



**CARACTERITZACIÓ PUNTUAL DELS COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS A
L'AIRE EXTERIOR DELS PALLARESOS**

Entitat sol·licitant : VEÏNS D'ELS PALLARESOS



**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH**

Laboratori del Centre de Medi Ambient

INFORME N° 1



BARCELONA DESEMBRE 2018

1. INTRODUCCIÓ

A sol·licitud de diferents veïns d'Els Pallaresos, i en la seva representació [REDACTED], s'han realitzat uns controls puntuals de la qualitat de l'aire (compostos orgànics volàtils (COVs)) amb la finalitat d'aportar dades sobre l'impacte per olors i la generació de fongs en façanes i vehicles del nucli urbà, i sobre la contribució de les emissions de l'activitat de flexografia industrial instal·lada al municipi.

2. SITUACIÓ DELS PUNTS DE CONTROL. CONTROLS REALITZATS

Els punts de control han estat els següents:

Control 1: Control continuat de 12 hores

Data de control: 23.11.2018 a 24.11.2018

Període de control: 23:15-12:10

Control de compostos orgànics volàtils

Punt de control: C/ del Raval (veure figura 1)

Control 2: Control perímetre de l'activitat de flexografia industrial

Dates control i períodes de control: 15/11/2018 de 19:21 a 19:26

16/11/2018 de 22:57 a 23:18

Control de compostos orgànics volàtils

Punt de control: C/ de la carretera de Santes Creus (veure figura 1)

