

SPRAWOZDANIE JRC "NAUKA DLA POLITYKI"

Raport referencyjny JRC na temat monitorowania emisji do powietrza i wody z instalacji IED

*Dyrektywa w sprawie emisji przemysłowych
2010/75/UE (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola)*

Thomas Brinkmann, Ralf Both, Bianca Maria Scalet, Serge Roudier, Luis Delgado Sancho

2018



Raport referencyjny JRC na temat monitorowania emisji do powietrza i wody z instalacji IED

Dyrektywa w sprawie emisji przemysłowych 2010/75/UE (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola)

Autorzy:

Thomas Brinkmann
Ralf Both
Bianca Maria Scalet
Serge Roudier
Luis Delgado Sancho

2018

Niniejsza publikacja jest raportem Science for Policy wydanym przez Wspólne Centrum Badawcze (JRC), służbę ds. nauki i wiedzy Komisji Europejskiej. Ma on na celu dostarczenie opartego na dowodach naukowego wsparcia dla europejskiego procesu kształtowania polityki. Wyrażone wyniki naukowe nie oznaczają stanowiska Komisji Europejskiej w zakresie polityki. Ani Komisja Europejska, ani żadna osoba działająca w imieniu Komisji nie ponosi odpowiedzialności za sposób wykorzystania niniejszej publikacji.

Informacje kontaktowe

Nazwa: European IPPC Bureau

Adres: Joint Research Centre, Edificio Expo c/ Inca Garcilaso 3, E-41092 Sewilla, Hiszpania

E-mail: JRC-B5-EIPPCB@ec.europa.eu

Tel.: +34 95 4488 284

JRC Science Hub

<https://ec.europa.eu/jrc>

Nota prawna

Zgodnie z decyzją Komisji z dnia 12 grudnia 2011 r. w sprawie ponownego wykorzystania dokumentów Komisji (2011/833/UE), obecny dokument BREF podlega swobodnemu ponownemu wykorzystaniu, z wyjątkiem części objętych prawami osób trzecich, które mogą być obecne w dokumencie (takim jak obrazy, tabele, dane, materiały pisemne lub podobne), których prawa muszą zostać nabyte osobno od ich posiadaczy praw do dalszego wykorzystania). Komisja Europejska nie ponosi odpowiedzialności za jakiegokolwiek skutki wynikające z ponownego wykorzystania niniejszej publikacji. Każde ponowne użycie jest uzależnione od potwierdzenia źródła i braku zniekształcenia oryginalnego znaczenia lub wiadomości.

JRC112164

EUR 29261 EN

PDF

ISBN 978-92-79-86853-5

ISSN 1831-9424

doi:10.2760/344197

Luksemburg: Urząd Publikacji Unii Europejskiej, 2018

© Unia Europejska, 2018

Jak zacytować ten raport: Thomas Brinkmann, Ralf Both, Bianca Maria Scalet, Serge Roudier, Luis Delgado Sancho; *JRC Reference Report on Monitoring of Emissions to Air and Water from IED Installations*; EUR 29261 EN; doi 10.2760/344197

Wszystkie obrazy © Unia Europejska, 2018, z wyjątkiem przypadków, gdy cytowane jest inne źródło. Autorzy grafiki z okładki, od lewej do prawej i od góry do dołu: 1. Próbkę wody: © Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen – Klaus Selent; 2. Pracownik patrzący na komin: © EU; 3. Chromatograf jonowy: © JRC; 4. Laboratorium analityczne - naukowiec z pipetą i zlewką: © fotolia.com – Romolo Tavani; 5. Zautomatyzowany wielokolumnowy system oczyszczania próbki do oczyszczania ekstraktów środowiskowych do analizy dioksyn, PCB i innych trwałych zanieczyszczeń organicznych (ang. Persistent Organic Pollutants - POP): © JRC.

Tytuł Raport referencyjny JRC na temat monitorowania emisji do powietrza i wody z instalacji IED

Abstrakt

Monitorowanie emisji do powietrza i wody stanowi ważny element zapobiegania i zmniejszania zanieczyszczenia pochodzącego z instalacji przemysłowych oraz zapewnienia wysokiego poziomu ochrony środowiska jako całości. Dlatego dyrektywa w sprawie emisji przemysłowych 2010/75/UE (IED) w wielu przypadkach dotyczy monitorowania emisji.

W niniejszym sprawozdaniu referencyjnym JRC dotyczącym monitorowania (ROM) podsumowano informacje dotyczące monitorowania emisji do powietrza i wody z instalacji IED, zapewniając w ten sposób praktyczne wskazówki dotyczące stosowania najlepszych dostępnych technik (BAT) w sprawie monitorowania, aby pomóc właściwym organom w określeniu monitorowanie wymagań w pozwoleniach instalacji IED.

Ponadto informacje i zalecenia przedstawione w niniejszym dokumencie mogą pomóc Technicznym Grupom Roboczym (ang. Technical Working Group - TWG) w wyciągnięciu wniosków dotyczących BAT podczas opracowywania i przeglądu dokumentów referencyjnych BAT (BREF).

Wydrukowano w Isprze (Włochy)

Podziękowania

Raport referencyjny JRC na temat monitorowania emisji do powietrza i wody z instalacji IED (ROM) został opracowany przez Europejskie Centrum Zintegrowanego Zapobiegania i Kontroli Zanieczyszczeń (EIPPCB) we Wspólnym Centrum Badawczym Komisji Europejskiej (JRC) pod nadzorem Serge'a Roudiera (Kierownika EIPPCB) i Luisa Delgado (Kierownika Jednostki Gospodarki Obiegu Zamkniętego i Przywództwa Przemysłowego).

Autorami ROM EIPPCB byli pan Thomas Brinkmann, pan Ralf Both i pani Bianca- Maria Scalet.

Niniejszy dokument został opracowany przez EIPPCB na podstawie:

1. dokumentu referencyjnego dotyczącego ogólnych zasad monitorowania (MON REF [3, COM 2003]), który zastępuje ten dokument;
2. ogólnie dostępnych informacji na temat monitorowania emisji, w szczególności norm EN;
3. doświadczeń wynikających z wymiany informacji między państwami członkowskimi, zainteresowanymi branżami, organizacjami pozarządowymi promującymi ochronę środowiska i Komisją na mocy art. 13 dyrektywy w sprawie emisji przemysłowych (IED) [24, EU 2010]; i
4. wymiany informacji między grupą ekspertów ds. monitorowania (MEG), która została utworzona w celu opracowania tego dokumentu.

Następujący członkowie MEG odegrali szczególnie aktywną rolę w wymianie informacji:

- Państwa członkowskie UE: Austria, Belgia, Czechy, Dania, Finlandia, Francja, Niemcy, Grecja, Irlandia, Holandia, Hiszpania, Szwecja i Wielka Brytania;
- stowarzyszenia przemysłowe: British Glass, Cefic, CEMBUREAU, Cerame-Unie, CEWEP, CONCAWE, ESWET, EuLA, EURELECTRIC, EUROFER, Eurometaux, ECGA/EUROMINES;
- pozarządowa organizacja promująca ochronę środowiska: EEB;
- Europejski Komitet Normalizacyjny (CEN): Komitety techniczne CEN/TC 230 "Analiza wody" i CEN/TC 264 "Jakość powietrza".

Cały zespół EIPPCB przyczynił się do opracowania i recenzowania tego dokumentu.

Niniejszy dokument jest jednym z serii przewidzianych dokumentów wymienionych poniżej (w chwili pisania niniejszego dokumentu zostały sporządzone następujące dokumenty):

Dokument referencyjny dotyczący najlepszych dostępnych technik	Kod
Przemysł ceramiczny	CER
Wspólne systemy oczyszczania/zagospodarowania ścieków i gazów odlotowych w sektorze chemicznym	CWW
Emisje pochodzące z magazynowania	EFS
Efektywność energetyczna	ENE
Przemysł przetwórstwa metali żelaznych	FMP
Przemysł spożywczy, napojów i mleczny	FDM
Przemysłowe systemy chłodzenia	ICS
Intensywna hodowla drobiu lub świń	IRPP
Produkcja żelaza i stali	18
Duże instalacje spalania	LCP
Nieorganiczne substancje chemiczne o dużej objętości - amoniak, kwasy i nawozy	LVIC-AAF
Nieorganiczne chemikalia o dużej objętości - przemysł substancji stałych i innych	LVIC-S
Zarządzanie osadami i odpadami w działalności górniczej	MTWR
Produkcja szkła	GLS
Wytwarzanie organicznych wysokogatunkowych substancji chemicznych	OFC
Przemysł metali nieżelaznych	NFM
Produkcja cementu, wapna i tlenku magnezu	CLM
Przemysł chloro-alkaliczny	CAK
Produkcja chemikaliów organicznych o dużej objętości	LVOC
Produkcja polimerów	POL
Produkcja masy celulozowej, papieru i tektury	PP
Produkcja specjalistycznych chemikaliów nieorganicznych	SIC
Produkcja paneli drewnopochodnych	WBP
Rafinacja ropy naftowej i gazu ziemnego	REF.
Rzeźnie i produkty uboczne zwierząt	SA
Przemysł kowalstwa i odlewnictwa	SF
Obróbka powierzchniowa metali i tworzyw sztucznych	STM
Obróbka powierzchni za pomocą rozpuszczalników organicznych	STS
Garbowanie skór i skórek	TAN
Przemysł tekstylny	TXT
Spalanie odpadów	WI
Utylizacja odpadów	WT
Dokument referencyjny	
Aspekty ekonomiczne i skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska	ECM
<i>Monitorowanie emisji z instalacji IED do powietrza i wody (ROM)</i>	<i>ROM</i>

Wersje elektroniczne projektów i sfinalizowanych dokumentów są publicznie dostępne i można je pobrać ze strony <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/>.

PRZEDMOWA

W 2012 r. Komisja Europejska podjęła decyzję o opracowaniu raportu referencyjnego JRC w sprawie monitorowania (ROM) na mocy dyrektywy w sprawie emisji przemysłowych (IED) [[24, UE 2010](#)]. ROM opiera się na rewizji dokumentu referencyjnego dotyczącego ogólnych zasad monitorowania (MON REF [[3, COM 2003](#)]), który został przyjęty przez Komisję w lipcu 2003 r. na mocy dyrektywy IPPC (96/61/WE) (następnie uchylonej i zastąpionej dyrektywą 2008/1/WE).

ROM zastępuje MON REF, chociaż nie obejmuje wszystkich tematów, zwłaszcza oceny zgodności.

ROM podsumowuje ogólne i powszechnie dostępne informacje zebrane przez Europejskie Biuro IPPC z różnych źródeł, takich jak międzynarodowe i krajowe normy, a także publikacje naukowe. Niektóre państwa członkowskie również dostarczyły specjalne uwagi podsumowujące swoje praktyki w zakresie monitorowania. Wszystkie zgromadzone informacje, o ile nie są chronione prawem autorskim, zostały udostępnione grupie ekspertów monitorujących (ang. Monitoring Expert Group - MEG), która przeprowadziła wymianę poglądów. Wszystkie wkłady są uznawane z wdzięcznością.

ROM nie interpretuje IED [[24, EU 2010](#)]. Zgodnie z art. 16 ust. 1 dyrektywy IED wymogi dotyczące monitorowania w pozwoleniach opierają się na wnioskach dotyczących monitorowania opisanych w konkluzjach dotyczących BAT. W tym kontekście ROM może służyć jako punkt odniesienia dla poprawy spójnego stosowania konkluzji dotyczących BAT i Dyrektywy poprzez zapewnienie dodatkowych wskazówek dotyczących monitorowania standardów, strategii i praktyk.

Niniejszy dokument ma na celu informowanie podmiotów zaangażowanych we wdrażanie dyrektywy o ogólnych aspektach monitorowania emisji, a także gromadzenie informacji na temat monitorowania, które mogą być przydatne przy opracowywaniu lub przeglądach dokumentów BREF i ich konkluzjach dotyczących BAT.

Ponieważ praktyki monitorowania zmieniają się w czasie, niniejszy dokument zostanie poddany przeglądowi i odpowiednio zaktualizowany. Wszystkie uwagi i sugestie należy kierować do Europejskiego Biura IPPC pod następującym adresem:

European Commission
Joint Research Centre
Directorate B: Growth and Innovation
Circular Economy and Industrial Leadership Unit
European IPPC Bureau
Edificio Expo
c/ Inca Garcilaso, 3
E-41092 Sewilla, Hiszpania
Telefon: +34 95 4488 284
Faks: +34 95 4488 426
E-mail: jrc-b5-eippcb@ec.europa.eu
Internet: <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu>

Raport referencyjny JRC na temat monitorowania emisji do powietrza i wody z instalacji IED

PRZEDMOWA	I
1 WPROWADZENIE	1
2 CEL I ZAKRES	3
3 OGÓLNE ASPEKTY MONITOROWANIA	5
3.1 DEFINICJE	5
3.2 MOŻLIWE CELE MONITOROWANIA	6
3.3 OGÓLNE PODEJŚCIE DO PODEJMOWANIA DECYZJI W SPRAWIE ODPOWIEDNIEGO SCHEMATU MONITOROWANIA	7
3.3.1 Przegląd	7
3.3.2 Podejście oparte na ryzyku	7
3.3.3 Pomiary bezpośrednie i metody pośrednie	10
3.3.3.1 Przegląd	10
3.3.3.2 Pomiary bezpośrednie	11
3.3.3.2.1 Pomiary regularne	11
3.3.3.2.1.1 Pomiary ciągłe	11
3.3.3.2.1.2 Pomiary okresowe	11
3.3.3.2.1.3 Pomiary ciągłe w porównaniu do pomiarów okresowych	12
3.3.3.2.2 Pomiary kampanii	12
3.3.3.3 Metody pośrednie	12
3.3.3.3.1 Parametry zastępcze	12
3.3.3.3.2 Bilanse masy	14
3.3.3.3.3 Współczynniki emisji	15
3.3.3.3.4 Inne obliczenia	16
3.4 ZAPEWNIANIE JAKOŚCI	17
3.4.1 Przegląd	17
3.4.2 Kwalifikacje personelu i laboratorium	17
3.4.3 Metody standaryzowane	19
3.4.4 Przetwarzanie danych	21
3.4.4.1 Przegląd	21
3.4.4.2 Uśrednianie wyników pomiarów	21
3.4.4.3 Niepewność pomiaru	23
3.4.4.4 Granica wykrywalności i granica oznaczalności	26
3.4.4.5 Wartości skrajne	28
3.5 NORMALNE I INNE NIŻ NORMALNE WARUNKI DZIAŁANIA - ODPOWIEDNIE WARUNKI POMIAROWE	30
4 MONITOROWANIE EMISJI DO POWIETRZA	33
4.1 PRZEGLĄD	33
4.2 CZYNNIKI ZANIECZYSZCZAJĄCE POWIETRZE	34
4.3 POMIARY CIĄGŁE/OKRESOWE	35
4.3.1 Pomiary ciągłe w porównaniu do pomiarów okresowych	35
4.3.2 Pomiary ciągłe	37
4.3.2.1 Ogólne normy EN	37
4.3.2.2 Zapewnianie jakości	38
4.3.2.2.1 Legalizacja	38
4.3.2.2.2 Zapewnienie jakości w działaniu	39
4.3.2.3 Miejsce, przekrój, płaszczyzna i punkt pomiaru/pobierania próbek	40
4.3.2.4 Analiza	41
4.3.2.4.1 Ekstrakcyjny i nieekstrakcyjny AMS	41

4.3.2.4.2	Metody certyfikowanego AMS.....	42
4.3.2.4.3	Ciągłe pomiary rtęci	43
4.3.2.5	Warunki odniesienia/warunki standardowe	43
4.3.2.5.1	Przegląd	43
4.3.2.5.2	Uwagi szczegółowe dotyczące pomiarów ciągłych	44
4.3.2.6	Przetwarzanie danych	44
4.3.2.7	Raportowanie	45
4.3.2.8	Sporządzenie lub przegląd BREF	45
4.3.3	Pomiary okresowe	46
4.3.3.1	Ogólne normy EN	46
4.3.3.2	Zapewnienie jakości	47
4.3.3.2.1	Legalizacja.....	47
4.3.3.2.2	Zapewnienie jakości w działaniu	47
4.3.3.3	Cel pomiaru i plan pomiarów	47
4.3.3.4	Warunki działania.....	48
4.3.3.5	Miejsce, przekrój, płaszczyzna i punkt pomiaru/pobierania próbek.....	48
4.3.3.6	Punkt/pomiaru pobierania próbki	49
4.3.3.7	Liczba pojedynczych pomiarów	50
4.3.3.8	Harmonogram i czas trwania poszczególnych pomiarów	50
4.3.3.9	Częstotliwość pomiaru	51
4.3.3.10	Analiza	52
4.3.3.10.1	Przegląd	52
4.3.3.10.2	Amoniak	52
4.3.3.10.3	Tlenek węgla	52
4.3.3.10.4	Pył	53
4.3.3.10.5	Formaldehyd.....	53
4.3.3.10.6	Chlorki/fluorki gazowe i HCl/HF	53
4.3.3.10.7	Inne gazowe związki organiczne	54
4.3.3.10.8	Rtęć i jej związki	54
4.3.3.10.9	Metale i ich związki.....	55
4.3.3.10.10	Metan.....	55
4.3.3.10.11	Tlenki azotu	55
4.3.3.10.12	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA/PAH)	55
4.3.3.10.13	PCDD/PCDF i dioksynopodobne PCB	56
4.3.3.10.14	Tlenki siarki.....	57
4.3.3.10.15	Całkowity lotny węgiel organiczny (TVOC)	57
4.3.3.11	Warunki odniesienia/warunki standardowe	59
4.3.3.12	Przetwarzanie danych	59
4.3.3.13	Raportowanie	59
4.3.3.14	Sporządzenie lub przegląd BREF	60
4.4	METODY POŚREDNIE	62
4.4.1	Przykłady parametrów zastępczych	62
4.4.1.1	Przegląd.....	62
4.4.1.2	Systemy Zapobiegawczego Monitorowania Emisji (PEMS)	62
4.4.2	Analiza paliwa	63
4.4.3	Sporządzenie lub przegląd BREF	63
4.5	EMISJE ROZPROSZONE	65
4.5.1	Przegląd	65
4.5.2	Definicje	65
4.5.3	Normy EN	66
4.5.4	Inne metody	67
4.5.4.1	Pomiary u źródła	67
4.5.4.2	Metody zdalnego pomiaru	67
4.5.4.2.1	Teledetekcja optyczna	67
4.5.4.2.2	Inne metody zdalnego pomiaru.....	68
4.5.4.3	Obliczenia i szacunki.....	69

4.5.5	Sporządzenie lub przegląd BREF	69
4.6	ZAPACH	70
4.6.1	Przegląd.....	70
4.6.2	Definicje	70
4.6.3	Normy EN	71
4.6.3.1	Przegląd.....	71
4.6.3.2	Dynamiczna olfaktometria.....	72
4.6.3.3	Metoda siatki	73
4.6.3.4	Metoda pióropusza	73
4.6.4	Inne metody	73
4.6.4.1	Przegląd.....	73
4.6.4.2	Przykłady praktyk monitorowania zapachów w Państwach Członkowskich	74
4.6.4.3	Monitorowanie zapachów za pomocą paneli	74
4.6.4.4	Badania zapachów	75
4.6.4.5	Systemy czujników elektronicznych.....	75
4.6.5	Sporządzenie lub przegląd BREF	76
4.7	BIOMONITORING	77
4.7.1	Przegląd.....	77
4.7.2	Definicje	77
4.7.3	Normy EN	77
4.7.4	Inne metody	78
4.7.5	Sporządzenie lub przegląd BREF	78
4.8	KOSZTY.....	79
5	MONITOROWANIE EMISJI DO WODY	81
5.1	PRZEGLĄD.....	81
5.2	CZYNNIKI ZANIECZYSZCZAJĄCE WODĘ	82
5.3	POMIARY CIĄGŁE/OKRESOWE.....	83
5.3.1	Ogólne normy EN.....	83
5.3.2	Systemy monitorowania	84
5.3.3	Pomiary ciągłe w porównaniu do pomiarów okresowych	85
5.3.4	Pomiary ciągłe	87
5.3.4.1	Parametry wody z wyjątkiem przepływu ścieków	87
5.3.4.2	Przepływ ścieków	88
5.3.5	Pomiary okresowe	89
5.3.5.1	Przegląd	89
5.3.5.2	Cel pomiaru i plan pomiarów	89
5.3.5.3	Miejsce i punkt pomiaru/pobierania próbek.....	91
5.3.5.4	Typy próbek	91
5.3.5.4.1	Próbki złożone	91
5.3.5.4.2	Próbki punktowe.....	92
5.3.5.5	Sprzęt do pobierania próbek	93
5.3.5.5.1	Pojemnik na próbki	93
5.3.5.5.2	Ręczne urządzenia do pobierania próbek	94
5.3.5.5.3	Zautomatyzowane urządzenia do pobierania próbek	94
5.3.5.6	Częstotliwość pomiarów/pobierania próbek	95
5.3.5.7	Postępowanie z próbkami i ich przechowywanie.....	96
5.3.5.8	Analiza	97
5.3.5.8.1	Przegląd	97
5.3.5.8.2	Adsorbowalne organicznie związane chlorowce (AOX)	98
5.3.5.8.3	Azot amonowy (NH ₄ -N)	99
5.3.5.8.4	Biochemiczne zapotrzebowanie na tlen (BOD _n)	99
5.3.5.8.5	Chemiczne zapotrzebowanie na tlen (COD/ChZT)/Całkowity węgiel organiczny (TOC/OWO)	100
5.3.5.8.6	Chrom (VI)	101

