



LABORATORI DEL CENTRE DE MEDI AMBIENT
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH

**ESTUDI D'AVALUACIÓ DE L'IMPACTE SOBRE EL MEDI AMBIENT
ATMOSFÈRIC D'UNA PLANTA DE TRACTAMENT DE RESIDUS
PROCEDENTS MAJORITÀRIAMENT DEL SECTOR OLEÍCOLA**

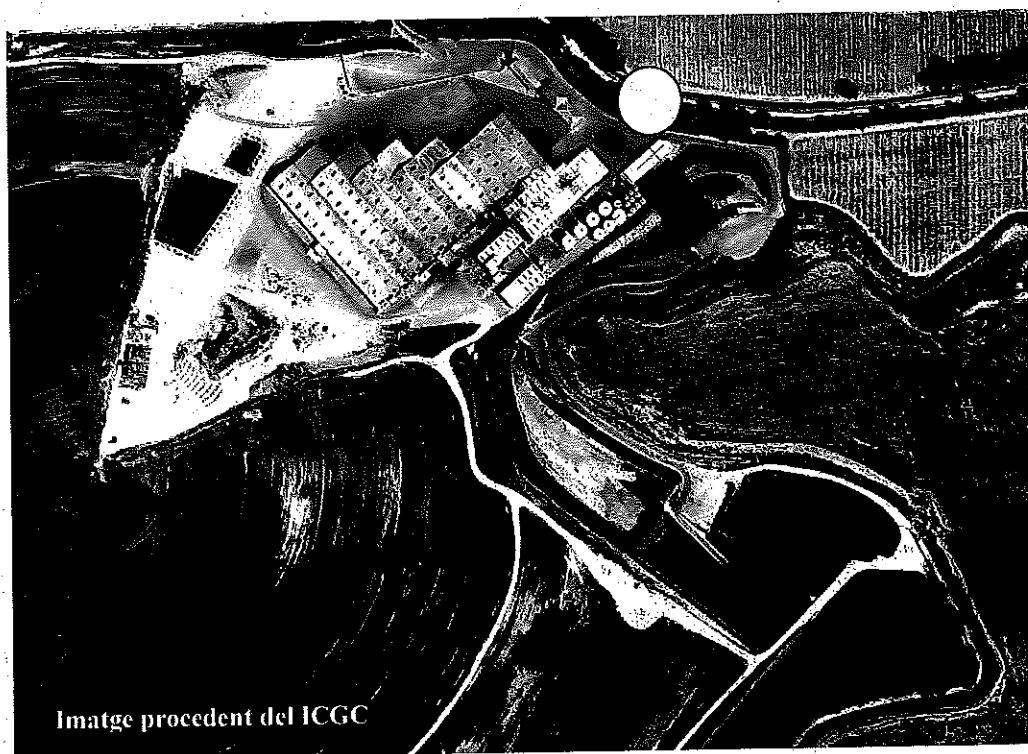
Entitat sol·licitant : AJUNTAMENT DE LES BORGES BLANQUES



**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH**

Laboratori del Centre de Medi Ambient

INFORME 03



Imatge procedent del ICGC

BARCELONA JUNY 2016



1. INTRODUCCIÓ

Per l'obtenció d'un major nivell d'informació sobre la tipologia dels compostos orgànics volàtils (COV) emesos per la planta de tractament de residus oleícoles situada al terme municipal de Les Borges Blanques, s'ha realitzat un control en el perímetre extern de la planta amb la finalitat d'analitzar potencials correlacions entre els COV identificats procedents de la planta i els determinats en els controls de 24 hores realitzats a l'àrea urbana de Les Borges Blanques.

2. EQUIPS I METODOLOGIES PER LA IDENTIFICACIÓ DELS COV DETECTATS EN EL PERÍMETRE EXTERN DE LA PLANTA

Els equips i metodologies que s'han utilitzat per la identificació dels compostos detectats en el perímetre de la planta són els següents:

Sistemes captadors de COVs (screening)

La captació de COV s'ha realitzat en períodes de detecció d'olor mitjançant mostreig dinàmic d'aire amb la utilització de tubs farcits d'adsorbents sòlids (multilit), amb un cabal de mostreig entre 100 i 120 ml/min mitjançant una bomba de presa de mostres AIRCHEK 2000 SKC equipada amb control de cabal i registre del temps d'activació segons les especificacions tècniques fixades a la NTP-23 de l'*Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo* (INSHT). El cabal de presa de mostres ha estat de 100-120 ml/min.

