

ESTUDI PER ANALITZAR LES CAUSES D'OLORS A LA SURGÈNCIA DE LA FALCONERA
ENCAMINAT A MINIMITZAR EL SEU IMPACTE AL POBLE DEL GARRAF

LA QUALITAT DE L'AIGUA DEL SISTEMA HIDROGEOLÒGIC DEL GARRAF I LES SEVES IMPLICACIONS

INFORME FINAL

ANNEX 4. ESTUDI DE LA CONTAMINACIÓ ORGÀNICA DE LES AIGÜES SUBTERRÀNIES
A LA ZONA DEL GARRAF

Juny 2021



Barcelona, febrer 2021

ESTUDI DE LA CONTAMINACIÓ ORGÀNICA DE LES AIGÜES SUBTERRÀNIES A LA ZONA DEL GARRAF

INFORME FINAL

Laboratori d'Espectrometria de Masses-Contaminants Orgànics

Dr. Josep Caixach
Arancha Bartolomé, MSc

CONTRACTE DE SUPORT TECNOLÒGIC ENTRE

AGENCIA ESTATAL CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS I

GEOSERVEI PROJECTES I GESTIÓ AMBIENTAL, S.L.

INTRODUCCIÓ

En el marc del contracte de suport tecnològic entre el CSIC i Geoservei, establert per tal d'estudiar la contaminació al voltant de l'abocador de la vall de Joan, es presenta el següent informe amb els resultats obtinguts.

L'estudi, que s'ha dut a terme entre abril de 2019 i setembre de 2020, ha consistit en l'anàlisi de compostos orgànics volàtils i semi-volàtils en mostres d'aigua procedents de la majoria de punts significatius del massís càrstic del Garraf.

La contaminació atribuïda a l'abocador en el massís del Garraf, i estudiada sobretot en la sortida al mar del cabal subterrani de La Falconera, ha estat objecte de nombrosos treballs en els darrers anys. Aquest treball es proposa exclusivament fer un seguiment dels contaminants orgànics per valorar l'impacte i abast d'aquesta contaminació en tot l'entorn del massís, mitjançant una restricció metodològica que es pressuposa com la més robusta quantitativament, i s'anomena seguiment d'uns marcadors específics.

Aquests marcadors han estat escollits en base a una bibliografia escollida (vegeu a sota) i a un pre-treball de *screening* dels contaminants presents en els focus principals i per tant es disposa de moltes dades qualitatives de contaminants orgànics dels punts de mostreig.

Tanmateix l'estudi que es presenta és una anàlisi quantitativa d'aquests marcadors escollits, que permeten un seguiment i valoració del impacte ambiental i de l'abast territorial de la lixiviació de l'abocador.

Els llistats de contaminants orgànics trobats en lixiviats d'abocadors està a bastament descrit a la bibliografia:

- J. Schwarzbauer et al. Occurrence and alteration of organic contaminants in seepage and leakage water from a waste deposit landfill;
Water Research 36 (2002) 2275–2287.
- N Paxéus. Organic compounds in municipal landfill leachates.
Water Sci. Technol. (2000) 42 (7-8): 323-33.
- T Yamamoto. Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates.
Chemosphere (2001) Feb;42(4):415-8.
- J. Schwarzbauer et al. Analysis of undisturbed layers of a waste deposit landfill – Insights into the transformation and transport of organic contaminants.
Organic Geochemistry 37 (2006) 2026–2045.

METODOLOGÍA ANALÍTICA

L'anàlisi de contaminants orgànics està ben establert pels mètodes de la US EPA des de fa més de 30 anys. Els mètodes s'estableixen amb la consolidació de l'anomenat acoblament cromatografia de gasos – espectrometria de masses GC-MS i l'aplicació dels sistemes computacionals, GC-MS/MS. Així doncs està assumit, des de fa molt temps, que el GC-MS és la tècnica instrumental més potent disponible pels químics per l'anàlisi qualitatiu i quantitatiu de barreges orgàniques complexes (R.Hass *et al.*, in *Water Analysis, Organic Species*; AP,1984).

És en aquest context que es desenvolupen els mètodes analítics que bàsicament encara s'utilitzen: anàlisi de volàtils (VOCs) per CLSA, anàlisi de semi-volàtils (US EPA 625), hi ha òbviament mètodes alternatius, així com mètodes variats per estudiar els anomenats contaminants prioritariis, persistents (POPs) i actualment l'aparició dels anomenats emergents (fàrmacs, toxines, etc.) ha consolidat tècniques relacionades com l'acoblament cromatografia líquida – espectrometria de masses (tant d'alta com baixa resolució, LC-MS, LC-MS/MS, LS-HRMS). (Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues; Susan D. Richardson, and Thomas A. Ternes, *Anal. Chem.* 2018, 90, 398–428).

La majoria de mètodes i instrumental està disponible al nostre laboratori.

Les metodologies emprades en l'estudi han estat:

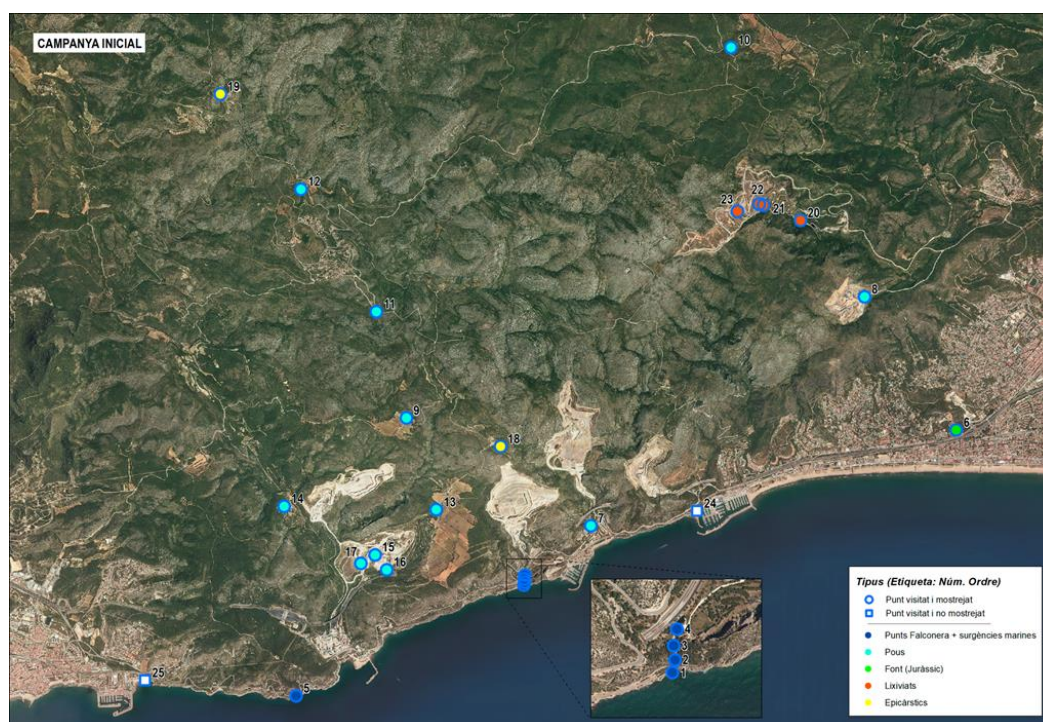
- Compostos volàtils (VOCs): Extracció Closed Loop Stripping Analysis - CLSA. *Standard Methods for the Examination of Water & Waste Water*, 20th ed. Part 6040B, 1998. Anàlisi per Cromatografia de gasos acoblada a Espectrometria de Masses (GC-MS).
- Compostos semi-volàtils (SemiVOCs): US EPA Methods 625, extracció Liquid-Liquid, *Methods for Organic Analysis of Municipal and Industrial Wastewater*, CF 40 appendix A part 136 (1984). Anàlisi per Cromatografia de gasos acoblada a Espectrometria de Masses (GC-MS).

Les assignacions es fan en base als bancs de dades de GC-MS (Wiley 6 i 7, i NIST 2.0) que disposa el laboratori.

PUNTS DE MOSTREIG

S'han mostrejat 35 punts en diverses campanyes (13), amb un total de 126 mostres analitzades. La informació relativa als punts i les dates de les campanyes es presenta a la taula 1.

La figura 1 situa alguns dels punts de mostreig en el mapa.



Localització mapa	Topònim	Localització mapa	Topònim
1	Falconera 1	13	Pou Fontanilles
2	Falconera 2	14	Pou Samitier
3	Falconera 3	15	Pou Hilario
4	Pou Eusebi	16	Pou UTE
5	Congre	17	Pou n ^o 1
6	Cova del Centenari	18	Mata
7	Pou Garraf poble	19	Font Piques
8	Piedras y Derivados	20	Terrassa baixa
9	Pou Can Planes	21	Bassa intermitja
10	Can Vallès	22	Terrassa 12
11	Pou Carbó	23	Terrassa 19
12	Pou Vell	24	Punta Ginesta
		25	Aiguadolç

Figura 1. Localització punts de mostreig.

Punt Mostreig	Abril-Maig	Juliol	Setembre	Octubre	Novembre	Desembre	Gener	Febrer	Abril	Maig	Juny	Juliol	Setembre
BI	04-04-19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Can Vallès	04-04-19	15-07-19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TB	04-04-19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T19	04-04-19	15-07-19	25-09-19	24-10-19	19-11-19	-	-	25-02-20	-	26-05-20	-	-	30-09-20
T12	04-04-19	-	-	-	-	-	-	25-02-20	-	-	-	-	-
Piedras y derivados	04-04-19	15-07-19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rosam Garraf SL	09-04-19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cova del Centenari	09-04-19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Can Planes	09-04-19	15-07-19	-	-	-	-	-	18-02-20	29-04-20	26-05-20	-	20-07-20	30-09-20
Pou Garraf Poble	09-04-19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Congre C	10-04-19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Falconera 1	10-04-19	-	-	-	-	-	-	-	29-04-20	27-05-20	22-06-20	14-07-20	29-09-20
Falconera 2	10-04-19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Falconera 3	10-04-19	17-07-19	01-10-19	29-10-19	-	-	13-01-20	25-02-20	-	-	-	-	-
Pou Eusebi F4	04-04-19	17-07-19	25-09-19	29-10-19	19-11-19	11/17-12-19	13/22-01-20	25-02-20	29-04-20	26-05-20	22-06-20	16-07-20	30-09-20
Pou Eusebi Exterior	-	15-07-19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Falconera Mar	-	-	25-09-19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Falconera 5	-	-	-	29-10-19	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pou UTE	15-05-19	23-07-19	26-09-19	24-10-19	19-11-19	17-12-19	-	26-02-20	-	-	22-06-20	-	-
Pou nº1	15-05-19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pou Hilario	15-05-19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pou del Carbó	21-05-19	23-07-19	26-09-19	24-10-19	20-11-19	16-12-19	-	18-02-20	04-05-20	27-05-20	-	14-07-20	29-09-20
Pou Vell	21-05-19	23-07-19	26-09-19	24-10-19	20-11-19	16-12-19	-	-	-	-	-	21-07-20	29-09-20
Pou Samitier	29-05-19	23-07-19	26-09-19	29-10-19	20-11-19	16-12-19	-	26-02-20	-	27-05-20	-	16-07-20	29-09-20
Pou Mata	29-05-19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Font Piques	29-05-19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pou Fontanilles	29-05-19	23-07-19	26-09-19	24-10-19	20-11-19	16-12-19	-	26-02-20	-	-	22-06-20	-	-
Aiguadolç esquerra	27-06-19	-	25-09-19	29-10-19	-	11-12-19	-	-	29-04-20	-	-	-	-
Punta Ginesta	-	-	-	-	-	11-12-19	22-01-20	-	29-04-20	27-05-20	-	-	-
Piezómetro Vallgrassa	-	-	-	-	-	-	-	28-02-20	29-04-20	26-05-20	-	20-07-20	-
La Pleta	-	-	-	-	-	-	-	26-02-20	29-04-20	26-05-20	-	20-07-20	-
Mas Quadrell nº8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22-06-20	-	-
Pou Rat Penat 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	29-06-20	-	-
Pou Comissaria	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	29-06-20	-	-
Pou Rat Penat Esportiu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	29-06-20	-	-

Taula 1. Dates dels mostrejos

ANÀLISI QUANTITATIVA DE LES MOSTRES

Com ja s'ha comentat a la introducció, per fer l'anàlisi quantitativa es van triar uns compostos marcadors que s'han seguit a totes les mostres al llarg de l'estudi. Els compostos marcadors han estat:

- Bisfenol A
- DEET
- Benzotiazolona
- Pirazines

Els productes traçadors són compostos orgànics representatius útils per fer un seguiment de la contaminació en el conjunt del punts de mostreig.

Aquests compostos es van triar en base a diferents aspectes. Per una banda, després de fer l'estudi exhaustiu dels lixiviats de l'abocador es van trobar com a majoritaris. També són compostos referenciats com a presents en abocadors urbans. Alguns més específics (bisfenol A i pirazines) que d'altres (DEET i benzotiazolona). Aquests últims compostos s'han seguit més com a requeriment de l'Agència Catalana de l'Aigua (ACA), així com també el diclorobenzè i el p-cimè (quantificats en el darrer mostreig).

Insistim en el **concepte de marcadors**, perquè és l'aproximació metodològica més clarificadora, esquemàtica i analíticament més robusta, sobre tot el grup de les Pirazines, productes genuïns dels abocadors urbans i dels que es disposa de estàndards; i el Bisfenol A, també marcador d'abocadors i del qual també es disposa de un estàndard marcat amb isòtops estables ¹³C.

Els altres marcadors són també comuns a les mostres però hi són en menor concentració i són contaminants més ubics, encara que analíticament també són robustos.

Aquests marcadors són el resultat, en l'aqüífer, de la discriminació selectiva dels compostos orgànics degut a l'efecte d'adsorció dels materials; i són també afectats per la piròlisi detectada a l'abocador que també produeix un efecte selectiu a l'efluent del lixivat (T19), aquest fenomen està comentat en un informe anterior.

A les següents taules es presenten els resultats dels compostos traçadors a totes les mostres a les diferents campanyes.