5.3.5.8.7	Cyjanek	101
5.3.5.8.8	Wskaźnik olejów węglowodorowych (HOI).....	102
5.3.5.8.9	Rtęć	102
5.3.5.8.10	Metale i inne pierwiastki.....	103
5.3.5.8.11	Indeks fenolu	104
5.3.5.8.12	Siarczek	104
5.3.5.8.13	Całkowity azot (TN)/całkowity azot nieorganiczny (N _{inorg})/Całkowity azot metodą Kjeldahla (TKN)	105
5.3.5.8.14	Fosfor całkowity (TP).....	105
5.3.5.8.15	Suma zawieszonych substancji stałych (TSS).....	106
5.3.5.8.16	Zestawy testowe	107
5.3.6	Przetwarzanie danych	108
5.3.7	Raportowanie.....	109
5.3.8	Sporządzenie lub przegląd BREF	110
5.4.	PARAMETRY ZASTĘPCZE	112
5.4.1	Przykłady parametrów zastępczych	112
5.4.2	Sporządzenie lub przegląd BREF	113
5.4.2	Sporządzenie lub przegląd BREF	114
5.5	BADANIA TOKSYCZNOŚCI I CAŁKOWITA OCENA ŚCIEKÓW	114
5.5.1	Testy toksyczności.....	114
5.5.1.1	Przegląd.....	114
5.5.1.2	Normy EN	115
5.5.1.3	Przetwarzanie danych i raportowanie	119
5.5.2	Cała ocena odcieków	120
5.5.3	Sporządzenie lub przegląd BREF	121
5.6	KOSZTY	123
6	UWAGI KOŃCOWE I ZALECENIA DOTYCZĄCE PRZYSZŁYCH PRAC	125
7	ZAŁĄCZNIKI.....	127
A.1.	NORMY I METODY POMIARU EMISJI DO POWIETRZA	127
A.2.	NORMY POMIARU EMISJI DO WODY	133
A.3.	PRZYKŁADY PROGÓW MASOWEGO PRZEPLYWU DLA CIĄGŁEGO POMIARU EMISJI DO POWIETRZA	140
A.4.	WSPÓLCZYNNIKI RÓWNOWAŻNOŚCI TOKSYCZNEJ DLA PCDD/PCDF	141
A.5.	PRZYKŁADY KOSZTÓW MONITOROWANIA EMISJI DO POWIETRZA.....	143
A.6.	PRZYKŁADY OBLICZANIA ŚREDNICH STĘŻEŃ WAŻONYCH PRZEPLYWEM ORAZ ŚREDNI ŁADUNEK WŁAŚCIWY W ŚCIEKACH	151
GŁOSARIUSZ		155
I.	KODY PAŃSTW	155
II.	JEDNOSTKI PIENIĘŻNE	155
III	PREFIKSY JEDNOSTKOWE	156
IV.	JEDNOSTKI	156
V.	ELEMENTY CHEMICZNE	157
VI.	WZORY CHEMICZNE POWSZECHNIE STOSOWANE W NINIEJSZYM DOKUMENCIE.....	158
VII	AKRONIMY.....	160
BIBLIOGRAFIA		165

Lista ilustracji

Ryc. 3.1:	System monitorowania w zależności od ryzyka przekroczenia ELV	9
Ryc. 3.2:	Przykłady tego, jak poziomy emisji mogą się zmieniać w czasie	31
Ryc. 4.1:	Przykład ekstrakcyjnego urządzenia do pobierania próbek	41
Ryc. 4.2:	Strategia pobierania próbek opisana w EN 15259:2007	49
Ryc. 4.3:	Przykład klimatyzowanej obudowy dla AMS	80
Ryc. 5.1:	Przykłady pojemników na próbki	93
Ryc. 5.2:	Przykład kadzi i uchwytu do pobierania próbek	94
Ryc. 5.3:	Przykład automatycznego urządzenia do pobierania próbek	95
Ryc. 5.4:	Przykład zachowania próbki	96
Ryc. 5.5:	Przykład analizatora AOX	98
Ryc. 5.6:	Przykład spektrometru emisji optycznej z plazmą sprzężonego indukcyjnie	103
Ryc. 5.7:	Przykład zestawu testowego ze spektrofotometrem	107
Ryc. 5.8:	Test toksyczności rzęsy wodnej	117
Ryc. 5.9:	Test toksyczności dafni	118
Ryc. 5.10:	Badanie toksyczności dla ikry danio przegowanego	118

Lista tabel

Tabela 3,1:	Przykład czynników ryzyka wpływających na prawdopodobieństwo przekroczenia ELV i skutków przekroczenia wartości ELV w przypadku emisji do wody	8
Tabela 3,2:	Przykłady okresów uśredniania określonych w konkluzjach dotyczących BAT	22
Tabela 3,3:	Maksymalne dopuszczalne rozszerzone niepewności SRM	24
Tabela 3,4:	Maksymalne dopuszczalne rozszerzone niepewności AMS dla dużych obiektów energetycznego spalania i (współ)spalarni odpadów w załącznikach V i VI do IED	25
Tabela 4,1:	Przykłady definicji zanieczyszczeń powietrza	34
Tabela 4,2:	Ważna charakterystyka pomiarów ciągłych i okresowych	35
Tabela 4,3:	Ogólne normy EN właściwe dla ciągłych pomiarów emisji do powietrza	37
Tabela 4,4:	Metody legalizowanego AMS dla najbardziej powszechnych zanieczyszczeń powietrza	42
Tabela 4,5:	Ogólne normy EN i specyfikacje techniczne istotne dla okresowych pomiarów emisji do powietrza	46
Tabela 4,6:	Normy EN dotyczące monitorowania emisji rozproszonych i ulotnych	66
Tabela 4,7:	Normy EN dotyczące pomiarów zapachów	71
Tabela 4,8:	Normy EN dotyczące biomonitoringu z zakładami	77
Tabela 5,1:	Przykłady definicji czynników zanieczyszczających wodę	82
Tabela 5,2:	Ogólne normy EN i specyfikacja techniczna istotne dla monitorowania emisji do wody	83
Tabela 5,3:	Przegląd różnych rodzajów pomiarów i pobierania próbek istotnych dla monitorowania emisji do wody	84
Tabela 5,4:	Ważna charakterystyka pomiarów ciągłych i okresowych	86
Tabela 5,5:	Normy EN dotyczące badań toksyczności	116
Tabela 6,1:	Kluczowe kamienie milowe procesu opracowywania sprawozdania referencyjnego JCB dotyczącego monitorowania emisji do powietrza i wody z instalacji IED (ROM)	125
Tabela 7,1:	Szczegółowe normy dotyczące okresowego pomiaru emisji do powietrza	127
Tabela 7,2:	Metody legalizowanego AMS dla emisji do powietrza	131
Tabela 7,3:	Szczegółowe normy dotyczące pomiaru emisji do wody	133
Tabela 7,4:	Przykłady progów masowego przepływu dla ciągłego pomiaru emisji do powietrza	140
Tabela 7,5:	Współczynniki równoważności toksycznej dla PCDD/PCDF	141
Tabela 7,6:	Przykłady kosztów monitorowania emisji kominów z różnych sektorów przemysłu w Wielkiej Brytanii dostarczone przez operatorów instalacji	143
Tabela 7,7:	Przykłady kosztów ciągłych pomiarów emisji z kominów w Wielkiej Brytanii dostarczone przez producentów urządzeń i dostawców	146
Tabela 7,8:	Przykładowe koszty okresowych pomiarów emisji kominów w Wielkiej Brytanii dostarczone przez laboratoria badawcze	150
Tabela 7,9:	Obliczanie średnich miesięcznych dla parametru mierzonego dziennie - średnie ważone natężeniem przepływu i średnie obciążenie właściwe dla ChZT za miesiąc przy względnie stabilnych natężeniach przepływu	151
Tabela 7,10:	Obliczanie średnich miesięcznych dla parametru mierzonego dziennie - średnie ważone natężeniem przepływu i średnie obciążenie właściwe dla ChZT za miesiąc przy bardziej zróżnicowanych natężeniach przepływu	152
Tabela 7,11:	Obliczanie średnich próbek pobranych w ciągu roku dla parametru mierzonego okresowo - średnie ważone natężeniem przepływu i średnie obciążenie właściwe dla AOX dla względnie stabilnych prędkości przepływu	153

1 WPROWADZENIE

Monitorowanie emisji do powietrza i wody stanowi ważny element zapobiegania i zmniejszania zanieczyszczenia pochodzącego z instalacji przemysłowych oraz zapewnienia wysokiego poziomu ochrony środowiska jako całości. Dlatego dyrektywa w sprawie emisji przemysłowych (IED) [24, UE 2010] dotyczy monitorowania emisji w wielu przypadkach, w tym:

- Konkluzje dotyczące BAT zawierają poziomy emisji związane z najlepszymi dostępnymi technikami (ang. best available techniques - BAT) i powiązaniem z nimi monitorowaniem (art. 3 IED (12)).
- Wymiana informacji na temat najlepszych dostępnych technik (BAT) w celu opracowania i przeglądu BREF dotyczy zastosowanych technik i związanego z nimi monitorowania (art. 13 ust. 2 lit. b) dyrektywy IED).
- Pozwolenia muszą zawierać odpowiednie wymagania dotyczące monitorowania emisji (art. 14 ust. 1 lit. c) i d) dyrektywy IED).
- Wymogi w zakresie monitorowania w stosownych przypadkach opierają się na wnioskach dotyczących monitorowania opisanych w konkluzjach dotyczących BAT (art. 16 ust. 1 IED).
- Właściwy organ podaje do publicznej wiadomości wyniki monitorowania emisji zgodnie z wymogami pozwolenia i przechowywane przez właściwy organ (art. 24 ust. 3 lit. b) dyrektywy IED).

W niniejszym sprawozdaniu referencyjnym JRC dotyczącym monitorowania (ROM) podsumowano informacje dotyczące monitorowania emisji do powietrza i wody z instalacji IED, zapewniając w ten sposób praktyczne wskazówki dotyczące stosowania BAT w sprawie monitorowania, aby pomóc właściwym organom w określeniu monitorowanie wymagań w pozwoleniach instalacji IED. Ponadto informacje i zalecenia przedstawione w niniejszym dokumencie mogą pomóc Technicznym Grupom Roboczym (ang. Technical Working Group - TWG) w wyciągnięciu wniosków dotyczących BAT podczas opracowywania i przeglądu BREF.

2 CEL I ZAKRES

Cel niniejszego sprawozdania referencyjnego JRC dotyczącego monitorowania (ROM) jest dwójaki:

- informowanie właściwych organów i operatorów o ogólnych aspektach monitorowania emisji do powietrza i wody z instalacji objętych zakresem IED;
- zebranie informacji na temat monitorowania emisji, które mogą być przydatne dla członków TWG, w tym Europejskiego Biura IPPC, podczas prac nad BREF i ich konkluzjami dotyczącymi BAT.

W szczególności niniejszy dokument obejmuje zagadnienia związane z monitorowaniem emisji w związku z art. 14 ust. 1 lit. c) i art. 16 dyrektywy w sprawie emisji przemysłowych (IED).

Niniejszy dokument dotyczy ogólnych zasad i innych istotnych aspektów dotyczących monitorowania emisji i związanych z nimi parametrów, które są podstawą decydowania o podejściu i częstotliwości monitorowania, a także gromadzeniu, przetwarzaniu i zgłaszaniu danych z monitorowania. Niniejszy dokument ma na celu promowanie dokładności, niezawodności, reprezentatywności i porównywalności danych monitoringu z instalacji przemysłowych.

Niniejszy dokument obejmuje następujące tematy:

- ogólne aspekty monitorowania, takie jak:
 - cele monitorowania;
 - podejścia do monitorowania, w tym bezpośrednie pomiary i metody pośrednie;
 - zapewnienie jakości, w tym kwalifikacji personelu i laboratorium, stosowanie EN, stosowanie norm EN, ISO i innych, a także niepewność pomiaru;
 - podejścia monitorujące dla innych niż normalne Warunki działania;
- monitorowanie emisji do powietrza (w tym zapachów, emisji rozproszonych i ulotnych, biomonitring) i wody (w tym badań toksyczności), obejmujące:
 - planowanie pomiarów;
 - częstotliwość pomiaru;
 - ciągle i okresowe metody pomiarowe;
 - pomiar, wyrażenie i dokumentacja parametrów peryferyjnych/ ilości odniesienia;
 - przetwarzanie danych;
 - raportowanie;
 - koszty monitorowania;
 - monitorowanie za pomocą metod pośrednich, takich jak parametry zastępcze, bilanse masy i Systemy Zapobiegawczego Monitorowania Emisji (z ang. Predictive Emission Monitoring Systems - PEMS).

Poniższe tematy **nie są uwzględnione** w tym dokumencie:

- Monitorowanie procesu: Monitorowanie parametrów procesu w celu kontroli procesu produkcyjnego. Jeśli zostanie to uznane za stosowne, jest ono objęte sektorowymi BREF.
- Monitorowanie odpadów, z wyjątkiem ścieków i gazów odlotowych.
- Szczegółowe informacje na temat metod monitorowania.
- Uwagi dotyczące monitorowania w odniesieniu do określonych sektorów przemysłowych: Aspekty branżowe są objęte sektorowymi dokumentami BREF, jeżeli zostaną uznane za istotne.
- Monitorowanie gazów cieplarnianych w ramach unijnego systemu handlu uprawnieniami do emisji: Obejmuje to rozporządzenie Komisji (UE) nr 601/2012 w sprawie monitorowania i sprawozdawczości w zakresie emisji gazów cieplarnianych zgodnie z dyrektywą 2003/87/WE Parlamentu Europejskiego i Rady [130, UE 2012].
- Raportowanie zgodnie z Europejskim Rejestrem Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (E-PRTR): Obejmuje to dokument zawierający wytyczne dotyczące wdrażania europejskiego PRTR [131, COM 2006].
- Monitorowanie zużycia (np. energii, wody lub surowców).

- Monitorowanie jakości środowiska, takie jak jakość powietrza atmosferycznego lub powierzchniowego.
- Inspekcja instalacji.
- Ocena zgodności z dopuszczalnymi wielkościami emisji (ang. emission limit values - ELV).

3 OGÓLNE ASPEKTY MONITOROWANIA

3.1 Definicje

Monitorowanie w tym dokumencie oznacza systematyczny nadzór nad zmianami pewnej właściwości chemicznej lub fizycznej emisji. Monitorowanie opiera się na powtarzanych pomiarach lub obserwacjach, z odpowiednią częstotliwością zgodnie z udokumentowanymi i uzgodnionymi procedurami, w celu uzyskania zamierzonych informacji na temat emisji. Informacje te mogą obejmować proste obserwacje wizualne (np. widoczne emisje do powietrza z drzwi, kołnierzy lub zaworów lub zmiany koloru wyładowania) na precyzyjne dane liczbowe (np. stężenie lub ładunek zanieczyszczenia).

Monitorowanie niekoniecznie oznacza pomiar, nawet jeśli terminy są często stosowane zamiennie w powszechnym użyciu. W niniejszym dokumencie mają one następujące znaczenie:

- Pomiar obejmuje zbiór działań w celu określenia wartości danej ilości i tym samym oznacza, że uzyskany zostaje indywidualny wynik ilościowy.
- Monitorowanie może obejmować pomiar wartości określonego parametru, a także śledzenie zmian jego wartości (aby umożliwić kontrolowanie prawdziwej wartości parametru w wymaganym zakresie). Sporadycznie monitorowanie może dotyczyć prostego nadzoru parametru jakościowego bez wartości liczbowych, tj. bez pomiaru. Monitorowanie może również obejmować kombinację pomiarów i obliczeń (zob. Punkt 3.3.3.3).

3.2 Możliwe cele monitorowania

Cele monitorowania są liczne i różnorodne. Na przykład monitorowanie można zastosować aby:

- ocenić zgodność z wymaganiami dotyczącymi zezwoleń;
- znaleźć optymalną równowagę między wydajnością procesu, efektywnością energetyczną, poziomem wejściowym zasobów i poziomem emisji;
- analizować przyczyny niektórych rodzajów zachowania emisji (np. w celu wykrycia przyczyn wahań emisji w normalnych lub innych niż normalne warunkach pracy);
- przewidywać zachowanie emisji instalacji, np. po przekształceniach operacyjnych, awariach operacyjnych lub zwiększeniu wydajności;
- sprawdzać skuteczność systemów redukcji emisji;
- określać względny udział różnych źródeł w całkowitej emisji;
- zapewniać pomiary dla kontroli bezpieczeństwa;
- raportować emisje dla konkretnych ewidencji (np. lokalnych, krajowych i międzynarodowych, takich jak E-PRTR);
- dostarczać dane do oceny wpływu na środowisko (np. dane wejściowe do modeli, mapy obciążeń zanieczyszczeń, ocena skarg);
- ustalać lub pobierać opłaty środowiskowych i/lub podatki.

Operatorzy i właściwe organy powinny dokładnie rozumieć cele monitorowania przed rozpoczęciem monitorowania. Cele i system monitorowania powinny być również jasne dla każdej strony trzeciej, w tym dla kontrahentów, np. akredytowanych laboratoriów badawczych i innych potencjalnych użytkowników danych z monitorowania (np. planistów zagospodarowania przestrzennego, grup interesu publicznego i rządu centralnego). Cele powinny być jasno określone i uwzględnione w planie monitorowania oraz w sprawozdawczości wyników monitorowania (zob. Punkty 4.3 i 5.3).

Jasno określony cel monitorowania, odpowiedni plan monitorowania oparty na standardowych metodach (np. normach EN) oraz system zapewnienia jakości, np. zgodnie z EN ISO/IEC 17025:2017 [1, CEN 2017], pomagają zapewnić dokładność, niezawodność, reprezentatywne i porównywalne dane monitorujące.

Takie informacje z monitorowania można następnie wykorzystać podczas opracowywania i przeglądu BREF, a zwłaszcza w określaniu BAT i związanych z BAT poziomów efektywności środowiskowej (BAT-AEPL), w tym poziomów emisji powiązanych z BAT (BAT-AEL). Aby właściwie ocenić skuteczność technik, wymagana jest duża ilość danych zebranych w długim okresie czasu (np. jeden rok lub więcej lat), aby zapewnić reprezentatywność zebranych danych.

3.3 Ogólne podejście do podejmowania decyzji w sprawie odpowiedniego schematu monitorowania

3.3.1 Przegląd

Zasadniczo istnieją różne podejścia, które można zastosować do monitorowania określonego parametru, chociaż niektóre z nich mogą nie być odpowiednie dla konkretnych zastosowań. Ogólnie rzecz biorąc, podejścia można podzielić na dwie główne grupy: pomiary bezpośrednie (zob. Punkt 3.3.3.2) i metody pośrednie (zob. Punkt 3.3.3.3).

Wybierając jedno lub połączenie tych podejść do monitorowania, dąży się do równowagi między dostępnością metody, dokładnością, wiarygodnością, reprezentatywnością i porównywalnością wyników, poziomem ufności, kosztami i korzyściami dla środowiska.