Per la realització del control químic s'han utilitzat tubs per desorbidor tèrmic Markes reblerts amb els següents adsorbents :

- Carbotrap
- Carbopack X
- Carboxen 569

Metodologia analítica

La tècnica instrumental d'anàlisi utilitzada ha estat 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 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, 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

Descripció dels tubs d'adsorció

Tub d'adsorció: Pyrex, 6 mm d.e. x 9 cm longitud
Adsorbents: Carbotrap (20/40 mesh, 70 mg)
Carbopack X (40/60 mesh, 100 mg)
Carboxen 569 (20/45 mesh, 90 mg)

Condicionament dels tubs d'adsorció

Flux d'heli: aprox. 70 ml/min
Temperatura condicionament: 400°C
Tems condicionament: 20 min

Condicions d'anàlisi

Desorció tèrmica:

Gas portador: Heli
Flux gas portador (cabal desorció): 55 ml/min
Pre-purga: 2 min
Desorció primària: 300°C (10 min)
Trampa: U-T15ATA (MARKES, EPA TO-15/TO-17 for air toxics)
Temperatura adsorció trampa: -30°C
Desorció secundària: 300°C (10 min)
Flux divisió entrada trampa: 11 ml/min
Flux divisió sortida trampa: 11 ml/min
Temperatura interfase: 200°C
Percentatge (massa) a GC/MS: 12%

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)
Tems 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 existent en els nivells de concentració d'un mateix COV en diferents mostres, s'han implementat 2 mètodes de processat del cromatograma, un per mesurar 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 per realitzar la quantificació pel mètode del patró extern. Els patrons s'han preparat 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 en el tub d'adsorció de mesclures o compostos individuals amb alt rendiment d'eliminació del dissolvent.

Control de qualitat

La qualitat dels resultats és avaluada mitjançant, primer, de la validació del mètode analític i, segon, pel control periòdic de blancs i de la resposta d'una concentració determinada de compost patró (patrons certificats SUPELCO i ACCUSTANDARD).

3. PUNT DE CONTROL PER LA DETERMINACIÓ DE LA CONCENTRACIÓ DE COV EN EL PERÍMETRE EXTERIOR DE LA PLANTA DE TRACTAMENT DE RESIDUS OLEÍCOLES

El punt de control en el perímetre exterior de la planta on s'ha realitzat la presa de mostres per part de personal tècnic de l'Ajuntament es pot veure a la figura 1:

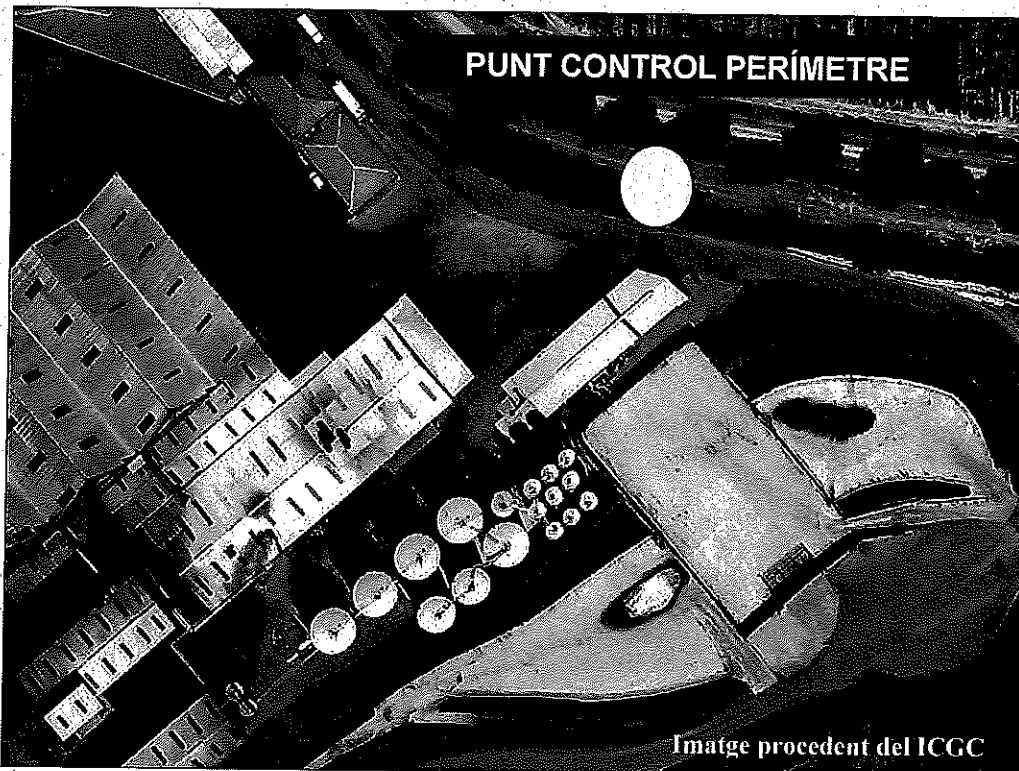


Figura 1. Situació del punt de control en el perímetre exterior de la planta



Els períodes de control de COV en el perímetre exterior de la planta han estat els següents:

Data: 21.03.2016 a 04.04.2016 amb els següents períodes de control:

- 21/03/2016 Hora inici: 12:33 Hora final: 12:48
- 30/03/2016 Hora inici: 11:45 Hora final: 12:15
- 31/03/2016 Hora inici: 09:02 Hora final: 09:47
- 04/04/2016 Hora inici: 12:20 Hora final: 12:50 Temps total control: 2 hores

Degut a que el temps de control va resultar excessiu, per la saturació detectada del material adsorbent, es va realitzar un segon control amb la reducció del temps de presa de mostres (dues mostres de 15 i 30 minuts respectivament)

- 26/04/2016 Hora inici: 12:42 Hora final: 12:57 Temps control: 15 min
- 26/04/2016 Hora inici: 12:42 Hora final: 13:30 Temps control: 30 min

4. ANÀLISI QUALITATIVA

L'anàlisi qualitativa ha permès identificar els següents compostos orgànics volàtils en el perímetre exterior de la planta de tractament de residus oleícoles:

Taula 1. Compostos orgànics volàtils identificats en el perímetre exterior de la planta de tractament de residus oleícola

COMPOST	tr
butà	4,01
1,3-butadiè	4,12
acetaldehid	4,32
metanol	4,52
isopentà	4,99
triclorotrifluorometà	5,34
pentà	5,43
ètanol	5,66
1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà	6,18
propanal	6,21
acetona	6,35
isopropanol	6,50
disulfur de carboni	6,70
acetat de metil	6,84
acetonitril	6,88
isohexà	6,97
diclorometà	7,08
ciclopentà	7,15
tert-metilbutilèter	7,40
acrilonitril	7,53
n-hexà	7,82



Taula 1 (Cont.) Compostos orgànics volàtils identificats en el perímetre exterior de la planta de tractament de residus oleícola

COMPOST	tr
2-butenal	8,17
1-propanol	8,31
tert-butiletilèter	8,95
biacetil	8,96
metiletilcetona	9,20
acetat d'etil	9,21
cloro metil sulfone	9,35
2-butanol	9,44
tetrahidrofurà	9,73
cloroform	9,77
2-metilhexà	9,90
ciclohexà	10,22
tetraclorur de carboni	10,37
benzè	10,79
àcid acètic	10,80
heptà	10,99
1-butanol	11,69
1-metoxi-2-propanol	11,69
tricloroetilè	11,95
biisobutil	12,07
2,4-dimetilhexà	12,20
metilciclohexà	12,25
propanoic àcid etil èster	12,38
pentanal	12,46
acetat de propil	12,55
butanoic àcid metil èster	12,84
3-metilheptà	13,28
metilisobutilcetona	13,97
àcid propanoic	14,00
octà	14,48
toluè	14,52
hexametilciclotrisiloxà	14,89
2,4-dimetilheptà	15,31
butanoic àcid etil èster	15,49
tetracloroetilè	15,71
acetat de butil	16,05
hexanal	16,12
4-metiloctà	16,75
àcid butanoic	17,00
etilbenzè	17,90



Taula 1 (Cont.). Compostos orgànics volàtils identificats en el perímetre exterior de la planta de tractament de residus oleícola