Compost	Límit de quantificació (LOQ) ng/L
Bisfenol A	10
DEET	4
Benzotiazolona	4
Pirazines	4-40

		Biphenol A	DEET	Benzothiazolone	Dietil metil pirazina	Trimetilpirazina	Dimetil etil pirazina
Pou Vell	mostreig general (Maig)	0,2	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
	1er mostreig mensual (Jul.)	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
	2on mostreig mensual (Set.)	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
	3er mostreig mensual (Oct.)	n.d	0,34	7,9	n.d	n.d	n.d
	4art mostreig mensual (Nov.)	38	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
	5è mostreig mensual (Des.)	18	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
	11è mostreig mensual (Jul.)	121	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
12è mostreig mensual (Set.)	169	23	n.d	n.d	n.d	n.d	
		Biphenol A	DEET	Benzothiazolone	Dietil metil pirazina	Trimetilpirazina	Dimetil etil pirazina
Pou Carbó	mostreig general (Maig)	1,1	4,1	11	57	n.d	n.d
	1er mostreig mensual (Jul.)	1,9	5,0	n.d	97	n.d	3437
	2on mostreig mensual (Set.)	230	7,5	n.d	20	n.d	899
	3er mostreig mensual (Oct.)	4,3	130	708	2498	4350	5331
	4art mostreig mensual (Nov.)	31506	165	713	n.d	4401	27855
	5è mostreig mensual (Des.)	12512	114	543	67	456	2209
	7è mostreig mensual (Feb.)	61	23	41	n.d	n.d	27
	8è mostreig mensual (Abr.)	34	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
	9è mostreig mensual (Maig)	133	6	4	n.d	n.d	n.d
	11è mostreig mensual (Jul.)	114	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
	12è mostreig mensual (Set.)	25	5	n.d	n.d	7	53
			Biphenol A	DEET	Benzothiazolone	Dietil metil pirazina	Trimetilpirazina
Can Planes	mostreig general (Maig)	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
	1er mostreig mensual (Jul.)	n.d	2,6	19	n.d	n.d	n.d
	7è mostreig mensual (Feb.)	39	n.d	n.d	n.d	n.d	29
	8è mostreig mensual (Abr.)	66	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
	9è mostreig mensual (Maig)	166	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
	11è mostreig mensual (Jul.)	95	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
	12è mostreig mensual (Set.)	20	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
		Unitats ng/L n.d: no detectat					

Taula 2. Resultats compostos marcadors.

		Biphenol A	DEET	Benzothiazolone	Dietil metil pirazina	Trimetilpirazina	Dimetil etil pirazina
Pou La Falconera (Pou Eusebi)	mostreig general (Maig)	459	362	1557	180202	442868	838976
	1er mostreig mensual (Jul.)	n.d	12	16	177	n.d	67
	2on mostreig mensual (Set.)	284	7,3	11	11	n.d	7,0
	3er mostreig mensual (Oct.)	80	1,9	3,7	n.d	69	12
	4art mostreig mensual (Nov.)	87	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
	5è mostreig mensual (Des.)	50284	167	862	42	233	547
	5è mostreig mensual (Des.)	11148	290	1122	2047	7968	33093
	6è mostreig mensual (Gen.)	29763	280	1031	2499	6377	31724
	6è mostreig mensual (Gen.)	14505	96	454	899	4426	14385
	7è mostreig mensual (Feb.)	17717	432	875	2543	14313	39238
	8è mostreig mensual (Abr.)	52	211	208	193	2941	6037
	9è mostreig mensual (Maig)	27947	279	520	316	1188	4945
10è mostreig mensual (Juny)	22368	65	114	51	3552	6097	
11è mostreig mensual (Jul.) *	n.d	n.d	19	n.d	15	16	
12è mostreig mensual (Set.)	26875	499	1230	1826	8245	18824	
		Biphenol A	DEET	Benzothiazolone	Dietil metil pirazina	Trimetilpirazina	Dimetil etil pirazina
La Falconera F3	mostreig general (Maig)	160	252	1675	169271	384270	774106
	1er mostreig mensual (Jul.)	1,3	7,8	n.d	141	927	869
	2on mostreig mensual (Set.)	32	6,4	n.d	n.d	n.d	n.d
	3er mostreig mensual (Oct.)	10	3,0	7,1	n.d	n.d	5,7
	6è mostreig mensual (Gen.)	40208	321	1436	4183	15411	55954
7è mostreig mensual (Feb.)	10908	313	808	2078	15131	35664	
		Unitats ng/L n.d: no detectat					

Taula 3. Resultats compostos marcadors

		Biphenol A	DEET	Benzothiazolone	Dietil metil pirazina	Trimetilpirazina	Dimetil etil pirazina
UTE	3er mostreig mensual (Oct.)	3,3	0,4	2,2	n.d	77	31
	4art mostreig mensual (Nov.)	32	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
	5è mostreig mensual (Des.)	16	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
	7è mostreig mensual (Feb.)	46	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
	10è mostreig mensual (Juny)	26	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
		Biphenol A	DEET	Benzothiazolone	Dietil metil pirazina	Trimetilpirazina	Dimetil etil pirazina
Fontanilles	3er mostreig mensual (Oct.)	n.d	4,2	18	n.d	n.d	n.d
	4art mostreig mensual (Nov.)	52	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
	5è mostreig mensual (Des.)	3,2	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
	7è mostreig mensual (Feb.)	6,5	n.d	27	n.d	n.d	n.d
	10è mostreig mensual (Juny)	536	7,3	n.d	n.d	n.d	n.d
		Biphenol A	DEET	Benzothiazolone	Dietil metil pirazina	Trimetilpirazina	Dimetil etil pirazina
F5	3er mostreig mensual (Oct.)	n.d	31	4,1	n.d	n.d	2,1
		Biphenol A	DEET	Benzothiazolone	Dietil metil pirazina	Trimetilpirazina	Dimetil etil pirazina
Aiguadolç	mostreig general (Juny)	1800	-	1900	3600	900	6200
	2on mostreig mensual (Set.)	242	299	1200	8155	20773	76079
	3er mostreig mensual (Oct.)	n.d	57	14	n.d	n.d	n.d
	5è mostreig mensual (Des.)	6128	106	461	n.d	n.d	1294
	8è mostreig mensual (Abr.)	464	99	239	n.d	n.d	123
		Biphenol A	DEET	Benzothiazolone	Dietil metil pirazina	Trimetilpirazina	Dimetil etil pirazina
Samitier	2on mostreig mensual (Set.)	5301	30	168	n.d	n.d	n.d
	3er mostreig mensual (Oct.)	n.d	28	86	n.d	n.d	n.d
	4art mostreig mensual (Nov.)	6148	118	535	n.d	48	920
	5è mostreig mensual (Des.)	147	18	34	n.d	n.d	185
	7è mostreig mensual (Feb.)	53	n.d	14	n.d	n.d	n.d
	9è mostreig mensual (Maig)	49	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
	11è mostreig mensual (Jul.)	17	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
	12è mostreig mensual (Set.)	11	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
		Unitats ng/L		n.d: no detectat			

Taula 4. Resultats compostos marcadors

		Biphenol A	DEET	Benzothiazolone	Dietil metil pirazina	Trimetilpirazina	Dimetil etil pirazina
Punta Ginesta	5è mostreig mensual (Des.)	17859	286	n.d	n.d	n.d	n.d
	6è mostreig mensual (Gen.)	9520	176	n.d	23	n.d	n.d
	8è mostreig mensual (Abr.)	26255	1152	n.d	n.d	n.d	134
	9è mostreig mensual (Maig)	22752	830	n.d	n.d	n.d	n.d
		Biphenol A	DEET	Benzothiazolone	Dietil metil pirazina	Trimetilpirazina	Dimetil etil pirazina
Mas Quadrell	10è mostreig mensual (Jun.)	27	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Pou Rat Penat1	10è mostreig mensual (Juny)	640	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Pou Comisaria	10è mostreig mensual (Juny)	122	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Pou Rat Penat Esportiu	10è mostreig mensual (Juny)	61	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
		Biphenol A	DEET	Benzothiazolone	Dietil metil pirazina	Trimetilpirazina	Dimetil etil pirazina
F1	8è mostreig mensual (Abr.)	3689	201	250	514	2060	7393
	9è mostreig mensual (Maig)	1200	241	287	532	2843	10686
	10è mostreig mensual (Juny)	23649	141	238	n.d	1600	3703
	11è mostreig mensual (Jul.)	47874	1373	3705	n.d	n.d	69
	12è mostreig mensual (Set.)	29224	314	866	2039	12577	16297
		Biphenol A	DEET	Benzothiazolone	Dietil metil pirazina	Trimetilpirazina	Dimetil etil pirazina
La Pleta	7è mostreig mensual (Feb.)	3055	n.d	233	n.d	n.d	n.d
	8è mostreig mensual (Abr.)	645	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
	9è mostreig mensual (Maig)	458	n.d	59	n.d	n.d	n.d
	11è mostreig mensual (Jul.)	968	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
		Biphenol A	DEET	Benzothiazolone	Dietil metil pirazina	Trimetilpirazina	Dimetil etil pirazina
Vallgrasa	7è mostreig mensual (Feb.)	1459	n.d	78	26	n.d	n.d
	8è mostreig mensual (Abr.)	10	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
	9è mostreig mensual (Maig)	131	n.d	36	n.d	n.d	n.d
	11è mostreig mensual (Jul.)	265	85	70	n.d	n.d	n.d
		Unitats ng/L		n.d: no detectat			

Taula 5. Resultats compostos marcadors

ANÀLISI QUALITATIVA DE LES MOSTRES

En aquest apartat es fa una anàlisi qualitativa dels punts analitzats durant l'estudi de major rellevància.

Falconera F1

La mostra ha presentat el perfil típic donat per la influència del abocador durant tot l'estudi. Concentracions elevades de pirazines (excepte a la mostra del juliol) i bisfenol A.

S'han identificat alquilbenzens (C1-C4), destacant el p-cimè, el seu origen és la degradació del limonè i per tant un compost marcador de residus urbans. Es va quantificar a la darrera campanya (setembre'20) donant un valor de 364 ng/L.

S'ha trobat també dicloro/triclorobenzens, a la darrera campanya (setembre'20) es van quantificar 3.52µg/L de 1,4-diclorobenzè.

A la mostra de l'abril'19 es va trobar sofre molecular (S_8). Aquest "dump" de sofre no ha tornat a aparèixer fins la mostra de juliol'20. Es poden veure els dos registres a la figura 2, a mode de comparació es mostren dos registres on no es veu aquest "dump". La presència de sofre molecular es pot atribuir a processos de sulforeducció.

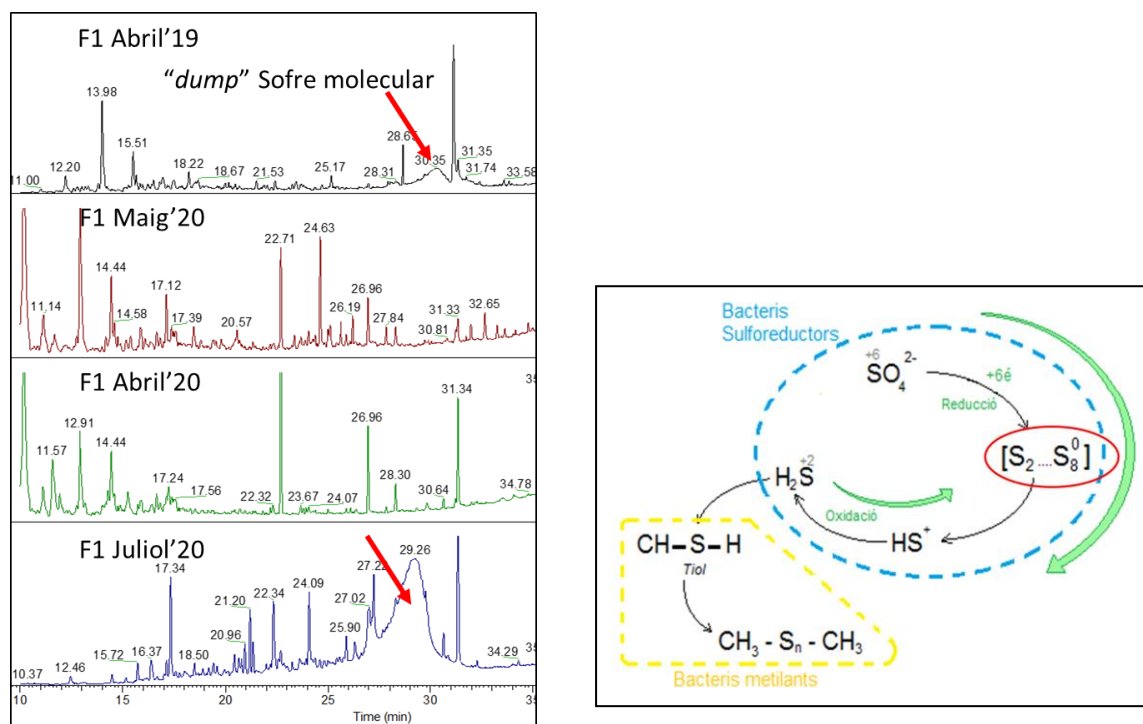


Figura 2. Registres GC-MS on es pot veure la presència de S molecular. Esquema del procés de sulforeducció.

El gràfic 3 mostra la evolució dels compostos marcadors durant l'estudi.

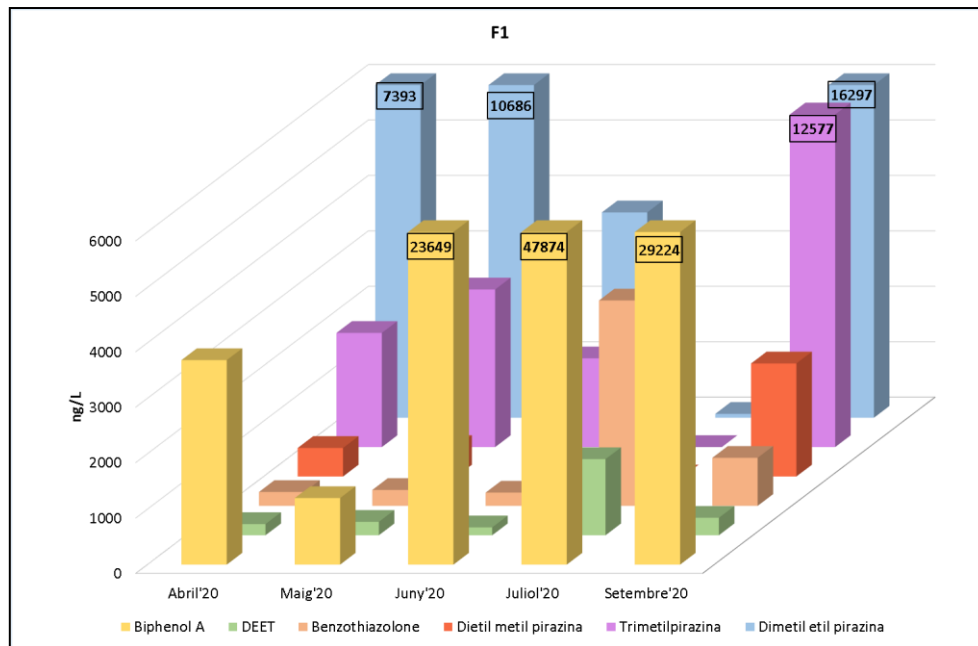


Figura 3. Resultats compostos marcadors a Falconera 1.

