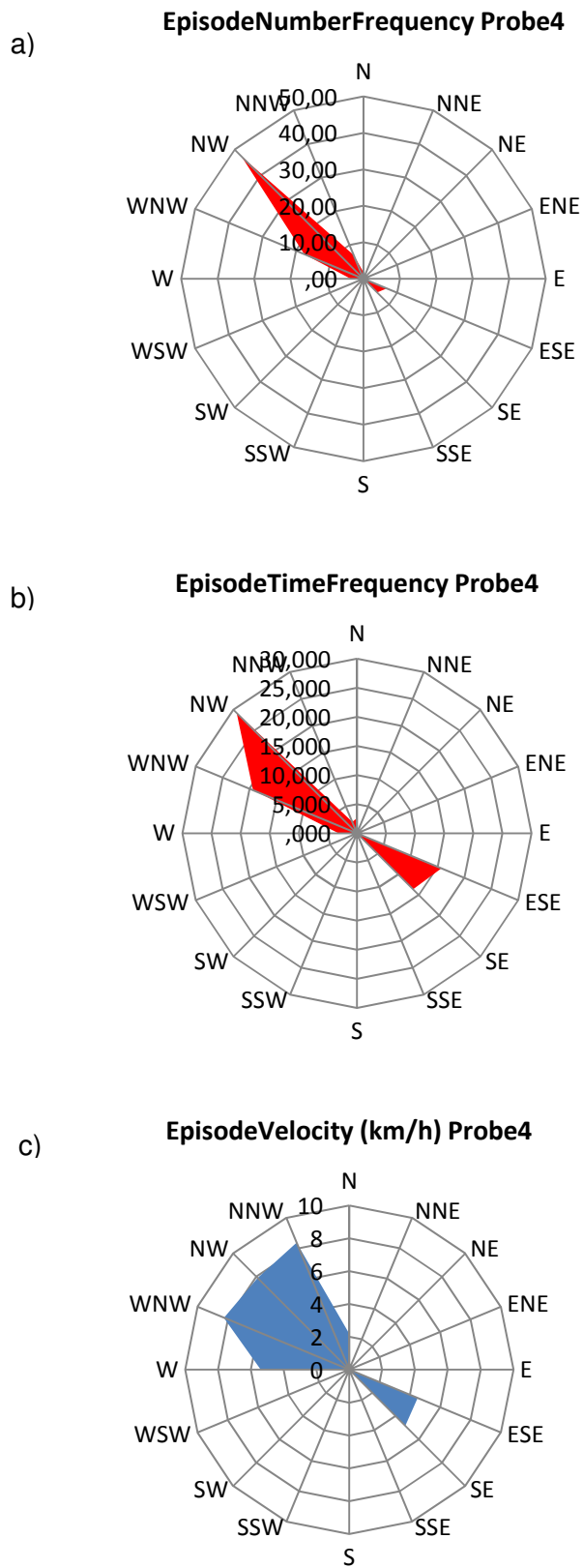
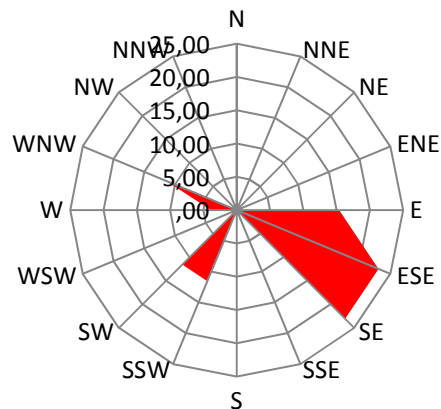
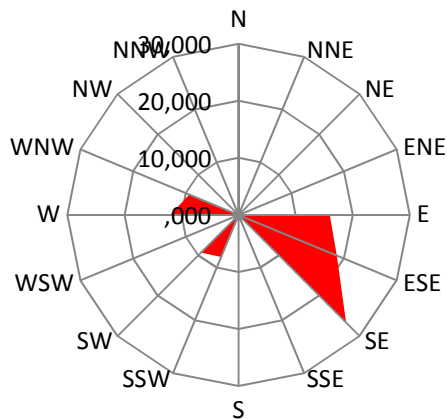


Figura 13. Mostra 4 (multilit). Percentatges del a) nombre d'episodis, b) del temps acumulat i c) de la velocitat mitjana (km/h), segons les direccions de vent registrades durant el mostreig a Els Hostalets de Pierola (23/12/2019-3/01/2020: mode automàtic).

a) **EpisodeNumberFrequency Probe5**



b) **EpisodeTimeFrequency Probe5**



c) **EpisodeVelocity (km/h) Probe5**

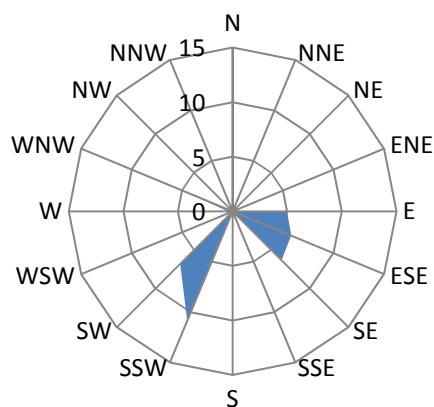


Figura 14. Mostra 5 (multillit). Percentatges del a) nombre d'episodis, b) del temps acumulat i c) de la velocitat mitjana (km/h), segons les direccions de vent registrades durant el mostreig a Els Hostalets de Pierola (3-9/02/2020: mode automàtic).

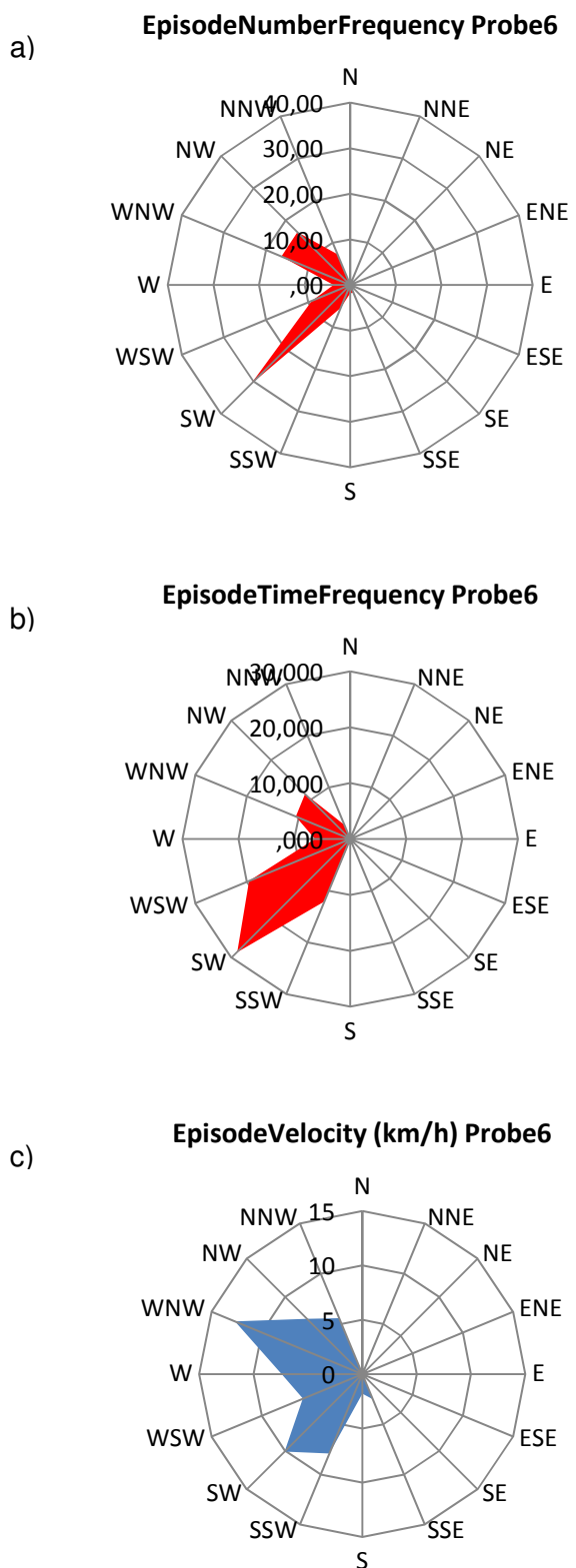
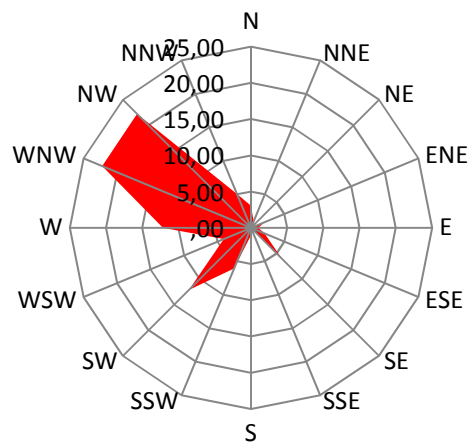
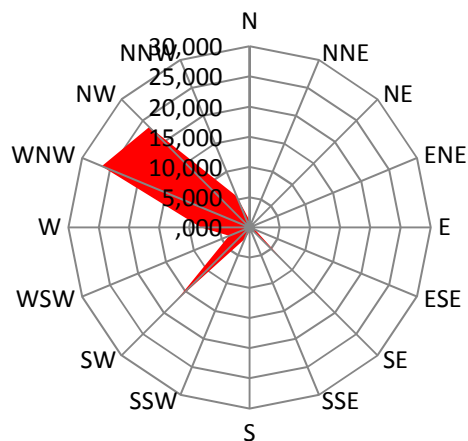


Figura 15. Mostra 6 (Tenax TA). Percentatges del a) nombre d'episodis, b) del temps acumulat i c) de la velocitat mitjana (km/h), segons les direccions de vent registrades durant el mostreig a Els Hostalets de Pierola (9-16/01/2020: mode automàtic).

a) **EpisodeNumberFrequency Probe7**



b) **EpisodeTimeFrequency Probe7**



c) **EpisodeVelocity (km/h) Probe7**

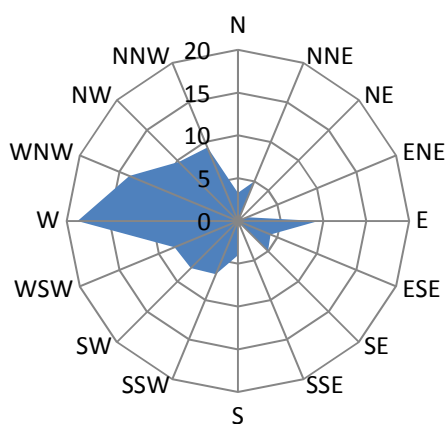


Figura 16. Mostra 7 (Tenax TA). Percentatges del a) nombre d'episodis, b) del temps acumulat i c) de la velocitat mitjana (km/h), segons les direccions de vent registrades durant el mostreig a Els Hostalets de Pierola (16/01-5/02/2020: mode automàtic).

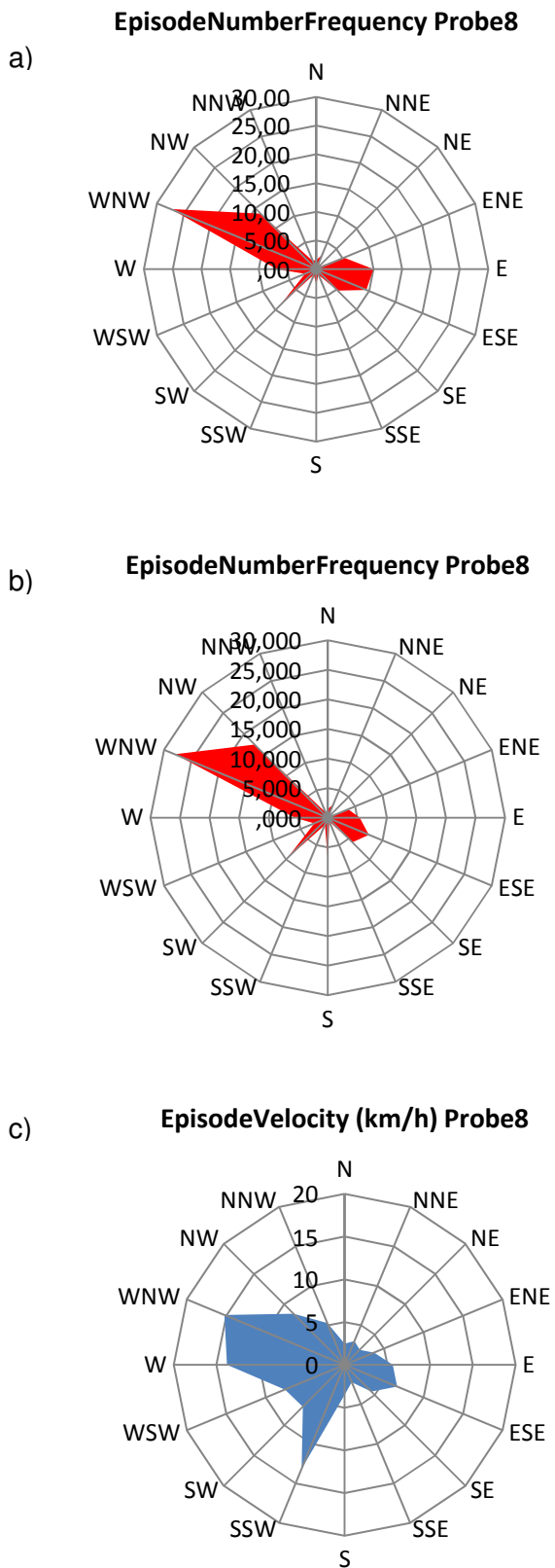
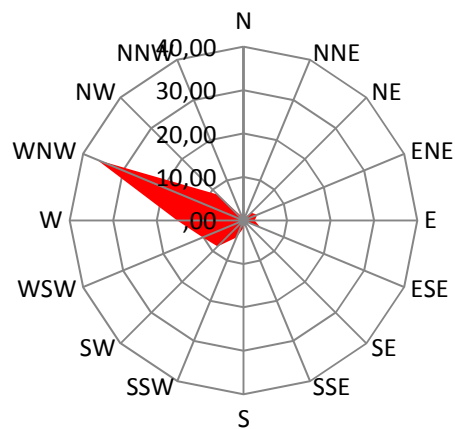
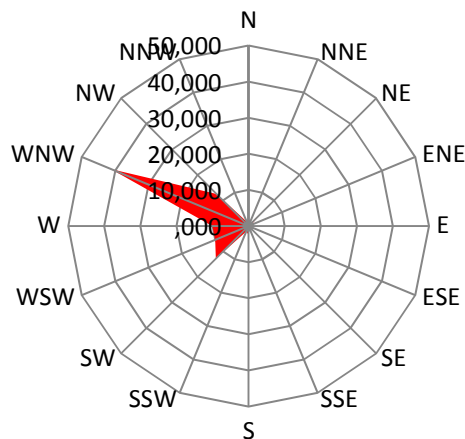


Figura 17. Mostra 8 (Tenax TA). Percentatges del a) nombre d'episodis, b) del temps acumulat i c) de la velocitat mitjana (km/h), segons les direccions de vent registrades durant el mostreig a Els Hostalets de Pierola (5-19/02/2020: mode automàtic).

a) **EpisodeNumberFrequency Probe9**



b) **EpisodeTimeFrequency Probe9**



c) **EpisodeVelocity (km/h) Probe9**

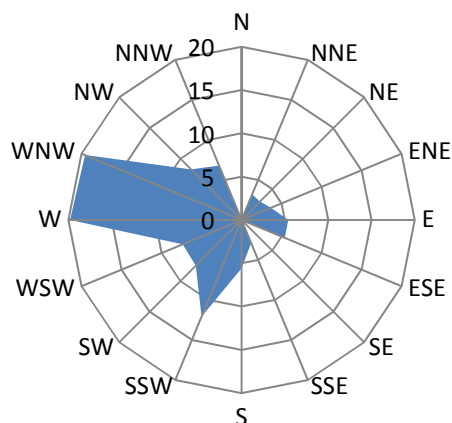
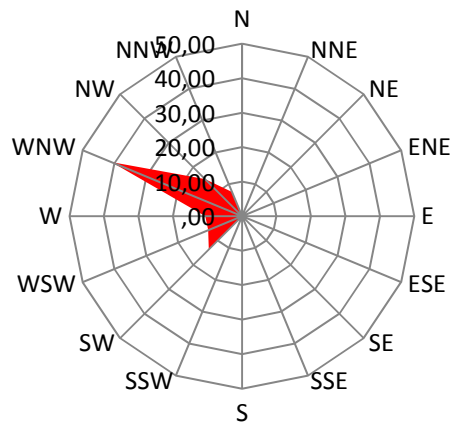
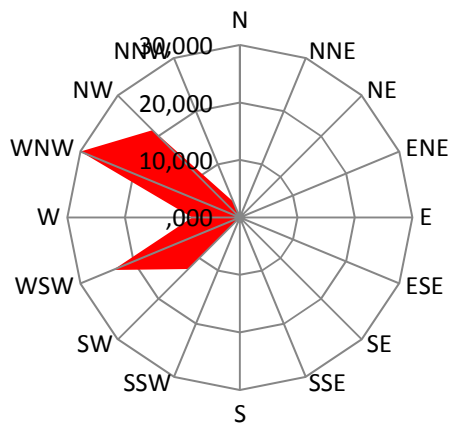


Figura 18. Mostra 9 (Tenax TA). Percentatges del a) nombre d'episodis, b) del temps acumulat i c) de la velocitat mitjana (km/h), segons les direccions de vent registrades durant el mostreig a Els Hostalets de Pierola (19/02-9/03/2020: mode automàtic).

a) **EpisodeNumberFrequency Probe10**



b) **EpisodeTimeFrequency Probe10**



c) **EpisodeVelocity (km/h) Probe10**

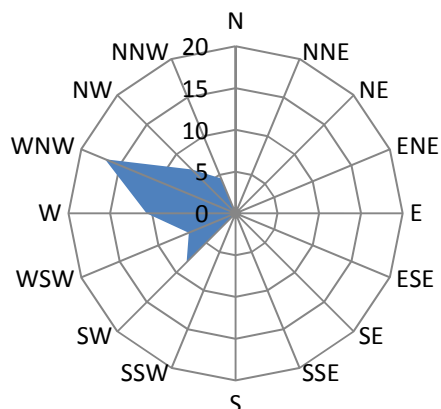


Figura 19. Mostra 10 (Tenax TA). Percentatges del a) nombre d'episodis, b) del temps acumulat i c) de la velocitat mitjana (km/h), segons les direccions de vent registrades durant el mostreig a Els Hostalets de Pierola (9-11/03/2020: mode automàtic).