Wybór parametrów, które należy monitorować, zależy od procesów, stosowanych surowców, paliwa i innych substancji, kluczowych zagadnień środowiskowych i technik stosowanych w celu zapobiegania lub ograniczania emisji. Jest efektywny, jeśli wybrany parametr, który ma być monitorowany, służy również do kontrolowania pracy instalacji. Częstotliwość monitorowania danego parametru różni się znacznie w zależności od potrzeb, ryzyka dla środowiska i przyjętego podejścia do monitorowania [139, Saarinen 1999].

Monitorowanie emisji powinno dostarczać odpowiednich informacji na temat ich zmian w czasie. W tym celu monitoruje się nie tylko konkretne zanieczyszczenia, ale także inne parametry, które mogą służyć do zakwalifikowania emisji, takie jak warunki odniesienia (np. temperatura, ciśnienie, zob. Punkty 4.3.2.5 i 4.3.3.11), przepływ powietrza i wody, surowy materiał wejściowy i obciążenie produkcyjne. Zwykle liczba monitorowanych parametrów przekracza liczbę wskazaną w pozwoleniu lub w konkluzjach BAT dla danego sektora przemysłowego. Wszystkie parametry niezbędne do opisanie emisji i związane z nimi okoliczności powinny być wymienione w planie pomiaru lub pobierania próbek i powinny stanowić część raportu z pomiarów.

W celu podjęcia decyzji w sprawie odpowiedniego systemu monitorowania można zastosować podejście oparte na ryzyku, zgodnie z opisem w poniższym punkcie, szczególnie w przypadkach, gdy system monitorowania nie został już zdefiniowany w istniejących przepisach ustawowych lub wykonawczych.

3.3.2 Podejście oparte na ryzyku

Najlepszą praktyką jest ocena ogólnego ryzyka związanego z (potencjalnymi) emisjami z instalacji do środowiska oraz dostosowanie częstotliwości i zakresu systemu monitorowania do tego ryzyka. Te aspekty programu monitorowania można określić, biorąc pod uwagę i łącząc kilka indywidualnych czynników ryzyka. Można je ocenić, na przykład, jako trywialne, znaczące lub krytyczne. Wymagania dotyczące monitorowania można następnie oceniać w zakresie od minimalnych w przypadku spraw trywialnych do kompleksowych w krytycznych przypadkach. Przykłady czynników ryzyka, które należy rozważyć, obejmują następujące [2, IMPEL 2001]:

- rozmiar i rodzaj instalacji, które mogą determinować jej wpływ na środowisko;
- złożoność źródeł (liczba i różnorodność, charakterystyka źródła (np. źródła obszarowe, emisje kanałowe, emisje szczytowe);
- złożoność procesu, który może zwiększyć liczbę potencjalnych awarii;
- częstotliwość przełączania procesów, zwłaszcza w wielofunkcyjnych zakładach chemicznych;
- możliwe zagrożenia stwarzane przez rodzaj i ilość surowca wejściowego i materiałów paliwowych;
- możliwe skutki środowiskowe i dla zdrowia ludzi wynikające z emisji, biorąc pod uwagę rodzaje zanieczyszczeń i ich tempo uwalniania, a także potencjalne awarie sprzętu obniżającego emisje;
- stabilność emisji;

- bliskość źródła emisji do wrażliwych receptorów środowiskowych;
- obecność zagrożeń naturalnych, takich jak czynniki geologiczne, hydrologiczne, meteorologiczne lub morskie;
- wydajność instalacji w przeszłości i zarządzanie nią;
- stopień niepokoju społecznego, zwłaszcza w odniesieniu do spornych instalacji.

Przykład, w jaki sposób niektóre z tych czynników ryzyka można podzielić na różne poziomy ryzyka, podano w Tabeli 3.1. Indywidualne czynniki ryzyka są podzielone na dwie grupy reprezentujące prawdopodobieństwo zdarzenia i jego wpływ.

Tabela 3.1: Przykład czynników ryzyka wpływających na prawdopodobieństwo przekroczenia ELV i skutków przekroczenia wartości ELV w przypadku emisji do wody

Czynnik ryzyka	Poziom ryzyka		
	Niski	Średni	Wysoki
Czynniki ryzyka wpływające na prawdopodobieństwo przekroczenia ELV			
Liczba poszczególnych źródeł przyczyniających się do emisji	Pojedyncze	Kilka (2 do 5).	Liczny (> 5)
Stabilność warunków pracy	Stabilne	Czasami niestabilne	Niestabilne
Zdolność buforowa oczyszczania ścieków	Wystarczająca, aby poradzić sobie z problemami	Ograniczona	Brak
Zdolność przetwarzania źródła dla nadmiernych emisji	Potrafi radzić sobie ze szczytami (przez reakcję stechiometryczną, nadwymiarowość, oczyszczanie zastępcze)	Ograniczone możliwości	Brak możliwości
Możliwość uszkodzenia mechanicznego z powodu korozji	Brak lub ograniczona korozja	Normalna korozja, objęta projektem	Warunki korozji nadal występują
Elastyczność w produkcji produktu	Pojedyncza dedykowana jednostka produkcyjna	Ograniczona liczba ocen produktów	Wiele gatunków produktów, zakład wielozadaniowy
Zapasy substancji niebezpiecznych	Nieobecne lub zależne od produkcji	Istotne (w porównaniu do ELV)	Duże zapasy
Maksymalne możliwe obciążenie emisyjne (tj. stężenie × natężenie przepływu)	Znacząco poniżej ELV	Okolo ELV	Znacząco powyżej ELV
Czynniki ryzyka wpływające na konsekwencje przekroczenia ELV			
Czas trwania potencjalnej awarii	Krótki (< 1 godziny)	Średni (1 godzina do 1 dzień)	Długi (> 1 dzień)
Ostry wpływ substancji	Brak	Potencjalny	Prawdopodobny
Lokalizacja instalacji	Obszary przemysłowe	Bezpieczna odległość między obszarami przemysłowymi i mieszkalnymi	Obszar mieszkalny w pobliżu
Współczynnik rozcieńczenia w odbiorczym zbiorniku wody	Wysoki (np. powyżej 1 000)	Normalny	Niski (np. mniej niż 10)
Źródło: [3, COM 2003]			

Każda ocena ryzyka powinna uwzględniać lokalne warunki, w tym czynniki ryzyka, które mogą nie być odzwierciedlone w Tabeli 3.1. Ostateczna ocena prawdopodobieństwa lub konsekwencji powinna opierać się na połączeniu wszystkich czynników, a nie pojedynczego, biorąc pod uwagę szczególne wymogi prawne państwa członkowskiego lub regionu.

Wyniki oceny tych czynników można następnie połączyć i przedstawić na prostym schemacie, przedstawiającym prawdopodobieństwo przekroczenia ELV w odniesieniu do skutków przekroczenia tej wartości ELV (Ilustracja 3.1). Kombinacje tych czynników mogą być podejmowane indywidualnie dla każdego przypadku i w taki sposób, aby można było w większym stopniu uwzględniać najważniejsze czynniki.

Lokalizacja wyniku na siatce opartej na ryzyku, jak pokazano na Ilustracji 3.1, określa odpowiednie warunki reżimu monitorowania dla rutynowego działania procesu [3, COM 2003].

Likelihood	High	3	4	4
	Medium	2	3	4
	Low	1	2	3
1 – Occasional 2 – Regular 3 – Frequent 4 – Intensive		Low	Medium	High
		Severity of consequences		

Ryc. 3.1: System monitorowania w zależności od ryzyka przekroczenia ELV

[likelihood – prawdopodobieństwo
high – wysokie
medium – średnie
low – niskie
severity of consequences – nasilenie konsekwencji
occasional – okazjonalne
regular – regularne
frequent – częste
intensive – intensywne]

Odpowiednie schematy monitorowania dla tego związanego z wodą przykładu opartego na 24-godzinnych proporcjonalnych do przepływu próbkach złożonych lub próbkach punktowych, w zależności od przypadku (zob. Punkt 5.3.5), są następujące [3, COM 2003]:

1. **Okazjonalne** - cztery razy w roku do jednej na miesiąc.
2. **Regularne (do częste)** - raz w miesiącu do raz w tygodniu i/lub próbki specjalne w szczególnych przypadkach.
3. **(Regularne do) częste** - raz na tydzień do raz dziennie i/lub próbki punktowe w specjalnych przypadkach.
4. **Intensywne** - raz dziennie lub ciągle lub o wysokiej częstotliwości (tam gdzie stosowne od 3 do 24 próbek punktowych dziennie).

W przypadku emisji do powietrza podejście przedstawione w Tabeli 3.1 należy dostosować, biorąc pod uwagę typowe czynniki, takie jak zdolność i funkcjonowanie systemu redukcji zanieczyszczeń, możliwość emisji rozproszonych lub ryzyko wypadków powodujących nieoczekiwane emisje. Należy również dostosować odpowiednie systemy monitorowania emisji do powietrza i można je zróżnicować w następujący sposób:

1. **Okazjonalne** - okresowe pomiary raz na trzy lata, raz do roku, ewentualnie z towarzyszącym im indykatywnym monitorowaniem między pomiarami.
2. **Regularne (częste)** - okresowe pomiary raz w roku do dwóch razy w roku, ewentualnie towarzyszące indykatywne monitorowanie między pomiarami.
3. **(Regularne do) częste** - ciągle lub okresowe pomiary (kilka razy w roku).
4. **Intensywne** - ciągle pomiary, gdy AMS są dostępne.

Punkt 4.3 szczegółowo opisuje ciągle i okresowe pomiary emisji do powietrza oraz związany z tym indykatywny monitoring.

Przykład istniejącego podejścia opartego na ryzyku można znaleźć w Holenderskich Wytycznych w sprawie emisji zanieczyszczeń dla powietrza. Opiera się na wzroście emisji po awarii techniki redukcji emisji lub środka zintegrowanego z procesem i jest wyrażany jako emisja awarii. Szkodliwość emisji, która występuje dodatkowo, gdy technika redukcji emisji lub technika zintegrowana z procesem zawodzi, jest wyrażana jako wartość kontrolna przepływu masy. Wartość ta opiera się na systemie klasyfikacji i jest różna dla różnych substancji w zależności od ich szkodliwości dla środowiska. Przez podzielenie emisji awarii (w g/h) przez wartość kontrolną masowego natężenia przepływu (w g/h) określa się współczynnik awarii F . Współczynnik awarii F jest wskaźnikiem ciężkości awarii techniki redukcji emisji, a zatem, obliczając współczynnik awarii F , można określić schemat monitorowania i jego rygorystyczność. Można zastosować różne schematy monitorowania o podwyższonej ostrości, w tym następujące [4, NL 2012]:

- parametry istotne z punktu widzenia emisji, które są mierzalnymi wielkościami bezpośrednio lub pośrednio związanymi z ocenianymi emisjami;
- pomiary okresowe; i
- ciągłe pomiary.

3.3.3 Pomiary bezpośrednie i metody pośrednie

3.3.3.1 Przegląd

Istnieje kilka podejść do monitorowania określonego parametru, w tym [2, IMPEL 2001]:

- bezpośrednie pomiary (zob. Punkt 3.3.3.2);
 - pomiary ciągłe (zob. Punkt 3.3.3.2.1.1);
 - pomiary okresowe (zob. Punkt 3.3.3.2.1.2);
 - pomiary kampanii (zob. Punkt 3.3.3.2.2);
- metody pośrednie (zob. Punkt 3.3.3.3);
 - parametry zastępcze (zob. Punkt 3.3.3.3.1);
 - bilansy masy (zob. Punkt 3.3.3.3.2);
 - wskaźniki emisji (zob. Punkt 3.3.3.3.3);
 - inne obliczenia (zob. Punkt 3.3.3.3.4).

Zasadniczo preferowane są bezpośrednie pomiary (szczegółowe ilościowe oznaczanie emitowanych związków), zazwyczaj dlatego, że są prostsze, ale niekoniecznie zawsze są bardziej dokładne. Jednakże w przypadkach, w których bezpośrednie pomiary są złożone, kosztowne i/lub niepraktyczne, inne metody mogłyby być bardziej odpowiednie. Na przykład, gdy użycie parametrów zastępczych zapewnia równie dobrą ocenę rzeczywistej emisji w porównaniu z pomiarem bezpośrednim, metody te mogą być preferowane ze względu na ich prostotę i ekonomiczność. W każdej sytuacji należy porównać wagę i wartość dodaną bezpośrednich pomiarów z możliwością prostszej weryfikacji przy użyciu parametrów zastępczych lub innych metod (takich jak bilans masy).

W przypadku stosowania metod innych niż pomiary bezpośrednie należy ustalić, wykazać i dobrze udokumentować zależność między zastosowaną metodą a parametrem będącym przedmiotem zainteresowania.

W wielu przypadkach dyrektywa IED i przepisy krajowe nakładają wymogi dotyczące metody monitorowania, która ma być stosowana w przypadku konkretnej instalacji, np. obowiązkowe stosowanie odpowiednich norm lub wymóg ciągłych pomiarów. Ponadto przepisy dotyczące monitorowania stanowią zazwyczaj część konkluzji dotyczących BAT, które zgodnie z art. 14 ust. 3 dyrektywy IED stanowią odniesienie dla ustalenia warunków pozwolenia.

Decydując się na podejście monitorujące, ważne są następujące kwestie:

- Dostosowanie do celu, tj. czy jest to metoda odpowiednia do osiągnięcia celów (zob. punkt 3.2)?
- Wymagania prawne, tj. czy metoda jest zgodna z prawodawstwem UE lub krajowym?
- Wyposażenie i wiedza fachowa, tj. czy urządzenia i wiedza fachowa są dostępne dla właściwego zastosowania metody, np. wykwalifikowane laboratorium z odpowiednim wyposażeniem technicznym i doświadczony personel (zob. Punkt 3.4.2)?

W niektórych przypadkach niektóre metody monitorowania mogą nie być dostępne dla parametru będącego przedmiotem zainteresowania. Wybór zależy od kilku czynników, w tym od rodzaju i ilości emisji, prawdopodobieństwa i konsekwencji przekroczenia ELV (jak wyjaśniono w Punkcie 3.3.2), wymaganej dokładności, kosztów, prostoty, szybkości i niezawodności.

3.3.3.2 Bezpośrednie pomiary

3.3.3.2.1 Pomiary regularne

3.3.3.2.1.1 Pomiary ciągłe

Zasadniczo rozważane są dwa rodzaje ciągłych technik pomiarowych (więcej szczegółów patrz Punkty 4.3.2 i 5.3.4) [3, COM 2003]:

- Stałe przyrządy do ciągłego odczytu *in situ* (lub liniowe). Przyrządy te nie muszą wycofywać żadnych próbek do ich analizy i są zwykle zatwierdzone do konkretnych zastosowań. Istnieją dwa możliwe projekty: Komórka pomiarowa jest umieszczona w kanale, rurze lub strumieniu lub nadajnik i odbiornik są umieszczone poza kominem naprzeciwko siebie. Konieczna jest regularna konserwacja i kalibracja tych instrumentów.
- Naprawiono przyrządy do ciągłego odczytu on-line (lub ekstrakcyjne). Przyrządy te w sposób ciągły pobierają próbki ze strumienia wzdłuż linii próbkowania i przenoszą je do stacji pomiarów on-line, gdzie próbki są analizowane w sposób ciągły. Stanowisko pomiarowe może znajdować się daleko od strumienia i dlatego należy zachować ostrożność, aby zachować integralność próbki wzdłuż linii próbkowania. Tego typu sprzęt często wymaga wstępnej obróbki próbki.

3.3.3.2.1.2 Pomiary okresowe

Następujące rodzaje okresowych technik pomiarowych są ogólnie brane pod uwagę (więcej szczegółów - zob. Punkt 4.3.3 i 5.3.5) [3, COM 2003]:

- Przenośne przyrządy używane do serii pomiarów. Przyrządy te są przenoszone i ustawiane w miejscu pomiaru. Normalnie wprowadza się sondę do odpowiedniego portu pomiarowego, aby zmierzyć *in situ* lub pobrać próbkę strumienia i przeanalizować ją on-line. Przyrządy te są odpowiednie do sprawdzania stężenia emisji, a także do kalibracji innych urządzeń monitorujących.
- Analiza laboratoryjna próbek pobranych przez stałe próbniki on-line. Te próbniki pobierają próbkę w sposób ciągły i zbierają w pojemniku. Z tego pojemnika część analizuje się następnie w laboratorium, uzyskując średnie stężenie w stosunku do całkowitej objętości zgromadzonej w pojemniku. Ilość pobranej próbki może być proporcjonalna do czasu lub przepływu i musi być wystarczająca dla zastosowanej techniki pomiarowej.
- Analiza laboratoryjna próbek punktowych. Próbką punktową to próbka pobrana z punktu pobierania próbek w określonym czasie w określonym okresie czasu. Próbka jest następnie analizowana w laboratorium, podając średnią z okresu pobierania próbek, która jest reprezentatywna dla czasu, w którym pobrano próbkę. Ilość pobranej próbki musi być wystarczająca dla zastosowanej techniki pomiaru.

3.3.3.2.1.3 Pomiary ciągłe i okresowe

Ciągłe techniki pomiarowe mają przewagę nad okresowymi technikami pomiarowymi, ponieważ zapewniają większą ilość danych, które mogą ułatwić analizę statystyczną i mogą uwidaczniać okresy różnych warunków pracy. Jednakże ciągłe techniki pomiarowe mogą również mieć pewne wady, np. muszą być regularnie kalibrowane za pomocą okresowych standardowych metod referencyjnych. Zalety i wady pomiarów ciągłych i okresowych omówiono bardziej szczegółowo w Punktach 4.3 i 5.3 wraz z zaleceniami dotyczącymi ich zastosowań.

3.3.3.2.2 Pomiary kampanii

Jednym ze specjalnych rodzajów pomiarów są pomiary kampanii, które są przeprowadzane w odpowiedzi na potrzebę lub zainteresowanie uzyskaniem bardziej wszechstronnych informacji niż te generalnie zapewniane przez rutynowe monitorowanie, które jest głównie wykonywane dla oceny zgodności. Pomiary kampanii zazwyczaj obejmują stosunkowo szczegółowe, a czasem rozległe i drogie pomiary, które zwykle nie są uzasadnione do regularnego przeprowadzania [2, IMPEL 2001].

Sytuacje, w których można przeprowadzać pomiary kampanii, obejmują następujące [2, IMPEL 2001], [3, COM 2003]:

- nowa technika pomiarowa ma zostać wprowadzona i musi zostać zatwierdzona;
- należy zbadać zmienny parametr, aby zidentyfikować podstawowe przyczyny fluktuacji lub ocenić możliwości zmniejszenia zakresu wahań;
- należy zdefiniować i skorelować parametr zastępczy z parametrami procesu lub innymi wartościami emisji;
- rzeczywiste związki/substancje emisji należy określić lub ocenić oprócz regularnego pomiaru parametru sumy;
- za pomocą analiz ekotoksykologicznych należy oceniać wpływ ekologiczny emisji;
- należy określać lotne związki organiczne pod kątem zapachu;
- należy oceniać niepewności pomiaru;
- nowy proces należy rozpocząć bez uprzedniej znajomości wzorców emisji;
- konieczne jest przeprowadzenie wstępnego badania w celu zaprojektowania lub ulepszenia technik zapobiegania lub ograniczania emisji (systemy oczyszczania);
- należy ustalić całkowitą emisję (substancji) z kilku źródeł (rodzaje i cechy);
- należy określić relatywny udział emisji źródła zanieczyszczenia w całkowitym poziomie emisji (źródła emisji ze stopniowania);
- należy zbadać związek przyczynowo-skutkowy.

3.3.3.3 Metody pośrednie

3.3.3.3.1 Parametry zastępcze

Parametry zastępcze są wymiernymi lub możliwymi do obliczenia wielkościami, które mogą być ściśle związane, bezpośrednio lub pośrednio, z konwencjonalnymi bezpośrednimi pomiarami zanieczyszczeń i które w związku z tym mogą być monitorowane i stosowane zamiast bezpośrednich wartości zanieczyszczeń dla pewnych praktycznych celów [2, IMPEL 2001]. Zastosowanie parametrów zastępczych pojedynczo lub w połączeniu lub w połączeniu z pomiarami bezpośrednimi może zapewnić wystarczająco wiarygodny obraz rodzaju i ilości emisji [3, COM 2003].