Falconera F3

Aquest punt, igual que l'F1, té una clara influència del abocador. Tot i que pel que fa als compostos marcadors, va haver una baixada de les concentracions trobades al setembre i octubre'19, als darrers mostrejos van tornar a augmentar significativament com es pot observar al gràfic 4. Només es va trobar S molecular al mostreig de abril'19.

Les mostres Falconera 1, 2 i 3 han presentat perfils gairebé idèntics durant tot l'estudi, com a exemple la figura 5 mostra aquests perfils del mostreig de l'abril'19.

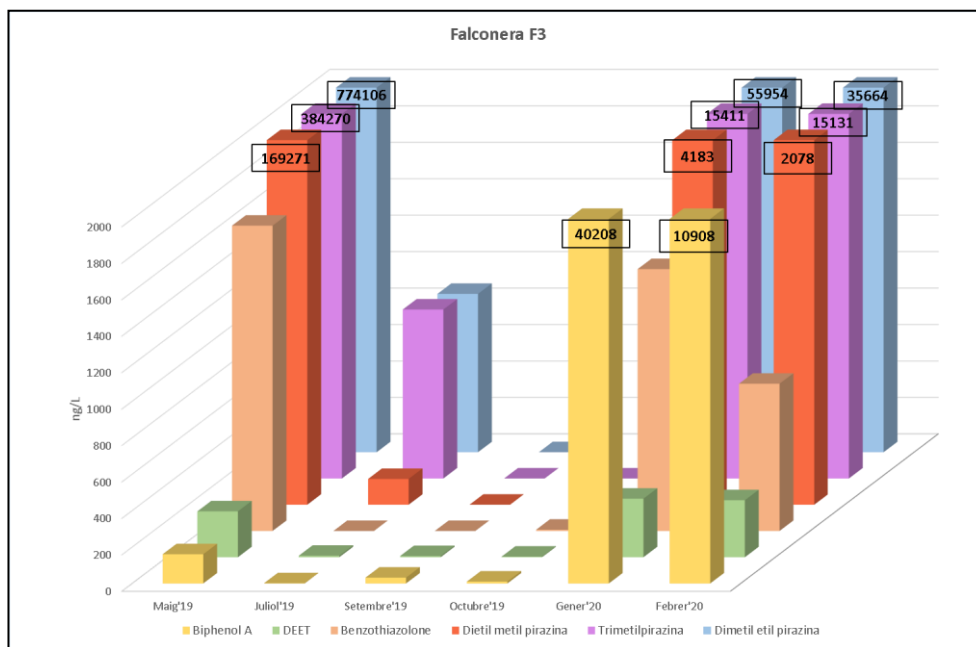


Figura 4. Resultats compostos marcadors a Falconera 3.

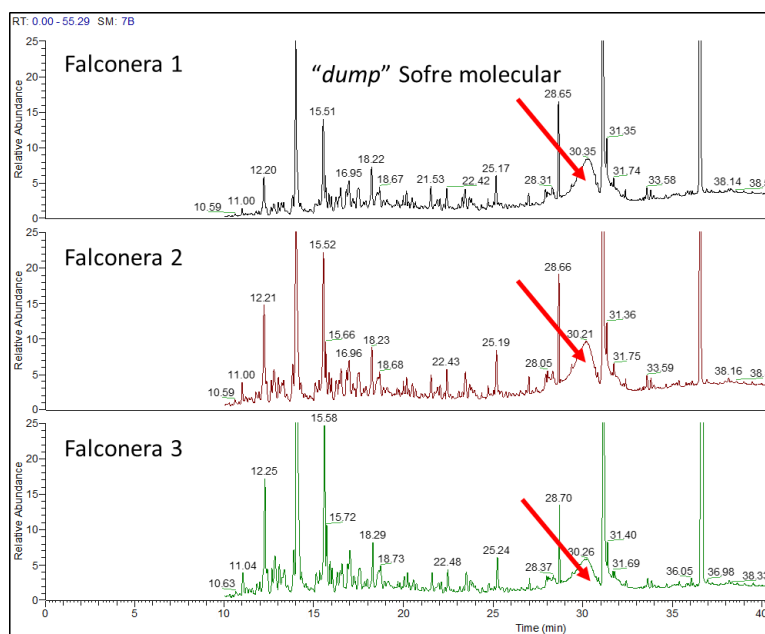


Figura 5. Registre GC-MS de les 3 mostres de la Falconera a l'abril'19.

Pou Eusebi (F4)

Mostra rica en compostos. El perfil GC-MS sempre ha estat igual al de les mostres F1, F2 i F3. A banda dels marcadors a elevades concentracions, es troben esterols i esqualè entre d'altres.

En quant a la mostra de juliol'20, és anòmala comparada amb la resta de mostres d'aquest punt, per tant no s'hauria de tenir en compte.

En algunes campanyes les concentracions han estat baixes, com de juliol a novembre de 2019, a partir d'aleshores tornen a augmentar considerablement (fig.6).

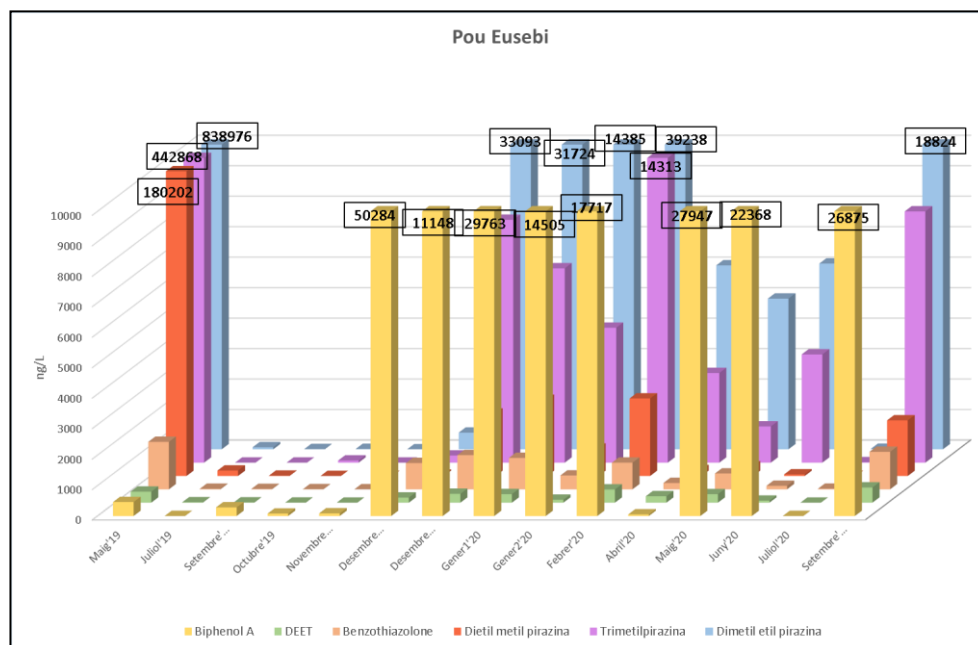


Figura 6. Resultats compostos marcadors a Pou Eusebi.

Falconera F5

Només es disposa d'un mostreig d'aquest punt al Octubre'19. Es van trobar traces d'alguns marcadors (fig.7). No es va trobar bisfenol A.

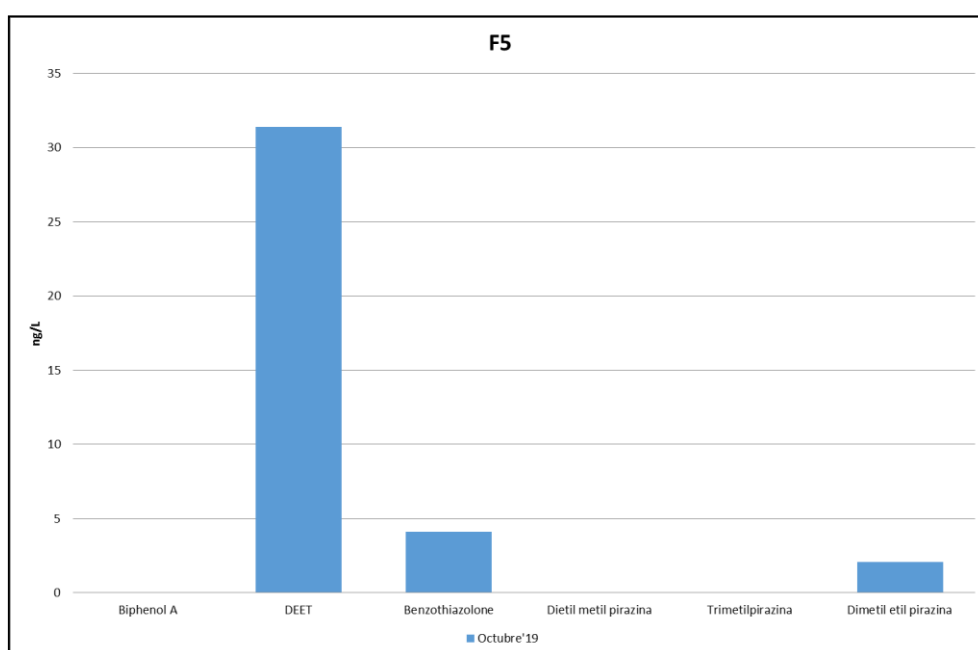


Figura 7. Resultats compostos marcadors a F5 Oct.'19.

Punta Ginesta

En el punt Punta Ginesta, un punt susceptible de rebre impacte del abocador, aquest no ha quedat clar amb les mostres de que s'ha disposat. Tot i detectar Bisfenol A a elevades concentracions, com es pot observar al gràfic 8, no s'han detectat pirazines de forma sistemàtica- només en dos mostrejos, una pirazina i a baixa concentració. El registre GC/MS és concentrat, però amb un perfil diferent als que trobem en punts amb influència de l'abocador, veure figura 9. S'han trobat plastificants, que poden tenir orígens diversos.

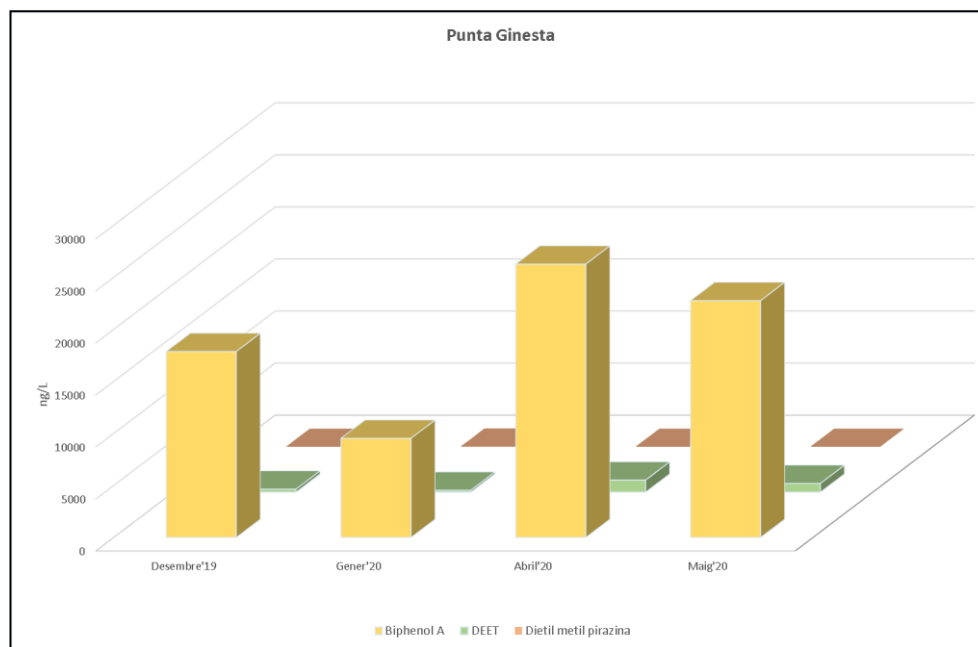


Figura 8. Resultats compostos marcadors a Punta Ginesta.

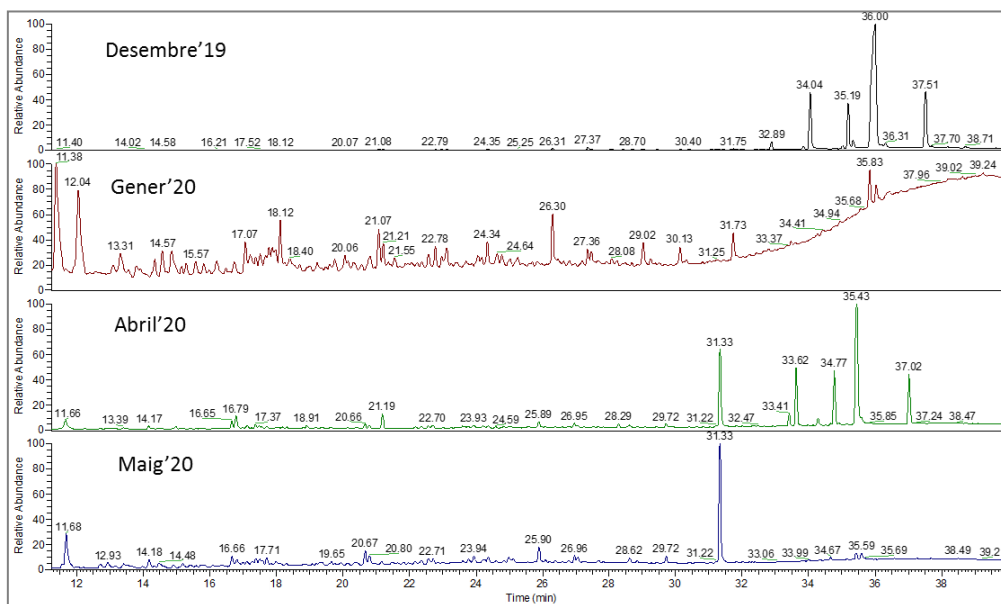


Figura 9. Registre GC-MS de les 4 mostres de Punta Ginesta.