### **3. METODOLOGIES DE PRESA DE MOSTRES I ANÀLISI**

#### **Determinació dels perfils i nivells de concentració de compostos orgànics volàtils**

La metodologia de presa de mostres i anàlisi utilitzada s'ha basat en els següents documents:

- EPA TO-17: "*Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes*" (Determinació de compostos orgànics volàtils en aire ambient utilitzant la presa de mostres en tubs adsorbents), U.S. Environmental Protection Agency (1999).
- Ribes, A., Carrera, G., Gallego, E., Roca, X., Berenguer, M.J., Guardino, X., 2007. "*Development and validation of a method for air-quality and nuisance odors monitoring of volatile organic compounds using multi-sorbent bed adsorption and gas chromatography/mass spectrometry thermal desorption system*". Journal of Chromatography A 1140: 44-55.
- NTP 978: "*Compuestos orgánicos volátiles: Determinación por captación en tubos multilecho y análisis DT-CG-EM*", Notas Técnicas de Prevención (NTP), Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (2013).
- Gallego, E., Roca, F.X., Perales, J.F., Rosell, M.G., Guardino, X., 2008. "*Development and validation of a method for air-quality and nuisance odours monitoring of volatile sulphur compounds (VSCs) using ATD-GC/MS*". Jornadas de Análisis Instrumental, Barcelona. JAI 2008 Proceedings.
- Gallego, E., Foch, J., Teixidor, P., Roca, F.J., Perales, J.F., 2019. "*Outdoor air monitoring: Performance evaluation of a gas sensor to assess episodic nuisance/odorous events using active multi-sorbent bed tube sampling coupled to TD-GC/MS analysis*". Science of the Total Environment 694, 133752.

Per la captació, identificació i quantificació dels compostos orgànics volàtils dels episodis registrats a Els Hostalets de Pierola, s'han utilitzat els següents equips i metodologia:

- **Equips captadors:** La captació de COVs s'ha realitzat mitjançant mostreig dinàmic d'aire amb la utilització de tubs reblerts d'adsorbents sòlids (multillit i tenax TA) a partir d'aparells equipats amb control de cabal i volum total segons les especificacions tècniques fixades en la NTP-23 de l'Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT). El cabal de presa de mostres ha estat aproximadament de 100 ml/min mitjançant equips captadors dissenyats i fabricats al Laboratori del Centre de Medi Ambient de la Universitat Politècnica de Catalunya (LCMA-UPC, UPC Patent ES 2 311 396

B1) seguint les especificacions tècniques més exigents per aquest tipus d'equips. Per tal de realitzar la captació de COVs en períodes episòdics de manera automatitzada, aquest captador s'ha equipat amb un sensor de COVs amb activació automàtica quan es detecten increments en la concentració d'aquests compostos. En el cas de la presa de mostres manual, personal de l'Ajuntament d'Els Hostalets de Pierola ha activat i desactivat l'equip quan han detectat un episodi d'olor i a la finalització d'aquest, respectivament.

- **Presa de mostres i metodologia analítica per la determinació dels perfils i concentració de COVs**

Per la captació dels COVs s'han utilitzat tubs per desorbidor tèrmic reblerts amb els següents absorbents:

-Tub d'adsorció: Pyrex, 6 mm d.e. x 9 cm longitud

-Adsorbents:

1. Multillit: Carbotrap (20/40 mesh, 70 mg)  
Carbopack X (40/60 mesh, 100 mg)  
Carboxen 569 (20/45 mesh, 90 mg)
2. Tenax TA (60/80 mesh, 200 mg)

### **Metodologia analítica**

La tècnica instrumental d'anàlisi que s'ha utilitzat ha sigut la desorció tèrmica acoblada a cromatografia de gasos equipada amb sistema de detecció per espectrometria de masses (TD-GC/MS).

El desenvolupament, validació i aplicació del mètode analític al nostre laboratori s'ha fet tot seguint les normes de qualitat general ISO 9002:2000 i les específiques a nivell nacional per a la tècnica emprada: UNE-EN ISO 16017-1 (2001).

A més a més, s'han consultat altres procediments analítics recomanats, com el TO-17 de la US EPA (EUA), el mètode 2549 de la NIOSH (EUA) i altres normes de la ISO, l'OSHA (EUA) i l'HSE (Anglaterra).

### **Descripció de l'equip instrumental**

Desorció tèrmica: MARKES Unity Series 2  
Cromatògraf de gasos: Thermo Scientific Focus GC  
Detector: Thermo Scientific DSQII

### **Condicionament dels tubs d'adsorció**

Flux d'heli: aprox. 70 ml/min  
Temperatura condicionament: 400°C (multillit); 350°C (Tenax)

# LABORATORI DEL CENTRE DE MEDI AMBIENT (LCMA)

## Departament d'Enginyeria Química (DEQ-EEBE)

Temps condicionament: 20 min

### Condicions d'anàlisi

#### **Desorció tèrmica:**

Gas portador:	Heli
Flux gas portador (cabal desorció):	50 ml/min
Pre-purga:	2 min
Desorció primària:	300°C (10 min)
Trampa:	U-T15ATA (Markes)
Temperatura adsorció trampa:	-30°C
Desorció secundària:	300°C (10 min)
Flux divisió entrada trampa:	19 ml/min
Flux divisió sortida trampa:	19 ml/min
Temperatura interfase:	200°C
Percentatge (massa) a GC/MS:	6,3%

#### **Cromatografia de gasos:**

Columna capil·lar:	DB-624 (60 m x 0,32 mm x 1,8 µm)
Programa temperatura:	40°C (1 min), 6°C/min fins a 230°C (5 min)
Temps total cromatograma:	38 min
Gas portador:	Heli (1,8 ml/min)
Divisió de flux:	No

#### **Espectrometria de masses:**

Mode d'ionització:	Impacte electrònic (EI)
Temperatura interfase:	250°C
Temperatura de la font:	200°C
Energia d'ionització:	70 eV
Interval d'escombrat masses:	30 – 300 uma (mode scan)

*Nota: Degut a la possible variabilitat en els nivells de concentració d'un mateix COV en diferents mostres, s'implementen 2 mètodes de processat del cromatograma, un per la mesura de nivells baixos de compost, en el qual s'utilitza un ió característic majoritari, i un altre per a nivells alts, en el qual s'utilitza un ió característic poc abundant.*

### Quantificació

El mètode d'anàlisi ha estat dissenyat al nostre laboratori per realitzar la quantificació pel mètode del patró extern. Els patrons es preparen mitjançant l'acoblament del tub d'adsorció al port d'injecció d'un cromatògraf de gasos (temperatura injector: 30°C; flux d'heli; 100 ml/min). El sistema permet la introducció al tub d'adsorció de mesclures o compostos individuals amb un alt rendiment d'eliminació del dissolvent.

## **Control de qualitat**

La qualitat dels resultats és avaluada permanentment mitjançant, primer, la validació del mètode analític i, segon, pel control periòdic de blancs i de la resposta de concentracions determinades de compostos patrons seleccionats.

## **4. CRITERIS DE QUALITAT DE L'AIRE**

Els criteris de qualitat de l'aire referents a COVs utilitzats per avaluar els nivells d'aquests compostos en immissió són els següents:

### **COVs individuals immissió aire exterior:**

- *Benzè: Real Decreto 102/2011, de 28 de Enero, relativo a la mejora de la calidad del aire*, BOE N° 25 del 29 de Enero de 2011
- Criteri de qualitat TLV/420 aplicable a aire exterior: Els TLV (*Threshold Limit Value*, Límites de Exposición Profesional (LEP) en castellà) estan establerts per ambients laborals per a una jornada de 8 hores i per a persones sanes amb edats compreses entre 16 i 67 anys. El valor 420 és un factor d'incertesa que pretén tenir en compte l'estat fisiològic divers dels ciutadans (ancians, infants, malalts, etc.), així com extrapolar l'exposició als compostos químics durant un període de 24 hores (Repetto i Repetto, 2009).

Repetto i Repetto, 2009. "*Toxicología Fundamental*". Ediciones Díaz de Santos. 4<sup>a</sup> Edició, Madrid, 587 pàgines.

- Criteris de qualitat per a l'*1,3-butadiè*:

-Government of Ontario (Canadà):

[http://www.ebr.gov.on.ca/ERS-WEB-](http://www.ebr.gov.on.ca/ERS-WEB-External/displaynoticecontent.do?noticeId=MTA2MTI5&statusId=MTY5OTM3&language=en)

[External/displaynoticecontent.do?noticeId=MTA2MTI5&statusId=MTY5OTM3&language=en](http://www.ebr.gov.on.ca/ERS-WEB-External/displaynoticecontent.do?noticeId=MTA2MTI5&statusId=MTY5OTM3&language=en)

-Environment Canterbury New Zealand:

"Air quality science factsheet: 1,3-butadiene." Technical Report Investigations and Monitoring Group. Report n°R13/55. Environment Canterbury. Regional Council. May 2013, pp.16.

-Government of Scotland (Summary of Objectives of the National Air Strategy):

<http://www.scottishairquality.co.uk/air-quality/standards>

-Government of United Kingdom:

<https://www.gov.uk/government/publications/the-air-quality-strategy-for-england-scotland-wales-and-northern-ireland-volume-1>

Aquests criteris es presenten com a valors de referència per als resultats obtinguts, ja que l'objectiu del present estudi és determinar i quantificar el perfil dels episodis de COVs al municipi de Els Hostalets de Pierola. L'aplicació adient d'aquests criteris seria per a mostres d'immissió en aire exterior en períodes de 24 hores.

### **Total COVs (TCOV):**

Degut a la inexistència de criteris per a aire exterior per aquest concepte, com a referència, per l'avaluació dels valors de TCOV, es tenen en compte els criteris existents per la valoració diària d'aire interior:

- Criteris de qualitat de TCOV aplicables a aire interior segons el Report 19 de la Comissió Europea (*Indoor Air Quality and its Impact on Man*)

#### TCOV:

Interval de concentracions per a situació de confort:  $< 200 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Interval de concentracions exposició multifactorial:  $200 - 3000 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Interval de concentracions desconfort:  $3000 - 25000 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Interval de situació tòxica  $> 25000 \mu\text{g}/\text{m}^3$

- Criteri de qualitat UNE 171330-2:2014 (*Calidad ambiental en interiores. Parte 2: Procedimientos de inspección de calidad ambiental interior*)

#### TCOV:

Criteri valor de confort:  $< 200 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Criteri valor límit:  $< 3000 \mu\text{g}/\text{m}^3$

## **5. LLINDARS D'OLOR**

Les referències als llindars d'olor que s'han utilitzat han sigut les següents:

- Llindars d'olor de substàncies químiques referenciats a: "*Compilations of odour threshold values in air and water*". L.J. van Gemert (TNO Nutrition and Food Research Institute). Boelens Aroma Chemicals Information Service (BACIS). The Netherlands, 2003.
- Llindars d'olor de substàncies químiques referenciats a: "*Odor Thresholds for Chemicals with Established Occupational Health Standards*", American Industrial Hygiene Association. EUA, 2013.

- “Review of odour character and thresholds”, Science Report SC030170/SR2, Environment Agency. UK, 2007.
- Llimars d'olor de substàncies químiques referenciats a: “U.S. National Library of Medicine. National Center for Biotechnology Information”.
- Llimars d'olor de substàncies químiques referenciats a: “Nagata, N. (1990). *Measurement of Odor Threshold by Triangle Odor Bag Method*”. Japan Environmental Sanitation Center.

## 6. RESULTATS

### 6.1 Anàlisi qualitativa de COVs

A les Taules 3 i 4 es presenta l'anàlisi qualitativa pels diferents tipus de mostres, multillit (ampli espectre de COVs) i tenax TA (específic per compostos sofrats volàtils). S'han identificat un total de 119 compostos orgànics volàtils amb els tubs multillit (Taula 3). Per altra banda, s'han detectat 4 compostos sofrats volàtils en els tubs tenax TA (Taula 4).

Taula 3. Compostos identificats a les sis mostres integrades d'episodis en tubs multillit. tr: temps de retenció del compost al cromatograma. Tubs 1-5: Captació automàtica. Tub 6: Captació manual.

Compost	Multillit 1	Multillit 2	Multillit 3	Multillit 4	Multillit 5	Multillit 6
Data	4-18/12/19	18-20/12/19	20-23/12/19	23/12/19-3/01/20	3-9/01/20	10-16/07/20
	tr	tr	tr	tr	tr	tr
butà	4,21	4,21	4,20	4,20	4,20	4,20
1,3-butadiè	4,31	4,31	4,30	4,31	4,31	4,31
acetaldehid	4,51	4,50	4,49	4,50	4,50	4,50
metanol	4,73	4,72	4,71	4,71	4,72	4,72
isopentà	5,17	5,16	5,15	5,17	5,18	5,15
triclorofluorometà	5,53	5,51	5,50	5,52	5,54	5,50
pentà	5,63	5,60	5,60	5,62	5,63	5,59
etanol	5,91	5,89	5,90	5,88	5,88	5,89
furà	6,13	6,10	6,11	6,13	6,13	6,10
1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà	6,38	6,33	6,37	6,39	6,41	6,32
propanal	6,44	6,41	6,43	6,43	6,40	6,45
acetona	6,59	6,58	6,58	6,58	6,58	6,56
dimetil sulfur	n.d.	6,65	6,65	6,66	n.d.	6,62
isopropanol	6,78	6,77	6,75	6,74	6,75	6,75
disulfur de carboni	6,91	6,87	6,88	6,90	6,91	6,86
acetat de metil	7,11	7,06	7,07	7,09	7,11	7,12
isohexà	7,18	7,16	7,16	7,17	7,18	7,20
diclorometà	7,31	7,29	7,33	7,30	7,30	7,30
ciclopentà	n.d.	7,33	7,34	7,35	7,36	7,37
3-metilpentà	n.d.	7,59	7,59	7,60	7,60	7,59
tert-metil butil èter	7,65	7,63	7,62	7,64	n.d.	7,61

## LABORATORI DEL CENTRE DE MEDI AMBIENT (LCMA) Departament d'Enginyeria Química (DEQ-EEBE)

Taula 3 (cont.). Compostos identificats a les sis mostres integrades d'episodis en tubs multilitl.  
Tubs 1-5: Captació automàtica. Tub 6: Captació manual.