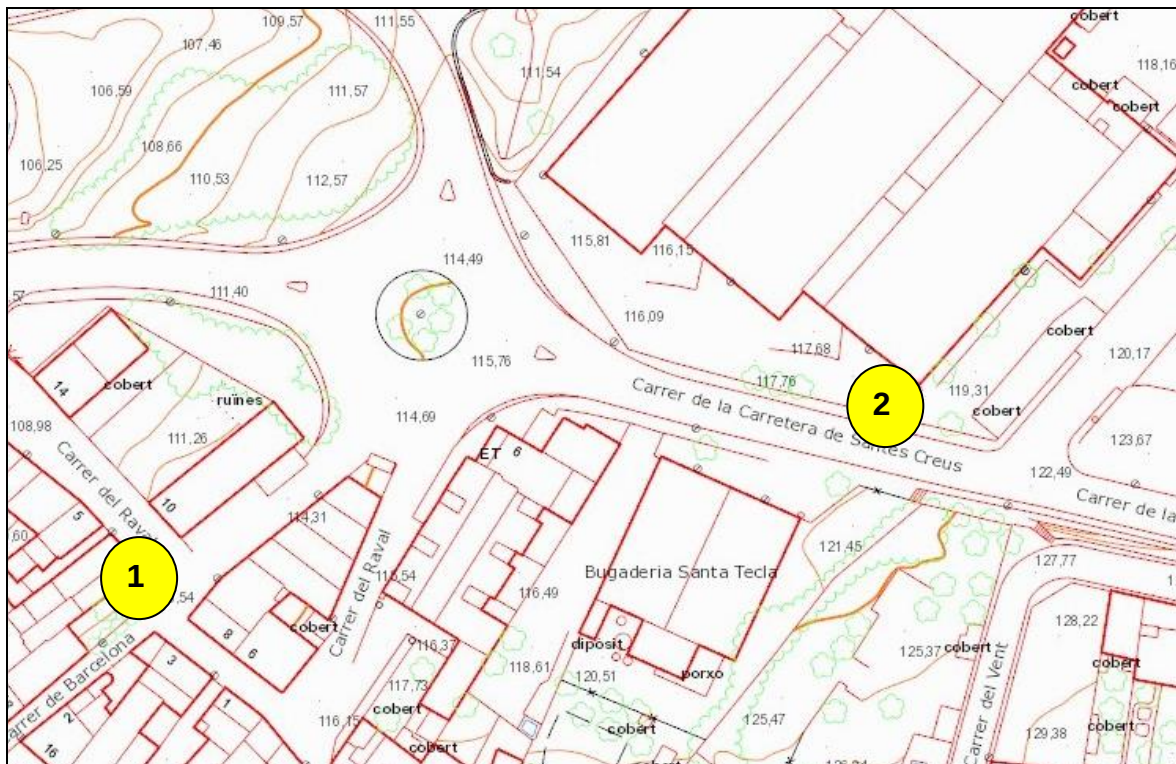


Figura 1. Situació dels punts de control

3. METODOLOGIA DE PRESA DE MOSTRES I ANÀLISI

La metodologia i els equips utilitzats per la realització dels controls relacionats a l'apartat 2 d'aquest informe han estat els següents:

- **Determinació dels nivells de concentració de compostos orgànics volàtils**

- 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)*
- EPA TO-17: Determinació de compostos orgànics volàtils en aire ambient utilitzant presa de mostres activa en tubs adsorbents

- **Equips analítics i de presa de mostres**

Els equips utilitzats per la realització dels controls han estat els següents :

- **Control COVs**

Sistemes captadors de COVs (screening)

La captació de COVs s'ha realitzat mitjançant mostreig dinàmic d'aire amb la utilització de tubs per al desorbidor tèrmic Markes Unity Series 2 farcits d'adsorbents sòlids (multillit: Carbotrap, Carbopack i Carboxen 569), amb un cabal de mostreig entre 70-120 ml/min mitjançant equips captadors AIRCHEK 2000 SKC.

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 en el 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

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

Temps 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)
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)
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'han implementat 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 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 al tub d'adsorció de mescles 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 d'una concentració determinada de compostos patró (patrons certificats SUPELCO i ACCUSTANDARD).

4. DADES DE L'ACTIVITAT DE FLEXOGRAFIA INDUSTRIAL

Per la comparativa posterior dels compostos identificats a les mostres s'ha extret de la documentació facilitada pels veïns (Autorització Ambiental any 2009; *Proceso de fabricación de SILVALAC*, Document nº20 : ús de dissolvents i tractament de COVs. Anunci d'informació pública sobre la sol·licitud de modificació substancial de l'autorització ambiental sense declaració d'impacte ambiental de l'activitat de flexografia industrial, promoguda per Silvalac, S.A., als termes municipals dels Pallaresos i la Secuita-Exp. T1CS150134. Departament de Territori i Sostenibilitat. Generalitat de Catalunya) la següent informació d'interès:

- Focus emissors considerats subjecte a control reglamentari:

Xemeneia destructor tèrmic amb els següents requeriments:

Nivells d'emissió de NO_x expressat com a NO₂: 450 mg/Nm³

Nivells d'emissió de CO: 100 mg/Nm³

Nivells d'emissió de COV (expressat com a COT) : 100 mg/Nm³

Emissions difuses: l'empresa haurà de complir amb els límits d'emissions difuses establerts a l'Annex II del real Decret 117/2003 sobre limitacions de compostos orgànics volàtils per l'ús de dissolvents

- Utilització de dissolvents

Formulació de tintes:

Bases de tintes

Vernissos

Dissolvents: Acetat d'etil, etoxi-propanol i barreja d'alcohol etílic, isopropílic i propanol