Can Planes

El Pou de Can Planes no presenta un impacte directe i constant provinent de l'abocador. Tal com es pot veure a la taula 2, les concentracions trobades de Bisfenol A han estat baixes (20-100ng/L), i la presència dels altres marcadors és limitada a un sol mostreig i en baixes concentracions. La figura 10 mostra la representació gràfica d'aquests resultats.

Al mostreig de setembre'20 s'ha trobat un compost majoritari, R-Triazina cianurat (acompanyat de tricloroanilina), es desconeix l'origen d'aquest compost, podria estar relacionat amb l'activitat agrícola del voltant del pou, (o també en manipulacions en la zona de bombeig).

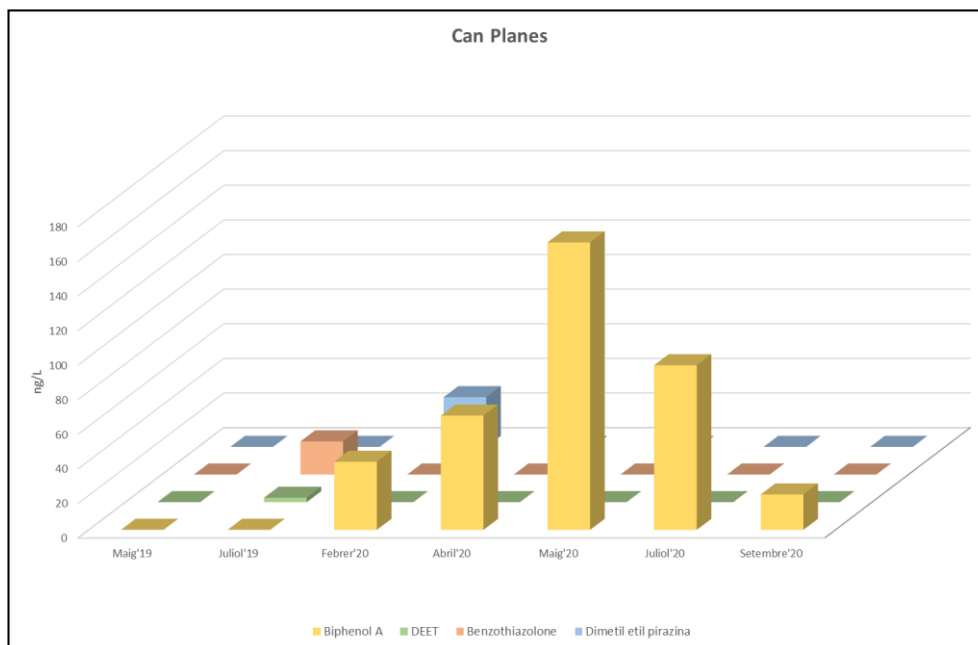


Figura 10. Resultats compostos marcadors a Can Planes.

Aiguadolç

Es disposa de 5 mostrejos quantificats d'aquest punt (juny, setembre, octubre i desembre'19 i abril'20). Es van identificar els compostos marcadors a concentracions significatives (fig.11). També es va detectar la presència de BHT, un antioxidant. Per les concentracions es pot concloure que el punt rebia impacte de l'abocador, més acusat al principi i disminueix en les darreres campanyes.

Vegeu, en el registre GC-MS de la figura 12, el perfil dels marcadors a Aiguadolç (juny'19) comparat amb el del Pou Samitier (juliol'19), es pot observar que són iguals.

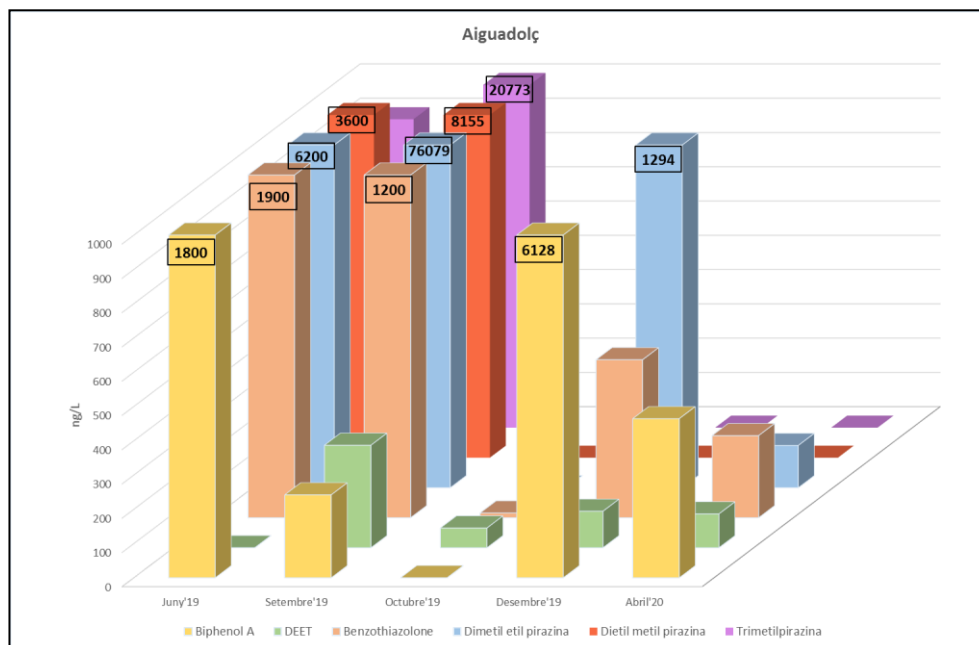


Figura 11. Resultats compostos marcadors a Aiguadolç.

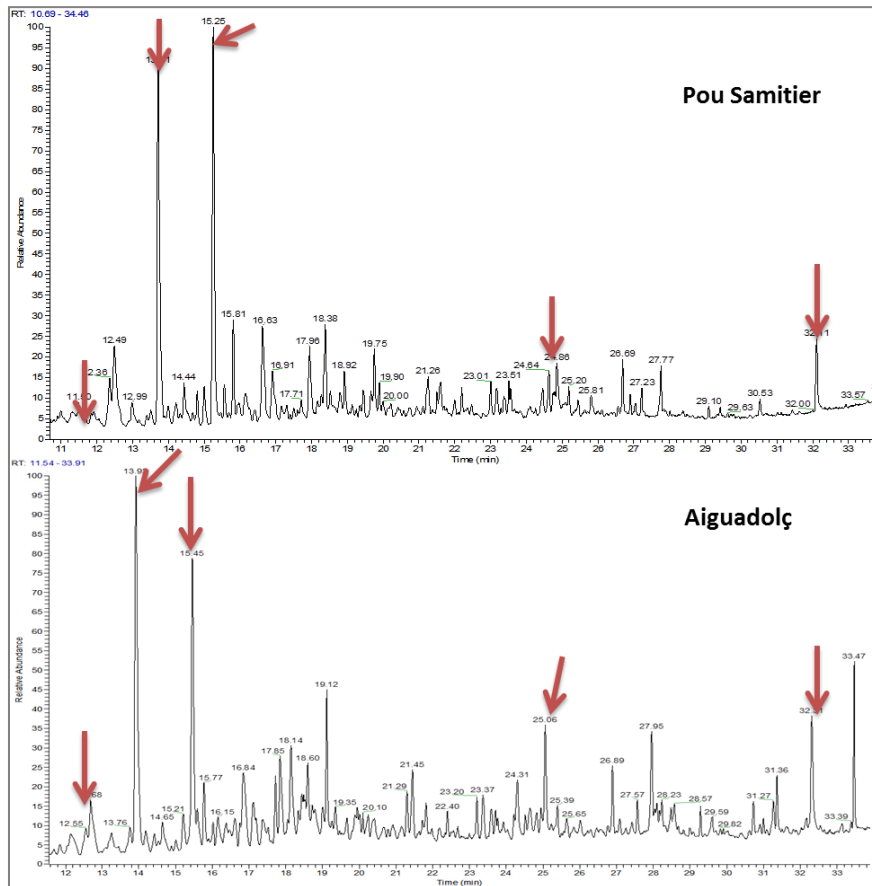


Figura 12. Registres GC-MS Pou Samitier i Aiguadolç.

Pou Samitier

Al començament de l'estudi - als mostrejos de maig, juliol, setembre de 2019- en aquest punt es van trobar els mateixos compostos marcadors que a les mostres de la Falconera: bisfenol A, diclorobenzè, alquilbenzens (C2-C4), p-cimè, DEET, pirazines... Això va fer pensar que rebia l'impacte de l'abocador, i així es va transmetre en un informe específic a l'octubre'19. Aquest impacte es va veure fins al mostreig de desembre'19. A partir de aleshores no es van tornar a trobar pirazines i les concentracions de bisfenol A van disminuir, tampoc es va detectar DEET ni benzotiazolona (fig.13).

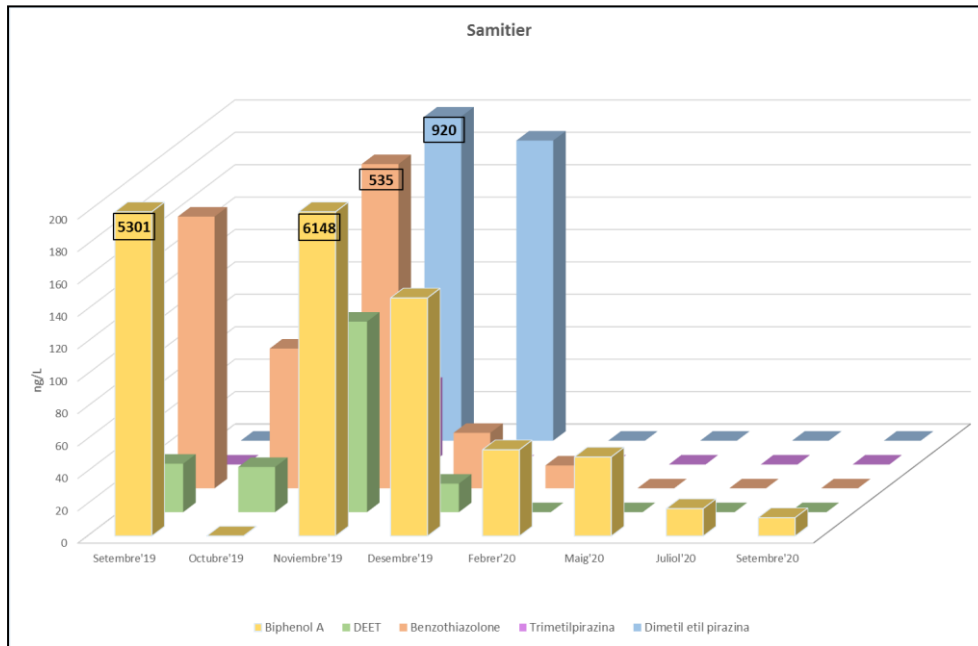


Figura 13. Resultats compostos marcadors al Pou Samitier.

La Pleta

Pel que fa als marcadors, només s'ha detectat la presència de bisfenol A i en dos mostrejos benzotiazolona (fig.14). Es detecten polímers i additius de plàstics, ftalats lligats al mostreig i/o al manteniment dels piezòmetres.

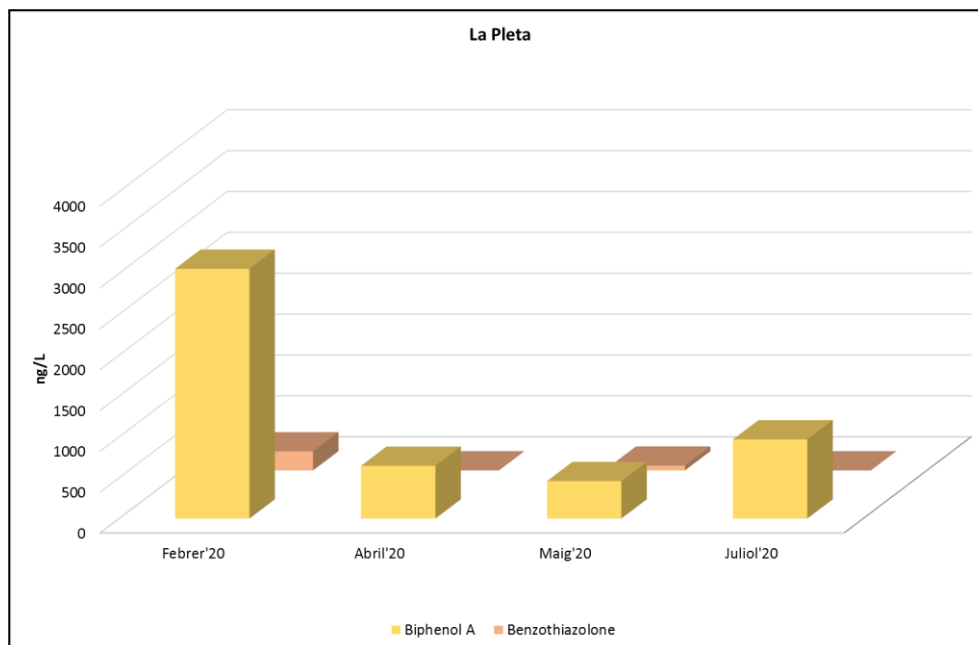


Figura 14. Resultats compostos marcadors al piezòmetre La Pleta.

Vallgrassa

Dels marcadors només s'ha trobat bisfenol A, benzotiazolona i DEET, però en baixes concentracions (fig.15). En el primer mostreig es va detectar una pirazina. Es troben ftalats i polímers (igual que al piezòmetre La Pleta).