Compost	Multilitl 1	Multilitl 2	Multilitl 3	Multilitl 4	Multilitl 5	Multilitl 6
Data	4-18/12/19	18-20/12/19	20-23/12/19	23/12/19-3/01/20	3-9/01/20	10-16/07/20
	tr	tr	tr	tr	tr	tr
hexà	8,04	8,02	8,03	8,03	8,03	7,98
isobutiraldehid	8,07	8,05	8,04	8,06	n.d.	8,03
1-propanol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8,58
2-metilfurà	8,86	8,84	8,83	8,85	8,88	8,81
tert-etil butil èter	n.d.	n.d.	n.d.	8,98	n.d.	8,97
trimetilsilanol	9,14	9,13	9,11	9,13	9,11	9,14
biacetil	9,28	9,23	9,23	n.d.	n.d.	9,30
acetat d'etil	9,51	9,45	9,44	9,45	9,47	9,43
2-butanol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	9,45
metileticletona	9,52	9,46	9,45	9,47	9,49	9,44
tetrahidrofurà	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	9,46
cloroform	10,01	9,98	9,98	9,99	9,99	9,96
2-metilhexà	n.d.	10,1	10,1	10,09	n.d.	10,08
1,1,1-tricloroetà	n.d.	10,31	10,28	10,31	n.d.	10,34
ciclohexà	10,39	10,37	10,36	10,37	10,37	10,39
L2	10,44	10,42	10,42	10,42	n.d.	10,42
2-etilpentà	10,47	10,44	10,44	10,45	n.d.	10,45
tetraclorur de carboni	10,62	10,59	10,60	10,60	10,62	10,57
2-metil-1-propanol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10,70
isopropil acetat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10,72
benzè	11,04	11,01	11,01	11,01	11,03	11,00
heptà	11,25	11,22	11,23	11,22	11,24	11,20
isovaleraldehid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	11,22
àcid acètic	11,40	11,60	11,49	11,47	12,57	11,89
1-butanol	11,98	11,97	11,96	11,96	11,96	11,94
tricloroetilè	12,19	12,15	12,18	12,17	12,18	12,19
metilciclohexà	12,49	12,46	12,46	12,46	12,48	12,46
etil acetona	n.d.	12,53	12,49	12,51	12,56	12,53
acetat de propil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	12,67
pentanal	12,74	12,71	12,71	12,71	n.d.	12,70
dimetil disulfur	n.d.	14,29	14,32	14,30	n.d.	14,28
metilisobutilcetona	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	14,28
3-metil-1-butanol	n.d.	n.d.	14,39	14,42	14,44	14,43
2-metil-1-butanol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	14,55
octà	14,71	14,68	14,67	14,69	14,69	14,66
toluè	14,75	14,73	14,73	14,74	14,75	14,72
isobutil acetat	14,80	14,89	14,85	14,87	14,87	n.d.
D3	15,13	15,09	15,10	15,11	15,12	15,09
p-dimetilciclohexà	n.d.	14,37	14,37	14,37	n.d.	n.d.
2,4-dimetilheptà	15,53	15,51	15,50	15,50	15,51	15,50
etil butirat	15,76	15,72	15,71	15,75	15,75	15,67
1-pentanol	15,74	n.d.	15,74	n.d.	n.d.	n.d.
tertacloroetilè	15,93	15,92	15,92	15,91	15,92	15,90
acetat de butil	16,31	16,29	16,28	16,30	n.d.	16,23
hexanal	16,37	16,35	16,36	16,36	16,38	16,30

## LABORATORI DEL CENTRE DE MEDI AMBIENT (LCMA) Departament d'Enginyeria Química (DEQ-EEBE)

Taula 3 (cont.). Compostos identificats a les sis mostres integrades d'episodis en tubs multilitl.  
Tubs 1-5: Captació automàtica. Tub 6: Captació manual.

Compost	Multilitl 1	Multilitl 2	Multilitl 3	Multilitl 4	Multilitl 5	Multilitl 6
Data	4-18/12/19	18-20/12/19	20-23/12/19	23/12/19-3/01/20	3-9/01/20	10-16/07/20
	tr	tr	tr	tr	tr	tr
etilciclohexà	16,50	16,45	16,46	16,46	n.d.	16,50
4-metiloctà	16,98	16,95	16,94	16,94	16,95	16,92
L3	17,02	16,99	17,02	16,98	n.d.	17,00
3-metiloctà	n.d.	17,24	17,23	17,24	n.d.	n.d.
àcid butanoic	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	17,26
etilbenzè	18,12	18,10	18,11	18,12	18,11	17,27
nonà	18,17	18,14	18,14	18,15	18,16	18,13
<i>m+p</i> -xilè	18,40	18,36	18,37	18,37	18,39	18,35
1-hexanol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	18,96
<i>o</i> -xilè	19,39	19,37	19,37	19,37	19,38	19,34
estirè	19,47	19,43	19,43	19,43	19,47	19,41
amil metil cetona	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	19,62
heptanal	19,91	19,87	19,88	19,88	n.d.	19,85
propilciclohexà	n.d.	19,80	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
$\alpha$ -pine	20,15	20,13	20,11	20,13	20,13	20,11
2-butoxietanol	20,33	20,29	20,30	20,31	20,30	20,30
àcid hexanoic	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	20,41
D4	20,61	20,59	20,59	20,60	20,60	20,58
ciclohexanona	20,73	20,70	20,72	20,71	n.d.	20,67
camfè	20,91	20,88	20,89	20,88	20,89	20,87
propilbenzè	21,29	21,27	21,28	21,27	n.d.	21,22
decà	21,48	21,45	21,45	21,46	21,46	21,43
<i>m+p</i> -etiltoluè	21,50	21,48	21,47	21,48	21,48	21,45
1,3,5-trimetilbenzè	21,71	21,68	21,69	21,69	n.d.	21,67
$\beta$ -pinè	21,89	21,87	21,86	21,87	n.d.	21,84
<i>o</i> -etiltoluè	22,29	22,26	22,25	22,26	22,26	22,23
etil hexanoat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	22,34
1,2,4-trimetilbenzè	22,72	22,69	22,69	22,70	22,70	22,67
benzaldehyd	23,04	23,00	23,01	23,01	n.d.	22,95
octanal	23,24	23,21	23,22	23,23	23,23	23,19
D-limonè	23,34	23,31	23,31	23,32	23,32	23,29
<i>p</i> -cimè	23,49	23,45	23,46	23,48	23,49	23,44
<i>p</i> -diclorobenze	23,85	23,80	23,82	23,81	n.d.	23,78
1,2,3-trimetilbenzè	23,87	23,83	23,83	23,85	n.d.	23,81
etilhexanol	24,15	24,12	24,18	24,14	24,18	24,09
<i>p</i> -propiltoluè	n.d.	24,33	24,31	24,34	n.d.	24,35
<i>m</i> -dietilbenzè	n.d.	24,47	24,49	24,48	n.d.	24,46
undecà	24,60	24,56	24,55	24,57	n.d.	24,55
fenol	25,13	25,13	25,16	25,18	25,28	25,28
etil heptanoat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	25,39
D5	25,47	25,43	25,43	25,45	25,44	25,42
nonanal	26,36	26,32	26,33	n.d.	26,39	26,29
acetofenona	26,49	26,47	26,48	26,50	n.d.	26,50
àcid 2-etilhexanoic	27,42	27,38	27,41	27,43	27,50	27,33
dodecà	27,50	27,47	27,47	27,48	n.d.	27,44
càmfora	28,89	28,85	28,84	28,86	n.d.	28,87

## LABORATORI DEL CENTRE DE MEDI AMBIENT (LCMA) Departament d'Enginyeria Química (DEQ-EEBE)

Taula 3 (cont.). Compostos identificats a les sis mostres integrades d'episodis en tubs multillit.  
Tubs 1-5: Captació automàtica. Tub 6: Captació manual.

Compost	Multillit 1	Multillit 2	Multillit 3	Multillit 4	Multillit 5	Multillit 6
Data	4-18/12/19	18-20/12/19	20-23/12/19	23/12/19-3/01/20	3-9/01/20	10-16/07/20
	tr	tr	tr	tr	tr	tr
decanal	29,25	29,23	29,23	29,25	29,28	29,20
naftalè	29,89	29,85	29,86	29,88	n.d.	29,84
tridecà	30,21	30,19	30,20	30,21	30,23	30,18
benzothiazol	31,50	31,45	31,48	31,47	n.d.	31,38
tetradecà	32,77	32,73	32,73	32,75	32,76	32,71
2-metilnaftalè	32,93	32,89	32,91	32,93	n.d.	32,86
pentil 2-etilhexanoat	33,42	33,39	33,41	33,42	n.d.	33,32
1-metilnaftalè	33,49	33,46	33,45	33,46	n.d.	33,41

n.d.: no detectat

L2: hexametildisiloxà; L3: octametiltrisiloxà; D3: hexametilciclotrisiloxà;

D4: octametilciclotetrasiloxà; D5: decametilciclopentasiloxà

Taula 4. Compostos sofrats volàtils identificats a les cinc mostres integrades d'episodis en tubs tenax TA. tr: temps de retenció del compost al cromatograma.

Compost	Tenax 1	Tenax 2	Tenax 3	Tenax 4	Tenax 5
Data	9-16/01/20	16/01-5/02/20	5-19/02/20	19/02-9/03/20	9-11/03/20
	tr	tr	tr	tr	tr
etil mercaptà	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
dimetil sulfur	6,10	6,12	6,12	n.d.	n.d.
disulfur de carboni	6,95	6,96	6,96	6,92	6,91
propil mercaptà	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
etil metil sulfur	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2-butanethiol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
isobutil mercaptà	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
tiofè	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
dietil sulfur	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
butil mercaptà	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
dimetil disulfur	14,43	14,42	14,45	14,38	14,31
dimetil sulfòxid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
metil sec-butil disulfur	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
butil isopropil sulfòxid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
n-propil sec-butil sulfur	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
metil 2-propenil trisulfur	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
sec-butil disulfur	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
benzothiazol	31,47	31,46	31,45	31,41	31,4

Tal i com es pot veure a la Taula 4, els compostos sofrats volàtils que s'han determinat als tubs de tenax TA són els que ja s'havien determinat als tubs multillit, i són habitualment trobats en àrees urbanes. Els mercaptans, amb llindars d'olor molt baixos, no s'han trobat en cap de les mostres d'episodis específiques per compostos sofrats volàtils.

## 6.2 Anàlisi quantitativa de COVs

L'anàlisi quantitativa s'ha realitzat mitjançant la identificació prèvia dels compostos als controls realitzats, i posteriorment determinant la concentració d'aquells qualificats com a carcinògens, potencials carcinògens, tòxics, nocius, irritants i amb component d'olor.

### 6.2.1 Concentracions per famílies químiques

Els nivells de concentració determinats per famílies químiques de compostos i de TCOV (total compostos orgànics volàtils: suma de tots els compostos quantificats individualment) es relacionen a les Taules 5 i 6 pels diferents tipus de mostres.

Taula 5. Nivells de concentració per famílies químiques de COVs a Els Hostalets de Pierola per als tubs multillit. Tubs 1-5: Captació automàtica. Tub 6: Captació manual.

Període control	4-18/12/19	18-20/12/19	20-23/12/19	23/12/19-3/01/20	3-9/01/20	10-16/07/20
Mostra	Multillit 1	Multillit 2	Multillit 3	Multillit 4	Multillit 5	Multillit 6
Famílies compostos	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
<b>TCOV</b>	<b>159</b>	<b>218</b>	<b>1754</b>	<b>268</b>	<b>264</b>	<b>248</b>
Total alcans	0,68	1,86	1,37	0,53	0,69	0,89
Total hidrocarburs aromàtics	8,89	31,7	7,52	5,57	1,27	6,38
Total alcohols	35,8	76,9	1363	190	156	127
Total cetones	11,1	9,32	18,7	5,14	13,7	17,0
Total organoclorats	1,03	2,12	1,39	0,78	0,83	2,05
Total aldehids	42,8	39,0	206	37,7	54,5	39,9
Total èsters	3,35	19,9	120	9,12	12,5	6,54
Total àcids carboxílics	37,1	21,3	24,9	13,8	20,8	30,8
Total terpens	11,1	9,87	2,89	1,05	0,40	6,69
Total organosofrats	1,77	1,01	0,81	1,10	0,19	1,83
Total èters	0,28	0,27	0,10	0,66	n.d.	0,79
Total furans	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,09
Total glicols	<loq	<loq	<loq	<loq	<loq	2,01
Total organonitrogenats	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Total siloxans	4,39	2,87	3,63	1,11	1,23	5,47
Total 1,3-butadiè	0,99	1,76	3,27	0,75	1,88	0,57

TCOV: Total COVs

Taula 6. Nivells de concentració de compostos sofrats volàtils a Els Hostalets de Pierola per als tubs tenax TA.

Període control	9-16/01/20	16/01-5/02/20	5-19/02/20	19/02-9/03/20	9-11/03/20
Mostra	Tenax 1	Tenax 2	Tenax 3	Tenax 4	Tenax 5
Famílies compostos	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Total sofrats volàtils	0,37	0,66	0,73	0,80	1,50

### 6.2.2 Total COVs

A la Figura 20 es presenten els valors de TCOV obtinguts per les sis mostres d'episodis en tubs multillit. Les mostres 1-5 corresponen a una activació automàtica de l'equip. La mostra 6 correspon a una activació manual de l'equip per part de personal de l'Ajuntament de Els Hostalets de Pierola.

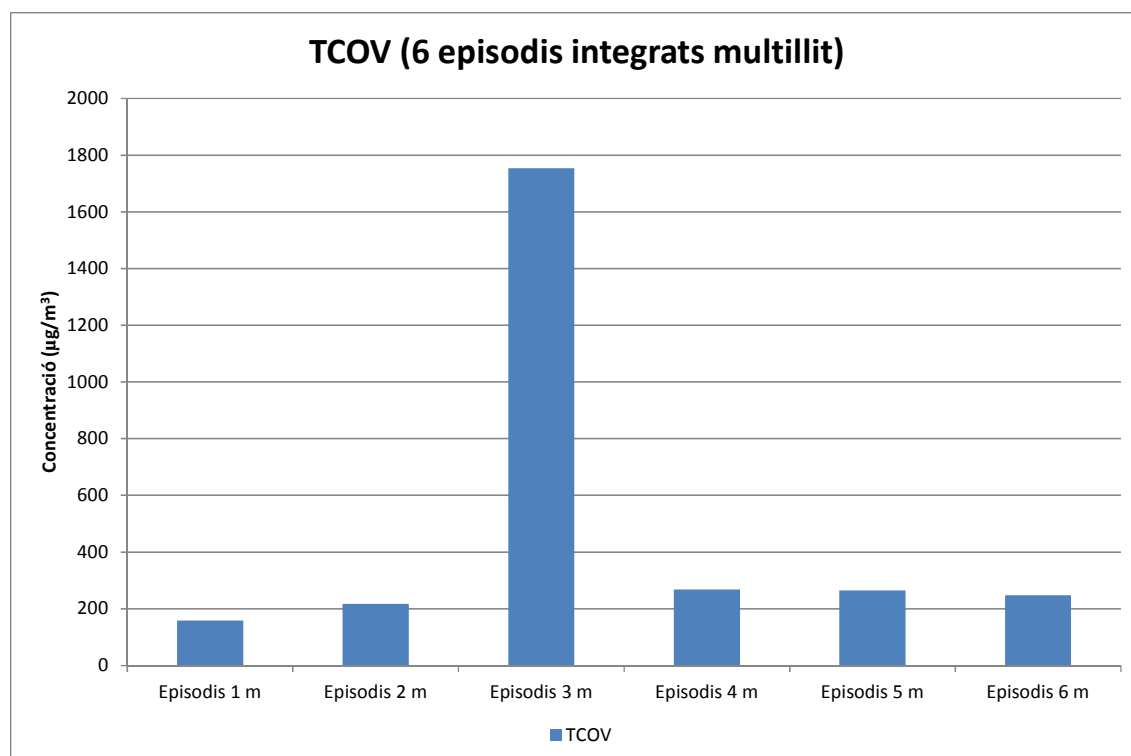


Figura 20. Concentracions de TCOV ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) per a les sis mostres integrades d'episodis utilitzant tubs multillit. Tubs 1-5: Captació automàtica. Tub 6: Captació manual.