COMPOST	tr
nonà	17,95
m+p-xilè	18,16
3-furaldehid	18,43
butanoic àcid propil èster	18,87
pentanoic àcid etil èster	18,93
o-xilè	19,17
estirè	19,22
heptanal	19,66
a-pinè	19,95
2-butoxietanol	20,13
octametilciclotetrasiloxà	20,42
ciclohexanona	20,55
n-propilbenzè	21,07
m+p-etiltoluè	21,29
n-decà	21,28
1,3,5-trimetilbenzè	21,50
b-pinè	21,68
undecà	21,78
o-etiltoluè	22,07
hexanoic àcid etil èster	22,17
1,2,4-trimetilbenzè	22,50
benzaldehid	22,75
octanal	23,02
limonè	23,13
p-cimè	23,29
p-diclorobenzè	23,63
1,2,3-trimetilbenzè	23,65
etilhexanol	23,97
fenol	24,88
decametilciclopentasiloxà	25,27
nonanal	26,13
naftalè	29,66
benzothiazole	31,20
2-metilnaftalè	32,71
1-metilnaftalè	33,25

(tr: temps de retenció)

5. ANÀLISI QUANTITATIVA

Els nivells de concentració per famílies químiques de COV determinats en el període de control (perímetre exterior de la planta de tractament de residus oleícoles) es



LABORATORI DEL CENTRE DE MEDI AMBIENT

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH

relacionen a les taules 2 i 3. S'han quantificat de manera individual els compostos amb component tòxica, irritant i carcinògena amb la seva substància patró, i la resta de compostos amb el factor de resposta del toluè.

A la taula 2 es relacionen els valors totals dels nivells de concentració de les diferents famílies químiques registrats tant en el perímetre de la planta com en els dos punts de control de l'àrea urbana de Les Borges Blanques. Els nivells de concentració especificats en aquesta taula corresponen als valors màxims registrats dels dos mostratges duts a terme als Punts 1 i 2.

Taula 2. Nivells màxims de concentració detectats per famílies químiques en els diferents punts de control.

LLOC DE CONTROL	PERÍMETRE EXTERIOR PLANTA	PUNT 1(*)	PUNT 2(**)
FAMÍLIES COMPOSTOS	Nivells concentració ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Nivells concentració ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Nivells concentració ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
TCOV	7364	165	340
Total alcans	39	1,3	5,3
Total hidrocarburs aromàtics	61	16	17
Total alcohols	3997	107	222
Total cetones	154	16	13
Total organoclorats	17	5,8	2,4
Total aldehids	713	22	39
Total èsters	222	2,2	2,4
Total àcids carboxílics	984	55	60
Total terpens	3,9	5,5	5,8
Total organosofrats	0,2	4,8	0,1
Total èters	17	0,7	1,9
Total furans	9,7	0,2	0,1
Total glicols	31	6,3	5,0
Total organonitrogenats	65	1,3	2,0
Total diens	4,6	0,9	0,6
Total fr toluè	1046	19	11

(*) Punt de control de nivells d'immissió antic escorxador municipal

(**) Punt de control de nivells d'immissió Ajuntament

Si comparem els perfils dels nivells de concentració de COV entre el punt de control del perímetre extern de la planta de tractament de residus oleícoles i els dos punts d'immissió a l'àrea urbana de Les Borges Blanques (veure figura 2), podem observar una elevada similitud. Aquest fet queda corroborat per els valors molt alts de correlació lineal entre els valors de concentració del perímetre exterior de la planta i els corresponents als dels nivells d'immissió de l'àrea urbana (R^2 : 0,962 i R^2 : 0,990 entre els valors d'immissió determinats a l'antic escorxador i Ajuntament respectivament).