5. RESULTATS

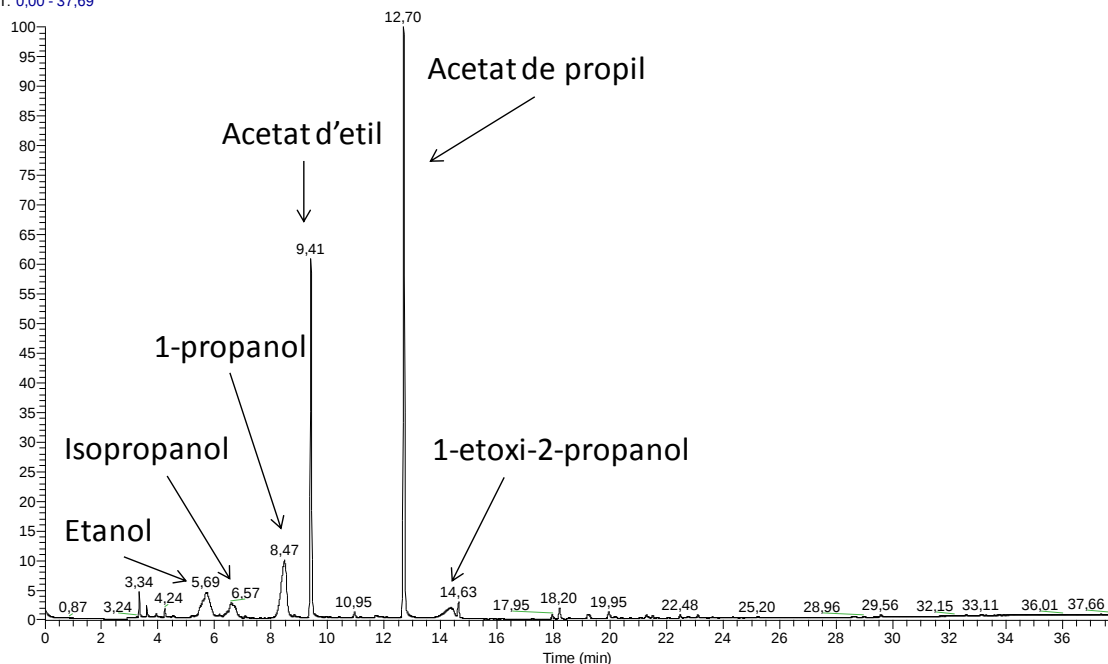
El control realitzat, segons la normativa i metodologies descrites als apartats anteriors, ha permès obtenir els següents resultats:

5.1. Anàlisi qualitativa

A la figura 2 es poden observar els cromatogrames de les mostres de 12 hores (Punt 1) i del perímetre de l'activitat de flexografia industrial (Punt 2).

a)

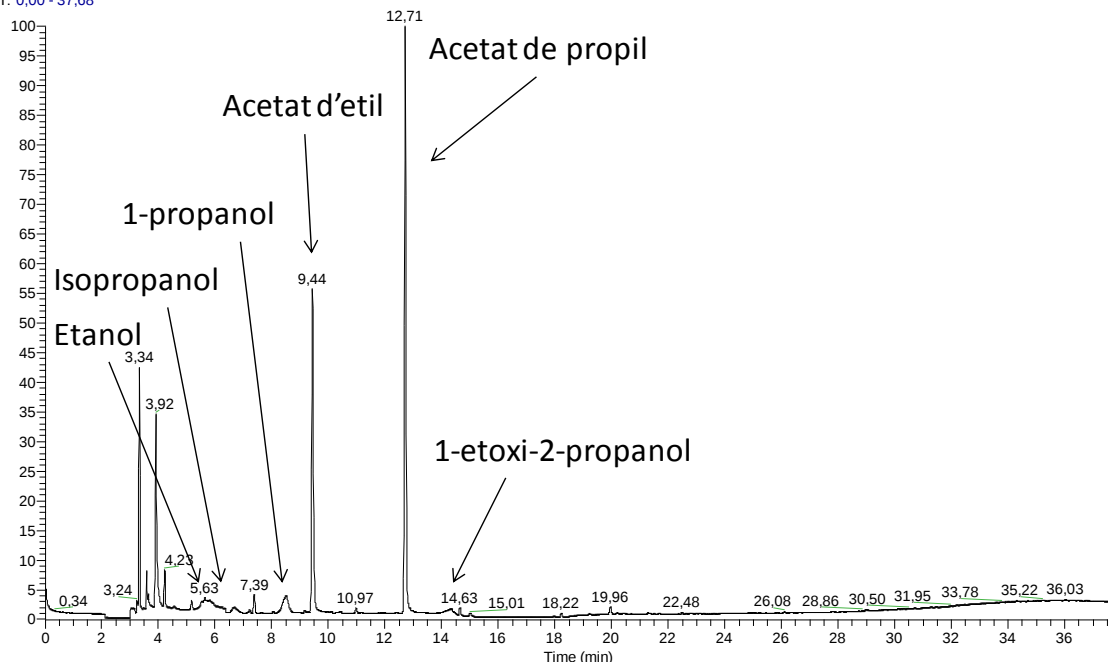
RT: 0,00 - 37,69



NL:
1,31E9
TIC F: MS
18112603

b)