Les concentracions més elevades de TCOV per a les mostres en tubs multillit captades de forma automàtica s'observen per als episodis recollits en el període 20-23/12/2019, amb un valor mitjà dels episodis de  $1,75 \text{ mg}/\text{m}^3$ . Tres episodis integrats més (captats de forma automàtica) presenten valors de TCOV d'entre  $218\text{-}268 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , trobant-se en total aquestes quatre mostres d'episodis integrats en un rang de TCOV multifactorial ( $200\text{-}3000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), on determinades persones poden presentar símptomes de molèstia i irritació. La primera mostra d'episodis integrats captada automàticament, corresponent a les dates 4-18/12/2019, presenta una concentració de TCOV de  $159 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , en un valor de confort. Pel que fa a la mostra captada de forma manual, presenta un valor de TCOV de  $248 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , molt similar a les concentracions trobades per la majoria de les mostres captades de forma automàtica, trobant-se en un rang de TCOV multifactorial ( $200\text{-}3000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Els valors de concentració per COV individual es relacionen a l'Annex I.

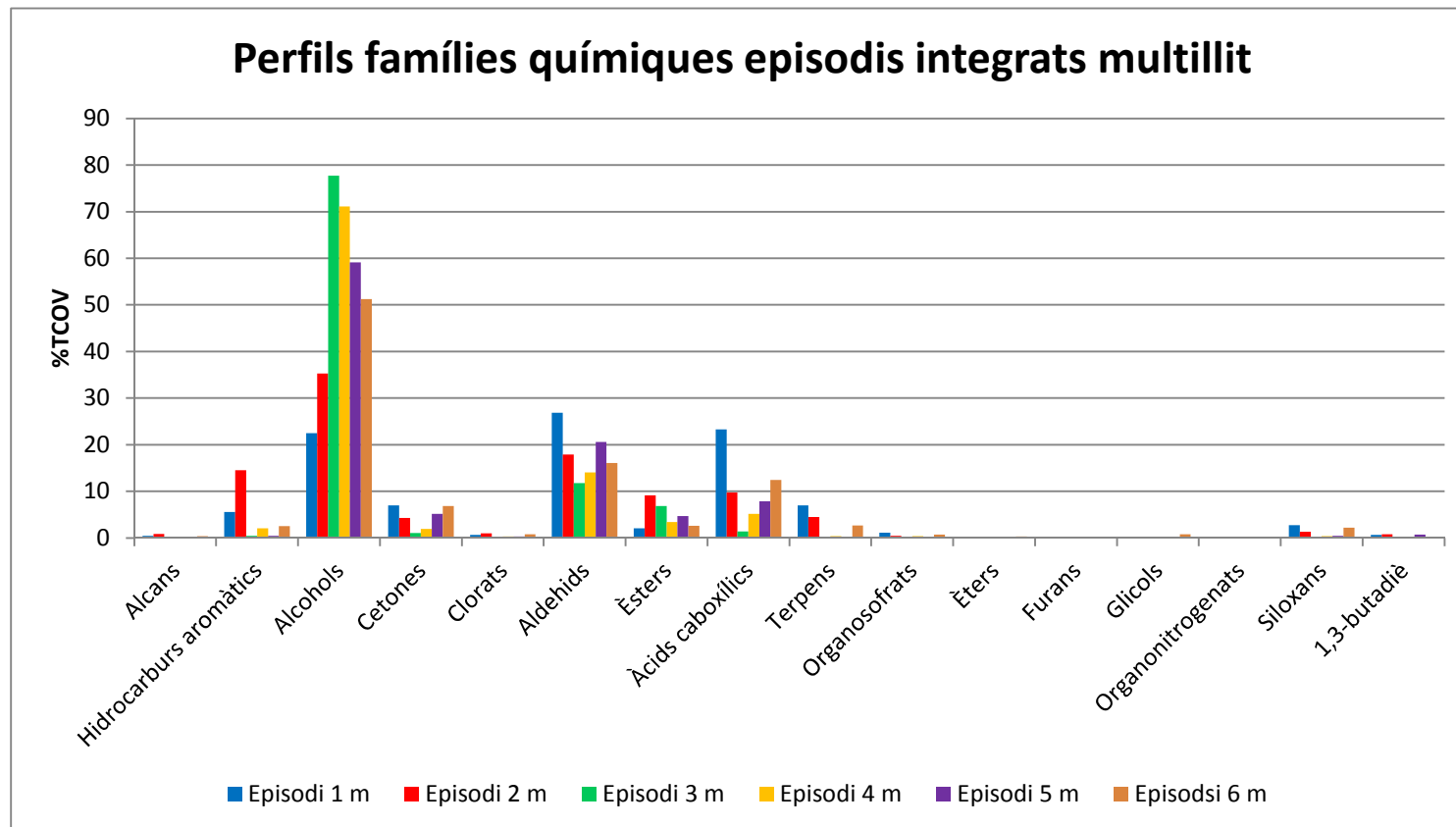


Figura 21. Perfils de famílies químiques de COVs per cadascuna de les mostres integrades d'episodis amb tubs multillit. Tubs 1-5: Captació automàtica. Tub 6: Captació manual.

### 6.2.3 Perfils de famílies químiques de COVs en tubs multillit

Amb les dades de concentració de les diferents famílies químiques de COVs analitzades en cada mostra es poden trobar les contribucions de cadascuna d'aquestes famílies al TCOV (suma de tots els COVs quantificats), obtenint així els perfils familiars de COVs per cadascuna de les mostres, i podent-les comparar amb els perfils trobats a l'Ecoparc 4.

A la Figura 21 es presenten els perfils de famílies químiques de COVs en percentatge familiar respecte al TCOV per cadascuna de les mostres integrades d'episodis en tubs multillit.

Els alcohols i els aldehids són les famílies químiques de COVs més abundants als episodis obtinguts amb tubs multillit, seguits dels àcids carboxílics, els èsters i les cetones. Tal i com també es pot observar, els tubs mostrejats de manera automàtica presenten perfils molt similars al mostrejat manualment.

A la Taula 7 es presenten els percentatges de les famílies químiques que contribueixen de forma més rellevant al TCOV en les diferents mostres integrades d'episodis amb tubs multillit.

Taula 7. Percentatges de contribució de les diferents famílies químiques de COVs a les diferents mostres integrades d'episodis en tubs multillit. Tub 1-5: Captació automàtica. Tub 6: Captació manual.

Període control	4-18/12/19	18-20/12/19	20-23/12/19	23/12/19-3/01/20	3-9/01/20	10-16/07/20
Mostra	Multillit 1	Multillit 2	Multillit 3	Multillit 4	Multillit 5	Multillit 6
% contribució TCOV famílies	%	%	%	%	%	%
Total alcans	0,4	0,9	0,1	0,2	0,3	0,4
Total hidrocarburs aromàtics	5,6	14,6	0,4	2,1	0,5	2,6
Total alcohols	22,5	35,3	77,7	71,1	59,2	51,2
Total cetones	7,0	4,3	1,1	1,9	5,2	6,9
Total organoclorats	0,6	1,0	0,1	0,3	0,3	0,8
Total aldehids	26,9	17,9	11,7	14,1	20,6	16,1
Total èsters	2,1	9,1	6,8	3,4	4,7	2,6
Total àcids carboxílics	23,3	9,8	1,4	5,2	7,9	12,4
Total terpens	7,0	4,5	0,2	0,4	0,2	2,7
Total organosofrats	1,1	0,5	0,1	0,4	0,1	0,7
Total èters	0,2	0,1	0,01	0,2	-	0,3
Total furans	-	-	-	-	-	0,04
Total glicols	-	-	-	-	-	0,8
Total organonitrogenats	-	-	-	-	-	-
Total siloxans	2,8	1,3	0,2	0,4	0,5	2,2
Total 1,3-butadiè	0,6	0,8	0,2	0,3	0,7	0,2

Com a resum, les famílies químiques de COVs més rellevants per cadascuna de les mostres integrades d'episodis captades en tubs multillit (valors de contribució per família al TCOV):

- Episodis tub multillit 1 (automàtic):** alcohols (23%), aldehids (27%) i àcids carboxílics (23%)
- Episodis tub multillit 2 (automàtic):** hidrocarburs aromàtics (15%), alcohols (35%), aldehids (18%) i àcids carboxílics (10%)
- Episodis tub multillit 3 (automàtic):** alcohols (78%) i aldehids (12%)
- Episodis tub multillit 4 (automàtic):** alcohols (71%) i aldehids (12%)
- Episodis tub multillit 5 (automàtic):** alcohols (59%) i aldehids (21%)
- Episodis tub multillit 6 (manual):** alcohols (51%), aldehids (16%) i àcids carboxílics (12%)

### 6.2.4 Perfils de compostos sofrats volàtils

A la Figura 22 es presenten els valors per a la família de compostos sofrats volàtils avaluats tant a partir dels tubs multillit com pels tubs de tenax TA.

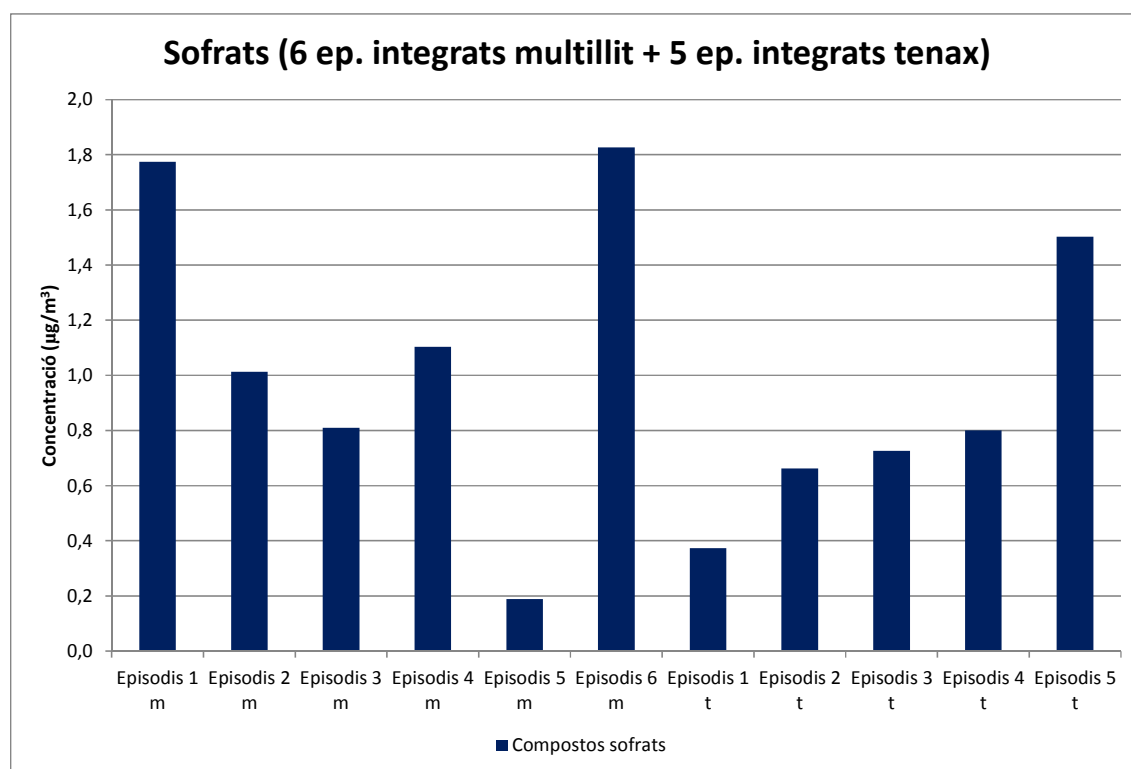


Figura 22. Concentracions de compostos sofrats volàtils ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) per a les sis mostres integrades d'episodis amb tubs multillit i les cinc mostres integrades d'episodis amb tubs tenax TA. Tubs 1-5 m: Captació automàtica. Tub 6m: Captació manual.

Tal i com s'ha presentat a la Taula 4, els compostos sofrats volàtils determinats qualitativament a les mostres d'episodis integrats són els mateixos que es determinen amb els tubs multillit (disulfur de carboni, dimetil sulfur, dimetil disulfur

i benzothiazol), els que es troben de forma habitual en àrees urbanes. Pel que fa als mercaptans, aquests compostos no són detectats en cap de les mostres d'episodis. Les concentracions en els dos tipus de mostres d'episodis es troben en els rangs  $0,2-1,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i  $0,4-1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , per als tubs multillit i tenax TA, respectivament, essent del mateix ordre de magnitud.

A la Figura 23 es presenten els percentatges de compostos sofrats quantificats de forma individual respecte al total de compostos sofrats volàtils quantificats per les diferents mostres integrades d'episodis, és a dir, dins dels compostos sofrats volàtils, quin són els més abundants. Cal destacar que els mercaptans etil mercaptà, propil mercaptà, isobutil mercaptà, butil mercaptà, i l'etilmetil sulfur i el dietil sulfur no són detectats a cap de les mostres integrades d'episodis captades amb l'adsorbent tenax TA. La família dels compostos sofrats està formada principalment per benzothiazol ( $88 \pm 8\%$ ; n.d.-99%), disulfur de carboni ( $16 \pm 28\%$ ; 1-100%), dimetil sulfur ( $4 \pm 3\%$ ; n.d.-8%) i dimetil disulfur ( $2 \pm 1\%$ ; n.d.-4%).

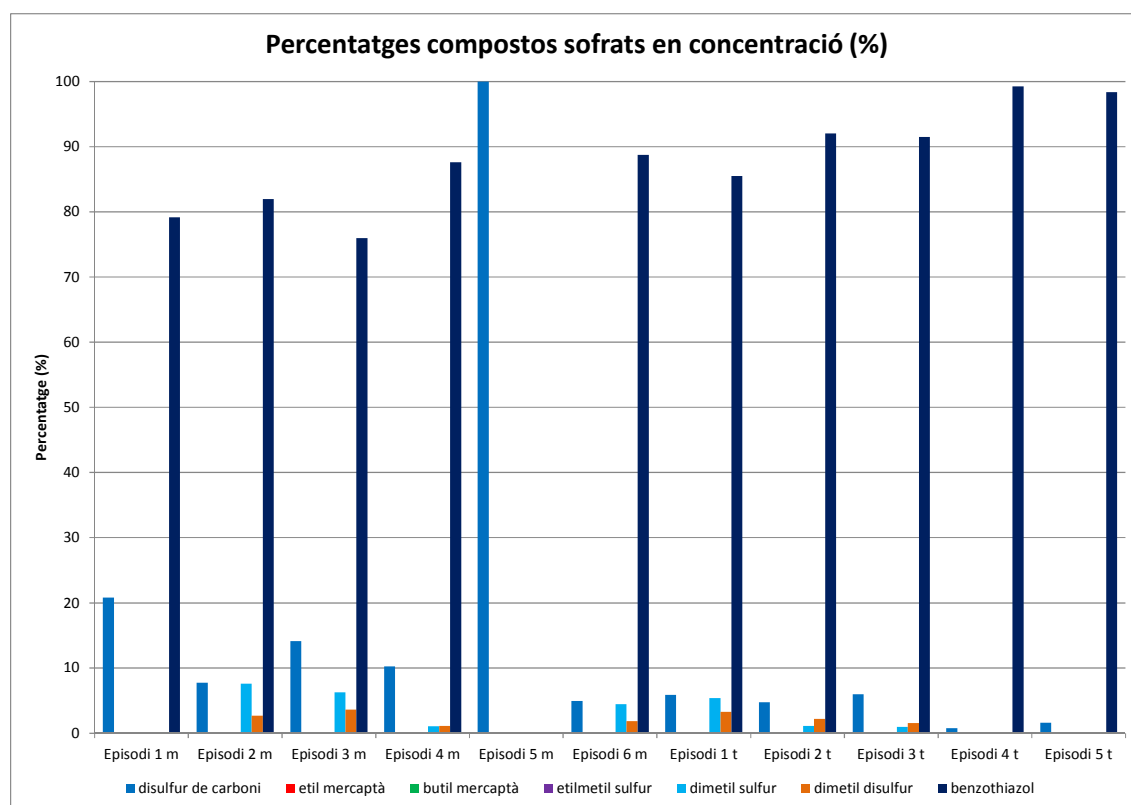


Figura 23. Perfils de compostos sofrats volàtils per a les sis mostres integrades d'episodis amb tubs multillit i les cinc mostres integrades d'episodis amb tubs tenax TA. Tubs 1-5 m: Captació automàtica. Tub 6m: Captació manual.