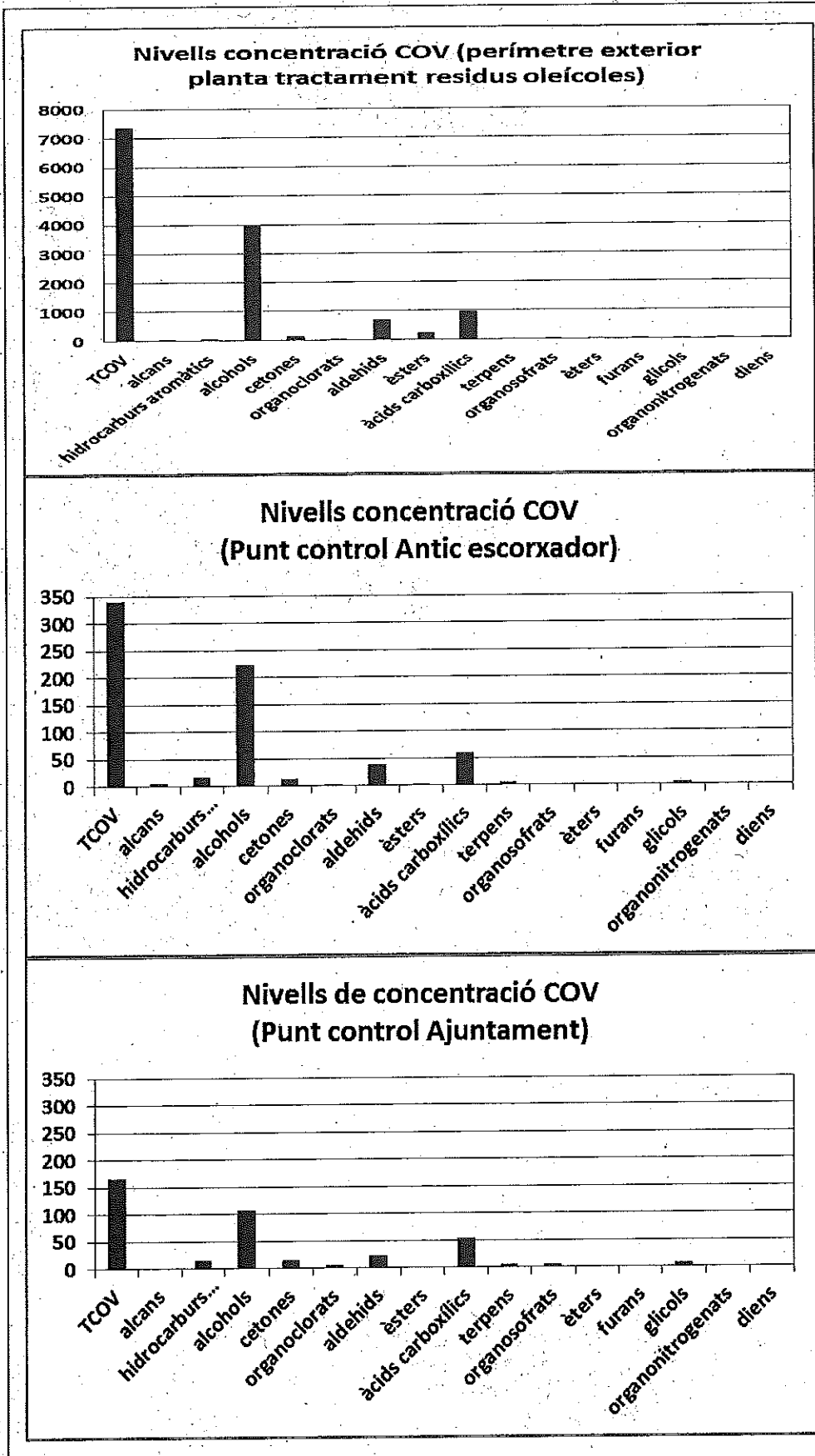


Figura 2. Comparativa dels diferents perfils de COV segons els punts de control



6. CONCLUSIONS

Les conclusions derivades de l'aplicació de la tecnologia de control químic per la determinació dels nivells d'immissió de compostos orgànics volàtils, dirigits a valorar el potencial impacte de la planta de tractament de residus oleícoles situada en el terme municipal de Les Borges Blanques, són les següents:

- a) Els nivells d'immissió determinats en el perímetre exterior de la planta en períodes d'emissió de les xemeneies de procés arriben a superar els $7300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de TCOV. Les famílies químiques que més contribueixen al TCOV són els alcohols, cetones, àcids carboxílics, aldehids i compostos nitrogenats. Els nivells determinats corresponen a períodes de 15 i 30 minuts amb un rang de concentracions entre els 2600 i $7360 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de TCOV. Els períodes de control s'han ajustat a períodes de 15 a 30 minuts donada la saturació registrada de les mostres en períodes més llargs (2 hores).
- b) A nivell de compost individual es registren concentracions rellevants d'etanol, isopropanol, àcid acètic i acetaldehid. Aquests dos darrers compostos presenten en curts períodes de control la superació dels criteris de qualitat d'aire exterior per períodes de 24 hores. Seria necessari el disseny d'una estratègia de control per la determinació dels valors generats durant períodes de 24 hores donada la constatació d'elevades concentracions (saturació de la mostra) en períodes superiors a les dues hores.
- c) S'observa una elevada coincidència en els perfils de concentració de les diferents famílies de compostos orgànics volàtils determinats, tant en el perímetre de la planta, com en els dos punts de control de l'àrea urbana de Les Borges Blanques (Antic escorxador i Ajuntament). Les correlacions lineals són elevades entre les concentracions màximes del perímetre i les del punt de control situat a l'antic escorxador i Ajuntament (R^2 : 0,92 i 0,97 respectivament).
- d) La valoració del potencial impacte s'ha realitzat en un període de curta durada (màxim durant 10 dies) mitjançant el control dels nivells d'immissió durant 24 hores en diferents punts de l'àrea urbana de Les Borges Blanques, en un període de teòric funcionament normal de la planta (no s'ha disposat de dades procedents de l'activitat). Per una valoració més exhaustiva caldria determinar en els focus emissors de la planta els nivells de concentració dels compostos orgànics volàtils de manera individual i no solament com a TCOV. Els informes dels controls reglamentaris de la planta facilitats per l'Ajuntament de Les Borges Blanques indiquen solament valors globals de concentració de compostos orgànics volàtils (TCOV). Amb valors reals d'emissió, i mitjançant modelització numèrica, es podria determinar l'impacte de les emissions sobre l'àrea urbana durant tots els períodes horaris de l'any. Al mateix temps, es podria valorar la variabilitat de



LABORATORI DEL CENTRE DE MEDI AMBIENT
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH

l'impacte amb l'alçada del punt d'emissió de les diferents xemeneies existents o bé la resultant de la vehiculació dels diferents volums d'emissió en una sola xemeneia.

El fet que l'emissió de la planta de tractament sigui variable en quant a temps d'emissió, i per tant també en els nivells d'emissió, fa necessari el disseny d'un sistema de control per la determinació dels rangs d'emissions dels diferents processos de l'activitat. Donat que els perfils de COV del perímetre de la planta tenen una elevada coincidència amb els perfils trobats a l'àrea urbana, caldria determinar el nivell d'impacte real sobre l'àrea urbana de Les Borges Blanques per comprovar la potencial superació de criteris de qualitat, i en especial els corresponents a l'acetaldehid.

- e) Els nivells de concentració determinats en el perímetre indiquen la superació dels lílindars d'olor de diferents compostos amb el registre de més de 200 u.o/m³ calculades mitjançant la suma dels quocients dels nivells de concentració dels diferents compostos quantificats i el seu respectiu lílindar d'olor. La determinació en els focus emissors de les unitats d'olor/m³ emeses permetria, mitjançant l'aplicació de modelització numèrica, determinar l'impacte per olors de les diferents àrees urbanes situades a l'entorn de la planta.
- f) Pel que fa a la problemàtica dels episodis d'olor seria aconsellable, per part de l'Ajuntament, la generació d'un registre d'episodis al llarg de l'any, amb l'anotació del punt de detecció, data, hora i minut. L'aplicació del control químic en períodes d'episodis d'olor permetria disposar de dades per avaluar de forma directa l'impacte real de la planta en aquests casos. Aquestes dades podrien complementar-se amb el càlcul de l'origen dels episodis per certificar l'activitat que els genera.

Eva Gallego
Dra. Ciències Ambientals

José Francisco Perales
Dr. Enginyeria Industrial

F. Javier Roca
Dr. Enginyeria Industrial



ANNEX I: Nivells de concentració individuals de compostos orgànics volàtils



Taula 3. Nivells d'immissió de compostos orgànics volàtils determinats en el perímetre exterior de la planta de tractament de residus oleïcoles