RT: 0,00 - 37,68



NL:
3,52E8
TIC F: MS
18112604

Figura 2. Cromatogrames mostrant els compostos més abundants de les mostres: a) Punt 1: casa veí ; b) Punt 2: perímetre activitat

La similitud de les dues mostres indica que la presència dels compostos més abundants a l'aire provenen de l'activitat de flexografia industrial. Així mateix, el perfil de la mostra de 12 hores presa a l'aire exterior de la casa del veí no és el que es

troba habitualment en àrees urbanes amb impactes de trànsit i activitats domèstiques, on els compostos més abundants són el toluè i els xilens. Finalment, els compostos 1-etoxi-2-propanol i acetat de propil no són compostos que es trobin de forma habitual en àrees urbanes no impactades per activitats industrials. Els compostos detectats com l'acetat d'etil, 1-etoxi-2-propanol, etanol, propanol i isopropanol són els mateixos que utilitza l'activitat de flexografia industrial segons la relació d'utilització de dissolvents en el document nº20. Ús de dissolvents i tractament de COVs, referenciat a l'apartat 4.

5.2 Anàlisi quantitativa

L'anàlisi quantitativa s'ha realitzat mitjançant la identificació prèvia dels compostos en el control realitzat, i posteriorment determinant la concentració d'aquells qualificats com a carcinògens, potencials carcinògens, tòxics, nocius, irritants i amb component d'olor. Els nivells de concentració determinats per famílies químiques de compostos es relacionen a la taula 1.

Taula 1. Nivells de concentració de compostos orgànics volàtils per famílies químiques determinats als dos punts de control

PERÍODE DE CONTROL	23/11/2018	15 i 16/11/2018
PUNT CONTROL	Punt 1 (C/Raval)	Punt 2 (perímetre)
FAMÍLIES COMPOSTOS	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
TCOV	802	2549
Total alcans	0,64	5,00
Total hidrocarburs aromàtics	13,1	27,8
Total alcohols	499	887
Total cetones	69,5	349
Total organoclorats	0,43	2,90
Total aldehids	12,9	47,1
Total èsters	173	1120
Total àcids carboxílics	5,17	21,9
Total terpens	2,28	10,6
Total organosofrats	0,01	0,11
Total èters	0,49	0,17
Total furans	n.d.	n.d.
Total glicols	23,9	63,3
Total organonitrogenats	0,97	10,6
Total diens	1,00	4,00

A la taula 2 de l'Annex I es poden observar les concentracions dels COVs quantificats de forma individual.

6. CRITERIS DE QUALITAT DE L'AIRE

Per la valoració dels nivells de concentració de COV registrats al punt de control, s'han utilitzat els següents criteris de qualitat:

- 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: $< 200 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$

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

- 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. 4ª Edició, Madrid, 587 pàgines.

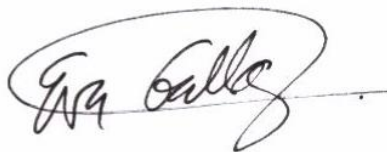
7. CONCLUSIONS

El programa de control realitzat a Els Pallaresos permet obtenir les següents conclusions:

- a) Els perfils dels cromatogrames de la mostra de 12 hores a l'aire exterior del C/Raval i la mostra del perímetre de l'activitat de flexografia industrial són molt similars, indicant que els compostos majoritaris que s'observen al C/Raval provenen de l'esmentada planta, coincidint amb la relació de dissolvents utilitzats per l'esmentada activitat i relacionats al document nº 20 referenciat a l'apartat 4 del present informe. Així mateix, el perfil cromatogràfic de la mostra al C/Raval no és l'habitual en àrees urbanes amb impactes de trànsit i activitats domèstiques. Finalment, dos compostos, l'acetat de propil i l'1-etoxi-2-propanol, no són determinats habitualment en àrees urbanes sense impacte industrial.
- b) A nivell de compost individual, tant a la mostra de 12 hores de l'aire exterior del C/Raval com a la mostra del perímetre de l'activitat de flexografia industrial són importants els nivells de concentració respectius de l'1-propanol (375 i $486 \mu\text{g}/\text{m}^3$), l'etanol (87 i $213 \mu\text{g}/\text{m}^3$), l'acetat d'etil (87 i $652 \mu\text{g}/\text{m}^3$), l'acetat de

propil (85 i $467 \mu\text{g}/\text{m}^3$), l'isopropanol (36 i $186 \mu\text{g}/\text{m}^3$), i l'1-etoxi-2-propanol (22 i $59 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Tot i això, camp compost quantificat supera el criteri de qualitat VLA/420. Pel que fa als llindars d'olor, les concentracions de propanal i l'acetaldehid superen el seu llindar d'olor en ambdues mostres, i l'acetat de propil en la mostra de perímetre.

- c) A nivell de concentració global (TCOV), els nivells de concentració a l'aire exterior de casa del veí (C/Raval) ($802 \mu\text{g}/\text{m}^3$), superen el criteri de confort fixat per a aire interior per la norma UNE 171330-2:2014 ($200 \mu\text{g}/\text{m}^3$), i es troben en rang d'exposició multifactorial ($200 - 3000 \mu\text{g}/\text{m}^3$) segons el Report 19 de la Comissió Europea (*Indoor Air Quality and its Impact on Man*).
- d) Els valors de concentració determinats es corresponen a un control puntual amb l'objectiu de la caracterització dels compostos i avaluar la contribució dels alcohols al TCOV. En aquest control de COVs a l'àrea urbana els alcohols representen el 62% del TCOV. Aquest fet és rellevant, donat a que per què es generi una tipologia de fongs com la que presenten diferents edificis del nucli urbà d'Els Pallaresos, calen uns nivells importants de concentració d'alcohols a l'aire. Caldria, de totes maneres, un major nombre de controls de COVs per determinar amb més exactitud l'interval de concentració real d'alcohols que es registra a l'àrea urbana.



Eva Gallego
Dra. Ciències Ambientals



Fco. Javier Roca
Dr. Enginyeria Industrial



**ANNEX I: Nivells de concentració individual de compostos orgànics
volàtils**

Taula 2. Nivells de concentració individual de compostos orgànics volàtils

DATA CONTROL			23/11/2018	15 i 16/11/2018
PUNT CONTROL			Punt 1 (C/Raval)	Punt 2 (perímetre)
COMPOST	VLA/420	L.O.	µg/m ³	µg/m ³
Alcans				
hexà	171	107000	0,13	2,88
decà	n.v.	11300	0,36	0,44
ciclohexà	1667	165000	0,15	1,69
Total alcans			0,64	5,00
Hidrocarburs aromàtics				
benzè	5	1500	0,91	4,05
toluè	457	3800	2,34	7,05
etilbenzè	1050	400	1,57	2,58
m+p-xilè	526	770	3,20	6,95
estirè	205	12	1,15	0,69
o-xilè	526	770	0,47	1,09
propilbenzè	n.v.	14400	0,07	0,13
m+p-etiltoluè	n.v.	42	0,79	0,74
o-etiltoluè	n.v.	370	0,26	0,49
1,3,5-trimetilbenzè	238	10700	0,21	0,40
1,2,4-trimetilbenzè	238	140	0,90	1,94
1,2,3-trimetilbenzè	238	n.v.	0,22	0,42
naftalè	126	7	0,69	0,19
2-metilnaftalè	n.v.	4	0,17	0,35
1-metilnaftalè	n.v.	n.v.	0,11	0,05
fenol	19	39	0,11	0,63
Total hidrocarburs aromàtics			13,1	27,8
Alcohols				
etanol	4548	2000	86,8	213
isopropanol	1191	8000	36,1	186
1-butanol	145	480	0,44	0,85
etilhexanol	n.v.	400	0,14	1,24
1-propanol	1191	3000	375	486
Total alcohols			499	887
Cetones				
acetona	2881	8600	4,96	14,3
metiletilcetona	1429	5700	64,2	335
metilisobutylcetona	198	140	n.d.	n.d.
ciclohexanona	98	880	n.d.	n.d.
biacetil	n.v.	1	0,29	n.d.
Total cetones			69,5	349