### 6.3 Anàlisi d'olors

#### 6.3.1 Unitats d'olor

A partir de les concentracions dels COVs avaluats, utilitzant dels seus respectius llindars d'olor, s'han calculat les unitats d'olor per a cadascuna de les mostres integrades d'episodis captades amb tubs multillit. A la Taula 8 es presenten les unitats d'olor per famílies químiques per a cadascuna de les mostres. Els valors d'U.O. individual es relacionen a l'Annex I.

Taula 8. Unitats d'olor per famílies químiques de COVs a les diferents mostres integrades d'episodis en tubs multillit. Tubs 1-5: Captació automàtica. Tub 6: Captació manual.

Període control	4-18/12/19	18-20/12/19	20-23/12/19	23/12/19-3/01/20	3-9/01/20	10-16/07/20
Mostra	Multillit 1	Multillit 2	Multillit 3	Multillit 4	Multillit 5	Multillit 6
Famílies compostos	U.O.	U.O.	U.O.	U.O.	U.O.	U.O.
<b>Total U.O.</b>	<b>12</b>	<b>14</b>	<b>111</b>	<b>15</b>	<b>24</b>	<b>19</b>
Cetones	2	2	2	-	-	1
Aldehids	8	9	70	11	16	9
Èsters	2	3	39	4	8	4
Àcids carboxílics	-	-	-	-	-	5

De la mateixa manera que per als valors de COVs, la mostra d'episodis integrats del període 20-23/12/2019 és la que presenta un valor d'unitats d'olor més elevat, 111 U.O. La resta de mostres captades automàticament presenten un valor mitjà d'unitats d'olor de  $17 \pm 5$  U.O., amb un rang de 12-24 U.O. La mostra captada de manera manual presenta un valor de 19 U.O.

Pel que fa a la distribució familiar de les unitats d'olor, a la Figura 24 es presenten els percentatges mitjans de contribució al total d'unitats d'olor per les diferents famílies químiques de COVs per totes les mostres integrades d'episodis captades amb tubs multillit de forma automàtica. Per altra banda, a la Figura 25 es presenta la contribució de les diferents famílies químiques a la mostra d'episodis captada manualment.

Com es pot observar a la Figura 24, tres famílies químiques de COVs són les que contribueixen a les unitats d'olor de les mostres integrades d'episodis captades automàticament: les cetones, els aldehids i els èsters. Els aldehids són la família química que més contribueix a les unitats d'olor a totes les mostres, amb un valor mitjà de  $67 \pm 4\%$ , amb un rang d'entre 63-73%. Els èsters contribueixen amb un percentatge mitjà de  $27 \pm 8\%$ , amb un rang d'entre 17-35%. Finalment, les cetones contribueixen amb un percentatge mitjà de  $7 \pm 8\%$ , amb un rang d'entre 0-17%. Pel que fa a la Figura 25, es pot observar que per la mostra captada manualment són quatre les famílies químiques que contribueixen a les unitats d'olor, les cetones, els aldehids, els èsters i els àcids carboxílics, amb contribucions del 5%, 48%, 21% i 26%, respectivament.

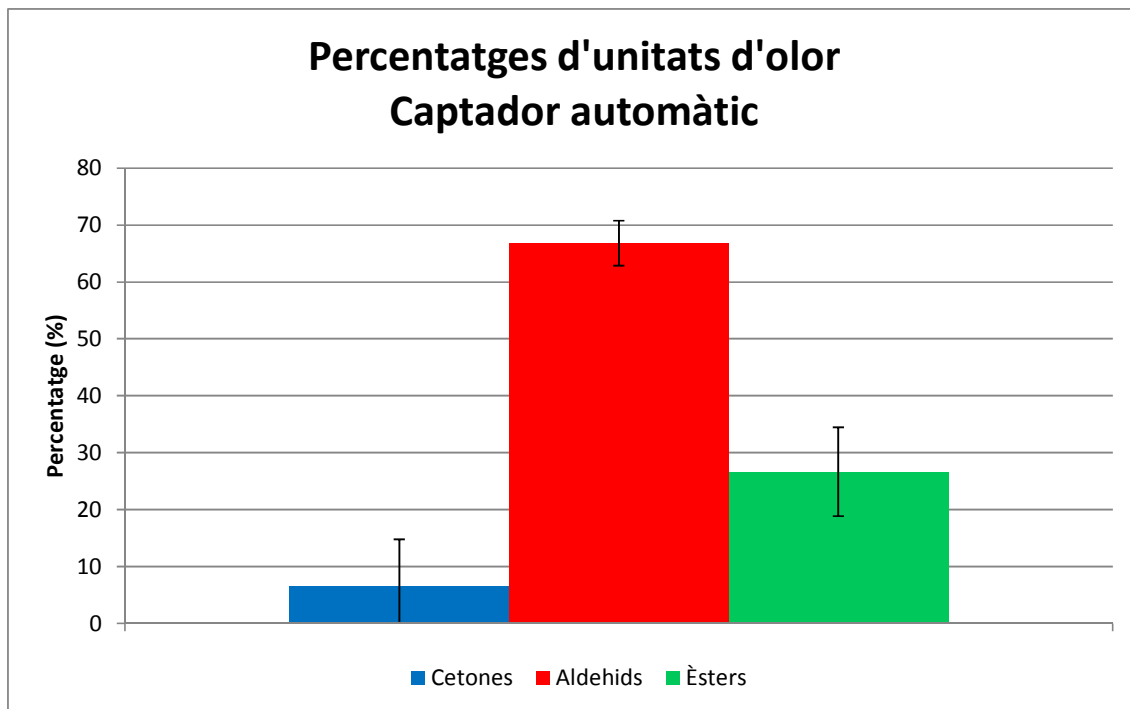


Figura 24. Contribució mitjana de les diferents famílies químiques de COVs a les unitats d'olor a les diferents mostres integrades d'episodis en tubs multilitl captades automàticament.

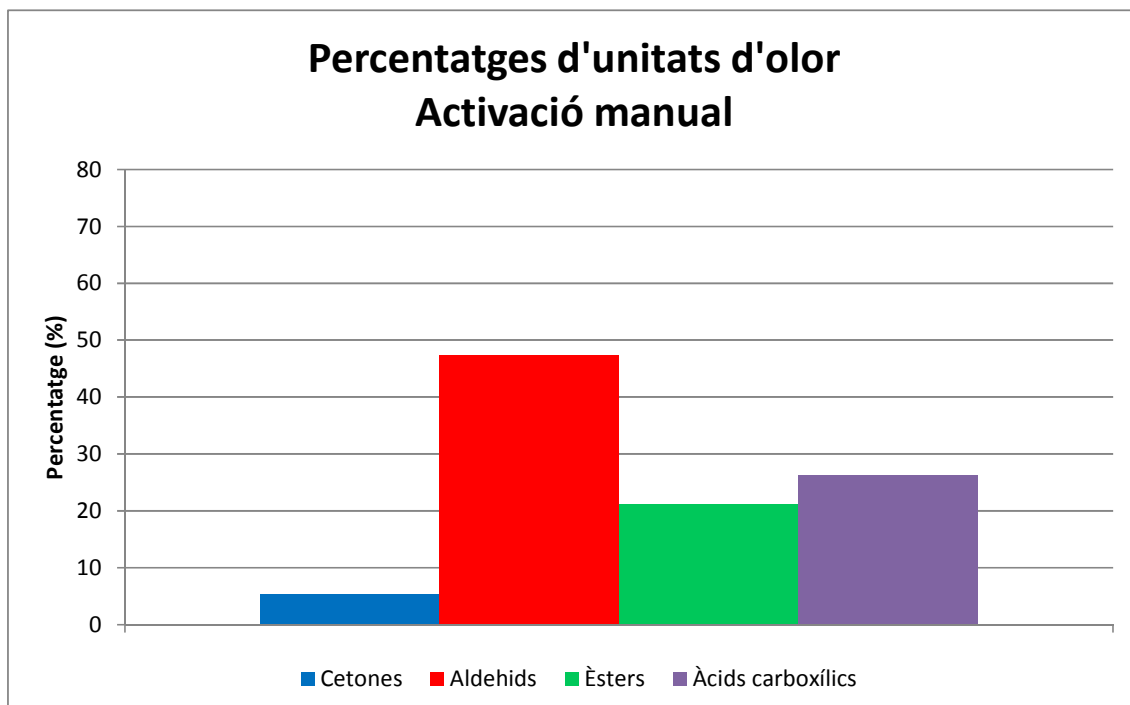


Figura 25. Contribució de les diferents famílies químiques de COVs a les unitats d'olor a la mostra integrada d'episodis en tub multilitl captada manualment.

Cal destacar que únicament un compost de cadascuna de les famílies químiques esmentades és el responsable de les unitats d'olor determinades. Aquests compostos són el biacetil pel que fa a les cetones, l'acetaldehid pel que fa als aldehids, l'etil butirat pel que fa als èsters i l'àcid butanoic pel que fa als àcids carboxílics. Cal destacar que aquests tres compostos presenten llindars d'olor molt baixos, de 0,7, 2,7, 0,02 i 0,35 µg/m<sup>3</sup>, respectivament (veure Annex I).

Pel que fa als compostos sofrats volàtils, aquests no generen unitats d'olor en cap de les mostres integrades d'episodis (tant pels tubs multillit com tenax TA).

#### **6.4 Comparativa dels perfils de COVs obtinguts als episodis registrats a Els Hostalets de Pierola respecte als perfils dels diferents focus de l'Ecoparc 4**

Les mostres d'episodis integrats en tubs multillit 1, 2 i 5 captats automàticament al punt de presa de mostres ubicat a l'Ajuntament de Els Hostalets de Pierola són les que presenten episodis provinents de la direcció de vent (E) representativa de l'activitat Ecoparc 4, tal i com es pot veure a la Taula 9. És rellevant destacar que el nombre d'episodis provinents d'aquesta activitat és relativament baix respecte al total d'episodis captats automàticament, amb un rang de valors d'entre el 6-15% del total d'episodis registrats a cada tub. Així mateix, l'episodi integrat captat en el tub multillit 6, activat manualment, també presentava dos episodis amb direccions de vent alineades amb l'activitat de gestió de residus.

Taula 9. Dades relatives a la direcció de vent E (representativa de l'activitat Ecoparc 4) per les diferents mostres integrades d'episodis en tubs multillit. Tub 1-5: Captació automàtica. Tub 6: Captació manual.

Direcció vent E						
Mostra	Període control	Nombre episodis (n)	% nombre episodis	Temps episodis (min)	% temps episodis	Velocitat vent (km/h)
Multillit 1	4-18/12/19	3	13,0	6	7,0	5,4
Multillit 2	18-20/12/19	3	6,3	13	5,8	3,6
Multillit 3	20-23/12/19	0	0,0	0	0,0	-
Multillit 4	23/12/19-3/01/20	0	0,0	0	0,0	-
Multillit 5	3-9/01/20	4	15,4	12	16,0	5,0
Multillit 6	10-16/07/20	2	33,3	270	33,3	4,8

A les Figures 26 a 30 es presenten els perfils de famílies químiques de COVs dels episodis integrats dels tubs multillit 1, 2 i 5 (captats automàticament i que presenten component de direcció de vent provinent de l'Ecoparc 4) així com l'episodi integrat del tub multillit 6 (captat manualment) respecte als diferents punts caracteritzats de l'Ecoparc 4: Fossars, Afinament, Compostatge, Biofiltre i Bassa de lixiviats.

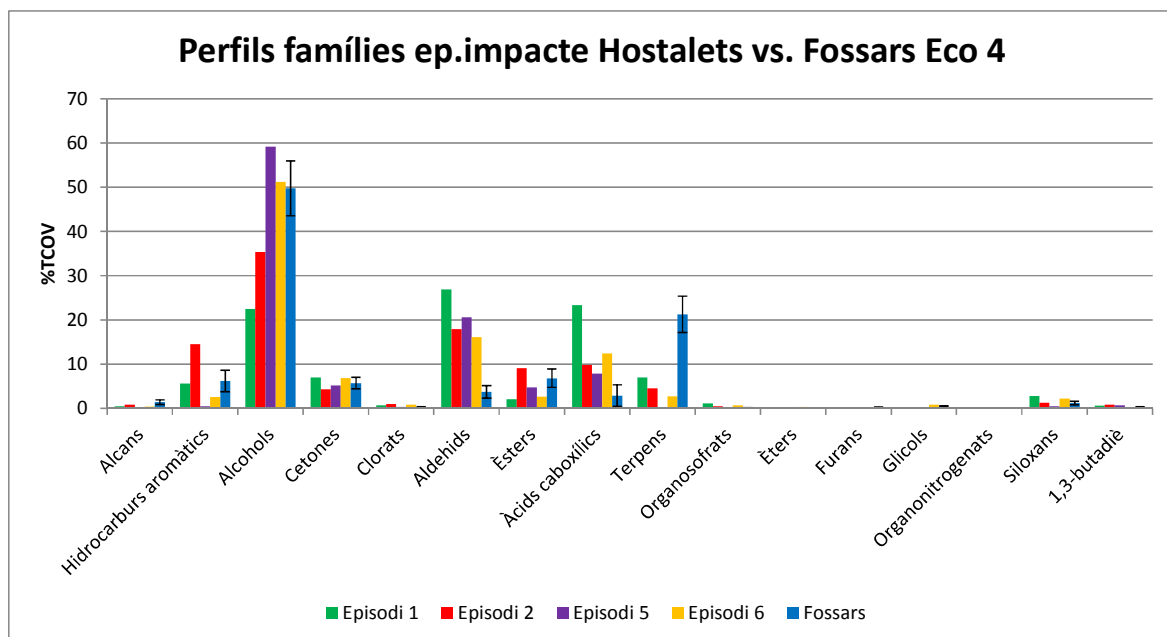


Figura 26. Perfils de famílies químiques de COVs per cadascuna de les mostres integrades d'episodis del tubs multitallit 1, 2, 5 i 6 de Els Hostalets de Pierola i dels Fossars de l'Ecoparc 4. Episodis 1, 2 i 5: Captació automàtica. Episodi 6: Captació manual.

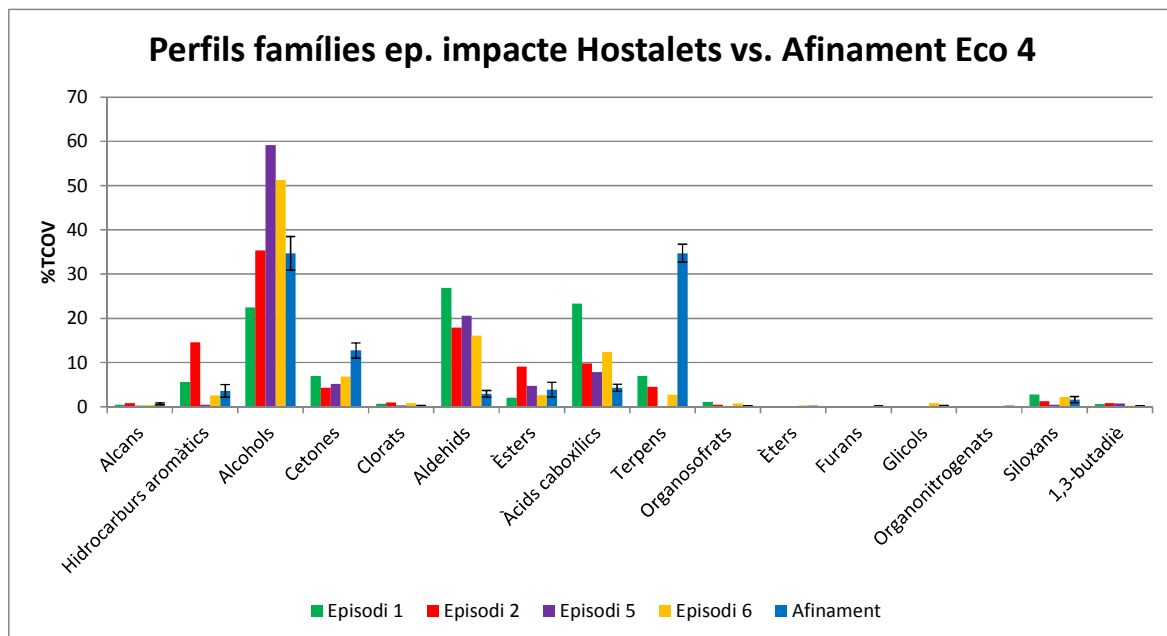


Figura 27. Perfils de famílies químiques de COVs per cadascuna de les mostres integrades d'episodis del tubs multitallit 1, 2, 5 i 6 de Els Hostalets de Pierola i de l'Afinament de l'Ecoparc 4. Episodis 1, 2 i 5: Captació automàtica. Episodi 6: Captació manual.