Parametr zastępczy zwykle jest łatwo i niezawodnie mierzony lub obliczany, co może wskazywać na różne aspekty procesu, takie jak przepustowość, zużycie energii, temperatury, ilości pozostałości (woda, powietrze, stałe odpady) lub stężenia emisji (np. całkowita zawartość węgla lotnych substancji organicznych (TVOC) jako parametr zastępczy dla rozpuszczalników organicznych). Parametr zastępczy może wskazywać, czy inny parametr mieści się w pożądanym zakresie, pod warunkiem, że parametr zastępczy jest utrzymywany w pewnym zakresie [3, COM 2003].

W szczególnych przypadkach może być możliwe uzyskanie bardziej wiarygodnych wyników, jeśli parametr zastępczy zostanie połączony z pomiarami bezpośrednimi.

Ilekcroć zaproponowano parametr zastępczy w celu określenia wartości innego parametru będącego przedmiotem zainteresowania, związek między parametrem zastępczym a parametrem będącym przedmiotem zainteresowania musi zostać wyraźnie zidentyfikowany, przedstawiony i udokumentowany (np. poprzez pomiary kampanii, jak opisano w Punkcie 3.3.3.2.2). Ponadto potrzebna jest możliwość przesłania oceny parametru na podstawie parametru zastępczego [3, COM 2003].

Parametr zastępczy może być przydatny tylko do celów monitorowania, jeśli [2, IMPEL 2001], [3, COM 2003]:

- jest ściśle i konsekwentnie związany z mierzonym zanieczyszczeniem;
- jest bardziej ekonomiczny lub łatwiejszy do monitorowania niż bezpośrednie pomiary lub może dostarczać częstszych informacji;
- może zostać powiązany z określonymi ograniczeniami;
- warunki działania, w których monitorowane są parametry zastępcze, odpowiadają warunkom, w których wymagane są bezpośrednie pomiary;
- jego stosowanie jest ogólnie wspierane i zatwierdzone przez wystarczające dane; oznacza to, że każda dodatkowa niepewność spowodowana parametrem zastępczym jest nieznaczna dla decyzji regulacyjnych;
- jest właściwie opisany, włączając regularną ocenę i działania następcze.

Główne **zalety** stosowania parametrów zastępczych mogą obejmować następujące [2, IMPEL 2001], [3, COM 2003]:

- łatwość i niezawodność pomiarów lub obliczeń;
- zmniejszone koszty;
- wyższa częstotliwość monitorowania przy takich samych lub niższych kosztach;
- wyższa liczba punktów pomiarowych/próbkowania dla tych samych lub niższych kosztów;
- w niektórych przypadkach wyższa dokładność w porównaniu z bezpośrednimi pomiarami;
- możliwość wykrycia innych niż normalne warunków pracy, np. zmian temperatury spalania w celu ostrzeżenia o potencjalnym wzroście emisji dioksyn;
- mniejsze zakłócenia w działaniu procesu w porównaniu z bezpośrednimi pomiarami;
- bardziej uniwersalna użyteczność, np. pomiar temperatury może być przydatny do oceny kilku zagadnień, takich jak efektywność energetyczna, emisja zanieczyszczeń, działanie procesu i kontrola surowca;
- odzyskiwanie uszkodzonych danych monitorowania emisji.

Kluczowe wady stosowania parametrów zastępczych mogą obejmować następujące [2, IMPEL 2001], [3, COM 2003]:

- potencjalnie bardziej wymagająca kalibracja niż w przypadku pomiarów bezpośrednich;
- ograniczenie do wartości względnej, a nie bezwzględnej;
- ważność potencjalnie ograniczona do określonego zakresu warunków działania;
- potencjalnie niższe zaufanie publiczne w porównaniu z pomiarami bezpośrednimi;
- w niektórych przypadkach mniejsza dokładność w porównaniu z pomiarami bezpośrednimi;
- potencjalna nieprzydatność do celów prawnych.

Różne kategorie parametrów zastępczych można rozróżnić na podstawie siły związku między parametrami emisji będącymi przedmiotem zainteresowania a parametrem zastępczym (zob. Punkty 4.4 i 5.4) [3, COM 2003]:

- Ilościowe parametry zastępcze dają wiarygodny obraz ilościowy emisji i mogą zastąpić pomiary bezpośrednie.

- Jakościowe parametry zastępcze dostarczają wiarygodnych informacji jakościowych na temat składu emisji.
- Indykatywne parametry zastępcze dostarczają informacji o działaniu instalacji lub procesu, a zatem dają orientacyjny wgląd w emisję.

Granica między tymi różnymi kategoriami jest do pewnego stopnia niejednoznaczna. Parametry zastępcze mogą być monitorowane okresowo lub w sposób ciągły.

Przykłady różnych kategorii parametrów zastępczych podano w Punktach 4.4.1 i 5.4.1. Metody badań biologicznych są specjalnymi parametrami zastępczymi. Obejmują one biomonitoring w celu określenia wpływu zanieczyszczeń powietrza na organizmy, w tym wpływy wywołanego działalnością przemysłową (zob. Punkt 4.7) oraz testy toksyczności w celu oceny możliwego niebezpiecznego charakteru ścieków (zob. Punkt 5.5).

3.3.3.3.2 Bilanse masy

Bilanse masy można wykorzystać do oszacowania emisji do środowiska z instalacji, procesu lub urządzenia. Procedura zazwyczaj uwzględnia dane wejściowe, akumulacje, wyniki i generowanie lub niszczenie substancji będących przedmiotem zainteresowania, a różnica jest rozliczana jako uwolnienie do środowiska [141, AU 1999].

Wykorzystanie bilansów masy ma największy potencjał, gdy:

- emisje są tego samego rzędu wielkości co wkłady lub produkty;
- ilości substancji (wkład, produkcja, transfer, akumulacja) można łatwo oszacować ilościowo w określonym czasie.

Kiedy część wkładu jest przekształcana (np. surowiec w procesie chemicznym) lub gdy emisja pochodzi z procesu transformacji, metoda bilansu masy może być trudniejsza do zastosowania; w tych przypadkach potrzebna jest równowaga za pomocą pierwiastków chemicznych [141, AU 1999].

Jeżeli bilansy masy mają być stosowane jako monitorowanie powiązane z BAT-AEPL lub powiązane z ELV w zezwoleniu, powinny być dostępne wystarczające dane, które wskazują na stosowalność proponowanego bilansu masy.

Na podstawie [141, AU 1999], następujące proste równanie można zastosować przy szacowaniu emisji przez bilans masy:

Masa całkowita do procesu = akumulacje + masa całkowita z procesu

Stosując to równanie do kontekstu instalacji, procesu lub elementu wyposażenia, równanie to można przepisać w następujący sposób:

Wkłady = produkty + transfery + akumulacja + emisje

gdzie

Wkłady	=	cały przychodzący materiał wykorzystywany w procesie;
Produkty	=	produkty i materiały (np. produkty uboczne) eksportowane z instalacji;
Transfery	=	obejmują substancje zrzucane do kanałów ściekowych, substancje zdeponowane na składowiskach oraz substancje usuwane z instalacji w celu obróbki, recyklingu, przetwarzania, odzyskiwania lub oczyszczania;
Akumulacje	=	materiał zgromadzony w procesie;
Emisje	=	uwolnienia do powietrza, wody, gleby i wód gruntowych; emisje obejmują zarówno rutynowe i przypadkowe uwolnienia, jak i wycieki.

Chociaż bilans masy wydaje się być prostą metodą szacowania emisji, to niepewności powinny być dobrze znane. Dlatego też bilanse masy mają zastosowanie tylko w praktyce, gdy można określić dokładne wielkości wejściowe i wyjściowe. Niedokładności związane z indywidualnym śledzeniem materiału lub inne czynności związane z każdym etapem obsługi materiału mogą powodować duże odchylenia dla całkowitej emisji z instalacji. Niewielki błąd na dowolnym etapie operacji może znacząco wpłynąć na szacunki emisji. Na przykład małe błędy w danych lub parametry obliczeniowe, w tym te używane do obliczania elementów masy dla równania bilansu masy, mogą spowodować potencjalnie duże błędy w ostatecznych szacunkach. Ponadto, gdy pobierane są próbki materiałów wejściowych i/lub wyjściowych, niepoprawne wykorzystanie próbek reprezentatywnych również przyczyni się do niepewności. W niektórych przypadkach niepewność może być wymierna; jeśli tak, to jest to użyteczne przy ustalaniu, czy wartości są odpowiednie dla ich zamierzonego zastosowania [3, COM 2003].

Przykłady zastosowania bilansu masy obejmują analizę paliwa (zob. Punkt 4.4.2) i plany zarządzania rozpuszczalnikami (zob. Punkt 4.5.4.3).

Nawet jeśli bilans masy nie może być wykorzystany do oszacowania emisji, w niektórych przypadkach może być użytecznym narzędziem do lepszego zrozumienia poziomów emisji i zużycia, np. bilansu rtęci w instalacji chloro-alkalicznej ogniwa rtęciowego [140, COM 2014].

3.3.3.3 Współczynniki emisji

Współczynniki emisji to liczby, które można pomnożyć przez współczynnik aktywności (np. wydajność produkcji, zużycie wody, liczba zwierząt), aby oszacować emisje z instalacji. Są one stosowane przy założeniu, że wszystkie jednostki (rolno-) przemysłowe tej samej linii produktów mają podobne wzorce emisji. Czynniki te są szeroko stosowane do określania emisji w małych instalacjach, np. w szczególności w hodowli zwierząt. Są one również powszechnie stosowane do określania emisji rozproszonych (zob. na przykład dokumenty BREF dotyczące produkcji żelaza i stali (IS BREF) [142, COM 2012] oraz rafinacji oleju mineralnego i gazu (REF BREF) [143, COM 2015]).

Współczynniki emisji są zwykle uzyskiwane poprzez testowanie populacji podobnych urządzeń procesowych (np. kotłów wykorzystujących określony rodzaj paliwa) lub etapów procesu dla określonego sektora (sektora rolno-przemysłowego). Informacje te można wykorzystać w odniesieniu do ilości emitowanego materiału do pewnej ogólnej miary skali działalności (np. w przypadku kotłów współczynniki emisji są zazwyczaj oparte na ilości zużytego paliwa lub mocy cieplnej kotła) [141, AU 1999]. W przypadku braku innych informacji, można zastosować domyślne wskaźniki emisji (np. wartości z literatury) w celu oszacowania emisji (np. istnieją różne wskaźniki emisji dla amoniaku lub jednostek zapachowych emitowanych przez jedno zwierzę dla różnych gatunków zwierząt).

Wskaźniki emisji wymagają współczynników aktywności, które są połączone z współczynnikiem emisji w celu określenia poziomu emisji. Ogólny wzór to:

$$\begin{array}{l} \text{Szybkość emisji} \\ \text{(masa na jednostkę czasu)} \end{array} = \begin{array}{l} \text{współczynnik emisji} \\ \text{(masa na jednostkę przepustowości)} \end{array} \times \begin{array}{l} \text{wskaźnik aktywności} \\ \text{(przepustowość na jednostkę czasu)} \end{array}$$

Konieczne może być zastosowanie odpowiednich współczynników przeliczeniowych dla jednostek. Na przykład, jeśli współczynnik emisji zanieczyszczeń jest wyrażony w kg/m³ spalonego paliwa, wtedy wymagane dane o aktywności musiałyby być wyrażone w m³/h spalonego paliwa, tworząc w ten sposób oszacowania emisji zanieczyszczeń kg/h.

EN ISO 11771:2010 [5, CEN 2010] określa ogólną metodę określania i raportowania uśrednionych w czasie emisji masowych (tj. wskaźników emisji) z konkretnej instalacji lub z rodziny instalacji (lub wspólnego typu źródła), przy użyciu danych zebrane za pomocą pomiarów oraz poprzez:

- wskaźniki emisji poprzez jednoczesny pomiar stężenia i przepływu gazu, przy użyciu standardowych metod ręcznych lub automatycznych, a także oszacowanie niepewności pomiaru;
- uśrednione w czasie wartości emisji z wykorzystaniem szeregów czasowych wartości wskaźników emisji, ich charakterystyki niepewności, a także określenie rozszerzonej niepewności średniej;
- uśrednione w czasie współczynniki emisji dla konkretnej instalacji lub rodziny instalacji i związane z nimi charakterystyki niepewności;
- system zarządzania jakością wspomagający proces zapewniania i weryfikacji jakości zapasów.

Współczynniki emisji są często generowane do celów ewidencji emisji i można je uzyskać z kilku źródeł (np. EMEP/EEA [6, EEA 2013], US EPA AP 42 [7, US EPA 2013] lub VDI 3790 Part 3:2010 [8, VDI 2010]). Są one zwykle wyrażane jako masa emitowanej substancji podzielona przez jednostkę masy, objętości, odległości, wartość opałową paliwa lub czas trwania działania emitującego substancję (np. kilogramy dwutlenku siarki emitowanej na tonę spalonego paliwa).

Głównym kryterium wpływającym na wybór współczynnika emisji jest stopień podobieństwa między sprzętem lub procesem wybranym przy zastosowaniu współczynnika i sprzętu lub procesu, z którego wyprowadzono czynnik.

Współczynniki emisji opracowane na podstawie pomiarów dla określonego procesu mogą niekiedy zostać wykorzystane do oszacowania emisji w innych instalacjach. Jeżeli firma ma kilka procesów o podobnym charakterze i wielkości, a emisje są mierzone z jednego źródła procesu, można opracować współczynnik emisji i zastosować go do podobnych źródeł, przedstawiających porównywalną sytuację.

3.3.3.4 Inne obliczenia

Teoretyczne i złożone równania lub modele mogą służyć do szacowania emisji z procesów przemysłowych. Oszacowania można dokonać za pomocą obliczeń opartych na właściwościach fizykochemicznych substancji (np. prężności par) i zależności fizyko-chemicznych (np. prawo gazu idealnego).

Zastosowanie modeli i powiązanych obliczeń wymaga dostępności wszystkich niezbędnych danych wejściowych. Zazwyczaj modele zapewniają rozsądne oszacowanie:

- jeżeli są oparte na prawidłowych założeniach, co wykazano w poprzednich potwierdzeniach;
- jeżeli ich nieodłączna niepewność jest wystarczająco niska;
- jeżeli odpowiednie wyniki analizy wrażliwości zostaną przedstawione wraz z nimi;
- jeżeli zakres modelu odpowiada badanemu przypadkowi;
- jeżeli dane wejściowe są wiarygodne i specyficzne dla warunków instalacji.

Przykładem takiego obliczenia jest oszacowanie emisji metanu ze składowisk odpadów w oparciu o zanik pierwszego rzędu materiału organicznego w warunkach beztlenowych [266, IPCC 2006].

3.4 Zapewnianie jakości

3.4.1 Przegląd

Jakość danych jest najważniejszym aspektem monitorowania. Wiarygodne dane są potrzebne do oceny i porównania osiągnięć technik kontroli emisji, podejmowania decyzji dotyczących dopuszczalnych poziomów emisji oraz zapobiegania wypadkom itp. Zapewnienie jakości ma zatem zasadnicze znaczenie dla całego łańcucha produkcji danych i dla każdego rodzaju monitorowania.

Od 2005 r. nastąpiło kilka zmian w ramach regulacyjnych i standaryzacji metod pomiarowych, które miały znaczący wpływ na zapewnienie jakości pomiarów i jakość otrzymanych danych. W kwietniu 2009 r. Europejska współpraca w zakresie Akredytacji (EA) [9, EA 2013] została ustanowiona zgodnie z Rozporządzeniem nr 756/2008 [10, EC 2008] i wymagało to od Państw Członkowskich wprowadzenia jednolitego organu i jednostki akredytującej do dnia 1 stycznia 2010 r., o ile nie są one już dostępne. Akredytacja zapewnia wspólną interpretację norm i obejmuje, między innymi, laboratoria przeprowadzające testy (pomiar) i kalibrację w powietrzu i wodzie. Laboratoria mogą być prowadzone przez operatorów instalacji, władze lub strony trzecie (np. konsultantów, ekspertów), ale muszą spełniać te same wymagania.

Normą EN stosowaną do akredytacji laboratoriów badawczych jest EN ISO/IEC 17025:2017, co wymaga, aby każde laboratorium stosowało sprawdzony system zarządzania jakością. Obejmuje to również walidację metod, przetwarzanie danych, ocenę niepewności pomiaru i raportowanie wyników. Zastosowanie zasad podanych w EN ISO/IEC 17025:2017 gwarantuje pewien poziom zapewnienia jakości w akredytowanych laboratoriach oraz wyników przez nie dostarczanych [1, CEN 2017].

Niepewność pomiaru EN ISO/IEC 17025:2017 dotyczy Przewodnika po Wyrażeniu Niepewności w Pomiarach [11, JCGM 2008], [79, ISO 2008]. Na podstawie tego Przewodnika dostępny jest europejski standard szacowania niepewności pomiaru w pomiarach jakości powietrza, w tym pomiarów emisji ze źródeł stacjonarnych (EN ISO 20988:2007 [12, CEN 2007]).

W następnych Punktach opisano główne zasady zapewnienia jakości.

3.4.2 Kwalifikacje personelu i laboratorium

EN ISO/IEC 17025:2017 określa ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i kalibracyjnych przy użyciu standardowych metod, niestandardowych metod i metod opracowanych w laboratorium. Laboratoria stosujące się do normy muszą ustanowić system zarządzania, aby zapewnić jakość wyników pomiarów. Norma obejmuje również wymagania techniczne dotyczące personelu, urządzeń laboratoryjnych i wyposażenia, metod pomiaru i kalibracji, identyfikowalności pomiarów, pobierania próbek i raportowania [1, CEN 2017].

EN ISO/IEC 17025:2017 wymaga, aby cały personel laboratorium działał bezstronnie i był kompetentny [1, CEN 2017]. Niektóre państwa członkowskie (np. Belgia (Flandria) [14, BE (Flandria) 2010]) wprowadziły dodatkowe wytyczne lub normy w celu dostarczenia bardziej szczegółowych informacji i kryteriów stosowania EN ISO/IEC 17025, obejmujących również kwalifikacje personelu i korzystanie z EN ISO/IEC 17024:2012 [15, CEN 2012]. Do określenia emisji wymagana jest znajomość różnych technik, w tym procesów operacyjnych powodujących emisje i technik ograniczania emisji. Między innymi, audyty i raporty z pomiarów są wykorzystywane do udowodnienia niezbędnej wiedzy w różnych dziedzinach techniki.

W niektórych państwach członkowskich definiuje się różne poziomy kwalifikacji personelu związane z wymaganymi doświadczeniami i umiejętnościami. Na przykład w Wielkiej Brytanii używane są terminy: uczestnik szkolenia (poziom podstawowy), technik (poziom 1) i kierownik zespołu (poziom 2). Każdy poziom wymaga zwiększenia poziomu wiedzy i doświadczenia.

Dla poziomów 1 i 2 ustalane są egzaminy formalne, a personel może uzyskać certyfikat [17, MCERTS 2011], [18, MCERTS 2016].

W innych państwach członkowskich określono wymagania dotyczące obsady laboratoriów. Na przykład w Niemczech laboratoria przeprowadzające oznaczanie zanieczyszczeń powietrza w źródłach stacjonarnych muszą mieć co najmniej jednego nadzorcę technicznego, co najmniej jednego zastępcę inspektora ds. technicznych i właściwy personel laboratoryjny składającego się z co najmniej dwóch kolejnych osób. Kwalifikacja tych osób jest oceniana podczas (ponownej) akredytacji i regularnych audytów przeprowadzanych przez jednostkę akredytującą [19, VDI 2011].

EN ISO/IEC 17025:2017 wymaga również, aby laboratoria uczestniczyły w porównaniach międzylaboratoryjnych lub badaniach biegłości [1, CEN 2017]. Ogólne wymagania dotyczące opracowywania i działania programów badania biegłości oraz kompetencji ich dostawców podano w EN ISO/IEC 17043:2010 [20, CEN 2010].

Przestrzeganie procedury akredytacji i spełnianie wszystkich jej wymagań stanowi wyzwanie i wymaga znacznego wysiłku. Spełnienie tych wymagań jest oceniane za pomocą obszernej procedury podczas początkowej akredytacji i ponownie podczas pełnej ponownej akredytacji co cztery do pięciu lat. Między ponownymi akredytacjami stosuje się schemat audytów z napiętym harmonogramem, obejmującym wizyty kontrolne co roku lub dwa, maksymalnie trzy razy w stałych odstępach czasu [21, UKAS 2013], [22, DAkkS 2015].