Taula 2 (Cont.) Nivells de concentració individual de compostos orgànics volàtils

DATA CONTROL			23/11/2018	15 i 16/11/2018
PUNT CONTROL			Punt 1 (C/Raval)	Punt 2 (perímetre)
COMPOST	VLA/420	L.O.	µg/m ³	µg/m ³
Organoclorats				
diclorometà	421	4100	0,10	1,40
cloroform	24	500	0,05	0,31
tetraclorur de carboni	76	1260000	0,23	0,94
tricloroetilè	131	3900	0,02	0,13
tetracloroetilè	410	8300	0,02	0,12
p-diclorobenzè	291	730	0,002	n.d.
Total organoclorats			0,43	2,90
Aldehids				
hexanal	n.v.	25	0,09	0,97
heptanal	n.v.	61	n.d.	n.d.
benzaldehyd	n.v.	10	0,61	0,36
propanal	110	4	6,58	8,70
acetaldehyd	110	2,7	5,00	29,9
pentanal	426	30	n.d.	n.d.
octanal	n.v.	10	0,26	1,91
nonanal	n.v.	20	0,37	5,22
Total aldehids			12,9	47,1
Èsters				
acetat de metil	1467	22000	0,95	0,06
acetat d'etil	3476	4600	87,1	652
acetat de butil	1724	7700	0,22	0,40
acetat de propil	2021	200	85,0	467
Total èsters			173	1120
Àcids				
àcid acètic	60	90	5,17	21,9
Total àcids			5,17	21,9
Terpens				
a-pinè	269	230	1,34	8,47
b-pinè	269	8900	0,22	1,04
limonè	262	1700	0,62	1,01
p-cimè	n.v.	200	0,07	0,13
càmfora	31	52	0,04	n.d.
Total terpens			2,28	10,6
Organosofrats				
dimetil sulfur	62	27	0,01	0,11
Total organosofrats			0,01	0,11

Taula 2 (Cont.) Nivells de concentració individual de compostos orgànics volàtils

DATA CONTROL			23/11/2018	15 i 16/11/2018
PUNT CONTROL			Punt 1 (C/Raval)	Punt 2 (perímetre)
COMPOST	VLA/420	L.O.	µg/m ³	µg/m ³
Èters				
tert-butilmetilèter	437	183	0,02	0,09
tert-etilbutilèter	50	55250	0,47	0,08
Total èters			0,49	0,17
Furans				
tetrahidrofurà	357	90000	n.d.	n.d.
Total furans			n.d.	n.d.
Glicols				
1-metoxi-2-propanol	893	37000	1,28	n.d.
2-butoxietanol	233	500	0,77	4,67
1-etoxi-2-propanol	n.v.	n.v.	21,9	58,7
Total glicols			23,9	63,3
Organonitrogenats				
acetonitril	162	1950000	0,01	1,21
acrilonitril	11	3400	0,14	n.d.
isocianat de ciclohexil	n.v.	n.v.	0,82	9,37
isotiocianat de ciclohexil	n.v.	n.v.	n.d.	n.d.
Total organonitrogenats			0,97	10,6
Diens				
1,3-butadiè	11	220	1,00	4,00
Total diens			1,00	4,00
Total COV (µg/m³)			802	2549

n.v.: sense valor publicat

n.d.: no detectat

VLA/420: Criteri de qualitat aire exterior per a períodes de 24 hores

L.O. Llindar d'olor



Superació del llindar d'olor