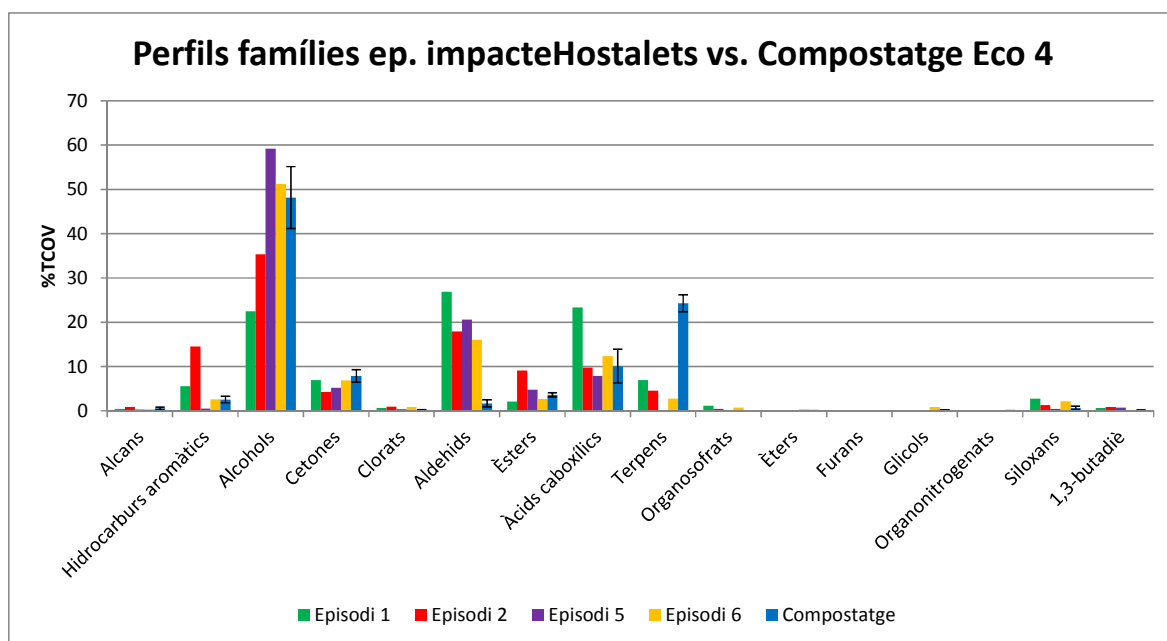


Figura 28. Perfils de famílies químiques de COVs per cadascuna de les mostres integrades d'episodis del tubs multitllit 1, 2, 5 i 6 de Els Hostalets de Pierola i del Compostatge de l'Ecoparc 4. Episodis 1, 2 i 5: Captació automàtica. Episodi 6: Captació manual.

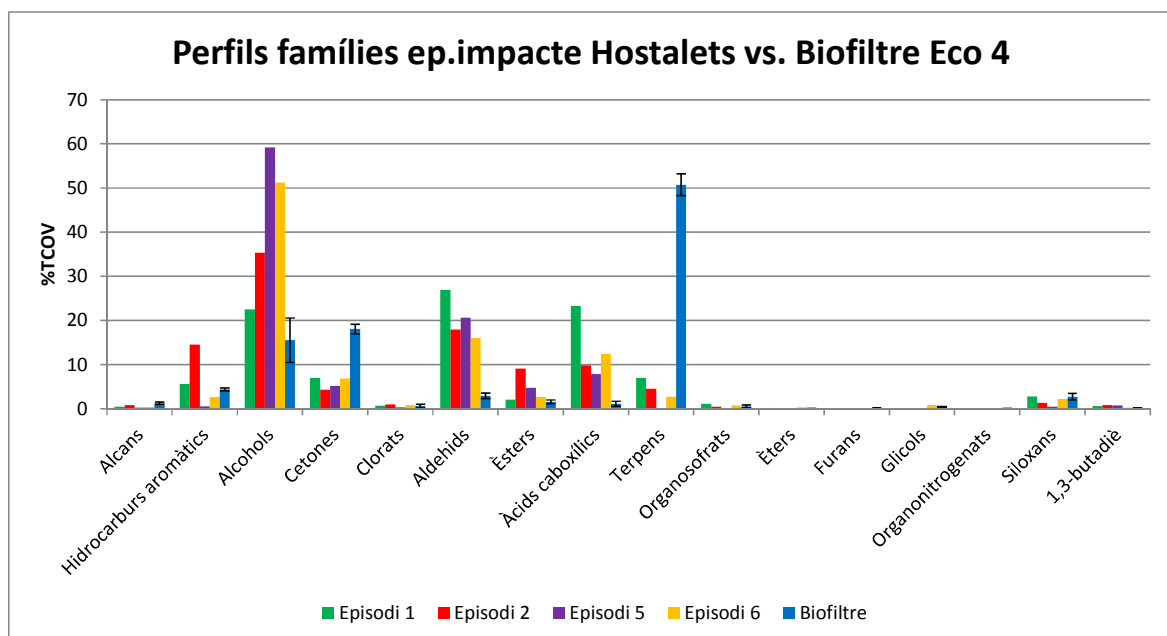


Figura 29. Perfils de famílies químiques de COVs per cadascuna de les mostres integrades d'episodis del tubs multitllit 1, 2, 5 i 6 de Els Hostalets de Pierola i dels Biofiltres de l'Ecoparc 4. Episodis 1, 2 i 5: Captació automàtica. Episodi 6: Captació manual.

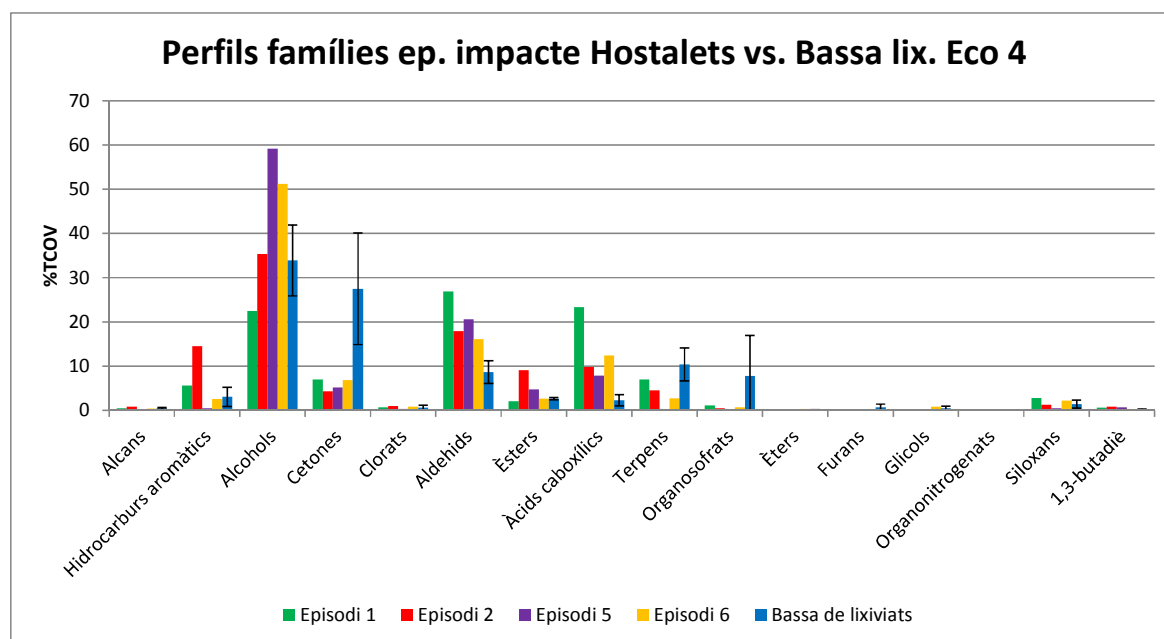


Figura 30. Perfils de famílies químiques de COVs per cadascuna de les mostres integrades d'episodis del tubs multilit 1, 2, 5 i 6 de Els Hostalets de Pierola i de la Bassa de lixiviat de l'Ecoparc 4. Episodis 1, 2 i 5: Captació automàtica. Episodi 6: Captació manual.

Tal i com es pot observar, els terpens són una família de compostos rellevants als diferents focus potencialment emissors de l'Ecoparc 4, especialment als Biofiltres, amb percentatges de terpens respecte al TCOV d'entre  $10 \pm 4\%$  i  $51 \pm 2\%$  per a tots els focus. Per altra banda, els percentatges d'aquesta família química respecte al TCOV en els tres tubs d'episodis integrats captats automàticament amb component E provinent de l'Ecoparc 4 es troba entre el  $0,2-7\%$ . Pel que fa al tub d'episodis integrats captat manualment, aquesta família química contribueix al TCOV amb un  $2,7\%$ .

Els aldehids, en canvi, presenten percentatges de contribució al TCOV més elevats a les diferents mostres integrades d'episodis captades automàticament, amb valors entre  $18-27\%$ , i al tub d'episodis integrats captat manualment, amb una contribució del  $16\%$ , que als focus potencialment emissors de l'Ecoparc 4, que presenten valors entre el  $2 \pm 1\%$  i el  $9 \pm 3\%$ .

Els resultats presentats a les Figures 26-30, derivats dels perfils de COVs observats, indicarien que els Fossars tenen més probabilitat de tenir impacte sobre el punt de captació dels episodis que la resta de focus avaluats de l'Ecoparc 4. Així mateix, cal destacar que el Biofiltre és el focus amb menys concordància entre el seu perfil de COVs i l'obtingut als episodis integrats amb component de direcció de vent procedent de l'Ecoparc 4 (tant siguin automàtics com manual).

Per altra banda, si es té en compte el sector de direccions de vent E-ESE-SE, que correspondria al plomall potencialment generat des de la direcció E procedent de l'Ecoparc 4, les mostres d'episodis integrats captats en forma automàtica en els tubs multillit 1, 2, 4 i 5 i l'episodi integrat captat al tub multillit 6, presentarien episodis provinents d'aquest sector, tal i com es pot veure a la Taula 10.

Taula 10. Dades relatives al sector de direcció de vent E-ESE-SE (representativa de l'activitat Ecoparc 4) per les diferents mostres integrades d'episodis en tubs multillit. Tubs 1-5: Captació automàtica. Tub 6: Captació manual.

Sector de direcció vent E-ESE-SE						
Mostra	Període control	Nombre episodis (n)	% nombre episodis	Temps episodis (min)	% temps episodis	Velocitat vent (km/h)
Multillit 1	4-18/12/19	3	13,0	6	7,0	5,4
Multillit 2	18-20/12/19	20	41,7	69	30,9	4,0
Multillit 3	20-23/12/19	0	0,0	0	0,0	-
Multillit 4	23/12/19-3/01/20	7	12,3	56	29,3	4,5
Multillit 5	3-9/01/20	16	61,5	46	61,3	5,7
Multillit 6	10-16/07/20	2	60,7	510	60,7	6,2

Tot i que es disposa de poques dades (5 punts corresponents a les mostres captades automàticament) per tal d'obtenir correlacions amb un elevat grau de representativitat, a les Figures 31-33 es presenten les correlacions entre el percentatge de temps dels episodis captats automàticament procedents del sector E-ESE-SE per cadascuna de les mostres integrades d'episodis captades en tubs multillit per al TCOV, l'acetaldehid i l'etil butirat, respectivament.

Pel que fa a la Figura 31, es pot observar que les concentracions de TCOV de les mostres d'episodis integrats captats automàticament mostren un cert increment d'aquestes concentracions, una tendència, amb les freqüències de temps d'episodis provinents del sector E-ESE-SE ( $r^2=0,63$ ), que inclouria el plomall provinent de l'activitat Ecoparc 4.

Les Figures 32 i 33, corresponents a les correlacions entre les concentracions d'acetaldehid i etil butirat, per altra banda, sí que presenten correlacions molt més elevades, amb valors de  $r^2=0,92$ .

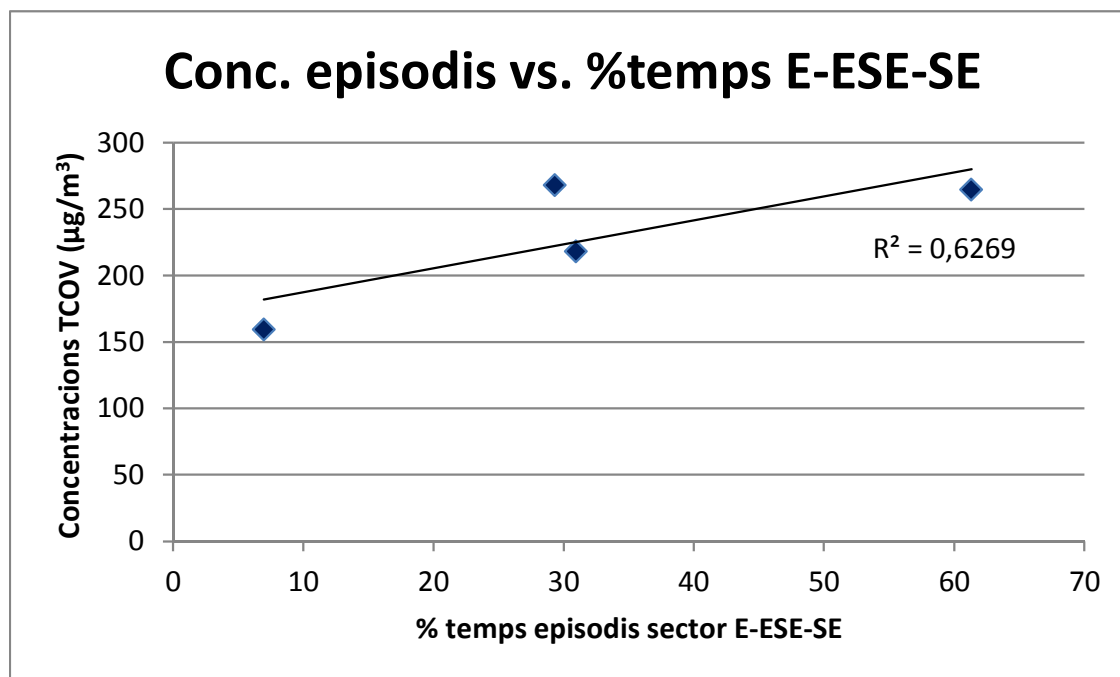


Figura 31. Correlacions entre les concentracions de TCOV ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) respecte al percentatge de temps dels episodis procedents del sector E-ESE-SE per cadascuna de les mostres integrades d'episodis captades en tubs multillit (mostres captades automàticament).

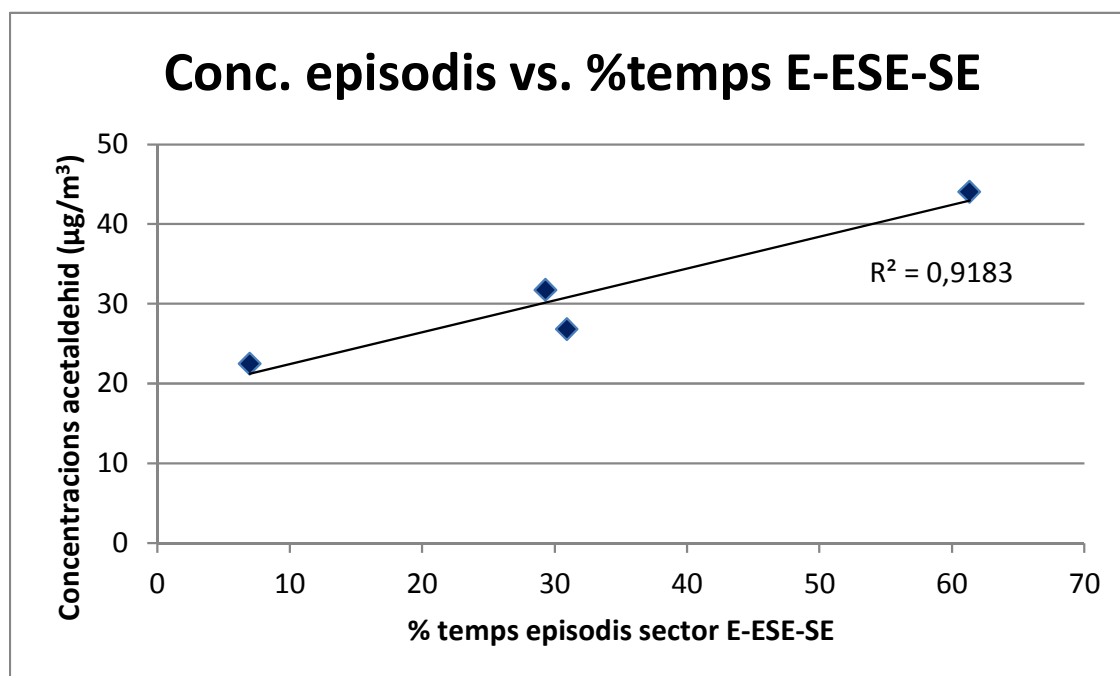


Figura 32. Correlacions entre les concentracions d'acetaldehid ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) respecte al percentatge de temps dels episodis procedents del sector E-ESE-SE per cadascuna de les mostres integrades d'episodis captades en tubs multillit (mostres captades automàticament).