Nieakredytowane laboratorium może uzyskać taką samą jakość wyników pomiarów, jak akredytowane. Ale jeśli wyniki są wątpliwe, porównywalność i wiarygodność zastosowanych metod będą musiały zostać wykazane przez nieakredytowane laboratorium, nawet jeśli stosuje się normy EN. W przypadku akredytowanych laboratoriów jest to już przeprowadzane systematycznie i w sposób przejrzysty podczas akredytacji i można je udowodnić w dowolnym momencie. W szczególności w przypadku oceny zgodności większość Państw Członkowskich akceptuje jedynie wyniki pomiarów przeprowadzanych przez akredytowane laboratoria.

Laboratoria akredytowane zgodnie z EN ISO/IEC 17025:2017 mogą być prowadzone przez operatorów instalacji, władze lub strony trzecie (np. konsultantów, ekspertów), ale muszą być bezstronne [1, CEN 2017].

Ogólnie rzecz biorąc, pomiary emisji do powietrza przeprowadzane są przez niezależne laboratoria, podczas gdy pomiary emisji do wody są w dużej mierze przeprowadzane przez operatorów instalacji. Jest to związane z kilkoma czynnikami opisanymi poniżej.

W przypadku emisji do wody kluczowe mierzone parametry środowiskowe są często takie same jak kluczowe parametry do kontroli sprzętu służącego redukcji emisji. Konieczne jest zmierzenie ich w celu optymalnego uruchomienia oczyszczalni ścieków, a w tym celu operatorzy instalacji mają na ogół własne laboratorium analityczne. Ponadto pobieranie próbek ścieków jest stosunkowo łatwe w porównaniu z pobieraniem próbek spalin, a wyniki mogą być również wykorzystywane do wykazania ilości zanieczyszczeń uwalnianych do środowiska.

W przypadku emisji do powietrza kluczowe parametry mierzone w celu kontrolowania procesu i/lub urządzeń służących do redukcji zanieczyszczeń zasadniczo różnią się od kluczowych parametrów środowiskowych (z wyjątkiem CO dla procesów spalania lub NO_x dla selektywnej redukcji katalitycznej (SCR) lub selektywnej redukcji niekatalitycznej (SNCR)). Ponadto pomiar emisji do powietrza, w tym pobieranie próbek i określanie parametrów peryferyjnych/wielkości referencyjnych, jest znacznie bardziej skomplikowane. Ogólnie rzecz biorąc, potrzebny jest złożony i kosztowny sprzęt do pobierania próbek, niezależny od sprzętu analitycznego do pomiarów na miejscu. Z tych powodów powszechną praktyką jest to, że pomiary emisji do powietrza są wykonywane głównie przez (akredytowane) osoby trzecie, zwłaszcza pomiary okresowe i kalibracja sprzętu do ciągłego pomiaru.

W Wielkiej Brytanii istnieje specjalny system Oceny Monitorującej Operatora (OMA) dla emisji do powietrza [23, MCERTS 2013] i wody [132, MCERTS 2013] z instalacji przemysłowych regulowanych na podstawie rozporządzeń o środowiskowych uwarunkowaniach w celu wzmocnienia audytów ustaleń operatorów dotyczących samokontroli. System OMA jest wykorzystywany przez Agencję Ochrony Środowiska, między innymi, do oceny jakości i wiarygodności samoobserwacji operatorów (w tym monitorowania przeprowadzanego w imieniu operatorów przez wykonawców), zgodnie z wymogami ich pozwolenia, oraz do identyfikacji niedociągnięć w monitorowaniu i obszarów potencjalnie zagrożonych. ulepszenia.

Wykorzystanie danych generowanych przez akredytowane laboratoria ma również zaletę podczas przygotowywania lub przeglądu BREF, gdzie dostarczanych jest wiele zestawów danych, które mogą czasami wykazywać różnice, których nie da się łatwo wyjaśnić. Dlatego akredytacja może służyć jako dodatkowe kryterium oceny jakości danych. Zasadniczo dane z akredytowanych laboratoriów, które są regularnie kontrolowane i uczestniczą w programach badania biegłości, są ostatecznie bardziej wiarygodne niż dane z laboratoriów nieakredytowanych.

3.4.3 Metody standaryzowane

Zgodnie z dyrektywą 98/34/WE europejskie organy normalizacyjne to: CEN (Europejski Komitet Normalizacyjny), CENELEC (Europejski Komitet Normalizacyjny Elektrotechniki) i ETSI (Europejski Instytut Norm Telekomunikacyjnych) [25, EC 1998]. Przygotowanie i zmiana norm europejskich (normy EN) obejmuje krajowe organy normalizacyjne z 33 państw członkowskich, w tym wszystkich państw członkowskich UE.

Wszystkie normy europejskie opracowane przez CEN muszą zostać przekształcone w normy krajowe bez żadnych zmian. Ponadto wszystkie sprzeczne normy krajowe mają zostać wycofane. Generuje to zharmonizowaną podstawę dla metod pomiarowych w całej Europie. Stosowanie tych norm w akredytacji laboratoriów gwarantuje, że laboratoria te działają zgodnie z tymi normami i stosują je w zharmonizowany sposób.

Normy dotyczące pomiaru emisji do powietrza i wody są wymienione odpowiednio w Załącznikach A.1 i A.2.

Pierwszeństwo norm EN dotyczących monitorowania emisji w kontekście dyrektywy w sprawie emisji znalazło odzwierciedlenie w art. 70 dotyczącym instalacji wytwarzających ditlenek tytanu, w Załączniku V, Część 3, dotyczących dużych obiektów energetycznego spalania oraz w Załączniku VI, część 6, dotyczących odpadów (współ-)spalarni: "Monitorowanie przeprowadza się zgodnie z normami CEN lub, jeżeli normy CEN nie są dostępne, ISO, krajowymi lub innymi międzynarodowymi normami zapewniającymi dostarczanie danych o równoważnej jakości naukowej."

Tę hierarchię norm przyjęto do sformułowania BAT w zakresie monitorowania w wielu przyjętych konkluzjach dotyczących BAT: „BAT to monitorowanie emisji do (...) zgodnie z normami EN. Jeżeli normy EN nie są dostępne, w ramach BAT należy stosować normy ISO, krajowe lub inne międzynarodowe normy zapewniające dostarczanie danych o równoważnej jakości naukowej.

Opracowanie norm EN wymaga zatwierdzenia podczas procesu normalizacji, jak opisano w Przewodniku CEN nr 13 w sprawie środowiskowych metod badawczych [26, CEN 2008]. Walidacja oznacza wykazanie przydatności zasady pomiaru dla zamierzonego celu pomiaru. Obejmuje to określenie i specyfikację charakterystyk działania, które musi spełnić użytkownik metody. Proces walidacji obejmuje testy laboratoryjne i terenowe przeprowadzane przez różne europejskie laboratoria badawcze w zakładach przemysłowych w różnych częściach Europy.

IED nadaje drugi priorytet normom ISO, krajowym lub innym międzynarodowym standardom. Proces opracowywania norm ISO nie zawsze jest taki sam, jak w przypadku norm EN, ale w wielu przypadkach, zwłaszcza w przypadku analizy wody, normy ISO są przyjmowane jako normy EN bez żadnych zmian.

Współpraca techniczna między ISO i CEN, w tym przepisy dotyczące równoległego przyjmowania norm, została sformalizowana w 1999 r. wraz z porozumieniem z Wiednia [144, ISO i CEN 2016]. Proces opracowywania krajowych lub innych międzynarodowych standardów może również różnić się od procesu stosowanego w przypadku norm EN. W przeciwieństwie do norm EN, doświadczenia i wymogi jakościowe niektórych Państw Członkowskich mogą nie zostać uwzględnione w tych normach.

W przypadku niestandardowych metod, opracowanych metodami laboratoryjnymi i standardowymi metodami zastosowanymi poza ich zamierzonym zakresem lub zmodyfikowanymi w inny sposób, EN ISO/IEC 17025:2017 wymaga ich zatwierdzenia. Podczas walidacji należy ocenić charakterystykę działania, taką jak zakres pomiaru oraz dokładność i precyzję wyników. Zazwyczaj obejmuje to określenie niepewności pomiaru, granicy wykrywalności, selektywności metody, liniowości, powtarzalności i/lub odtwarzalności, odporności na wpływy zewnętrzne i/lub wrażliwości krzyżowej na interferencję z matrycy próbki/obiektu testowego [1, CEN 2017]. Orzeczenia dotyczące jakości naukowej wyników pomiarów opierają się na analizie tych cech wydajności.

Wytyczne dotyczące walidacji metod są dostępne w niektórych normach EN, np. w CEN/TS 15674:2007 dla pomiaru emisji do powietrza (zob. Punkt 4.3.3.1) [76, CEN 2007] oraz w CEN/TS 16800:2015 dla pomiaru emisji do wody (zob. Punkt 5.3.1) [264, CEN 2015].

W przypadku pomiaru emisji do powietrza, w EN 14793:2017 określono procedurę walidacji, aby wykazać, czy można zastosować alternatywną metodę (AM) zamiast standardowej metody referencyjnej (SRM) [27, CEN 2017]. W przypadku analizy wody w 2017 r. nie było dostępnych podobnych norm EN. Jednak normy ISO/TS 16489: 2006 i DIN 38402-71:2002 opisują procedury statystyczne w celu sprawdzenia równoważności wyników uzyskanych za pomocą dwóch różnych metod analitycznych [263, ISO 2006] [43, DIN 2002].

Krajowe wymogi dotyczące oceny zgodności w kilku Państwach Członkowskich w dużej mierze opierają się na zastosowaniu standardowych metod, zwłaszcza na normach EN, np. W Niemczech [28, DE UBA 2008], [29, DE 2014], Irlandii [16, IE EPA 2017], Holandii [30, NL InfoMil 2012], Polsce [31, PL 2012] i Wielkiej Brytanii [32, MCERTS 2016], [33, SEPA 2011], [34, MCERTS 2017].

Indykatywne lub uproszczone metody badań zwykle nie są stosowane do oceny zgodności. Niemniej jednak mogą zdarzyć się sytuacje, w których wskazane jest stosowanie ich oprócz standardowych metod. Mogą być również odpowiednie, gdy wskazanie emisji jest wystarczające, np. między okresowymi pomiarami przeprowadzanymi w celu oceny zgodności.

Innym ważnym czynnikiem, który może mieć wpływ na stosowanie standardowych metod, jest potencjalne ryzyko środowiskowe związane z zanieczyszczeniem w połączeniu z lokalizacją instalacji. Jeżeli ryzyko środowiskowe jest wysokie, ponieważ w otoczeniu znajdują się wrażliwe receptory, zaleca się zawsze stosować standardowe metody, aby zapewnić wyższy poziom przejrzystości i wiarygodności, a także prawdopodobnie uzyskać wyższy poziom akceptacji wyników przez opinię publiczną lub w sprawach sądowych, jeżeli zastosowanie znormalizowanych metod nie jest już wymagane przepisami ustawowymi, wykonawczymi i zezwoleniami.

W praktyce nie wszystkie pomiary są związane z oceną zgodności. Na przykład, w przypadku pomiaru kluczowych parametrów procesu, nie jest konieczne stosowanie metod standaryzowanych. Do operatora należy decyzja, jaki poziom dokładności, powtarzalności i odtwarzalności jest potrzebny (chyba, że określone przepisy stanowią inaczej).

Podsumowując, jednolite stosowanie norm EN gwarantuje porównywalne, wiarygodne i powtarzalne wyniki pomiarów w całej Europie, zwłaszcza jeżeli normy EN są stosowane przez akredytowane laboratoria, które są regularnie kontrolowane i uczestniczą w programach badania biegłości. Można stosować normy ISO lub krajowe, jeżeli zapewniają dostarczanie danych o równoważnej jakości naukowej. Przydatność uproszczonych metod indykatywnych jest bardzo ograniczona.

3.4.4 Przetwarzanie danych

3.4.4.1 Przegląd

Podczas oceny i porównywania danych monitorowania istotne jest posiadanie informacji o sposobie przetwarzania wyników pomiarów. Informacje o uśrednieniu wyników pomiarów (zob. Punkt 3.4.4.2) oraz niepewności pomiarów związanej z tymi wynikami (zob. Punkt 3.4.4.3) mają podstawowe znaczenie. Ponadto należy wziąć pod uwagę niektóre charakterystyki metody analitycznej, takie jak granica wykrywalności i granica oznaczalności (zob. Punkt 3.4.4.4), przy ocenie danych, a także wartości skrajnych, ich wykrywaniu i ich przetwarzaniu (zob. Punkt 3.4.4.5).

3.4.4.2 Uśrednianie wyników pomiarów

Jak uśredniać wyniki pomiarów lub jak agregować dane to pytania pojawiające się po każdej serii pomiarów. Wybór zależy w dużym stopniu od częstotliwości pomiaru (ciągły - okresowy) i zastosowanego systemu oceny zgodności.

W przypadku **pomiarów ciągłych** oczywiste jest, że uśrednianie jest konieczne do podsumowania wyników. W zależności od okresu i liczby zatwierdzonych wartości, wynik pomiaru może stanowić na przykład średnią półgodzinną, godzinną, dzienną, miesięczną lub roczną. W niektórych przypadkach walidacja jest przeprowadzana przed uśrednieniem wyników pomiarów (np. biorąc pod uwagę niepewność pomiaru (zob. Punkt 3.4.4.3) lub usuwając Wartości skrajne (zob. Punkt 3.4.4.5)). Jeżeli liczba zatwierdzonych wyników jest wystarczająca, wynik uznaje się za reprezentatywny dla warunków operacyjnych objętych kontrolą.

W przypadku **pomiarów okresowych** wynik pomiaru jest średnią z okresu próbkowania, który może wynosić na przykład 30 minut dla pomiarów emisji do powietrza (zob. Punkt 4.3.3.8) lub 24 godziny dla pomiarów emisji do wody (zob. Punkt 5.3.5.4.1). Ustalenie ile próbek jest potrzebnych do określenia reprezentatywnej średniej dziennej, miesięcznej lub rocznej, jest bardzo złożonym zadaniem, które wymaga uwzględnienia kilku kryteriów.

W zależności od celu pomiarowego pomiarów okresowych przydatne może być nieuśrednianie danych w czasie rzeczywistym dostarczanych przez przenośne analizatory instrumentalne, np. do kalibracji systemów instalowanych na stałe lub do przeprowadzania oceny sterowania procesem.

W większości przypadków nie można zagwarantować reprezentatywności wyłącznie na podstawie liczby pobranych próbek. Należy przyjąć inne założenia (zob. Punkty 4.3.3 i 5.3.5). Jeżeli próbki są pobierane w ściśle określonych i kontrolowanych normalnych warunkach pracy, ogólnie przyjmuje się, że wyniki pomiarów są reprezentatywne dla tych warunków.

Aby uśrednić wyniki uzyskane w pomiarach ciągłych i okresowych, istnieją różne podejścia w zależności od prawodawstwa i mediów środowiskowych. Okresy uśredniania wynoszą od 10 minut, 30 minut, 1 godziny i 24 godzin do maksymalnie 1 roku. W szczególności średnie miesięczne lub roczne ciągłych pomiarów emisji do powietrza mogą być oparte na średnich 10-minutowych, półgodzinnych, godzinnych lub dziennych.

Aby uniknąć błędnej interpretacji wyników monitorowania, należy zastosować jasne i jednoznaczne definicje. Tabela 3.2 podaje przykłady okresów uśredniania, które są lub mogą być stosowane w konkluzjach BAT lub zezwoleniach. Definicje mogą ulec zmianie, zgodnie ze specyfikacjami dokumentu BREF, który ma zostać opracowany/poddany przeglądowi lub z wymaganymi warunkami pozwolenia.

Tabela 3,2: Przykłady okresów uśredniania określonych w konkluzjach dotyczących BAT

	Okres uśredniania	Definicja
Emisje do powietrza		
a	Dzienna średnia	Średnia z 24 godzin ważnej średniej półgodzinnej lub godzinnej uzyskanej w wyniku pomiarów ciągłych (1)
b	Średnia miesięczna/roczna	Średnia obliczona ze średnich 10-minutowych, półgodzinnych, godzinnych lub dziennych uzyskanych w wyniku ciągłych pomiarów w ciągu jednego miesiąca/roku (1)
c	Średnia w okresie próbkowania	Średnia w ciągu co najmniej 30 minut uzyskana w wyniku pomiarów okresowych (2)
d	Średnia dzienna/miesięczna/roczna (3) jako określone obciążenie	Średnia w okresie jednego dnia/miesiąca/roku wyrażona jako masa emitowanych substancji na jednostkę masy wytworzonych lub przetworzonych produktów/materiałów
Emisje do wody		
e	Dzienna średnia	Średnia w ciągu 24-godzinnej okresu pobierania próbek uzyskana z proporcjonalnej do przepływu próbki złożonej
f	Średnia miesięczna/roczna	Średnia (4) obliczona ze wszystkich średnich dziennych uzyskanych w ciągu jednego miesiąca/roku
g	Średnia próbek uzyskanych w ciągu jednego miesiąca	Średnia (4) z co najmniej czterech (tj. Co najmniej jedna próbka na tydzień) 24-godzinne złożone próbki proporcjonalne do przepływu pobierane w ciągu jednego miesiąca
h	Średnia próbek uzyskanych w ciągu jednego roku	Średnia (4) co najmniej dwunastu (tj. co najmniej jedna próbka pobrana co miesiąc) 24-godzinnych proporcjonalnych do przepływu próbek złożonych pobranych w ciągu jednego roku
i	Średnia dzienna/miesięczna/roczna (3) jako określone obciążenie	Średnia w okresie jednego dnia/miesiąca/roku wyrażona jako masa emitowanych substancji na jednostkę masy wytworzonych lub przetworzonych produktów/materiałów
<p>(1) Pomiaru ciągle oznaczają, zgodnie z EN 14181: 2014, pomiary za pomocą zautomatyzowanego systemu pomiarowego (AMS) zainstalowanego na miejscu na stałe w celu ciągłego monitorowania emisji lub pomiaru parametrów obwodowych [36, CEN 2014].</p> <p>(2) Okresowe środki pomiaru, zgodnie z EN 15259:2007, określanie wielkości mierzonej w określonych odstępach czasu [45, CEN 2007].</p> <p>(3) Okres uśredniania określonego obciążenia i minimalną częstotliwość monitorowania należy określić zgodnie z wymogami określonego sektora przemysłowego.</p> <p>(4) Średnia ważona, biorąc pod uwagę dzienne przepływy.</p>		

W praktyce istnieją dwa wspólne podejścia do oceny wyników pomiarów okresowych.

W niektórych państwach członkowskich (np. Niemcy, Wielka Brytania) każdy wynik pomiaru jest oceniany indywidualnie. Procedura ta jest również stosowana w IED, załącznik VI, część 8, dla emisji metali ciężkich i polichlorowanych dibenzo-*p*-dioksyn i dibenzofuranów (PCDD/PCDF) to powietrza z odpadów (współ-)spalarni [24, UE 2010]. Dyrektywa 91/271/EWG dotycząca oczyszczania ścieków komunalnych również stosuje to podejście, w oparciu o 24-godzinne próbki złożone, a ponadto definiuje się "maksymalną dopuszczalną liczbę próbek, które nie spełniają wymagań" [35, EEC 1991].

Inne państwa członkowskie (np. Włochy, Holandia) stosują średnią dla wszystkich pojedynczych pomiarów przeprowadzanych okresowo (np. trzy kolejne pomiary emisji do powietrza). Uśrednienie wyników wszystkich pojedynczych pomiarów jest również wykorzystywane w IED, Załącznik VII, część 8, w odniesieniu do emisji związków organicznych do powietrza z instalacji i działalności przy użyciu rozpuszczalników organicznych [24, UE 2010].

Uśrednienie wyników poszczególnych pomiarów może wymagać pewnych dodatkowych przepisów, takich jak sposób postępowania z wartościami poniżej granicy wykrywalności/oznaczalności (zob. Punkt 3.4.4.4) lub jak wziąć pod uwagę niepewność pomiaru (zob. Punkt 3.4.4.3). Na przykład w Holandii całkowita niepewność pomiaru musi zostać podzielona przez N przed jej odjęciem od obliczonej średniej n pomiarów [4, NL 2012].