PUNT CONTROL	VLA/420	L.O.	15 min	30 min
Compost	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Alcans				
hexà	171	107000	29,6	10,6
deca	n.v.	11300	3,64	0,33
ciclohexà	1667	165000	6,08	1,51
Total alcans			39,3	12,5
Hidrocarburs aromàtics				
benzè	5	1500	9,11	3,20
toluè	457	3800	14,7	2,50
etilbenzè	1050	400	1,68	0,32
m+p-xilè	526	770	3,30	0,56
estirè	205	12	2,35	0,29
o-xilè	526	770	1,38	0,27
propilbenzè	n.v.	14400	0,32	0,05
m+p-etiltoluè	n.v.	42	0,61	0,10
o-etiltoluè	n.v.	370	0,28	0,03
1,3,5-trimetilbenzè	238	10700	0,20	0,04
1,2,4-trimetilbenzè	238	140	0,66	0,14
1,2,3-trimetilbenzè	238	n.v.	0,32	0,20
naftalè	126	7	2,31	0,26
2-metilnaftalè	n.v.	4	1,13	0,12
1-metilnaftalè	n.v.	n.v.	0,25	0,33
fenol	19	39	22,6	4,45
Total hidrocarburs aromàtics			61,2	12,9
Alcohols				
etanol	4548	2000	2703	1306
isopropanol	1191	8000	1068	404
1-propanol	1191	2000	136	44,3
1-butanol	145	480	77,7	22,8
etilhexanol	n.v.	400	12,2	1,44
Total alcohols			3997	1778
Cetones				
acetona	2881	8600	100	91,8
metiletilcetona	1429	5700	21,2	6,17
metilisobutilcetona	198	140	7,88	2,59
ciclohexanona	98	880	0,67	0,01
biacetil	n.v.	1	23,8	6,92



Taula 3 (Cont.) Nivells d'immissió de compostos orgànics volàtils determinats en el perímetre exterior de la planta de tractament de residus oleïcoles


PUNT CONTROL	VLA/420	L.O.	15 min	30 min
Compost	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Total cetones			154	107
Organoclorats				
diclorometà	421	4100	7,73	2,15
cloroform	24	500	4,55	1,53
tetraclorur de carboni	76	1260000	3,37	0,71
tricloroetilè	131	3900	0,45	0,13
tetracloroetilè	410	8300	1,05	0,24
p-diclorobenzè	291	730	0,07	0,09
Total organoclorats			17,2	4,85
Aldehids				
hexanal	n.v.	25	13,2	2,67
heptanal	n.v.	61	9,22	2,03
benzaldehyd	n.v.	10	8,41	1,42
propanal	110	4	13,2	3,50
acetaldehyd	110	2,7	508	199
pentanal	426	30	6,67	2,26
octanal	n.v.	10	35,9	4,32
nonanal	n.v.	20	118	12,0
Total aldehids			713	228
Èsters				
acetat de metil	1467	22000	36,9	12,2
acetat d'etil	3476	4600	168	59,4
acetat de butil	1724	7700	16,7	4,53
Total èsters			222	76,1
Àcids				
àcid acètic	60	90	984	171
Total àcids			984	171
Terpens				
a-pinè	269	230	1,16	0,57
b-pinè	269	8900	0,23	0,11
limonè	262	1700	2,23	0,55
p-cimè	n.v.	200	0,28	0,06
Total terpens			3,90	1,29
Organosofrats				
disulfur de carboni	36	110	0,15	0,05
Total organosofrats			0,15	0,05
Èters				



Taula 3. Nivells d'immissió de compostos orgànics volàtils determinats en el perímetre exterior de la planta de tractament de residus oleícoles

PUNT CONTROL	VLA/420	L.O.	15 min	30 min
Compost	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
tert-butilmetilèter	437	183	0,81	0,20
tert-etilbutilèter	50	55250	16,4	6,27
Total èters			17,2	6,47
Furans				
tetrahidrofurà	357	90000	9,69	2,78
Total furans			9,69	2,78
Glicols				
1-metoxi-2-propanol	893	37000	4,42	1,21
2-butoxietanol	233	500	26,8	0,59
Total glicols			31,3	1,80
Organonitrogenats				
acetonitril	162	1950000	34,9	18,2
acrilonitril	10	3400	0,63	0,22
benzothiazole	n.v.	n.v.	29,4	9,84
Total organonitrogenats			65,0	28,3
Diens				
1,3-butadiè	11	220	4,63	1,06
Total diens			4,63	1,06
fr toluè			1046	187
Total COV ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			7364	2620

 Llindar d'olor

 Compostos que superen el seu llindar d'olor