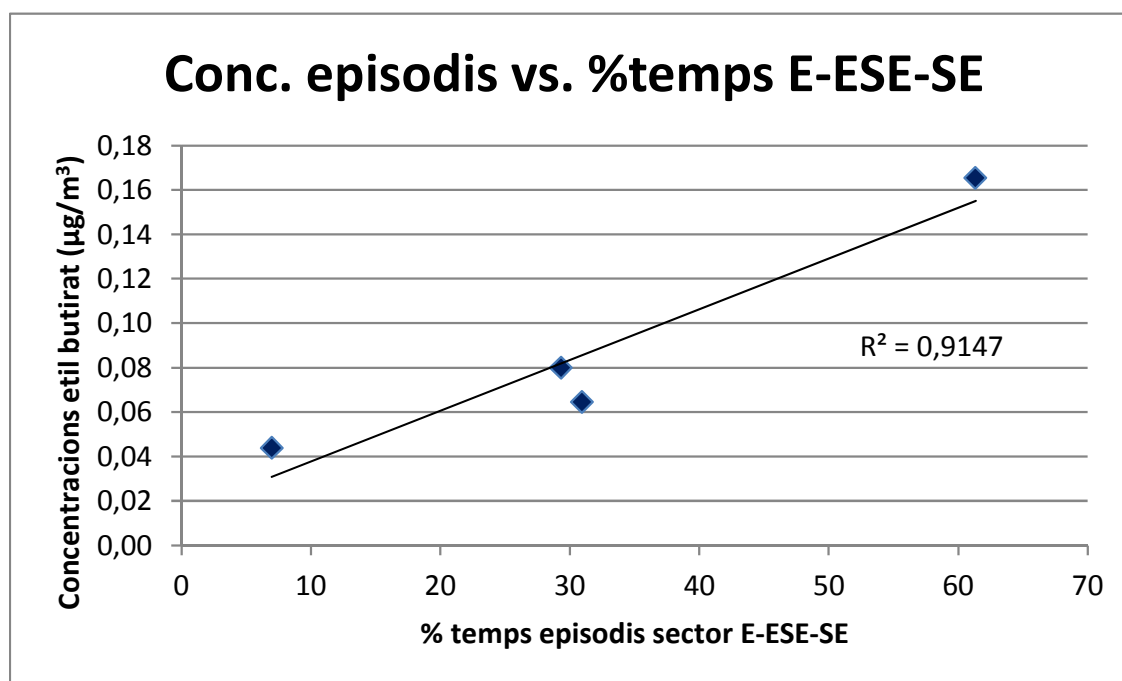


Figura 33. Correlacions entre les concentracions d'etil butirat ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) respecte al percentatge de temps dels episodis procedents del sector E-ESE-SE per cadascuna de les mostres integrades d'episodis captades en tubs multillit (mostres captades automàticament).

L'acetaldehid és un compost amb un olor pungent, eteri, fresc i afruïtat. El seu llindar d'olor és baix, de  $2,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (veure Annex I). Pel que fa a la generació d'olors a l'Ecoparc 4, l'acetaldehid contribueix al total de les U.O. pels diferents focus potencialment emissors amb un 8-12%, 3-4%, 1-3%, 0-2% i 0,002-0,01% per als Fossars, Afinament, Compostatge, Biofiltres i Bassa de lixiviats, respectivament. Així mateix, aquest compost contribueix en un 63-73% de les U.O. obtingudes per cadascuna de les mostres integrades d'episodis.

Per altra banda, l'etil butirat és un compost amb unes característiques oloroses etèries, dolces, amb component afruïtat, amb un llindar d'olor molt baix ( $0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; veure Annex I). Aquest compost es troba habitualment en sistemes de gestió de residus, essent rellevant en la generació d'olors a l'Ecoparc 4, amb percentatges d'aquest compost respecte al total de les U.O. pels diferents focus potencialment emissors de 49-54%, 27-37%, 25-29%, 60-67% i 0,01-0,1% per als Fossars, Afinament, Compostatge, Biofiltres i Bassa de lixiviats, respectivament. Així mateix, aquest compost contribueix en un 17-35% de les U.O. obtingudes per cadascuna de les mostres integrades d'episodis.

Si s'incorporen els valors obtinguts de la mostra d'episodis integrats 6 multillit a les correlacions anteriors, es genera una distorsió, sobretot per a les correlacions de l'acetaldehid i l'etil butirat respecte al percentatge de temps dels episodis provinents del sector E-ESE-SE. Pel que fa al TCOV, els valors es presenten a la Figura 34, indicant una tendència.

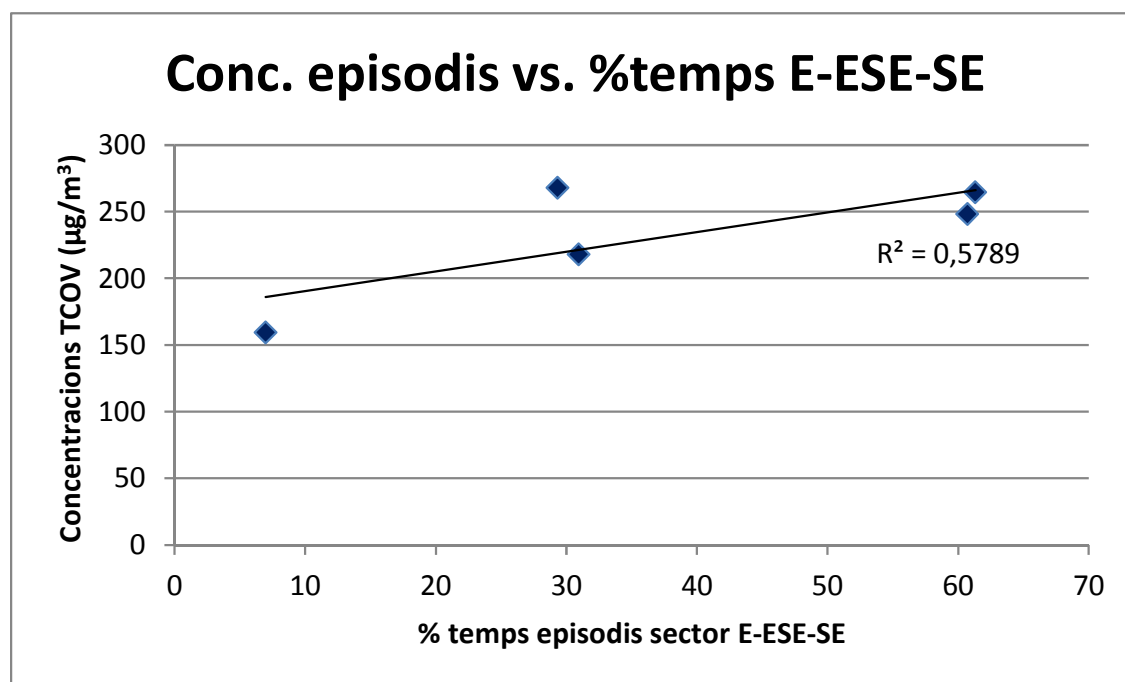


Figura 34. Correlacions entre les concentracions de TCOV ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) respecte al percentatge de temps dels episodis procedents del sector E-ESE-SE per cadascuna de les mostres integrades d'episodis captades en tubs multilit (tant mostres captades automàticament com mostra captada manualment).

La inclusió de les dades obtingudes amb captació manual distorsiona les correlacions presentades anteriorment. Aquest aspecte pot ser degut simplement a que la posta en marxa de l'equip captador ja no obeeix únicament a un increment de concentració de contaminants, sinó que a més a més ha de portar afegit un component odorífer determinat, el que identifica com a origen el/s centre/s de gestió de residus.

## 7. CONCLUSIONS

Els resultats obtinguts provinents dels mostratges integrats d'episodis al municipi de Els Hostalets de Pierola des del 4/12/2019 al 9/03/2020 de forma automàtica i des del 10/07/2020 al 16/07/2020 de forma manual, permeten extreure les següents conclusions:

### **Origen dels episodis: captació automàtica**

- En general, els episodis causats pels vents del quadrant NW han estat majoritaris durant el període de pesa de mostres, i s'han donat per velocitats de vent:  $> 15 \text{ km/h}$  per les direccions W i WNW,  $10 \text{ km/h}$  aproximadament per NW, i de  $7 \text{ km/h}$  per NNW. En canvi per a tot el sector Est, E i ESE, amb afectació de les activitats de tractament de residus, les velocitats del vent han sigut inferiors o una mica més grans de  $5 \text{ km/h}$ .

- b) És rellevant destacar que el nombre d'episodis provinents del sector de l'Ecoparc 4 és relativament baix respecte al total d'episodis captats, amb un rang de valors d'entre el 6-15% del total d'episodis registrats a cada tub.

**Origen dels episodis: captació manual**

- c) Els episodis captats manualment indiquen un origen majoritari dels centres de gestió de residus. Seguint de manera estricta la direcció del vent, els episodis provindrien majoritàriament del Dipòsit controlat. Però degut a l'amplada del plomall de dispersió de contaminants, i la distància entre la zona on es troben les dues activitats de gestió de residus (Ecoparc 4 i Dipòsit controlat) i el punt de captació a la població de Els Hostalets de Pierola, no es pot afirmar amb seguretat.

**Concentracions TCOV**

- d) Les concentracions més elevades de TCOV per a les mostres en tubs multillit captades de manera automàtica s'observen per als episodis recollits en el període 20-23/12/2019, amb un valor mitjà dels episodis de  $1,75 \text{ mg/m}^3$ . Aquesta mostra d'episodis, però, no té contribució provinent del sector de tractament de residus. Tres episodis integrats més presenten valors de TCOV d'entre  $218\text{-}268 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ , trobant-se en total aquestes quatre mostres d'episodis integrats en un rang de TCOV multifactorial ( $200\text{-}3000 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ ), on determinades persones poden presentar símptomes de molèstia i irritació. La primera mostra d'episodis integrats, corresponent a les dates 4-18/12/2019, presenta una concentració de TCOV de  $159 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ , en un valor de confort. Pel que fa a la mostra captada de forma manual, presenta un valor de TCOV de  $248 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ , molt similar a les concentracions trobades per la majoria de les mostres captades de forma automàtica, trobant-se en un rang de TCOV multifactorial ( $200\text{-}3000 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ ).

**Unitats d'olor**

- e) Pel que fa a les unitats d'olor (U.O.), la mostra d'episodis integrats captada automàticament del període 20-23/12/2019 és la que presenta un valor d'unitats d'olor més elevat, 111 U.O. La resta de mostres captades automàticament presenten un valor mitjà d'unitats d'olor de  $17 \pm 5 \text{ U.O.}$ , amb un rang de 12-24 U.O. La mostra captada de manera manual presenta un valor de 19 U.O. Cal destacar que els compostos sofrats volàtils avaluats no generen unitats d'olor en cap de les mostres integrades d'episodis (tant pels tubs multillit com tenax TA).

- f) L'acetaldehid, amb un rang d'entre 63-73%, l'etil butirat, amb un rang d'entre 17-35%, i el biacetil, amb un rang d'entre 0-17%, contribueixen de forma majoritària a les U.O. determinades per totes les mostres integrades d'episodis captats de forma automàtica. Pel que fa a la mostra captada manualment, les contribucions d'aquests compostos al total d'U.O. són del 48%, 21% i 5%, respectivament. Així mateix cal destacar que l'àcid butanoic també contribueix a les U.O. en aquesta mostra integrada d'episodis amb un 26%.

### **Perfils famílies químiques de COVs**

- g) Les famílies químiques de COVs més rellevants per cadascuna de les mostres integrades d'episodis captades en tubs multillit són les següents (valors de contribució per família al TCOV):

- Episodis tub multillit 1 (automàtic):** alcohols (23%), aldehids (27%) i àcids carboxílics (23%)
- Episodis tub multillit 2 (automàtic):** hidrocarburs aromàtics (15%), alcohols (35%), aldehids (18%) i àcids carboxílics (10%)
- Episodis tub multillit 3 (automàtic):** alcohols (78%) i aldehids (12%)
- Episodis tub multillit 4 (automàtic):** alcohols (71%) i aldehids (12%)
- Episodis tub multillit 5 (automàtic):** alcohols (59%) i aldehids (21%)
- Episodis tub multillit 6 (manual):** alcohols (51%), aldehids (16%) i àcids carboxílics (12%)

- h) Les famílies químiques de COVs més rellevants per a cadascun dels punts de mostrejatge de l'Ecoparc 4 són les següents (valors de contribució per família al TCOV) (veure Informe 01 "Caracterització del perfil d'emissions de COVs de l'Ecoparc 4", de 11/19):

- Fossars:** alcohols (50%) i terpens (21%)
- Afinament:** alcohols (35%), terpens (35%) i cetones (12%)
- Compostatge:** alcohols (48%), terpens (24%), àcids carboxílics (10%) i cetones (8%)
- Biofiltre:** terpens (51%), cetones (18%) i alcohols (16%)
- Bassa de lixiviats:** alcohols (34%), cetones (28%), terpens (10%) i organosofrats (8%)

- i) Els terpens, que són una família de compostos rellevants als diferents focus potencialment emissors de l'Ecoparc 4, són molt baixos a les mostres d'episodis integrats amb component provinent de l'Ecoparc 4, tant les mostres captades automàticament com a la mostra captada manualment. Així mateix, cal destacar que el Biofiltre és el focus amb menys concordança entre el seu perfil de COVs i l'obtingut als episodis integrats amb component de direcció de vent procedent de l'Ecoparc 4. Tot i així, els Fossars tenen més probabilitat de tenir impacte sobre el punt de captació dels episodis que la resta de focus avaluats de l'Ecoparc 4.

**Correlacions**

- j) Les concentracions de TCOV de les mostres d'episodis integrats captats de forma automàtica mostren un cert increment d'aquestes concentracions, una tendència, amb les freqüències de temps d'episodis provinents del sector E-ESE-SE ( $r^2=0,63$ ), que inclouria el plomall provinent de l'activitat Ecoparc 4.
- k) Dos compostos individuals, l'acetaldehid i l'etil butirat, per altra banda, sí que presenten correlacions molt més elevades entre les concentracions trobades a les mostres integrades d'episodis captades automàticament i les freqüències de temps d'episodis provinents del sector del plomall potencialment generat per l'Ecoparc 4, amb valors de  $r^2=0,92$ . Aquests dos compostos presenten llindars d'olor molt baixos, de 2,7 i 0,02  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivament, i són trobats habitualment en instal·lacions de gestió de residus.



Eva Gallego Piñol

Dra. Ciències Ambientals UAB

José Francisco Perales Lorente

Dr. Enginyeria Industrial UPC

- ANNEX I:** -Concentracions de compostos orgànics volàtils a nivell individual per les mostres integrades d'episodis
- Unitats d'olor per compostos orgànics volàtils a nivell individual per les mostres integrades d'episodis

**LABORATORI DEL CENTRE DE MEDI AMBIENT (LCMA)**  
**Departament d'Enginyeria Química (DEQ-EEBE)**

Taula 11. Nivells de concentració de COVs ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) a les mostres integrades d'episodis captades en tubs multillit. Tubs 1-5: Captació automàtica. Tub 6: Captació manual.