3.4.4.3 Niepewność pomiaru

Przewodnik po wyrażeniu niepewności pomiaru (GUM) opublikowany przez Wspólny Komitet ds. Przewodników Metrologicznych ustanawia ogólne zasady oceny i wyrażania niepewności pomiaru, które mają mieć zastosowanie do szerokiego spektrum pomiarów [11, JCGM 2008], [79, ISO 2008]. EN ISO/IEC 17025:2017 używa pojęcia niepewności pomiaru odnoszącego się do GUM [1, CEN 2017], który daje następującą definicję: "parametr związany z wynikiem pomiaru, który charakteryzuje rozproszenie wartości, które można rozsądnie przypisać do wielkości mierzonej" [11, JCGM 2008], [79, ISO 2008]. EN ISO 20988:2007 stosuje ogólne zalecenia GUM do warunków pomiarów jakości powietrza, w tym pomiarów emisji ze źródeł stacjonarnych [12, CEN 2007]. W dziedzinie analizy wody przewodnik Eurachem/CITAC jest często wykorzystywany do oceny niepewności pomiaru na podstawie GUM [269, Eurachem/CITAC 2012].

Różne normy zasadniczo rozróżniają trzy różne rodzaje niepewności [11, JCGM 2008], [79, ISO 2008], [12, CEN 2007], [265, INERIS 2016], [269, Eurachem/CITAC 2012]:

- **Standardową niepewnością** jest niepewność wyniku pomiaru wyrażonego jako odchylenie standardowe.
- **Połączona standardowa niepewność** jest standardową niepewnością wyniku pomiaru, gdy wynik ten uzyskany jest z wartości wielu innych danych wejściowych; Jest równa dodatniemu pierwiastkowi kwadratowemu sumy terminów, a terminy to wariancje lub kowariancje tych innych wielkości ważonych zgodnie z tym, w jaki sposób wynik pomiaru zmienia się wraz ze zmianami w tych ilościach.
- **Niepewność rozszerzona**, określana również jako niepewność ogólna, to przedział, w którym uważa się, że wartość wielkości mierzonej leży na wyższym poziomie ufności. Niepewność rozszerzona została uzyskana przez pomnożenie łącznej niepewności standardowej ze współczynnikiem pokrycia. W wielu przypadkach wybiera się współczynnik pokrycia $k = 1,96$ z poziomem ufności 95%.

W przypadku każdej (nowej) normy EN dotyczącej metod pomiarowych istnieje wymóg zajęcia się niepewnością pomiaru [26, CEN 2008]. Każde akredytowane laboratorium stosujące te standardy musi zdefiniować procedurę opisującą, w jaki sposób rozwiązano problem niepewności i zawsze powinno stosować tę procedurę do wyrażania wyników pomiarów [1, CEN 2017].

Dlatego każde (akredytowane) laboratorium powinno być w stanie podać szacunkową niepewność dla każdego wyniku pomiaru, zgodnie z odpowiednimi normami (np. normami EN) lub związaną z nimi dyrektywą. Szacowana niepewność jest często niezbędna do oceny zgodności.

Szereg czynników przyczynia się do całkowitej niepewności pomiaru, na przykład:

- kwalifikacja personelu i czynników ludzkich;
- urządzenia laboratoryjne i warunki środowiskowe;
- metody testowania i kalibracji oraz walidacja metod;
- użyty sprzęt i oprogramowanie;
- śledzenie pomiarów;
- plan pobierania próbek, procedury i proces;
- transport i obsługa pozycji testowych i kalibracyjnych.

Istnieją różne sposoby uwzględnienia tych czynników przy określaniu niepewności pomiaru.

Zgodnie z normą EN ISO 20988:2007 niepewność pomiaru w przypadku emisji do powietrza można określić w podejściu bezpośrednim za pomocą pojedynczego projektu eksperymentalnego lub w podejściu pośrednim za pomocą kombinacji różnych projektów eksperymentalnych. W podejściu bezpośrednim, wszystkie czynniki wpływające, które mogą powodować zmiany wyniku pomiaru, są badane w jednym eksperymencie, w tym w całym łańcuchu produkcji danych ze wszystkimi pośrednimi etapami.

Rozdział 3

Prowadzi to bezpośrednio do rozszerzonej niepewności, która definiuje przedział, w którym spada wynik pomiaru. Powszechnym podejściem bezpośrednim jest zastosowanie niezależnych pomiarów parowania z dwoma oddzielnymi systemami pobierania próbek i analizy. W podejściu pośrednim warianty są oceniane osobno dla poszczególnych etapów pośrednich zastosowanej metody pomiaru (zob. także czynniki wymienione powyżej). Do obliczenia niepewności pomiaru potrzebne jest równanie analityczne ("równanie modelu metody"), które łączy wszystkie pośrednie etapy. Wreszcie podejście pośrednie prowadzi do połączonej niepewności, którą należy pomnożyć przez współczynnik pokrycia, aby uzyskać rozszerzoną niepewność. Przedmiotem zainteresowania GUM jest podejście pośrednie, ale bez wykluczania bezpośredniego podejścia [11, JCGM 2008], [79, ISO 2008], [12, CEN 2007], [37, VDI 2009].

Przykładem podejścia bezpośredniego są porównania międzylaboratoryjne, w których personel z różnych laboratoriów i z innym sprzętem mierzy tę samą substancję/parametr w tym samym czasie. W porównaniu z GUM ten zestaw zawiera również niepewności związane z pobieraniem próbek, sprzętem (np. DAHS (system pozyskiwania danych i obsługi) i czynnikami ludzkimi. Jednak czynniki wpływające nie zmieniają się wcale lub w mniejszym stopniu. W przypadku emisji do powietrza takie porównania międzylaboratoryjne przeprowadzono na specjalnie zaprojektowanych stanowiskach testowych. Doświadczenie pokazuje, że niepewność pomiaru uzyskana w wyniku takich porównań międzylaboratoryjnych jest ogólnie wyższa niż uzyskana przy zastosowaniu podejścia GUM [265, INERIS 2016].

Wymagania dotyczące maksymalnych dopuszczalnych niepewności pomiarowych można znaleźć w normach lub prawodawstwie. W tym celu w normie EN ISO 14956:2002 przedstawiono wytyczne dotyczące oceny przydatności procedury pomiarowej dla pomiarów emisji z powietrza atmosferycznego i komina w porównaniu z wymaganą niepewnością pomiaru [268, CEN 2002].

W przypadku okresowych pomiarów emisji do powietrza dla niektórych SRM ustalane są maksymalne dopuszczalne niepewności pomiaru (tabela 3.3).

Tabela 3,3: Maksymalna dopuszczalna rozszerzona niepewność SRM

Parametr/substancja	Norma	Maksymalna dopuszczalna rozszerzona niepewność SRM ⁽¹⁾
Tlenek węgla (CO)	EN 15058:2017	± 6.0 %
Pyl	EN 13284-1:2017	± 20 %
Chlorki gazowe	EN 1911:2010	± 30.0 %
Tlenki azotu (NO _x)	EN 14792:2017	± 10.0 %
Tlen (O ₂)	EN 14789:2017	± 6,0 % ⁽²⁾
Tlenki siarki (SO _x)	EN 14791:2017	± 20.0 %
Para wodna	EN 14790:2017	± 20.0 %

⁽¹⁾ Niepewność rozszerzona dotyczy współczynnika pokrycia $k = 1,96$ i przedziału ufności 95%. Oblicza się ją na podstawie suchej (z wyjątkiem pary wodnej) i przed korektą referencyjnego poziomu tlenu. W przypadku tlenu i wody ma on zastosowanie przy zmierzonej wartości i jest wyrażony jako procent tej wartości; w przeciwnym razie obowiązuje na poziomie ELV i wyraża się jako odsetek tej wartości ELV.
⁽²⁾ Lub 0,3% jako stężenie objętościowe.
Uwaga: NS = Nie określono (ang. not specified).
Źródło: [71, CEN 2010], [72, CEN 2017], [73, CEN 2017], [74, CEN 2017], [75, CEN 2017], [181, CEN 2017], [193, CEN 2017], [265, INERIS 2016]

W przypadku ciągłych pomiarów emisji do powietrza niepewność pomiaru określana jest na dwóch etapach. W przypadku legalizacji wyposażenia, EN 15267-3:2007 wymaga całkowitej niepewności automatycznych systemów pomiarowych (AMS) co najmniej 25% poniżej maksymalnej dopuszczalnej niepewności, aby zapewnić wystarczający margines dla niepewności wkładu poszczególnych instalacji AMS (zob. także punkt 4.3.2.2.1 na poziomie 1 zapewnienia jakości (QAL1)) [66, CEN 2007]. Gdy urządzenie pracuje, niepewność pomiaru określa się zgodnie z EN 14181:2014 poprzez zmienność, tj. odchylenie standardowe różnic

równoległe pomiary między SRM a AMS (zob. Punkt 4.3.2.2.2 na QAL2) [36, CEN 2014].

Przykłady maksymalnych dopuszczalnych niepewności w prawodawstwie można znaleźć w IED, która określa wymagania dla AMS dla pomiaru emisji do powietrza z dużych obiektów energetycznego spalania (załącznik V, część 3, punkt 9) i odpadów (współ) spalarni (załącznik VI, Część 6, punkt 1.3) (tabela 3.4) [24, UE 2010]. IED dotyczy wartości 95-procentowych przedziałów ufności, które zgodnie z EN 14181:2014 odpowiadają rozszerzonym niepewnościom [36, CEN 2014].

Tabela 3.4: Maksymalne dopuszczalne rozszerzone niepewności AMS dla dużych obiektów energetycznego spalania i (współ)spalarni odpadów w załącznikach V i VI do IED

Parametr/substancja	Maksymalna dopuszczalna rozszerzona niepewność AMS ⁽¹⁾	
	Duże obiekty energetycznego spalania	Spalarnie odpadów
Tlenek węgla (CO)	10 %	10 %
Pyl	30 %	30 %
Chlorowódór (HCl)	NA	40 %
Fluorowódór (HF)	NA	40 %
Tlenki azotu (NO _x)	20 %	20 %
Dwutlenek siarki (SO ₂)	20 %	20 %
TVOC	NA	30 %

(¹) Rozszerzone niepewności dotyczą współczynnika rozszerzenia $k = 1,96$ i przedziału ufności 95%. Obowiązują one na poziomie ELV podanym w Załącznikach V (miesięczne wartości ELV) i VI (dziennie wartości ELV) do IED i są wyrażone jako odsetek tych ELV.
Uwaga: NA = nie dotyczy.
Źródło: [24, EU 2010]

W celu oceny zgodności niepewność rozszerzona może być brana pod uwagę dla każdego wyniku pomiaru lub dla średniej przed porównaniem wartości z wartością ELV podaną w pozwoleniu. Jeśli chodzi o porównanie, w państwach członkowskich istnieją różne podejścia. W przypadku emisji do powietrza najczęstszym podejściem jest odjęcie niepewności pomiaru od wyniku i wykorzystanie uzyskanej wartości do dalszej oceny. Ogólnie dobrą praktyką jest opisanie, czy/jak jest brana pod uwagę niepewność pomiaru.

W IED niepewność pomiaru jest brana pod uwagę w przypadku emisji do powietrza z dużych obiektów energetycznego spalania (Załącznik V, część 3, punkt 10) i spalarni (współ)spalarni (Załącznik VI, część 8, punkt 1.2). W obu przypadkach walidowane wartości średnie oblicza się, odejmując 95% przedział ufności (tj. niepewność rozszerzoną) od zmierzonych wartości średnich [24, UE 2010].

Odejmowanie niepewności pomiaru może prowadzić do negatywnych wyników. Dobrą praktyką jest więc opisać sposób postępowania z takimi danymi. Na przykład, zgodnie z austriackim rozporządzeniem w sprawie pomiaru emisji do powietrza z kotłów i turbin gazowych, zatwierdzone średnie wartości (tj. półgodzinne średnie wartości po odjęciu niepewności pomiaru), które są ujemne, należy ustawić na zero [42, AT 2011].

Ogólnie rzecz biorąc, **względna** niepewność pomiaru, wyrażona jako odsetek zmierzonej wartości, wzrasta wraz ze zmniejszaniem się poziomów emisji [265, INERIS 2016].

Decyzja wykonawcza Komisji 2012/119/UE w sprawie zbierania danych i opracowania dokumentów BREF przewiduje w Punkcie 5.4.7.2, że w przypadku przesyłania danych dotyczących emisji podczas gromadzenia danych należy podać wskazanie niepewności pomiaru. Ponadto Punkt 3.3 stanowi, że zaokrąglone wartości mogą być stosowane do zdefiniowania BAT-AEPL, w tym BAT-AEL w celu uwzględnienia kwestii technicznych, takich jak niepewność pomiaru [39, UE 2012]. Jednak BAT-AEPL w konkluzjach dotyczących BAT są generalnie wyrażane bez wspomnienia o niepewności pomiaru. Niemniej jednak informacje o niepewności pomiaru uzyskane podczas gromadzenia danych można podać w BREF (zob. Na przykład BREF dla dużych zakładów spalania (LCP BREF) [277, COM 2017]).

3.4.4.4 Granica wykrywalności i granica oznaczalności

Laboratoria działające zgodnie z normą EN ISO/IEC 17025:2017 są zobowiązane do zatwierdzania niestandardowych metod, opracowanych w laboratoriach metod i standardowych metod stosowanych poza ich zamierzonym zakresem lub w inny sposób zmodyfikowanych, a także w celu określenia ich charakterystyki działania [1, CEN 2017]. Walidacja zwykle obejmuje określenie granicy wykrywalności (LoD) i granicy oznaczalności (LoQ).

W dziedzinie analizy wody w 2017 r. Nie istniała ogólna norma lub specyfikacja EN określająca LoD lub LoQ. Jednak definicja zawarta jest w dyrektywie 2009/90/WE ustanawiającej specyfikacje techniczne analizy chemicznej i monitorowania stanu wód zgodnie z ramową dyrektywą wodną [40, WE 2009 r.]:

- **Granica wykrywalności** oznacza sygnał wyjściowy lub wartość stężenia, powyżej której można ją potwierdzić przy stwierdzonym poziomie pewności, że próbka różni się od próbki zerowej, która nie zawiera wyznacznika będącego przedmiotem zainteresowania.
- **Granica oznaczalności** oznacza określoną wielokrotność granicy wykrywalności przy stężeniu oznaczanym, którą można rozsądnie określić przy akceptowalnej wartości poziomu dokładności i precyzji. Granicę oznaczalności można obliczyć za pomocą odpowiedniego wzorca lub próbki i można ją uzyskać od najniższego punktu kalibracji na krzywej kalibracyjnej, z wyłączeniem próby ślepej.

Mimo że monitorowanie ścieków przemysłowych nie jest objęte dyrektywą 2009/90/WE, powyższe definicje można by wykorzystać w tym kontekście.

W przypadku pomiarów emisji do powietrza, podobną, ale bardziej ogólną definicję podano w EN 14793:2017 [27, CEN 2017] :

- **Granica wykrywalności** oznacza najmniejsze stężenie mierzalne, które można wykryć, ale nie określić ilościowo, w warunkach doświadczalnych opisanych dla tej metody;
- **Granica oznaczalności** oznacza najmniejsze stężenie mierzalne, które można określić ilościowo, w warunkach eksperymentalnych opisanych dla metody.

Dalsze specyfikacje podano w niektórych indywidualnych normach (np. W EN 1948-3: 2006 dla pomiaru emisji PCDD/PCDF do powietrza ze źródeł stacjonarnych [41, CEN 2006]).

Istnieje kilka innych terminów w użyciu, takich jak limit determinacji, limit zastosowania, praktyczny limit raportowania lub limit widoczności, ale wydaje się, że są one najczęściej używane w sensie granicy oznaczalności (LoQ).

Każda zastosowana metoda pomiaru powinna mieć odpowiednią LoD/LoQ w odniesieniu do mierzonego poziomu emisji. W wielu przypadkach wymagana jest niższa niż 10% wartość ELV, aby zagwarantować, że LoQ będzie wyraźnie poniżej ELV. Niektóre państwa członkowskie ustanowiły bardziej rygorystyczne wymogi dotyczące wyników, np. we Francji LoQ powinna wynosić mniej niż 10% ELV [133, FR 2013].

Dyrektywa 2009/90/WE w sprawie analizy chemicznej i monitorowania stanu wód zgodnie z ramową dyrektywą wodną jest przykładem wymogów UE w zakresie analizy wody, która jednak nie jest istotna dla emisji z instalacji IED. Dyrektywa wymaga, aby LoQ dla wszystkich metod analizy były równe lub mniejsze niż 30% odpowiednich środowiskowych norm jakości [40, EC 2009].

LoD i LoQ silnie zależą od wydajności laboratorium i ewentualnych modyfikacji lub adaptacji do konkretnych okoliczności. Na przykład dla pomiarów okresowych można dostosować czas próbkowania i/lub wybrać metodę analityczną, aby osiągnąć akceptowalną wartość LoQ. Dlatego ważne jest, aby wraz z wynikami pomiarów odnotować LoD, a najlepiej LoQ. Pozwala to na lepsze wykorzystanie danych przy ocenie wyników pomiarów.

W tym sensie decyzja wykonawcza Komisji 2012/119/UE w sprawie gromadzenia danych i sporządzania dokumentów BREF określa w Punkcie 5.4.7.2, że należy podać LoD i LoQ jako informacje referencyjne towarzyszące danym emisji podczas gromadzenia danych, jeżeli są dostępne. Ponadto wyżej wymieniona decyzja przewiduje w Punkcie 3.3, że dopuszczalne jest stosowanie wyrażenia typu "< X do Y", gdy nie można dokładnie zdefiniować dolnego końca zakresu, np. gdy dane są bliskie LoD [39, UE 2012].

Jeżeli LoQ nie jest znana lub nie została zgłoszona, można ją oszacować jako wielokrotność LoD, na przykład poprzez pomnożenie LoD podanej w odpowiednim standardzie (EN) przez współczynnik równy trzy. Jednak preferowane jest stosowanie specyficznych dla laboratorium charakterystyk działania metody.

Aby uśrednić wyniki pomiarów, należy określić sposób uwzględniania wartości poniżej LoD lub LoQ. Oznacza to również ocenę, czy zmierzone zanieczyszczenie ma znaczenie dla instalacji objętej dochodzeniem, a zatem czy może być obecne w instalacji. Jeżeli najlepsze dostępne informacje wskazują, że substancja zanieczyszczająca nie została uwolniona, nie ma potrzeby mierzenia tego zanieczyszczenia ani zgłaszania jakichkolwiek danych. Jeżeli istnieją przesłanki wskazujące na to, że zanieczyszczenie może zostać uwolnione, nawet jeżeli nie jest ono obecnie wykrywalne, dane powinny być zgłaszane, a LoD i LoQ powinny być wyrażone.

Istnieją różne sposoby wyraźnego traktowania wartości poniżej LoD lub LoQ, na przykład:

- W art. 5 dyrektywy 2009/90/WE w sprawie analizy chemicznej i monitorowania stanu wód zgodnie z ramową dyrektywą wodną określono następujące zasady obliczania wartości średnich [40, WE 2009 r.]:
 - Jeżeli ilości miar fizykochemicznych lub chemicznych mierzonych w danej próbce są poniżej granicy oznaczalności, wyniki pomiarów zostają ustawione na połowę wartości limitu oznaczalności, o którym mowa, w celu obliczenia wartości średnich.
 - Jeżeli obliczona średnia wartość wyników pomiarów, o których mowa w ust. 1, znajduje się poniżej granicy oznaczalności, wartość określa się jako "mniej niż granicę oznaczalności".
 - Ustępu 1 nie stosuje się do wielkości mierzalnych, które są sumą całkowitą danej grupy parametrów fizykochemicznych lub wielkości mierzalnych, w tym ich istotnych metabolitów, produktów degradacji i reakcji. W takich przypadkach wyniki poniżej granicy oznaczalności poszczególnych substancji ustala się jako zero.
- W Danii podejście dyrektywy 2009/90/WE zostało zmodyfikowane w celu monitorowania ścieków przemysłowych, aby nie utracić przydatnych informacji dotyczących zanieczyszczeń o bardzo niskim stężeniu (np. mikrozanieczyszczenia organiczne) [38, DK EPA 2012]:
 - Jeżeli mniej niż 10% wszystkich próbek ma stężenia powyżej LoD, żadna średnia nie zostanie obliczona.
 - Jeżeli więcej niż 10%, ale mniej niż 50% wszystkich próbek ma stężenia powyżej LoD, wynik pomiaru dla wszystkich wartości poniżej granicy wykrywalności zostanie ustawiony jako zero do obliczenia średniej.
 - Jeżeli 50% lub więcej wszystkich próbek ma stężenia powyżej LoD, wynik pomiaru dla wszystkich wartości poniżej granicy wykrywalności zostanie ustawiony na połowę wartości granicy wykrywalności dla obliczenia średniej.
- W przypadku zgłaszania Szkockiego Wykazu Uwalniania Zanieczyszczeń, wyniki pomiarów należy ustawić na zero, jeżeli wiele wyników dla substancji zanieczyszczającej jest poniżej LoD i nie ma innego powodu, aby sądzić, że obecne jest zanieczyszczenie. Jeżeli istnieją podstawy, aby sądzić, że obecne jest zanieczyszczenie, wyniki pomiarów należy przyjąć jako połowę wartości LoD. Jeżeli niektóre wartości są powyżej LoD, a niektóre są niższe, to wartości powyżej LoD należy przyjmować jako wartości zmierzone, chyba że można wykazać, że pomiary są fałszywe, a odczyty poniżej LoD należy przyjąć jako połowę wartości LoD [33, SEPA 2011].
- We Francji, dla podsumowania i uśrednienia wyników pomiarów emisji do powietrza, indywidualny wynik jest przyjmowany jako połowa wartości LoQ dla stężeń poniżej LoQ i jako zero dla stężeń poniżej LoD [133, FR 2013].