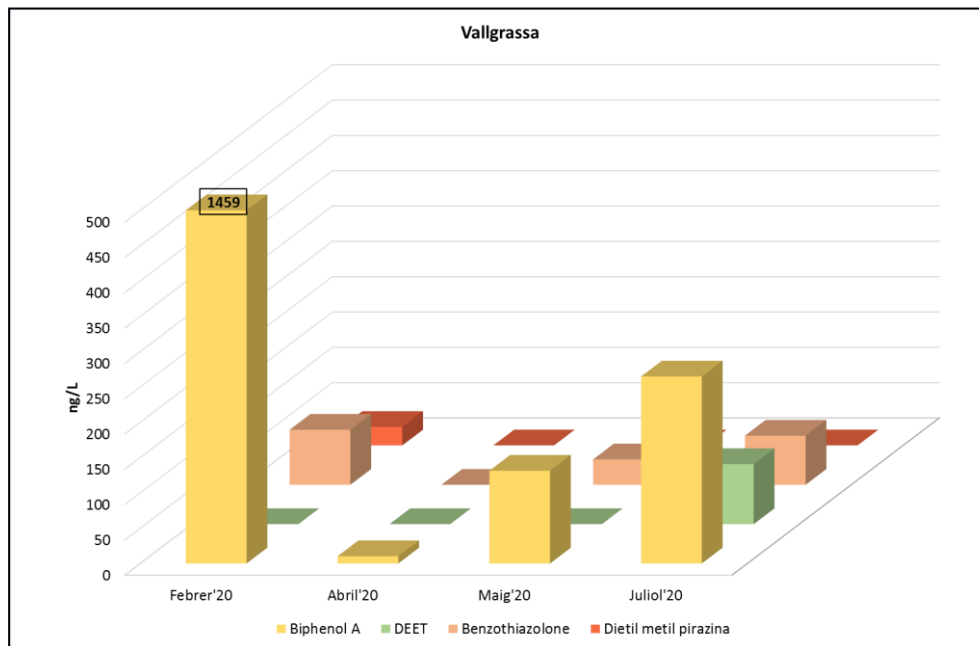


Figura 15. Resultats compostos marcadors al piezòmetre Vallgrassa.

Pou Carbó

Al Pou del Carbó, com es pot observar al gràfic 16, durant els primers mostrejos des de maig a desembre de 2019, les concentracions de tots els marcadors van anar augmentant significativament, principalment bisfenol A i pirazines. A partir de febrer'20 disminueixen les concentracions de bisfenol A, DEET i benzotiazolona i es deixen de detectar pirazines, excepte al darrer mostreig que tornen a aparèixer traces d'aquestes. Les mostres durant el 2020 han estat poc riques en compostos. S'han trobat plastificants atribuïbles al mostreig.

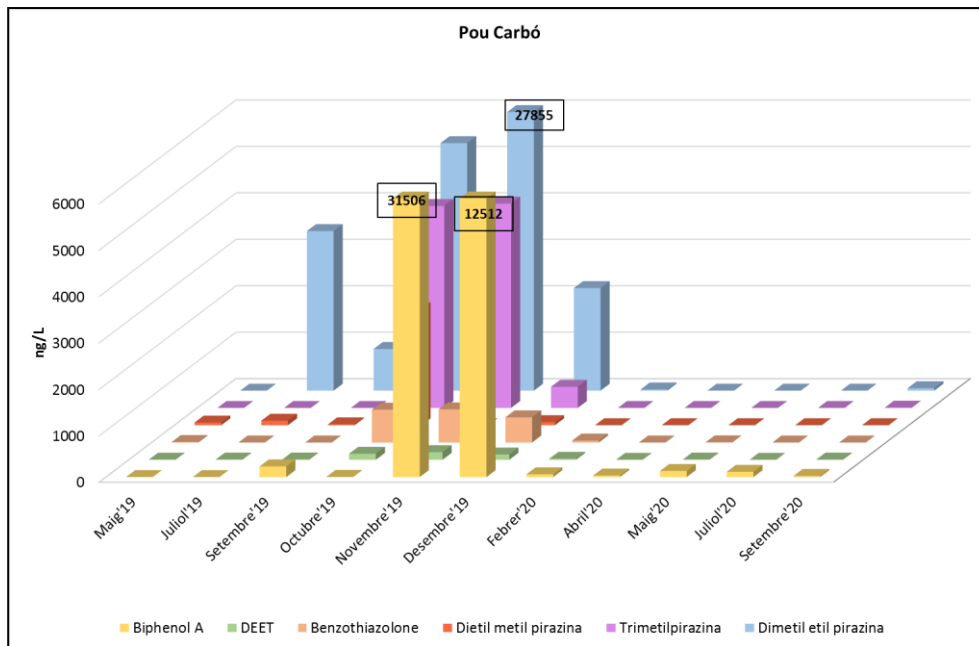


Figura 16. Resultats compostos marcadors al Pou del Carbó.

Pou Vell

En aquest punt només s'han detectat traces de bisfenol A, DEET i benzotiazolona en algun mostreig i ftalats.

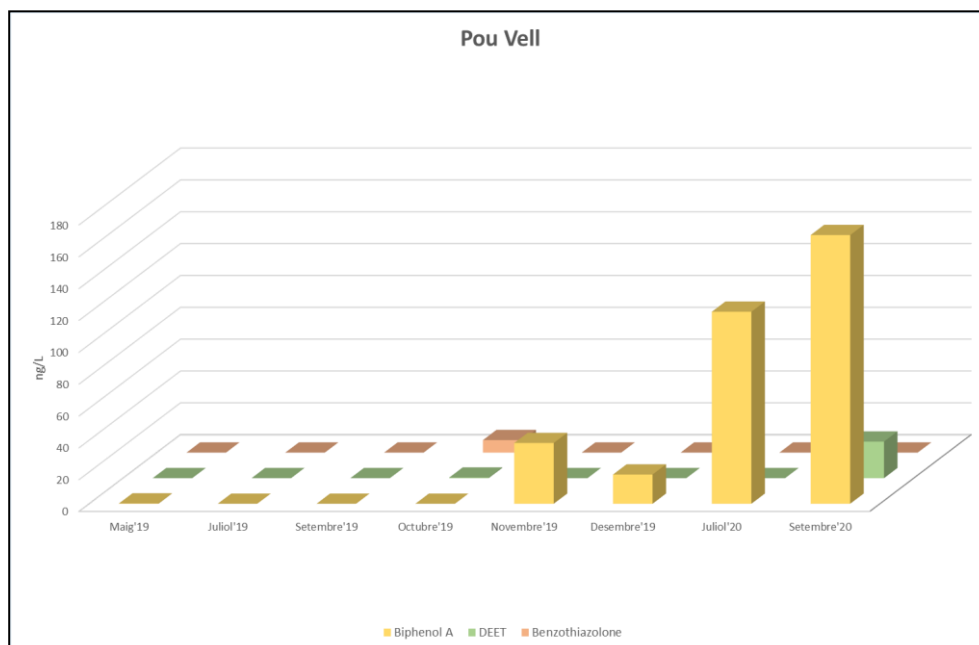


Figura 17. Resultats compostos marcadors al Pou Vell.

Pou UTE

Les concentracions al pou UTE es poden consultar a la taula 4, baixes concentracions de bisfenol A i puntualment al mostreig de l'Octubre'19 es van trobar traces dels altres marcadors.

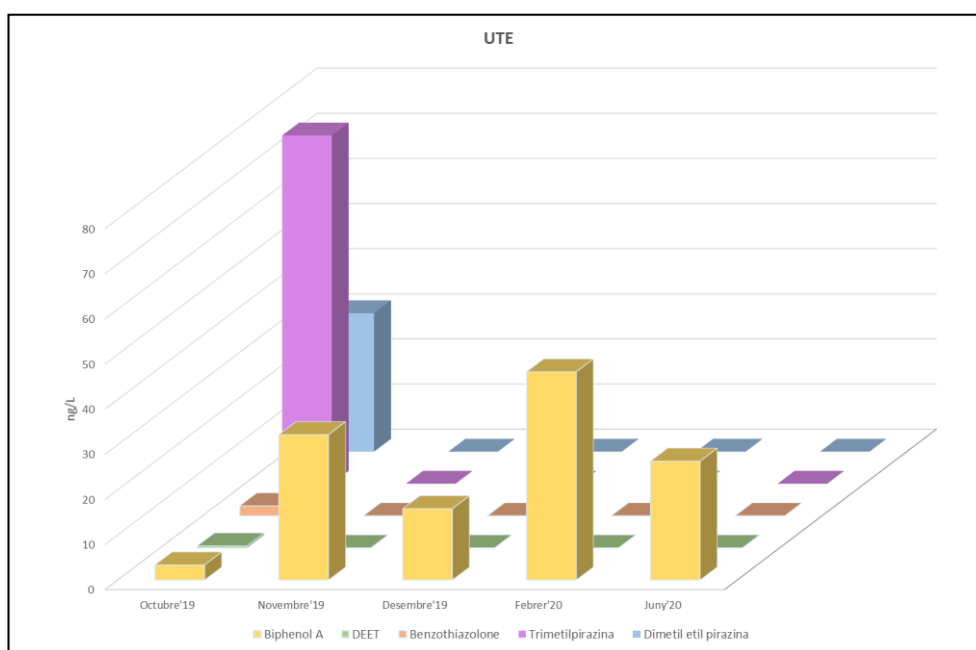


Figura 18. Resultats compostos marcadors al Pou UTE.

Pou Fontanilles

Aquesta mostra formaria part d'un grup on l'impacte de l'abocador no és clara, ja que tot i trobar bisfenol A, les concentracions són baixes i només s'han trobat puntualment traces dels altres marcadors. En aquesta no s'han detectat mai pirazines.

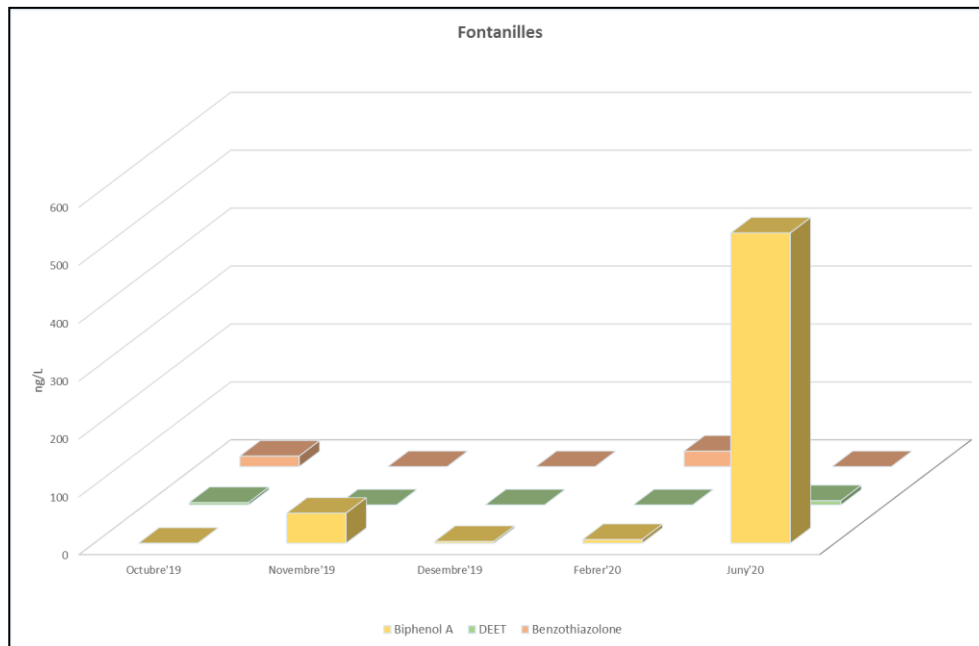


Figura 19. Resultats compostos marcadors al Pou Fontanilles.

De les mostres **Mas Quadrell, Pou Rat Penat 1, Pou Comissaria i Pou Rat Penat Esportiu** només es disposa d'un mostreig al Juny'20. Només es va trobar bisfenol A en aquestes mostres, els valors es poden trobar a la taula 5.

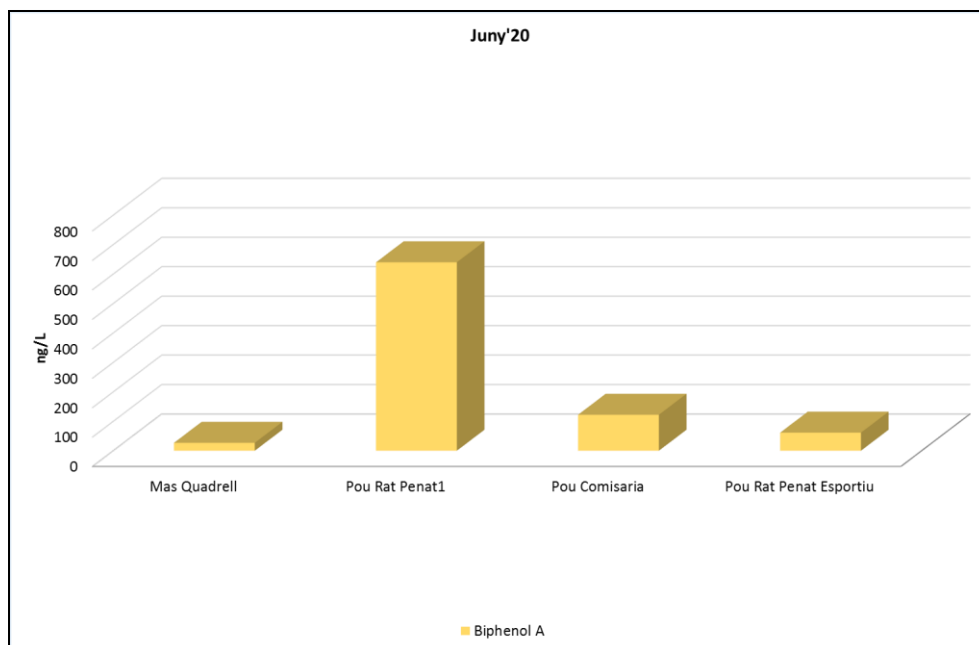


Figura 20. Resultats Bisfenol A Juny'20.

En els següents punts no es va detectar la presència dels compostos marcadors, per tant podríem afirmar que no hi ha impacte directe de l'abocador:

Can Vallès- Piedras y derivados- Rosam Garraf S.L- Cova del Centenari- Pou Garraf poble- Congre C- Pou nº1- Pou Hilario- Pou Mata- Font Piques- Pou Eusebi exterior i Falconera mar.

Es van trobar altres compostos, tot i que no es poden relacionar unívocament amb la contaminació dels lixiviats del abocador:

Piedras y Derivados: *background* d'hidrocarburs, esterols no habituals (Lupanol).

Cova Centenari: *dump* d'hidrocarburs = abocament petroli.

Congre: p-Cimè, traces d'hidrocarburs.

Can Vallés: *background* de terpens, hidrocarburs (C₁₅-C₂₁), ftalat de di-etilhexil (DEHP).