Període control	Llindar d'olor	VLA/420	4-18/12/19	18-20/12/19	20-23/12/19	23/12/19-3/01/20	3-9/01/20	10-16/07/20
Mostra			Multillit 1	Multillit 2	Multillit 3	Multillit 4	Multillit 5	Multillit 6
Compost	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
<b>Alcans</b>								
hexà	107000	171	0,20	1,18	0,88	0,26	0,46	0,24
decà	11300	n.v.	0,31	0,30	0,20	0,11	0,03	0,49
ciclohexà	35600	1667	0,17	0,38	0,30	0,17	0,20	0,16
<b>Total alcans</b>			<b>0,68</b>	<b>1,86</b>	<b>1,37</b>	<b>0,53</b>	<b>0,69</b>	<b>0,89</b>
<b>Hidrocarburs aromàtics</b>								
benzè	1500	5*	0,95	1,07	0,74	0,52	0,87	0,28
toluè	3800	457	2,15	25,2	3,30	1,51	0,16	2,20
etilbenzè	400	1050	0,40	0,62	0,33	0,38	0,02	0,45
<i>m+p</i> -xilè	770	526	1,09	1,64	0,82	1,11	0,05	1,20
estirè	12	205	0,33	0,30	0,31	0,14	0,15	0,29
<i>o</i> -xilè	770	526	0,43	0,63	0,34	0,41	0,02	0,44
propilbenzè	14400	n.v.	0,06	0,08	0,03	0,04	n.d.	0,08
<i>m+p</i> -etiltoluè	42	n.v.	0,37	0,46	0,23	0,22	<loq	0,22
<i>o</i> -etiltoluè	370	n.v.	0,09	0,12	0,06	0,06	<loq	0,09
1,3,5-trimetilbenzè	10700	238	0,10	0,12	0,07	0,07	n.d.	0,08
1,2,4-trimetilbenzè	140	238	0,34	0,43	0,21	0,20	<loq	0,31
1,2,3-trimetilbenzè	n.v.	238	0,08	0,10	0,05	0,04	n.d.	0,09
naftalè	7	126	0,20	0,24	0,17	0,14	n.d.	0,14
2-metilnaftalè	4	n.v.	0,10	0,08	0,05	0,03	n.d.	0,06
1-metilnaftalè	n.v.	n.v.	0,06	0,05	0,04	0,02	n.d.	0,04
fenol	39	19	2,15	0,56	0,77	0,69	<loq	0,42
<b>Total hidrocarburs aromàtics</b>			<b>8,89</b>	<b>31,7</b>	<b>7,52</b>	<b>5,57</b>	<b>1,27</b>	<b>6,38</b>

**LABORATORI DEL CENTRE DE MEDI AMBIENT (LCMA)**  
**Departament d'Enginyeria Química (DEQ-EEBE)**

Taula 11 (Cont.). Nivells de concentració de COVs ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) a les mostres integrades d'episodis captades en tubs multillit. Tubs 1-5: Captació automàtica. Tub 6: Captació manual.

Període control	Llindar d'olor	VLA/420	4-18/12/19	18-20/12/19	20-23/12/19	23/12/19-3/01/20	3-9/01/20	10-16/07/20
Mostra			Multillit 1	Multillit 2	Multillit 3	Multillit 4	Multillit 5	Multillit 6
Compost	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
<b>Alcohols</b>								
etanol	2000	4548	14,2	56,7	1317	158	116	53,3
isopropanol	8000	1190	7,69	13,1	19,1	27,7	27,8	44,5
1-propanol	2000	1190	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,50
2-butanol	400	733	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,45
1-butanol	480	145	11,5	6,79	5,03	3,61	10,6	20,9
1-pentanol	1300	n.v.	0,70	n.d.	10,4	n.d.	n.d.	n.d.
1-hexanol	40	n.v.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,37
etilhexanol	400	13	1,77	0,42	0,58	0,43	<log	1,75
2-metil-1-butanol	900	n.v.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,58
3-metil-1-butanol	95	871	n.d.	n.d.	11,1	1,06	2,06	0,30
2-metil-1-propanol	36	367	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,54
<b>Total alcohols</b>			<b>35,8</b>	<b>76,9</b>	<b>1363</b>	<b>190</b>	<b>156</b>	<b>127</b>
<b>Cetones</b>								
acetona	8600	2881	7,51	5,52	10,1	3,81	12,6	11,1
metiletilcetona	5700	1429	0,80	1,76	2,37	0,63	0,38	3,14
metilisobutilcetona	140	83000	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,11
ciclohexanona	480	98	1,18	0,29	0,33	0,40	n.d.	1,08
etil acetona	880	1702	n.d.	0,11	3,95	0,30	0,75	0,15
amil metil cetona	n.v.	n.v.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,13
biacetil	0,70	0,2	1,59	1,65	1,98	n.d.	n.d.	1,30
<b>Total cetones</b>			<b>11,1</b>	<b>9,32</b>	<b>18,7</b>	<b>5,14</b>	<b>13,7</b>	<b>17,0</b>
<b>Organoclorats</b>								
diclorometà	4100	421	0,30	0,38	0,32	0,17	0,56	0,72
cloroform	500	24	0,11	0,14	0,13	0,08	0,12	0,23
tetraclorur de carboni	1260000	15	0,50	1,04	0,72	0,41	0,06	0,77

## LABORATORI DEL CENTRE DE MEDI AMBIENT (LCMA) Departament d'Enginyeria Química (DEQ-EEBE)

Taula 11 (Cont.). Nivells de concentració de COVs ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) a les mostres integrades d'episodis captades en tubs multillit. Tubs 1-5: Captació automàtica. Tub 6: Captació manual.

Període control	Llindar d'olor	VLA/420	4-18/12/19	18-20/12/19	20-23/12/19	23/12/19-3/01/20	3-9/01/20	10-16/07/20
Mostra			Multillit 1	Multillit 2	Multillit 3	Multillit 4	Multillit 5	Multillit 6
Compost	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
tricloroetilè	3900	130	<loq	0,02	<loq	<loq	<loq	0,02
tetracloroetilè	8300	329	0,11	0,54	0,21	0,12	0,09	0,30
p-diclorobenzè	730	29	<loq	<loq	<loq	<loq	n.d.	0,02
<b>Total organoclorats</b>			<b>1,03</b>	<b>2,12</b>	<b>1,39</b>	<b>0,78</b>	<b>0,83</b>	<b>2,05</b>
<b>Aldehids</b>								
hexanal	25	n.v.	1,45	1,03	1,29	0,53	<loq	2,91
heptanal	61	n.v.	3,97	2,12	2,86	1,79	n.d.	1,51
benzaldehyd	10	n.v.	1,31	0,99	0,83	0,52	n.d.	1,40
propanal	3,6	110	0,63	0,64	1,12	0,31	0,49	0,79
isobutiraldehyd	15	n.v.	0,21	0,24	0,36	0,08	n.d.	0,48
isovaleraldehyd	1,6	n.v.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,59
acetaldehyd	2,7	110	22,5	26,8	191	31,7	44,0	24,7
octanal	10	n.v.	5,72	3,08	3,99	2,45	4,44	2,38
nonanal	20	n.v.	6,30	3,57	4,22	n.d.	5,53	3,95
pentanal	30	426	0,67	0,56	0,76	0,31	n.d.	1,22
<b>Total aldehids</b>			<b>42,8</b>	<b>39,0</b>	<b>206</b>	<b>37,7</b>	<b>54,5</b>	<b>39,9</b>
<b>Èsters</b>								
acetat de metil	22000	1467	0,57	5,84	1,91	0,39	0,39	0,26
acetat d'etil	4600	1748	0,84	12,8	103	7,06	9,19	4,20
acetat de butil	7700	1724	0,68	0,76	0,73	0,44	n.d.	1,55
acetat de propil	200	2021	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,32
isobutil acetat	1700	1724	1,21	0,40	13,9	1,15	2,72	n.d.
etil butirat	0,02	n.v.	0,04	0,06	0,79	0,08	0,17	0,08
etil hexanoat	n.v.	n.v.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,09
etil heptanoat	n.v.	n.v.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,04
<b>Total èsters</b>			<b>3,35</b>	<b>19,9</b>	<b>120</b>	<b>9,12</b>	<b>12,5</b>	<b>6,54</b>

**LABORATORI DEL CENTRE DE MEDI AMBIENT (LCMA)**  
**Departament d'Enginyeria Química (DEQ-EEBE)**

Taula 11 (Cont.). Nivells de concentració de COVs ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) a les mostres integrades d'episodis captades en tubs multillit. Tubs 1-5: Captació automàtica. Tub 6: Captació manual.

Període control	Llindar d'olor	VLA/420	4-18/12/19	18-20/12/19	20-23/12/19	23/12/19-3/01/20	3-9/01/20	10-16/07/20
Mostra			Multillit 1	Multillit 2	Multillit 3	Multillit 4	Multillit 5	Multillit 6
Compost	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
<b>Àcids carboxílics</b>								
àcid acètic	90	60	37,1	21,3	24,9	13,8	20,8	27,5
àcid butanoic	0,35	n.v.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,94
àcid hexanoic	20	n.v.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,36
<b>Total àcids carboxílics</b>			<b>37,1</b>	<b>21,3</b>	<b>24,9</b>	<b>13,8</b>	<b>20,8</b>	<b>30,8</b>
<b>Terpens</b>								
$\alpha$ -pinè	230	269	0,58	0,97	0,50	0,26	0,03	1,81
camfè	26000	n.v.	0,05	0,06	0,06	0,03	0,09	0,04
$\beta$ -pinè	8900	269	0,10	0,16	0,18	0,06	n.d.	0,42
D-limonè	1700	400	10,23	8,41	2,06	0,65	0,27	3,71
<i>p</i> -cimè	200	n.v.	0,13	0,26	0,10	0,05	<loq	0,37
càmfora	52	31	<loq	<loq	<loq	<loq	n.d.	0,34
<b>Total terpens</b>			<b>11,1</b>	<b>9,87</b>	<b>2,89</b>	<b>1,05</b>	<b>0,40</b>	<b>6,69</b>
<b>Sofrats</b>								
disulfur de carboni	110	36	0,37	0,08	0,11	0,11	0,19	0,09
dimetil sulfur	1	60	n.d.	0,08	0,05	0,01	n.d.	0,08
dimetil disulfur	7	n.v.	n.d.	0,03	0,03	0,01	n.d.	0,03
benzotiazol	80	n.v.	1,41	0,83	0,61	0,97	n.d.	1,62
<b>Total Sofrats</b>			<b>1,77</b>	<b>1,01</b>	<b>0,81</b>	<b>1,10</b>	<b>0,19</b>	<b>1,83</b>
<b>Èters</b>								
tert-butilmetilèter	183	437	0,28	0,27	0,10	0,14	n.d.	0,45
tert-etilbutilèter	55250	50	n.d.	n.d.	n.d.	0,52	n.d.	0,34
<b>Total èters</b>			<b>0,28</b>	<b>0,27</b>	<b>0,10</b>	<b>0,66</b>	<b>n.d.</b>	<b>0,79</b>
<b>Glicols</b>								
2-butoxietanol	500	233	<loq	<loq	<loq	<loq	<loq	2,01
<b>Total glicols</b>			<b>&lt;loq</b>	<b>&lt;loq</b>	<b>&lt;loq</b>	<b>&lt;loq</b>	<b>&lt;loq</b>	<b>2,01</b>

## LABORATORI DEL CENTRE DE MEDI AMBIENT (LCMA) Departament d'Enginyeria Química (DEQ-EEBE)

Taula 11 (Cont.). Nivells de concentració de COVs ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) a les mostres integrades d'episodis captades en tubs multillit. Tubs 1-5: Captació automàtica. Tub 6: Captació manual.

Període control	Llindar d'olor	VLA/420	4-18/12/19	18-20/12/19	20-23/12/19	23/12/19-3/01/20	3-9/01/20	10-16/07/20
Mostra			Multillit 1	Multillit 2	Multillit 3	Multillit 4	Multillit 5	Multillit 6
Compost	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
<b>Siloxans</b>								
trimetilsilanol	n.v.	n.v.	0,38	0,24	0,29	0,18	0,69	0,96
L2	n.v.	n.v.	<loq	0,05	0,02	0,01	n.d.	0,03
L3	n.v.	n.v.	<loq	<loq	<loq	<loq	n.d.	<loq
D3	n.v.	n.v.	0,50	0,37	0,60	0,23	0,28	0,35
D4	n.v.	n.v.	0,06	0,16	0,18	0,04	0,04	0,30
D5	n.v.	n.v.	3,45	2,05	2,53	0,65	0,22	3,82
<b>Total siloxans</b>			<b>4,39</b>	<b>2,87</b>	<b>3,63</b>	<b>1,11</b>	<b>1,23</b>	<b>5,47</b>
<b>Diens</b>								
1,3-butadiè	220	10**	0,99	1,76	3,27	0,75	1,88	0,57
<b>Total diens</b>			<b>0,99</b>	<b>1,76</b>	<b>3,27</b>	<b>0,75</b>	<b>1,88</b>	<b>0,57</b>
<b>TOTAL COVs</b>			<b>159</b>	<b>218</b>	<b>1754</b>	<b>268</b>	<b>264</b>	<b>248</b>

n.v.: sense valor publicat; \*Real Decreto 102/2011, de 28 de Enero, relativo a la mejora de la calidad del aire, BOE N° 25 del 29 de Enero de 2011;\*\* Government of Ontario, Ministry of the Environment: <http://www.ebr.gov.on.ca/ERS-WEB-External/displaynoticecontent.do?noticeld=MTA2MTI5&statusId=MTY5OTM3&language=en>

n.d.: no detectat; n.v.: sense valor publicat

L2: hexametildisiloxà

L3: octametiltrisiloxà

D3: hexametilciclotrisiloxà

D4: octametilciclotetrasiloxà

D5: decametilciclopentasiloxà

<loq: per sota del límit de quantificació: *m+p*-etiltoluè:  $0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; *o*-etiltoluè:  $0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; 1,2,4-trimetilbenzè:  $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; etilhexanol:  $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; tricloroetilè:  $0,001 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; *p*-diclorobenzè:  $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; hexanal:  $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; *p*-cimè:  $0,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; càmfora:  $0,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; 2-butoxiètanol:  $1,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; L3:  $0,03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

 Superació del llindar d'olor

**LABORATORI DEL CENTRE DE MEDI AMBIENT (LCMA)**  
**Departament d'Enginyeria Química (DEQ-EEBE)**

Taula 12. Nivells de concentració de compostos sofrats ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) a les mostres integrades d'episodis captades en tubs tenax TA (captació automàtica).

Període control	Llindar d'olor	VLA/420	9-16/01/20	16/01-5/02/20	5-19/02/20	19/02-9/03/20	9-11/03/20
Mostra			Tenax 1	Tenax 2	Tenax 3	Tenax 4	Tenax 5
Compost	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
<b>Sofrats</b>							
disulfur de carboni	110	36	0,02	0,03	0,04	0,01	0,02
etil mercaptà	0,000002	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
butil mercaptà	0,000003	5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
propil mercaptà	0,04	n.v.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
etil metil sulfur	0,000042	n.v.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
isobutil mercaptà	0,02	n.v.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
tiofè	1,9	n.v.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
dimetil sulfur	1	60	0,02	0,01	0,01	n.d.	n.d.
dimetil disulfur	7	n.v.	0,01	0,01	0,01	<loq	<loq
benzothiazol	80	n.v.	0,32	0,61	0,66	0,79	1,48
<b>Total sofrats</b>			<b>0,37</b>	<b>0,66</b>	<b>0,73</b>	<b>0,80</b>	<b>1,50</b>

n.d.: no detectat

<loq: per sota del límit de quantificació: dimetil disulfur:  $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$

**LABORATORI DEL CENTRE DE MEDI AMBIENT (LCMA)**  
**Departament d'Enginyeria Química (DEQ-EEBE)**

Taula 13. Unitats d'olor segons COVs a les mostres integrades d'episodis captades en tubs multillit. Tubs 1-5: Captació automàtica. Tub 6: Captació manual.

Període control	4-18/12/19	18-20/12/19	20-23/12/19	23/12/19-3/01/20	3-9/01/20	10-16/07/20
Mostra	Multillit 1	Multillit 2	Multillit 3	Multillit 4	Multillit 5	Multillit 6
Compost	U.O.	U.O.	U.O.	U.O.	U.O.	U.O.
<b>Cetones</b>						
biacetil	2	2	2	-	-	1
<b>Total cetones</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>1</b>
<b>Aldehids</b>						
acetaldehid	8	9	70	11	16	9
<b>Total aldehids</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>70</b>	<b>11</b>	<b>16</b>	<b>9</b>
<b>Èsters</b>						
etil butirat	2	3	39	4	8	4
<b>Total èsters</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>39</b>	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>4</b>
<b>Àcids carboxílics</b>						
àcid butanoic	-	-	-	-	-	5
<b>Total àcids carboxílics</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>5</b>
<b>Total U.O.</b>	<b>12</b>	<b>14</b>	<b>111</b>	<b>15</b>	<b>24</b>	<b>19</b>