W innych państwach członkowskich mogą występować różne podejścia do uwzględnienia LoD i/lub LoQ, gdy wyniki pomiarów są uśredniane. Dlatego dobrą praktyką jest zawsze zgłaszać podejście przyjęte wraz z wynikami. Dotyczy to również średnich danych dotyczących emisji przedłożonych w celu opracowania lub przeglądu dokumentów BREF.

W stosownych przypadkach przydatne jest jasne określenie w zezwoleniu niezbędnych ustaleń dotyczących postępowania z wartościami poniżej LoD lub LoQ, jeżeli nie jest to określone w innym miejscu w przepisach krajowych. Jest to szczególnie ważne w przypadku ELV wyrażonych jako średnie obliczone, gdy LoQ nie jest znacznie poniżej ELV, ponieważ podejście to może mieć wpływ na końcowy wynik i późniejszą ocenę zgodności.

3.4.4.5 Wartości skrajne

ISO 5725-1:1994 definiuje wartość skrajną jako element zbioru wartości, który jest niezgodny z innymi elementami tego zbioru [271, ISO 1994]. W normie CEN/TR 15983:2010 podano podobną definicję pomiaru emisji do powietrza, w której wartość skrajna, określana również jako nieważny punkt danych, jest obserwacją, która leży w nienormalnej odległości od innych wartości w zbiorze danych i dlatego niskie prawdopodobieństwo bycia poprawnym punktem danych. CEN/TR 15983:2010 został wycofany [272, CEN 2010].

W tym dokumencie (tj. ROM), wartości skrajne są rozumiane jako nieważne punkty danych, dla których nieważność ma źródło w pomiarze.

W kontekście monitorowania emisji do powietrza i wody należy rozróżnić dwa przypadki. Wartości skrajne mogą występować w szeregu par danych przy porównywaniu wyników dwóch różnych metod pomiarowych, ale także w serii danych pomiarowych przy użyciu tej samej metody pomiaru [273, CEWEP i ESWET 2016].

Porównując wyniki dwóch różnych metod, test Grubbsa jest zwykle używany do statystycznego określenia wartości skrajnych (np. dla emisji do powietrza w EN 14793:2017 [27, CEN 2017] oraz dla emisji do wody w DIN 38402-71:2002 [43, DIN 2002]). Kontrola odchylenia jest również wymagana zgodnie z EN 14181:2014 podczas procedury QAL2 (zob. Punkt 4.3.2.2.2) [36, CEN 2014]. Wytyczne dotyczące określania wartości skrajnych w celu spełnienia wymagań normy EN 14181:2014 podano na przykład w Skróconym Przewodniku Monitorowania 14 [44, MCERTS 2012]. Test Grubbsa opiera się na założeniu normalnego rozkładu zbioru danych. Założenie to należy zatem sprawdzić przed zastosowaniem testu [274, NIST/SEMATECH 2017].

W szeregu danych pomiarowych należy ustalić, czy nienormalna wartość jest spowodowana wyjątkowymi emisjami, czy też jest odstępianiem z powodu pomiaru [273, CEWEP i ESWET 2016]. Ponieważ warunki działania instalacji nie są normalnie rozprawdane [273, CEWEP i ESWET 2016], same testy statystyczne nie będą wystarczające do zidentyfikowania wartości skrajnych.

Ścisła analiza warunków pracy jest ważnym krokiem w kierunku identyfikacji wartości skrajnej. Inne działania mające na celu identyfikację potencjalnych wartości skrajnych mogą obejmować sprawdzenie wszystkich koncentracji w odniesieniu do poprzednich i następujących uwag oraz pozwoleń, a także ewentualnie uwzględnienie przeszłych wartości skrajnych w poprzednich okresach monitorowania [3, COM 2003].

Kontrola ta powinna być na ogół przeprowadzana przez wykwalifikowany personel, chociaż można również wprowadzić zautomatyzowane procedury. Jednak silna zmienność obserwacji musi zostać zbadana przez wykwalifikowanego operatora bazy danych [3, COM 2003].

Błędy podczas pobierania próbek lub analizy są częstą przyczyną odchylenia wyników, gdy nie można zidentyfikować przyczyny operacyjnej nieprawidłowej wartości. W takim przypadku dane laboratorium może zostać zgłoszone w odniesieniu do krytycznej rewizji danych dotyczących ich działania i monitorowania [3, COM 2003].

Jeżeli nieprawidłowa wartość jest spowodowana pomiarem (tj. jest to wartość skrajna, jak opisano powyżej), może być pominięta w obliczeniach średnich stężeń itd., a na końcu powinna być wyraźnie odróżniona od danych związanych z normalną lub inną niż normalne warunki działania po zgłoszeniu.

Podstawy identyfikacji wartości skrajnej, jak również wszystkie rzeczywiste dane, należy zawsze zgłaszać właściwym organom, ale także podczas gromadzenia danych w celu opracowania lub przeglądu dokumentów BREF.

3.5 Normalne i inne niż normalne warunki działania – odpowiednie warunki pomiarowe

W art. 3 ust. 13 IED określono poziomy emisji związane z najlepszymi dostępnymi technikami (BAT-AEL) jako zakres poziomów emisji uzyskanych w normalnych warunkach pracy (NOC) przy użyciu najlepszej dostępnej techniki lub kombinacji najlepszych dostępnych technik, zgodnie z art. opisane w konkluzjach dotyczących BAT, wyrażone jako średnia w danym okresie, w określonych warunkach odniesienia. Ponadto w art. 15 ust. 3 określono, że właściwy organ wyznacza ELV, które gwarantuje, że w normalnych warunkach eksploatacji emisje nie przekraczają odpowiednich poziomów emisji odpowiadających BAT. Artykuł 14 ust. 1 lit. f) podaje przykłady innych niż normalne warunków pracy (OTNOC), takie jak operacje rozruchu i zatrzymania, przecieki, niesprawności, chwilowe przestoje i ostateczne zaprzestanie działalności [24, UE 2010]. Wyżej wymienione warunki przykładowe mogą być spowodowane regularnymi i nieregularnymi zdarzeniami, a także planowanymi i nieplanowanymi.

Dlatego przy przyznawaniu lub aktualizowaniu zezwoleń należy dokładnie uwzględnić warunki działania. Ponadto w decyzji wykonawczej Komisji 2012/119/UE określono w pkt 2.3.7.2.4, że dane dotyczące emisji i zużycia wykorzystane do sporządzenia lub przeglądu dokumentów BREF zostaną zakwalifikowane w miarę możliwości wraz ze szczegółowymi danymi dotyczącymi odpowiednich warunków eksploatacji [39, UE 2012 r.].

Powiązanie BAT-AEL z NOC nie oznacza, że przepisy dotyczące emisji w OTNOC nie mogą zostać określone w IED, pozwoleniach i konkluzjach dotyczących BAT. Rzeczywiście, art. 14 ust. 1 lit. f) dyrektywy IED wymaga zezwolenia na wprowadzenie środków dotyczących OTNOC. Inny przykład można znaleźć w IED, Załączniku VI, części 3, punkcie 2, dotyczącym spalarni odpadów, w przypadku gdy przewiduje się, że pewna wartość ELV dla całkowitego pyłu "pod żadnym pozorem" nie zostanie przekroczona, co obejmuje wszystkie warunki eksploatacji [24], UE 2010]. Ponadto w decyzji w sprawie wykonania budżetu 2012/119/UE Komisja stwierdza, że konkluzje dotyczące BAT powinny odnosić się do OTNOC, jeżeli są one uważane za problematyczne w odniesieniu do ochrony środowiska [39, UE 2012]. OTNOC należy zwłaszcza rozwiązać, jeśli jest oczywiste, że można spodziewać się istotnych wpływów na środowisko, np. możliwych emisji substancji toksycznych lub wysokich stężeń substancji zapachowych w pobliżu obszarów mieszkalnych.

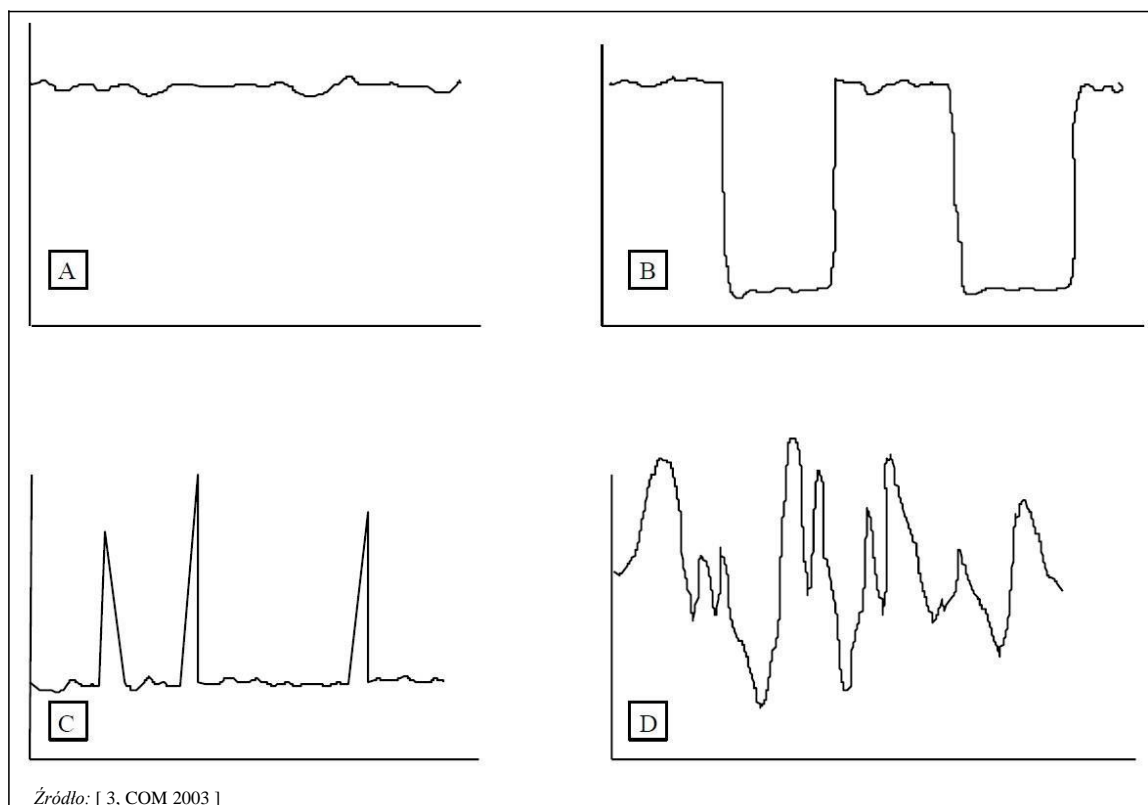
W celu sklasyfikowania wyników pomiarów związanych z NOC lub OTNOC, warunki działania muszą być udokumentowane w raporcie z pomiarów, wraz z kontekstowymi informacjami na temat emisji (np. warunki odniesienia) i wyraźnie powiązane z określonymi wartościami, jeśli złożoność źródła (s) objętych dochodzeniem dopuszcza to. Oznacza to, że należy zidentyfikować różne NOC, jeśli mają one wpływ na emisje, np. Różne tryby procesowe podczas produkcji, różne surowce lub paliwa, zakłady działające przy określonym obciążeniu lub wydajności, przetwarzanie wsadowe lub produkcja.

Jeżeli uśrednienie wartości jest konieczne, w obliczeniach należy uwzględnić tylko te jednoznacznie związane z porównywalnymi NOC lub OTNOC.

W przypadku pomiarów ciągłych wyniki monitorowania obejmują zarówno NOC, jak i OTNOC. Dlatego należy wcześniej ustalić kryteria klasyfikacji różnych warunków pracy instalacji, aby wartości można było uśredniać oddzielnie dla NOC i w razie potrzeby, również dla OTNOC, o ile wyniki mieszczą się w określonym zakresie (kalibracji). Zapewnia to, że zgłaszane średnie odnoszą się tylko do porównywalnych warunków pracy.

W przypadku pomiarów okresowych warunki działania powinny już być brane pod uwagę przy definiowaniu planu pomiarów [45, CEN 2007], [46, CEN 2006]. Jeżeli występują różne NOC ze znaczącymi różnicami w emisjach, zaleca się przeprowadzanie pomiarów okresowych, które są reprezentatywne dla każdej możliwej do wyodrębnienia NOC lub co najmniej reprezentatywnej dla tej z najwyższymi oczekiwanymi emisjami (zob. również Punkt 4.3.3.4 i 5.3.5.2). To, czy pomiary okresowe zostaną uznane za konieczne dla OTNOC, będzie zależało od konkretnej sytuacji i oczekiwanych emisji. Zapewnienie reprezentatywnych okresowych pomiarów w OTNOC może być trudnym zadaniem, zwłaszcza w przypadku niestandardowych zdarzeń.

Niektóre przykłady (A, B, C i D), w jaki sposób emisje mogą się zmieniać w czasie, przedstawiono na Ryc. 3.2, gdzie oś pozioma (oś x) reprezentuje czas i oś pionową (oś y) poziom emisji.



Ilustracja 3.2: Przykłady tego, jak poziomy emisji mogą się zmieniać w czasie

W przykładach podanych na Ryc. 3.2, NOC i OTNOC oraz związane z nimi schemat monitorowania można podsumować w następujący sposób:

- **Proces A** reprezentuje bardzo stabilny proces. Można założyć, że dominują NOC. Wyniki pomiarów będą podobne, niezależnie od tego, kiedy są przeprowadzane. Okresowe pomiary z minimalną częstotliwością mogą być wystarczające. Jeżeli oczekiwana wartość jest zbliżona do ELV, ciągłe pomiary mogą być wskazane, jeżeli nie są już wymagane przez IED lub ustawodawstwo krajowe.
- **Proces B** reprezentuje przykład z naprzemiennymi, ale stabilnymi poziomami wysokiego i niskiego poziomu emisji, które są typowe dla procesów cyklicznych lub okresowych. Można założyć, że cały proces reprezentuje NOC z dwoma odrębnymi poziomami emisji. Wybrane podejście do monitorowania będzie zależeć od czasu trwania odrębnych faz emisji i szczególnych wymagań pozwolenia. Jeżeli przeprowadza się ciągłe pomiary emisji, ogólny poziom średniej emisji lub poziom emisji każdej odrębnej fazy można łatwo oszacować ilościowo. Jeżeli przeprowadzane są pomiary okresowe, należy wcześniej wyjaśnić, czy należy określić ogólny średni poziom emisji (np. dla oszacowania obciążeń), czy poziom emisji każdej odrębnej fazy. Może być wskazane zmierzenie podczas dwóch różnych faz emisji lub, w zależności od przypadku, pomiar tylko podczas fazy z najwyższą oczekiwaną emisją. W związku z tym BAT-AEPL i/lub ELV mogą odzwierciedlać tę sytuację emisji i należy wybrać odpowiedni system monitorowania.

- **Proces C** reprezentuje stosunkowo stabilny proces z okazjonalnymi krótkimi, lecz wysokimi pikami. Podobna sytuacja może składać się z regularnych szczytów, które zawsze występują po pewnych środkach, na przykład po rozruchu procesu po weekendzie.
W takich przypadkach należy ocenić, czy piki są spowodowane przez NOC lub OTNOC. Ponadto udział szczytów w całkowitej emisji i ich potencjalny wpływ na środowisko powinien być brany pod uwagę przy definiowaniu wymogów monitorowania.
Ciągłe pomiary obejmują piki, jak również okresy pośrednie i umożliwiają różnicowanie między NOC i OTNOC. Ale, w zależności od czasu trwania szczytów, może to również wystarczyć do okresowego pomiaru w stabilnych warunkach i mierzenia tylko sporadycznie w godzinach szczytu. Może to wymagać skrócenia czasu pobierania próbek. To, czy szczyty muszą zostać odzwierciedlone w konkluzjach BAT i/lub w pozwoleniach, zależy od istotności emisji i od kwalifikacji jako NOC lub OTNOC.
- **Proces D** reprezentuje wysoce zmienny proces, który jednak prawdopodobnie reprezentuje NOC. Wydaje się, że trudno jest odróżnić NOC od OTNOC, chociaż po zapoznaniu się z procesem OTNOC może być identyfikowalny.

Jeżeli cała emisja odbywa się w NOC, konieczne jest oszacowanie jej udziału w całkowitych emisjach instalacji, a pod warunkiem, że wkład jest znaczący, ciągłe pomiary mogą być jedynym możliwym rozwiązaniem monitorującym w celu pokrycia wszystkich zmian emisji.

Jest mało prawdopodobne, aby w przypadku takiego rodzaju procesu stosowano pomiary okresowe. Jedynie w przypadku bardzo niskiego wkładu w całkowitą emisję instalacji lub jeżeli pomimo wahań poziomy emisji będą stale niższe niż ELV, może być właściwe opracowanie planu pomiarowego gwarantującego wykonanie pomiarów w okresach najwyższych poziomów emisji.

BAT-AEPL i/lub ELV dla takiego procesu powinny odzwierciedlać specjalne warunki i być powiązane z odpowiednim systemem monitorowania.

Jak wspomniano powyżej, różne warunki działania lub wzorce emisji będą miały wpływ na schemat monitorowania. Zostanie to bardziej szczegółowo omówione w Punkcie 4 dotyczącym emisji do powietrza oraz w Punkcie 5 dotyczącym emisji do wody.

4 MONITOROWANIE EMISJI DO POWIETRZA

4.1 Przegląd

Niniejszy rozdział obejmuje monitorowanie emisji do powietrza, w tym informacje na temat:

- zanieczyszczenia powietrza (zob. Punkt 4.2);
- pomiarów ciągłych/okresowych (zob. Punkt 4.3);
- parametrów zastępczych (zob. Punkt 4.4);
- emisji rozproszonych (zob. Punkt 4.5);
- zapachu (zob. Punkt 4.6);
- biomonitoringu (zob. Punkt 4.7);
- kosztów (zob. Punkt 4.8).

Ogólne aspekty monitorowania opisano w Rozdziale 3.

4.2 Czynniki zanieczyszczające powietrze

Tabela 4.1 podaje kilka przykładów definicji zanieczyszczeń powietrza, które są lub mogą być użyte w konkluzjach BAT lub pozwoleniach. Definicje mogą ulec zmianie, zgodnie ze specyfikacjami dokumentu BREF, który ma zostać opracowany/poddany przeglądowi lub z wymaganymi warunkami pozwolenia.