Lixiviats (TB-T12-T19) i Bassa intermitja

Les mostres de lixiviats presenten una gran dificultat en el seu tractament i anàlisi. Són mostres extremadament contaminades. En la majoria de mostres no s'han pogut donar dades quantitatives, només estimacions. Al ser tant riques en compostos, cada senyal del registre representa un o més compostos, les senyals dels marcadors queden molt interferides per altres senyals. Es perden els compostos marcats isotòpicament que s'afegeixen a la mostra, el que fa impossible una quantificació robusta. Veure figures 21 i 22.

Als lixiviats s'identifiquen els següents compostos, els majoritaris venen assenyalats a la figura 23 del registre GC/MS:

- Fenol, p-cimè, cresol, terpineol, mentol, dihidroxi-mentol, nicotina.
- Pirazines (C2-C-5), Benzotiazolona, DEET, escatol, Bisfenol A, hidrocarburs lineals, bifenils alquilats i Sofre molecular.
- Entre els compostos volàtils s'identifiquen Alquilbenzens des de C-2 (xilens) a C-4 i diclorobenzè.

Tots aquests compostos i d'altres, estan descrits a la bibliografia més significativa sobre el tema.

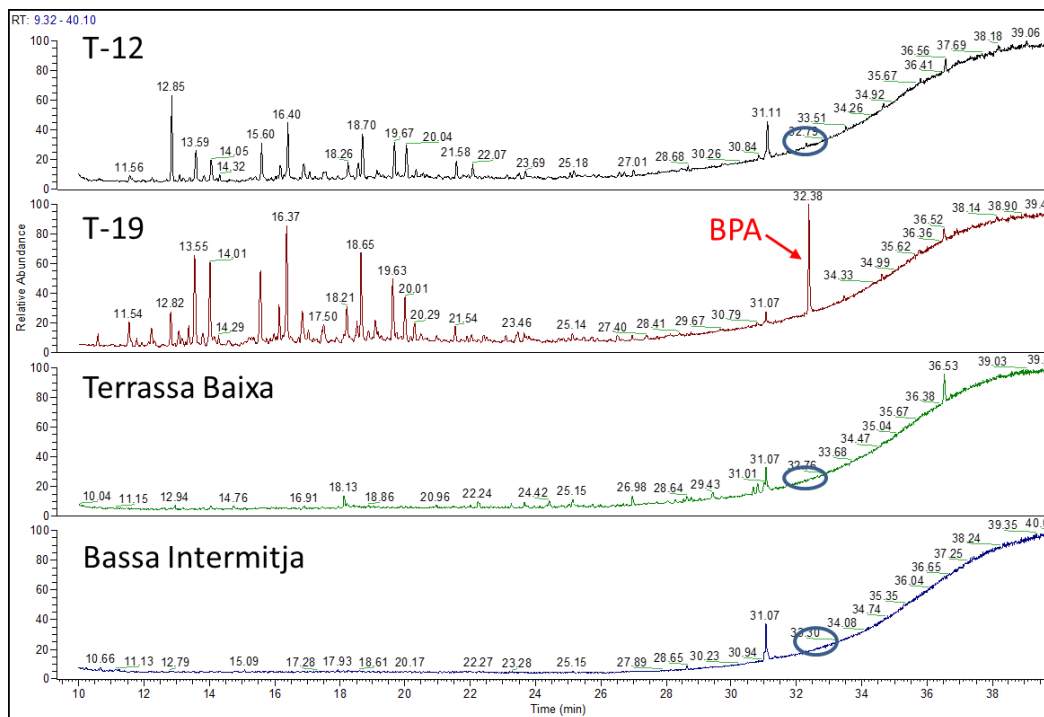


Figura 21. Registres GC-MS de les mostres de lixiviats Abril'19.

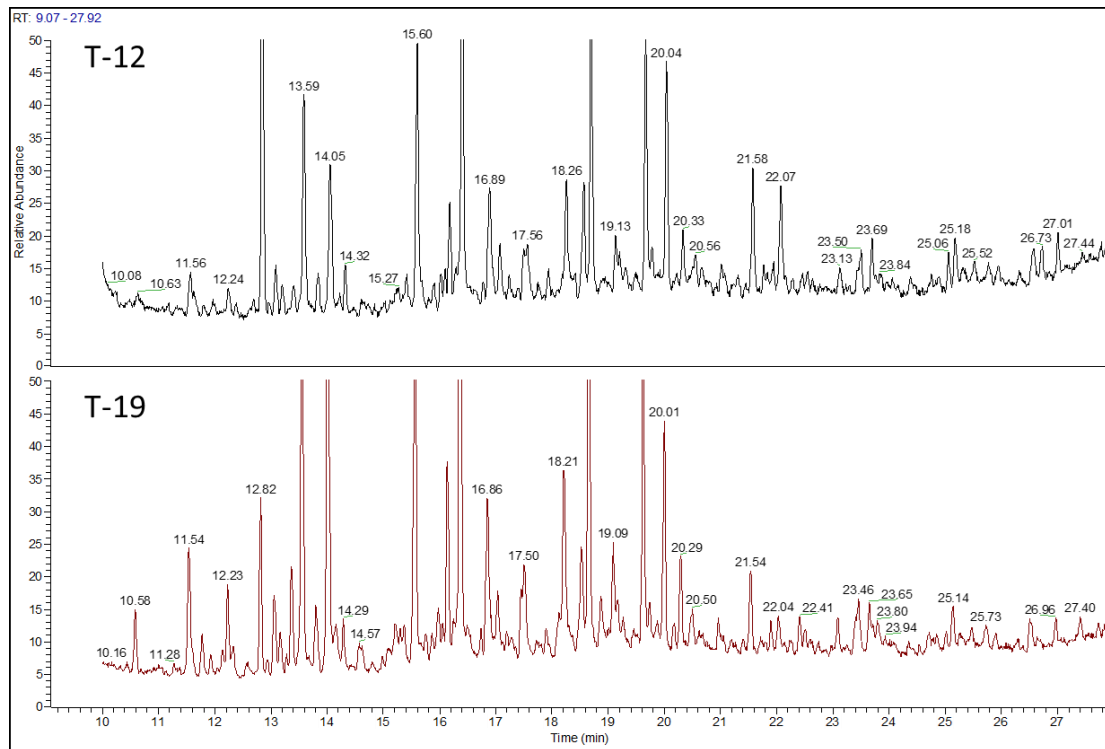


Figura 22. Registes GC-MS de les mostres de lixiviats Abril'19.

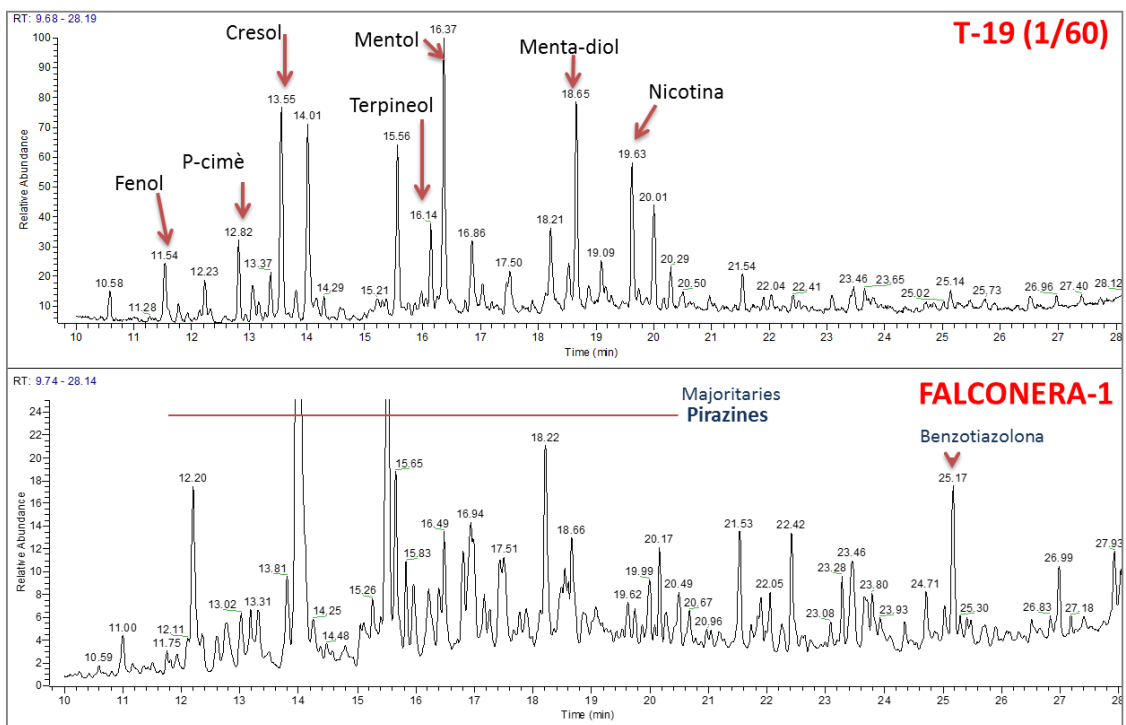


Figura 23. Registre GC-MS lixiviat T19 vs Falconera 1 abril'19.

Com a qüestió significativa i tal com mostren els registres GC/MS (fig.23) els compostos esmentats no es van identificar a les mostres Falconera, això fa palès una discriminació selectiva dels compostos orgànics presents. Aquesta discriminació només pot ser deguda a una adsorció selectiva dels esmentats compostos en el material de l'aqüífer. La problemàtica dels lixiviats està descrita en un informe específic (gener'20).

A continuació es donen les propietats físico-químiques (fig.24) de rellevància ambiental que poden ajudar a explicar- dels dos marcadors més significatius – el seu comportament en l'aqüífer càrstic i/o en la zona saturada.

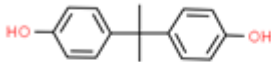
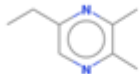
Bisphenol A 80-05-7	5-Ethyl-2,3-dimethylpyrazine 15707-34-3
	
Boiling point: 220 °C/4 mm Hg(lit.) •vapor pressure <1 Pa (25 °C)	•Boiling point : 76°C/15mmHg(lit.) Odour Thr: 100-10 ng/L
pka 10.29±0.10(Predicted) Acid feble	•pka : 2.61±0.10(Predicted) Base feble
Log P: 3.32-4.04 +lipofílic	Log P : 1.457 + hidrofílic
Moderate adsorbed to soils No readily biodegradable (RIKZ, 2001.027)	

Figura 24. Propietats físico-químiques de bisfenol A i etil-dimetilpirazina.

CONCLUSIONS GENERALS

L'impacte global dels lixiviats de l'abocador es veu modulats per les propietats físico-químiques dels contaminants que provoquen una discriminació selectiva degut tant a efectes de piròlisi com a absorció selectiva en els materials de l'aqüífer.

Per tant, en funció de la hidrologia i l'estat de l'aqüífer, les afectacions en els diferents punts poden ser variables.

De les dades presentades en aquest informe es conclou que hi ha un impacte directe dels lixiviats del abocador sobre els següents punts:

- Falconera (F1, F2, F4 i Pou Eusebi)
- Aiguadolç

S'han detectat afectacions ocasionals en els següents punts:

- Pou Carbó
- Pou Samitier
- Punta Ginesta

Tot i no observar impacte directe i constant de l'abocador, si que es detecta, degut a les seves propietats, el Bisfenol A en els punts:

- Pou Vell
- Can Planes
- Pou UTE
- Fontanilles
- Mas Quadrell
- Pou Rat Penat 1
- Pou Comissaria
- Pou Rat Penat Esportiu
- Piezòmetre La Pleta
- Piezòmetre Vallgrassa

BIBLIOGRAFIA

- 1) J. Schwarzbauer et al. Occurrence and alteration of organic contaminants in seepage and leakage water from a waste deposit landfill; *Water Research* 36 (2002) 2275–2287.
- 2) N Paxéus. Organic compounds in municipal landfill leachates. *Water Sci. Technol.* (2000) 42 (7-8): 323-33.
- 3) T Yamamoto. Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates. *Chemosphere* (2001) Feb;42(4):415-8.
- 4) J. Schwarzbauer et al. Analysis of undisturbed layers of a waste deposit landfill – Insights into the transformation and transport of organic contaminants. *Organic Geochemistry* 37 (2006) 2026–2045.

Bibliografia del grup d'Espectrometria de Masses – Contaminants Orgànics referent a les metodologies analítiques emprades i anàlisi de compostos orgànics en matrius mediambientals.

- Persistent organic pollutants (POPs) in sediments from fishing grounds in the NW Mediterranean: Ecotoxicological implications for the benthic fish *Solea* sp. Solé, M., Manzanera, M., Bartolomé, A., Tort, L., Caixach, J. 2013 *Marine Pollution Bulletin* 67(1-2), pp. 158-165.
- Validation interlaboratory trial for ISO 12010: Water quality-Determination of short-chain polychlorinated alkanes (SCCP) in water Geiß, S., Schneider, M., Donnevert, G., (...), Bartolome, A., Caixach, J. 2012 *Accreditation and Quality Assurance* 17(1), pp. 15-25.
- Analysis of EU Legislated Compounds for Assessing Chemical Status: Main Challenges and Inconsistencies Caixach, J., Bartolomé, A. 2016 *Handbook of Environmental Chemistry* 42, pp. 269-281.
- Evolution of Chemical Pollution in Catalan Coastal Sediments :Palanques, A., Caixach, J., Belzunces, M., Bartolomé, A. 2016 *Handbook of Environmental Chemistry* 43, pp. 271-300.

- Evaluation of Airborne Organic Pollutants in a Pyrenean Glacial Lake (The Sabocos Tarn) Santolaria, Z., Arruebo, T., Pardo, A., (...), Lanaja, F.J., Urieta, J.S. 2015 ; Water, Air, and Soil Pollution 226(11),383.
- Occurrence of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in N.E. Spanish surface waters and their removal in a drinking water treatment plant that combines conventional and advanced treatments in parallel lines Flores, C., Ventura, F., Martín-Alonso, J., Caixach, J. 2013 Science of the Total Environment 461-462, pp. 618-62.
- High-resolution mass spectrometric techniques for structural characterization and determination of organic pollutants in the environment (Book Chapter) Cortés-Francisco, N., Caixach, J. 2017 Chromatographic Analysis of the Environment: Mass Spectrometry Based Approaches, Fourth Edition pp. 47-78.
- Occurrence of cytostatic compounds in hospital effluents and wastewaters, determined by liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry Gómez-Canela, C., Ventura, F., Caixach, J., Lacorte, S. 2014 Analytical and Bioanalytical Chemistry 406(16), pp. 3801-3814.
- Identification of organic pollutants in Ter river and its system of reservoirs supplying water to Barcelona (Catalonia, Spain): A study by GC/MS and FAB/MS Espadaler, I., Caixach, J., Om, J., (...), Pauné, F., Rivera, J. 1997 Water Research 31(8), pp. 1996-2004.
- Occurrence of pesticides in Spanish surface waters. Analysis by high resolution gas chromatography coupled to mass spectrometry Planas, C., Caixach, J., Santos, F.J., Rivera, J. 1997 Chemosphere 34(11), pp. 2393-2406.
- Priority organic pollutant assessment of sludges for agricultural purposes Abad, E., Martínez, K., Planas, C., (...), Caixach, J., Rivera, J. 2005 Chemosphere 61(9), pp. 1358.

ANNEX 1

A continuació s'adjunta informació relativa als compostos marcadors utilitzats en aquest estudi.

INFORMACIÓ MARCADORS

FALCONERA -GARRAF

MARCADORS ESCOLLITS

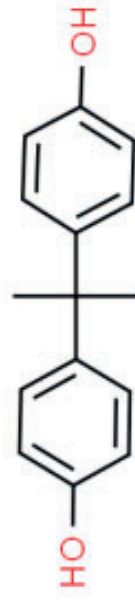
- **BISPHENOL A**
- **3 Pirazines**
- **Benzotiazolona**
- **DEET**

J. Schwarzbauer et al. Occurrence and alteration of organic contaminants in seepage and leakage water from a waste deposit landfill. *Water Research* 36 (2002) 2275–2287.

N Paxéus. Organic compounds in municipal landfill leachates. *Water Sci Technol* (2000) 42 (7-8): 323-33.

T Yamamoto. Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates. *Chemosphere* (2001) Feb;42(4):415-8.

J. Schwarzbauer et al. Analysis of undisturbed layers of a waste deposit landfill – Insights into the transformation and transport of organic contaminants. *Organic Geochemistry* 37 (2006) 2026–2045.



Bisphenol A

Molecular Formula C₁₅H₁₆O₂

Average mass 228.286 Da

Monoisotopic mass 228.115036 Da

ChemSpider ID 6371

CASRN: 80-05-7

Plasticizers (UK: plasticisers) or dispersants are additives that increase the plasticity or fluidity of a material. The dominant applications are for plastics, especially polyvinyl chloride (PVC). The properties of other materials are also improved when blended with plasticizers including concrete, clays, and related products. [from Wikipedia]
<https://en.wikipedia.org/wiki/Plasticizer>

The largest use for bisphenol A is polycarbonate ... followed by epoxy resins. Other uses are flame retardants, unsaturated polyester resins and polyacrylate, polyetherimide, and polysulfone resins.

[Weber M et al; Acetone. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 7th ed. (1999–2017). NY, NY: John Wiley & Sons. Online Posting Date: January 31, 2014] **PEER REVIEWED**

FALCONERA

PIRAZINES MAJORITARIES

- | | | |
|---|--------------|-----|
| 1.- TrimetilPirazina
(o DiMetil Fenol) | [14667-55-1] | 3C- |
| 2.- 2,3-Dimetil-5-EtilPirazina | [15707-34-3] | 4C- |
| 3.- 3,5-Dietil-2-MetilPirazina | [18138-05-1] | |
| 4.- 5-Al.lil-2,3-diMetiPirazina | [55138-68-6] | 5C- |

Altres

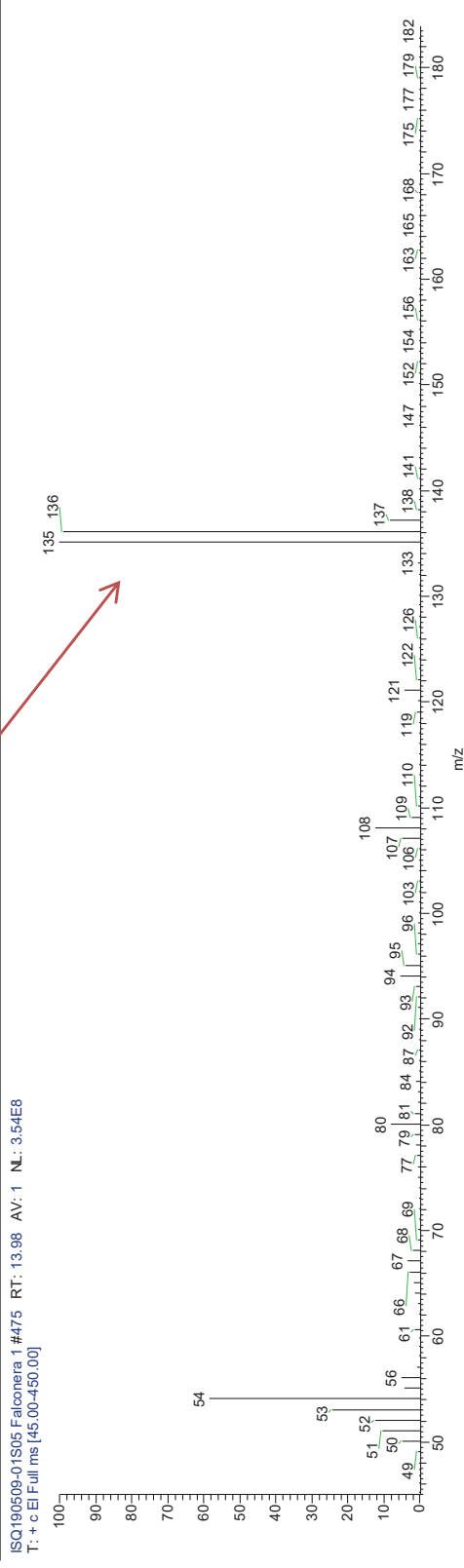
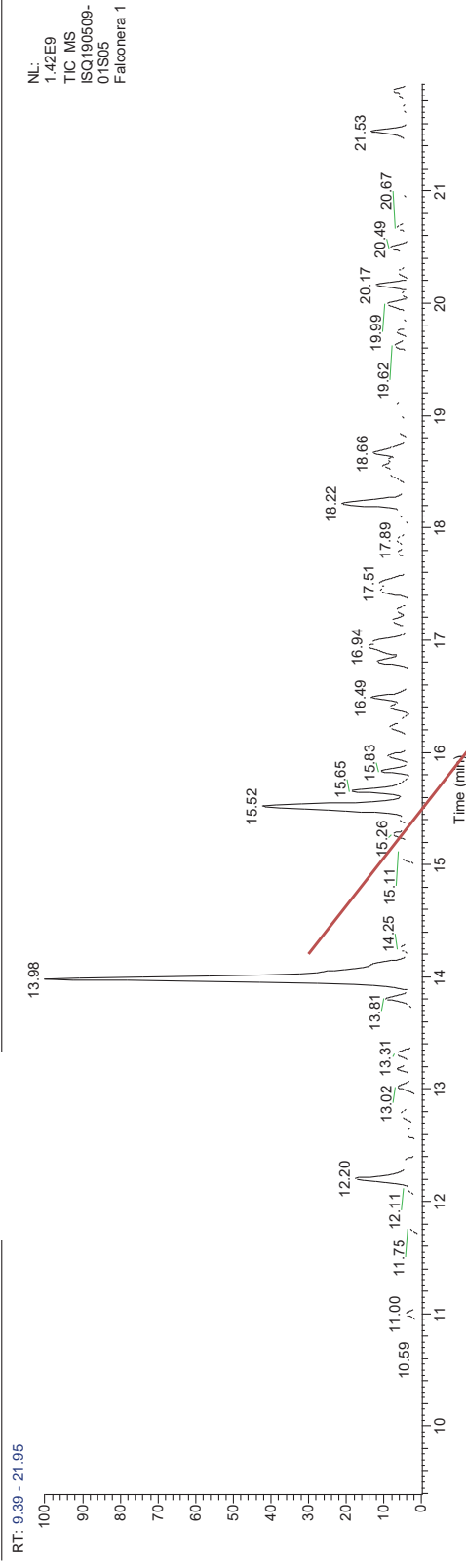
Tr: 21.53, 22.43 ---- Derivats Pirrol

Tr: Benzotiazolona [934-34-9]

FALCONERA-1

ISQ190509-01S05 Falconera 1

15/09/19 14:26:09



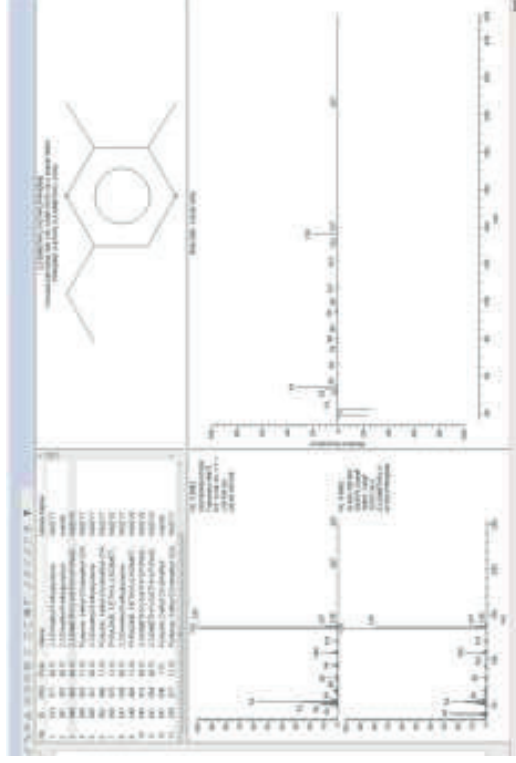
Pirazina majoritaria

Atenció :AP

Organic compounds identified in seepage and leakage water of a German waste deposit landfill

149	C2-Pyrazine	+++
150	C3-Pyrazine (2 isomers)	+++
151	C4-Pyrazine (2 isomers)	+ (+)
152	C5-Pyrazine (2 isomers)	+ +
153...		

J. Schwarzbauer et al. / Water Research 36 (2002) 2275–2287



C1–C4 alkylated pyrazines,

These compounds are described in detail as primary products of the **Maillard reaction**, the **nonenzymic browning reaction** between **carbohydrates** and **aminoacids**

J. Schwarzbauer et al. / Water Research 36 (2002) 2275–2287

The natural pyrazines, are characterised by their very low perception thresholds, as well as their important contribution for the sensory profiles;

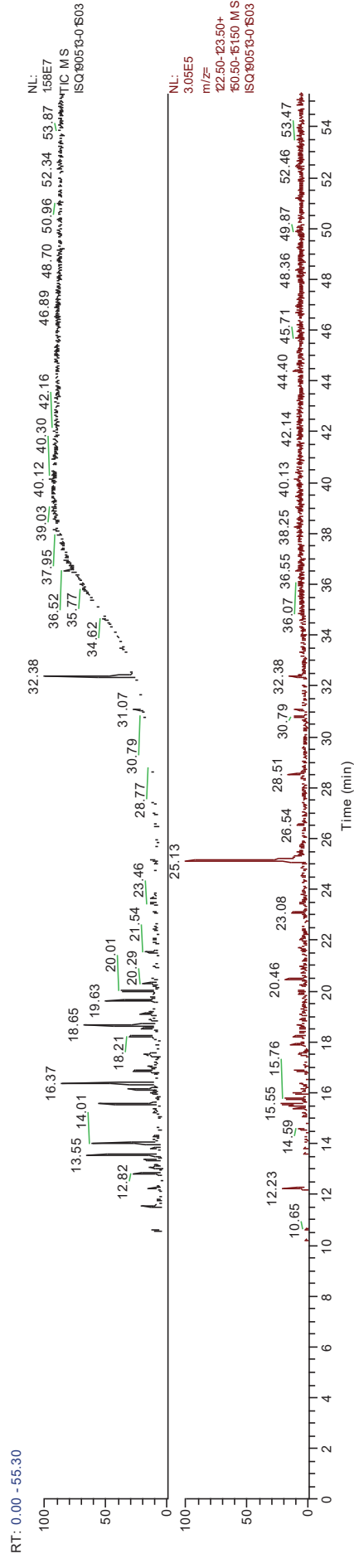
Threshold odor : 100-10 ng/L (aprox)

E:\FALCONERA\...ISQ1

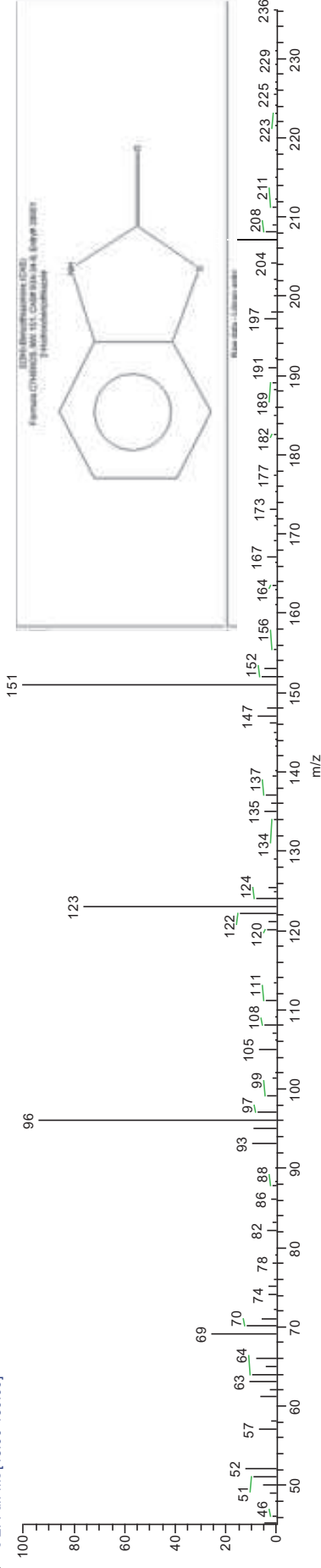
05/13/19 14:10:06

T-19

T-19



ISQ190513-01S03 #1805 RT: 25.16 AV: 1 SB: 109 23.03-23.94 NL: 1.11E5
T: + c EI Full ms (45.00-450.00)



Name: 2(3H)-Benzothiazolone

Formula: C7H5NOS

MW: 151 CAS#: 934-34-9 NIST#: 236470

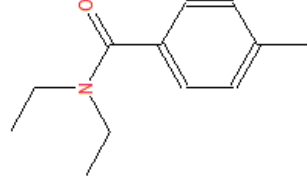
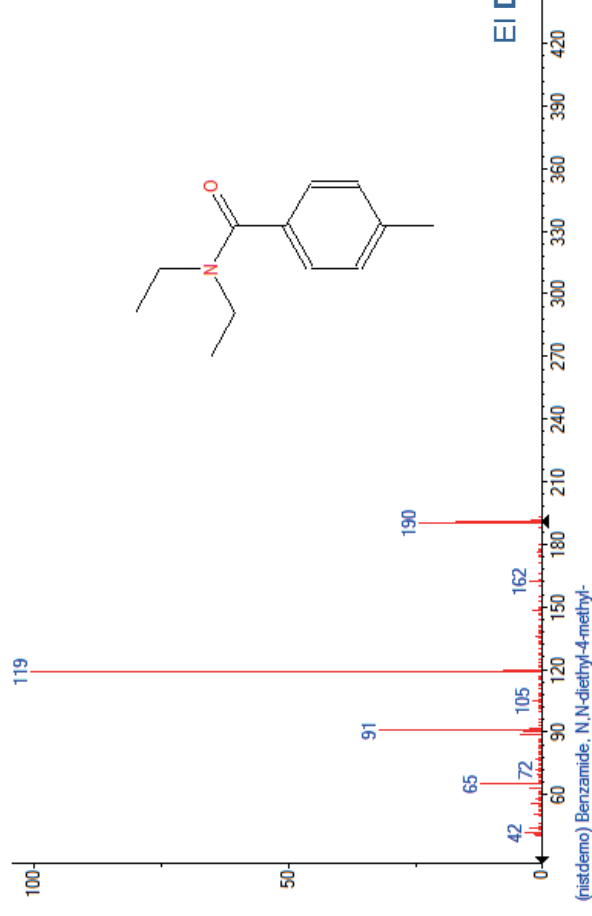
ID#: 88859 DB: mainlib

**Derivat oxidat d'additius de polimerització:
com R-Benzothiazole**

Rubber, 9. Chemicals and Additives

2011 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
10.1002/14356007.a23_365.pub3

Laboratori d'Espectrometria de Masses- Contaminants Orgànics, IDAEA-CSIC



DEET

Insecticida

El **DEET** és el repel·lent més estudiat i utilitzat, WIK

Name: Benzamide, N,N-diethyl-4-methyl-

Formula: C₁₂H₁₇NO

Synonyms:

1.p-DETA

2.p-Toluamide, N,N-diethyl-

3.N,N-Diethyl-p-toluamide

4.N,N-Diethyl-4-toluamide

5.N,N-Diethyl-4-methylbenzamide #

Bisphenol A

80-05-7



Boiling point: 220 °C / 4 mm Hg (lit.)

• vapor pressure < 1 Pa (25 °C)

pKa: 10.29 ± 0.10 (Predicted)

Acid feble

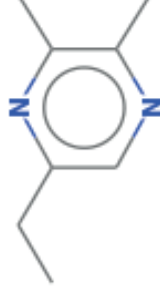
Log P: 3.32-4.04

+ lipofílic

Moderate adsorbed to soils
No readily biodegradable
(RIKZ, 2001.027)

5-Ethyl-2,3-dimethylpyrazine

15707-34-3



• Boiling point: 76 °C / 15 mm Hg (lit.)

Odour Thr: 100-10 ng/L

• pKa: 2.61 ± 0.10 (Predicted)

Base feble

Log P: 1.457

+ hidrofílic

Aquestes propietats expliquen el seu comportament en la matriu càrstica i/o en la zona saturada de l'aquífer

		Biphenol A	DEET	Benzothiazolone	Dietil metil pirazina	Trimetilpirazina	Dimetil etil pirazina	Data
Pou Vell	mostreig general (Maig)	0,2	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	Maig'19
	1er mostreig mensual (Jul.)	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	Juliol'19
	2on mostreig mensual (Set.)	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	Setembre'19
	3er mostreig mensual (Oct.)	n.d	0,34	7,9	n.d	n.d	n.d	Octubre'19
	4art mostreig mensual (Nov.)	38	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	Novembre'19
	5è mostreig mensual (Des.)	18	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	Desembre'19
	11è mostreig mensual (Jul.)	121	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	Juliol'20
	12è mostreig mensual (Set.)	169	23	n.d	n.d	n.d	n.d	Setembre'20
		Biphenol A	DEET	Benzothiazolone	Dietil metil pirazina	Trimetilpirazina	Dimetil etil pirazina	
Pou Carbó	mostreig general (Maig)	1,1	4,1	11	57	n.d	n.d	Maig'19
	1er mostreig mensual (Jul.)	1,9	5,0	n.d	97	n.d	3437	Juliol'19
	2on mostreig mensual (Set.)	230	7,5	n.d	20	n.d	899	Setembre'19
	3er mostreig mensual (Oct.)	4,3	130	708	2498	4350	5331	Octubre'19
	4art mostreig mensual (Nov.)	31506	165	713	n.d	4401	27855	Novembre'19
	5è mostreig mensual (Des.)	12512	114	543	67	456	2209	Desembre'19
	7è mostreig mensual (Feb.)	61	23	41	n.d	n.d	27	Febrer'20
	8è mostreig mensual (Abr.)	34	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	Abril'20
	9è mostreig mensual (Maig)	133	6	4	n.d	n.d	n.d	Maig'20
	11è mostreig mensual (Jul.)	114	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	Juliol'20
	12è mostreig mensual (Set.)	25	5	n.d	n.d	7	53	Setembre'20
			Biphenol A	DEET	Benzothiazolone	Dietil metil pirazina	Trimetilpirazina	Dimetil etil pirazina
Can Planes	mostreig general (Maig)	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	Maig'19
	1er mostreig mensual (Jul.)	n.d	2,6	19	n.d	n.d	n.d	Juliol'19
	7è mostreig mensual (Feb.)	39	n.d	n.d	n.d	n.d	29	Febrer'20
	8è mostreig mensual (Abr.)	66	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	Abril'20
	9è mostreig mensual (Maig)	166	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	Maig'20
	11è mostreig mensual (Jul.)	95	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	Juliol'20
12è mostreig mensual (Set.)	20	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	Setembre'20	
		Unitats ng/L n.d: no detectat						
		Biphenol A	DEET	Benzothiazolone	Dietil metil pirazina	Trimetilpirazina	Dimetil etil pirazina	
Pou La Falconera (Pou Eusebi)	mostreig general (Maig)	459	362	1557	180202	442868	838976	Maig'19
	1er mostreig mensual (Jul.)	n.d	12	16	177	n.d	67	Juliol'19
	2on mostreig mensual (Set.)	284	7,3	11	11	n.d	7,0	Setembre'19
	3er mostreig mensual (Oct.)	80	1,9	3,7	n.d	69	12	Octubre'19
	4art mostreig mensual (Nov.)	87	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	Novembre'19
	5è mostreig mensual (Des.)	50284	167	862	42	233	547	Desembre'19
	5è mostreig mensual (Des.)	11148	290	1122	2047	7968	33093	Desembre'19
	6è mostreig mensual (Gen.)	29763	280	1031	2499	6377	31724	Gener'20
	6è mostreig mensual (Gen.)	14505	96	454	899	4426	14385	Gener'20
	7è mostreig mensual (Feb.)	17717	432	875	2543	14313	39238	Febrer'20
	8è mostreig mensual (Abr.)	52	211	208	193	2941	6037	Abril'20
	9è mostreig mensual (Maig)	27947	279	520	316	1188	4945	Maig'20
	10è mostreig mensual (Juny)	22368	65	114	51	3552	6097	Juny'20
11è mostreig mensual (Jul.) *	n.d	n.d	19	n.d	15	16	Juliol'20	
12è mostreig mensual (Set.)	26875	499	1230	1826	8245	18824	Setembre'20	
		Biphenol A	DEET	Benzothiazolone	Dietil metil pirazina	Trimetilpirazina	Dimetil etil pirazina	
La Falconera F3	mostreig general (Maig)	160	252	169271	1675	384270	774106	Maig'19
	1er mostreig mensual (Jul.)	1,3	7,8	n.d	141	927	869	Juliol'19
	2on mostreig mensual (Set.)	32	6,4	n.d	n.d	n.d	n.d	Setembre'19
	3er mostreig mensual (Oct.)	10	3,0	7,1	n.d	n.d	5,7	Octubre'19
	6è mostreig mensual (Gen.)	40208	321	1436	4183	15411	55954	Gener'20
	7è mostreig mensual (Feb.)	10908	313	808	2078	15131	35664	Febrer'20
			Unitats ng/L n.d: no detectat					
		Biphenol A	DEET	Benzothiazolone	Dietil metil pirazina	Trimetilpirazina	Dimetil etil pirazina	
UTE	3er mostreig mensual (Oct.)	3,3	0,4	2,2	n.d	77	31	Octubre'19
	4art mostreig mensual (Nov.)	32	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	Novembre'19
	5è mostreig mensual (Des.)	16	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	Desembre'19
	7è mostreig mensual (Feb.)	46	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	Febrer'20
	10è mostreig mensual (Juny)	26	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	Juny'20
		Biphenol A	DEET	Benzothiazolone	Dietil metil pirazina	Trimetilpirazina	Dimetil etil pirazina	
Fontanilles	3er mostreig mensual (Oct.)	n.d	4,2	18	n.d	n.d	n.d	Octubre'19
	4art mostreig mensual (Nov.)	52	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	Novembre'19
	5è mostreig mensual (Des.)	3,2	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	Desembre'19
	7è mostreig mensual (Feb.)	6,5	n.d	27	n.d	n.d	n.d	Febrer'20
	10è mostreig mensual (Juny)	536	7,3	n.d	n.d	n.d	n.d	Juny'20
		Biphenol A	DEET	Benzothiazolone	Dietil metil pirazina	Trimetilpirazina	Dimetil etil pirazina	
F5	3er mostreig mensual (Oct.)	n.d	31	4,1	n.d	n.d	2,1	Octubre'19
		Biphenol A	DEET	Benzothiazolone	Dietil metil pirazina	Trimetilpirazina	Dimetil etil pirazina	
Aiguadolç	mostreig general (Juny)	1800	-	1900	3600	900	6200	Juny'19
	2on mostreig mensual (Set.)	242	298,9791308	1200	8155	20773	76079	Setembre'19
	3er mostreig mensual (Oct.)	n.d	57	14	n.d	n.d	n.d	Octubre'19
	5è mostreig mensual (Des.)	6128	106	461	n.d	n.d	1294	Desembre'19
	8è mostreig mensual (Abr.)	464	99	239	n.d	n.d	123	Abril'20
		Biphenol A	DEET	Benzothiazolone	Dietil metil pirazina	Trimetilpirazina	Dimetil etil pirazina	
Samitier	2on mostreig mensual (Set.)	5301	30	168	n.d	n.d	n.d	Setembre'19
	3er mostreig mensual (Oct.)	n.d	28	86	n.d	n.d	n.d	Octubre'19
	4art mostreig mensual (Nov.)	6148	118	535	n.d	48	920	Novembre'19
	5è mostreig mensual (Des.)	147	18	34	n.d	n.d	185	Desembre'19
	7è mostreig mensual (Feb.)	53	n.d	14	n.d	n.d	n.d	Febrer'20
	9è mostreig mensual (Maig)	49	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	Maig'20
	11è mostreig mensual (Jul.)	17	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	Juliol'20
	12è mostreig mensual (Set.)	11	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	Setembre'20
		Unitats ng/L n.d: no detectat						
		Biphenol A	DEET	Benzothiazolone	Dietil metil pirazina	Trimetilpirazina	Dimetil etil pirazina	
Punta Gineta	5è mostreig mensual (Des.)	17859	286	n.d	n.d	n.d	n.d	Desembre'19
	6è mostreig mensual (Gen.)	9520	176	n.d	23	n.d	n.d	Gener'20
	8è mostreig mensual (Abr.)	26255	1152	n.d	n.d	n.d	134	Abril'20
	9è mostreig mensual (Maig)	22752	830	n.d	n.d	n.d	n.d	Maig'20
		Biphenol A	DEET	Benzothiazolone	Dietil metil pirazina	Trimetilpirazina	Dimetil etil pirazina	
Mas Quadrell	10è mostreig mensual (Jun.)	27	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	Juny'20
Pou Rat Penat1	10è mostreig mensual (Juny)	640	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	Juny'20
Pou Comisaria	10è mostreig mensual (Juny)	122	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	Juny'20
Pou Rat Penat Esportiu	10è mostreig mensual (Juny)	61	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	Juny'20
		Biphenol A	DEET	Benzothiazolone	Dietil metil pirazina	Trimetilpirazina	Dimetil etil pirazina	
F1	8è mostreig mensual (Abr.)	3689	201	250	514	2060	7393	Abril'20
	9è mostreig mensual (Maig)	1200	241	287	532	2843	10686	Maig'20
	10è mostreig mensual (Juny)	23649	141	238	n.d	1600	3703	Juny'20
	11è mostreig mensual (Jul.)	47874	1373	3705	n.d	n.d	69	Juliol'20
	12è mostreig mensual (Set.)	29224	314	866	2039	12577	16297	Setembre'20
		Biphenol A	DEET	Benzothiazolone	Dietil metil pirazina	Trimetilpirazina	Dimetil etil pirazina	
La Pleia	7è mostreig mensual (Feb.)	3055	n.d	233	n.d	n.d	n.d	Febrer'20
	8è mostreig mensual (Abr.)	645	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	Abril'20
	9è mostreig mensual (Maig)	458	n.d	59	n.d	n.d	n.d	Maig'20
	11è mostreig mensual (Jul.)	968	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	Juliol'20
		Biphenol A	DEET	Benzothiazolone	Dietil metil pirazina	Trimetilpirazina	Dimetil etil pirazina	
Valgrassa	7è mostreig mensual (Feb.)	1459	n.d	78	26	n.d	n.d	Febrer'20
	8è mostreig mensual (Abr.)	10	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	Abril'20
	9è mostreig mensual (Maig)	131	n.d	36	n.d	n.d	n.d	Maig'20
	11è mostreig mensual (Jul.)	265	85	70	n.d	n.d	n.d	Juliol'20
		Unitats ng/L n.d: no detectat						

* a aquest temps de retenció la llibreria dona el trimetilpirazina.