Tabela 4,1: Przykłady definicji zanieczyszczeń powietrza

Parametr/substancja	Definicja
CO	Tlenek węgla
Pył	Całkowita zawartość cząstek stałych (w powietrzu)
Chlorki gazowe	Chlorki gazowe, wyrażone jako HCl
Fluorki gazowe	Fluorki gazowe wyrażone jako HF
H ₂ S	Siarkowodór
Rtęć i jej związki	Suma rtęci i jej związków, wyrażona jako Hg
NH ₃	Amoniak
NIE	Tlenek azotu
NO ₂	Dwutlenek azotu
NO _x	Suma tlenku azotu (NO) i dwutlenku azotu (NO ₂) wyrażona jako NO ₂
Stężenie zapachowe	Liczba europejskich jednostek zapachowych (ou _E) w jednym metrze sześciennym w warunkach standardowych mierzonych za pomocą dynamicznej olfaktometrii zgodnie z EN 13725 [52, CEN 2003]
PCB	Polichlorowane bifenyle
PCDD/PCDF	Polichlorowane dibenzo- <i>p</i> -dioksyny/dibenzofurany
SO ₂	Dwutlenek siarki
SO _x	Suma dwutlenku siarki (SO ₂), tritlenku siarki (SO ₃) i aerozoli kwasu siarkowego, wyrażona jako SO ₂
TVOC	Całkowity lotny węgiel organiczny, wyrażony jako C
VOC	Lotny związek organiczny; określone w dyrektywie 2010/75 / UE [24, UE 2010] jako dowolny związek organiczny, a także frakcja kreozytu, o temperaturze 293,15 K, prężności par 0,01 kPa lub większej lub o odpowiedniej lotności w szczególnych warunkach stosowania

Informacje na temat szczególnych aspektów monitorowania najbardziej powszechnych zanieczyszczeń powietrza, w tym zasad pomiaru, podano w Punkcie 4.3.2.4 dla pomiarów ciągłych oraz w Punkcie 4.3.3.10 dla pomiarów okresowych.

4.3 Pomiary ciągłe/okresowe

4.3.1 Pomiary ciągłe w porównaniu do pomiarów okresowych

Ciągłe pomiary są przeprowadzane za pomocą zautomatyzowanego systemu pomiarowego (AMS), który jest stale instalowany na miejscu w celu stałego monitorowania emisji ([36, CEN 2014]). Pomiar okresowy definiuje się jako wyznaczenie wielkości mierzonej w określonych odstępach czasu ([45, CEN 2007]).

Tabela 4.2 zawiera przegląd ważnych cech ciągłych i okresowych pomiarów, w tym zalety i wady.

Tabela 4.2: Ważna charakterystyka pomiarów ciągłych i okresowych

Cecha	Pomiar ciągły	Pomiar okresowy
Okres próbkowania	Pomiary obejmują całość lub większość czasu, w którym emitowane są substancje	Wycinki długookresowego wzoru emisji
Prędkość	Niemal zawsze wyniki w czasie rzeczywistym	Wyniki w czasie rzeczywistym, jeśli używane są analizatory instrumentalne; opóźnione wyniki, jeśli stosowana jest metoda ręczna z metodą końcową laboratorium
Uśrednianie wyników	Wyniki są stale zbierane i mogą być uśredniane w danym okresie, np. 30 minut, 1 godzina lub 24 godziny	Wyniki w okresie pobierania próbek, zwykle od 30 minut do kilku godzin
Kalibracja i identyfikowalność	AMS wymaga kalibracji względem standardowej metody referencyjnej (SRM) (2) i regulacji za pomocą certyfikowanych materiałów odniesienia w przedziale konserwacji	Do pomiarów okresowych można stosować standardowe metody referencyjne; mogą to być metody ręczne lub automatyczne
Akredytacja	Zapewnienie jakości kalibracji i konserwacji AMS zgodnie z EN 14181:2014 [36, CEN 2014] oraz EN ISO/IEC 17025: 2017 [1, CEN 2017]	Zapewnienie jakości dla pomiarów okresowych zgodnie z EN ISO/IEC 17025: 2017 [1, CEN 2017]
Legalizacja sprzętu	Legalizacja dostępnego sprzętu (zob. Punkt 4.3.2.2.1)	Legalizacja dostępnego sprzętu przenośnego
Koszty inwestycyjne ⁽¹⁾	Wyższe niż koszty okresowego sprzętu monitorującego	Niższe niż koszty AMS
Koszty operacyjne ⁽¹⁾	Zwykle wyższe niż koszty pomiarów okresowych, w szczególności jeżeli obejmują one QAL2, QAL3, AST itp. (zob. Punkt 4.3.2.2.2)	Zwykle niższe niż koszty AMS

⁽¹⁾ Szczegółowe informacje na temat kosztów znajdują się w Punkcie 4.8 i Załączniku A.5.
⁽²⁾ Do kalibracji można zastosować alternatywną metodę (AM), której równoważność wykazano zgodnie z EN 14793:2017 [27, CEN 2017].
Źródło: [34, MCERTS 2017].

Oprócz Tabeli 4.2, przy podejmowaniu decyzji o zastosowaniu pomiarów ciągłych lub okresowych można wziąć pod uwagę następujące aspekty [3, COM 2003]:

- znaczenie emisji dla środowiska;
- ryzyko środowiskowe związane z przekroczeniem wartości ELV (zob. Punkt 3.3.1);
- zmienność poziomów emisji, zwłaszcza jeżeli są one zbliżone do ELV (zob. Punkt 3.5);
- wymogi prawne (np. w ustawodawstwie krajowym, IED, konkluzjach dotyczących BAT);
- lokalne warunki (np. standardy jakości powietrza);
- dostępność i niezawodność sprzętu (np. ciągle pomiary mogą być niewykonalne w pewnych warunkach, takich jak wysoka zawartość pary wodnej lub pyłu w gazie odlotowym);
- wymagana niepewność pomiaru;
- potrzeba ciągłego monitorowania i/lub kontrolowania warunków operacyjnych, w tym systemu ograniczania zanieczyszczeń;
- postrzeganie opinii publicznej.

IED wymaga ciągłych pomiarów dla niektórych czynności, np. w Załączniku V, Część 3, dla dużych obiektów energetycznego spalania o całkowitej nominalnej mocy cieplnej 100 MW lub większej (np. dla SO₂, NO_x i pyłu) oraz w Załączniku VI, część 6 dla spalarni odpadów (np. dla NO_x, pod warunkiem, że ustalone zostaną wartości graniczne emisji, a dla CO - całkowity pył, TOC, HCl, HF i SO₂). W obu przypadkach dyrektywa IED zawiera przepisy określające, w jakich okolicznościach ciągle pomiary mogą być zastępowane pomiarami okresowymi [24, UE 2010].

W niektórych państwach członkowskich (np. Belgii (Flandrii) [57, BE (Flandrii) 2014], Danii [58, DK 2002], Francji [60, FR 2016], Niemczech [61, DE 2002]) i Portugalii [137, PT 1993]), ogólne progi masowego natężenia przepływu są używane do określenia, czy wymagane są ciągle pomiary. Ogólnie zakłada się, że pomiary poniżej tych progów są wystarczające, chyba że warunki danego przypadku wymagają innego podejścia. Niektóre przykłady takich progów masowego przepływu dla najczęściej występujących zanieczyszczeń podano w Załączniku A.3, Tabela 7.4.

W innych państwach członkowskich (np. w Holandii i Wielkiej Brytanii) stosuje się podejście oparte na analizie ryzyka, w którym uwzględnia się wzrost emisji po awarii sprzętu służącego redukcji emisji jako podstawę do wymagania ciągłych pomiarów lub monitorowania wycieków filtra [4, NL 2012].

Próg przepływu masy dla instalacji i czynności wykorzystujących rozpuszczalniki organiczne jest również określony w Załączniku VII, Część 6 do dyrektywy IED: Kanały, do których podłączone są urządzenia obniżające emisję i które w końcowym punkcie rozładowania emitują więcej niż średnio 10 kg/h TOC, są wymagane do ciągłego monitorowania [24, UE 2010].

Decyzje dotyczące konkluzji dotyczących BAT dotyczące monitorowania w BREF opierają się na praktykach w danym sektorze przemysłowym i dostarczonych informacjach. Powyższe aspekty i przykłady mogą pomóc w podjęciu decyzji, czy bardziej odpowiednie jest monitorowanie w sposób ciągły czy okresowy.

4.3.2 Pomiary ciągłe

4.3.2.1 Ogólne normy EN

Tabela 4.3 zawiera wykaz ogólnych norm EN istotnych dla ciągłych pomiarów emisji do powietrza. Jedna z nich jest również związana z pomiarami otaczającego powietrza.

Ogólne zastosowanie norm EN i innych standardowych metod podano w Punkcie 3.4.3.

Tabela 4.3: Ogólne normy EN właściwe dla ciągłych pomiarów emisji do powietrza

Norma	Tytuł
EN ISO 9169:2006	Jakość powietrza - Definicja i określenie charakterystyk działania automatycznego systemu pomiarowego (ISO 9169:2006)
EN 14181:2014	Stacjonarne źródła emisji - Zapewnienie jakości zautomatyzowanych systemów pomiarowych
EN 15259:2007	Jakość powietrza - pomiar emisji ze źródła stacjonarnego - Wymagania dla odcinków pomiarowych i miejsc oraz dla celu pomiaru, planu i raportu
EN 15267-1:2009	Jakość powietrza - Legalizacja zautomatyzowanych systemów pomiarowych - Część 1: Zasady ogólne
EN 15267-2:2009	Jakość powietrza - Legalizacja zautomatyzowanych systemów pomiarowych - Część 2: Wstępna ocena systemu zarządzania jakością producenta AMS i nadzór po legalizacji dla procesu produkcyjnego
EN 15267-3:2007	Jakość powietrza - Legalizacja zautomatyzowanych systemów pomiarowych - Część 3: Kryteria wydajności i procedury badań dla zautomatyzowanych systemów pomiarowych do monitorowania emisji ze źródeł stacjonarnych

Norma EN ISO 9169: 2006 zawiera definicje i określa metody określania charakterystyki działania AMS dla pomiarów emisji otaczającego powietrza i stosu. Testy są przeprowadzane w stabilnych warunkach laboratoryjnych lub warunkach polowych. Norma ma zastosowanie do systemów pomiarowych, dla których istnieje możliwość zastosowania szeregu materiałów odniesienia o akceptowalnych wartościach ze znaną niepewnością dla wielkości mierzonych, w zakresie zastosowania [267, CEN 2006].

EN 14181:2014 określa procedury zapewniania jakości dla AMS w eksploatacji, a mianowicie kalibrację i walidację, które reprezentują poziom 2 zapewnienia jakości (QAL2), bieżące zapewnienie jakości podczas pracy, które reprezentuje QAL3 oraz roczny test nadzoru (AST) (zob. Punkt 4.3 .2.2.2) [36, CEN 2014]. W połączeniu z tym standardem dostępne są bardziej szczegółowe normy EN dla AMS dla niektórych zanieczyszczeń / parametrów, takich jak pył [62, CEN 2017], rtęć [232, CEN 2005] i metan [233, CEN 2010], a także prędkość i natężenie przepływu objętościowego [234, CEN 2013] .

EN 15259:2007 dotyczy głównie okresowych pomiarów emisji, ale określa również procedurę znajdowania najlepszego dostępnego punktu pobierania próbek dla AMS (zob. Punkt 4.3.2.3) [45, CEN 2007] .

EN 15267, Części od 1 do 3 opisują certyfikację AMS, zwaną również oceną przydatności, która stanowi poziom 1 zapewnienia jakości (QAL1). Procedura legalizacji jest przeprowadzana przed instalacją AMS w źródle emisji (zob. Punkt 4.3.2.2.1) [64, CEN 2009] [65, CEN 2009] [66, CEN 2007] .

W 2017 r. Grupa robocza Komitetu Technicznego CEN/TC 264 "Jakość powietrza" pracowała nad szeregiem nowych norm EN dotyczących zapewnienia jakości danych otrzymywanych przez systemy gromadzenia i przenoszenia danych (DAHS) od AMS, które są wykorzystywane do monitorowania emisji ze źródeł stacjonarnych. Oczekuje się, że seria EN określi wymagania dotyczące obróbki i raportowania danych (część 1), DAHS (część 2) oraz testów wydajności i legalizacji DAHS (część 3) [78, CEN 2017].

4.3.2.2 Zapewnianie jakości

4.3.2.2.1 Legalizacja

QAL1 to procedura określona w EN 15267, części 1 do 3, o której mowa w EN 14181:2014, w celu wykazania, że AMS jest odpowiedni do zamierzonego celu **przed** instalacją na miejscu [36, CEN 2014]:

- EN 15267-1:2009 określa ogólne zasady, w tym wspólne procedury i wymogi legalizacji [64, CEN 2009].
- EN 15267-2:2009 określa wymagania dotyczące systemu zarządzania jakością producenta, wstępną ocenę kontroli produkcji przez producenta oraz ciągły nadzór wpływu późniejszych zmian konstrukcyjnych na działanie legalizowanego AMS [65, CEN 2009].
- EN 15267-3:2007 określa kryteria działania i procedury testowe dla AMS [66, CEN 2007].

Test przydatności QAL1 jest złożoną procedurą, podzieloną na fazę testów laboratoryjnych i terenowych [28, DE UBA 2008], [66, CEN 2007]. Producenci przyrządów pomiarowych zwykle zlecają stronom trzecim przeprowadzenie testów przydatności w celu uzyskania certyfikatu. W

2017 r. testy przydatności w Europie zostały przeprowadzone lub koordynowane przez następujące organizacje:

- Schemat Legalizacji Monitoringu Agencji Środowiska Anglii (MCERTS);
- TÜV Nadrenia i niemiecka Federalna Agencja Środowiska (UBA).

Testy przydatności obejmują **zakres legalizacji**, czyli zakres, w którym certyfikat AMS został zatwierdzony. Zakres legalizacji jest związany z ELV podanymi w odpowiednich dyrektywach UE dotyczących procesów, w których AMS będzie stosowany. Na przykład w normie EN 15267-3:2007 stwierdza się, że zakres legalizacji nie może być większy niż 1,5-krotność dziennej wartości granicznej emisji dla spalarni odpadów i 2,5-krotność dziennej wartości granicznej emisji dla dużych obiektów energetycznego spalania [66, CEN 2007], [67, MCERTS 2015]. Po zmianie wartości ELV istniejący system AMS może nie spełniać już wymagań dotyczących zakresu legalizacji. Zazwyczaj wymaga to oceny w celu ustalenia, czy AMS nadal nadaje się do określonego celu.

Certyfikat AMS spełnia szereg standardów wydajności, w tym maksymalną rozszerzoną niepewność, zgodnie z wymaganiami podanymi w IED, Załącznikach V i VI. EN 15267-3:2007 wymaga, aby całkowita niepewność była co najmniej 25% poniżej maksymalnej dopuszczalnej niepewności, aby zapewnić wystarczający margines dla niepewności wkładu poszczególnych instalacji AMS, aby pomyślnie przejść QAL2 i QAL3 normy EN 14181:2014 (zob. Punkt 4.3.2.2.2). Norma wymaga również, aby limity ilościowe dla pyłu i związków gazowych, z wyjątkiem tlenu, które są określone w badaniach laboratoryjnych, wynosiły $\leq 8\%$ górnej granicy zakresu legalizacji [66, CEN 2007].

Starsze systemy AMS (np. przed 2007 r.) Mogą nie być w stanie spełnić kryteriów EN 15267 [256, CONCAWE 2013].

Do pomiaru emisji do powietrza dostępne są legalizowane AMS dla zanieczyszczeń i parametrów peryferyjnych wymienionych w Załączniku A.1, Tabela 7.2.

Ciągle mierzone dane dotyczące emisji muszą być przechowywane i dalej przetwarzane. W tym celu stosowane są różne systemy, z wyraźną preferencją dla automatycznych rejestratorów danych, które mogą również komunikować się ze zdalnym centralnym urządzeniem przetwarzającym. Dostępne są również certyfikowane systemy cyfrowego przesyłania danych i oceny [129, DE UBA i TÜV 2018], [138, MCERTS 2018], które nie są zawarte w Tabeli 7.2.

W celu legalizacji ciągłych monitorów instalacji przeciwyfłowych, norma EN 15859:2010 zawiera kryteria wydajności i procedury testowe. Dwa rodzaje monitorów pyłowych są objęte tą normą [63, CEN 2010]:

- monitor pyłu z filtra, który można skalibrować w jednostkach stężenia masy (np. w mg/m^3) i wykorzystywać do celów kontroli zapylenia;
- monitor wycieku filtra, który wskazuje na zmianę poziomu emisji lub zmianę wielkości impulsów kurzu powstałych podczas procesu czyszczenia.

Ciągłe pomiary pyłu legalizowane zgodnie z EN 15859:2010 mogą być stosowane w przypadkach, w których wymagany jest tylko jakościowy monitoring instalacji zatrzymujących, jako alternatywa dla droższego AMS, nawet jeśli pomiary wykonane przez te monitory pyłu niekoniecznie spełniają wszystkie wymagania normy EN 14181:2014.

Sygnał wyjściowy monitora odsysania filtra, o którym mowa powyżej, może być wykorzystywany jako wskaźnikowy parametr zastępczy (zob. Punkt 4.4.1.1).

4.3.2.2.2 Zapewnienie jakości w działaniu

EN 14181:2014 opisuje procedury dla poziomów zapewnienia jakości QAL2 i QAL3, a także roczny test nadzoru (AST) dla AMS w eksploatacji [36, CEN 2014].

QAL2 zdefiniowany w EN 14181:2014 obejmuje laboratoria testujące, które są akredytowane (zob. Punkty 3.4.1 i 3.4.2) lub zatwierdzone bezpośrednio przez odpowiedni właściwy organ. Testy QAL2 są wykonywane **po** zainstalowaniu AMS. Funkcja kalibracji jest ustalana na podstawie wyników szeregu rzeczywistych pomiarów emisji przeprowadzanych równoległe z AMS i standardową metodą referencyjną (SRM). Zmienność zmierzonych wartości uzyskanych za pomocą AMS ocenia się następnie na podstawie maksymalnej dopuszczalnej niepewności pomiaru [36, CEN 2014].

SRM są określone w określonych normach EN (zob. Załącznik A.1, Tabela 7.2). Alternatywną metodę (AM) można zastosować, jeżeli wykazano równoważność zgodnie z EN 14793:2017 [27, CEN 2017].

Procedurę QAL2 należy powtarzać okresowo co najmniej co pięć lat. Częstsze powtórzenia mogą być wymagane przez ustawodawstwo, właściwy organ lub po poważnych zmianach AMS lub w procesie/warunkach pracy. QAL2 zawiera co najmniej 15 równoległych pomiarów z AMS i SRM (lub AM) w normalnych warunkach pracy. EN 14181:2014 nie pozwala na wykorzystanie samych materiałów odniesienia w celu uzyskania funkcji kalibracji, ponieważ nie odpowiadają one w wystarczającym stopniu matrycy gazów odlotowych. Pomiary są wykonywane w ciągu czterech tygodni i są rozłożone równomiernie zarówno przez co najmniej trzy dni, jak i przez każdy z dni pomiarowych. Zasadniczo stężenia podczas kalibracji powinny różnić się w jak największym stopniu w normalnych warunkach pracy instalacji. Jeżeli normalne warunki działania składają się z różnych trybów pracy (np. użycie różnych paliw, wytwarzanie różnych produktów), należy sprawdzić potrzebę dodatkowej kalibracji [36, CEN 2014].

Ponieważ procedura QAL2 opiera się na rzeczywistych pomiarach emisji, wynikowy **zakres kalibracji** różni się od zakresu legalizacji (np. może być niższy lub wyższy). EN 14181:2014 zawiera przepisy określające zakres, w jakim aktualny zakres kalibracji może zostać przedłużony powyżej najwyższej zmierzonej wartości uzyskanej podczas kalibracji. Zakres **pomiarowy** to zakres, w którym AMS ma działać podczas używania. Właściwe organy krajowe zwykle wymagają, aby zakres pomiarowy obejmował maksymalną krótkoterminową ELV. Zakres pomiarowy może różnić się od zakresu legalizacji (np. może być niższy lub wyższy). W przypadku pomiarów poza ważnym zakresem kalibracji, EN 14181:2014 przewiduje ekstrapolację krzywej kalibracyjnej. Jeżeli wymagane jest większe zaufanie do wydajności AMS przy ELV, gdy urządzenie emituje energię poza zakresem kalibracji, podczas kalibracji należy użyć materiałów referencyjnych, aby potwierdzić przydatność ekstrapolacji liniowej [36, CEN 2014].

Kalibracja AMS jest ogólnie trudna, gdy poziomy emisji są zbliżone do granicy oznaczalności. W 2016 r. INERIS odnotował przypadki, w których chmury punktów danych powodowały powstawanie linii kalibracyjnych o słabych współczynnikach regresji lub nawet ujemnych nachyleniach [265, INERIS 2016]. Ponieważ możliwości zmiany warunków pracy instalacji są często ograniczone, norma EN 14181:2014 przewiduje możliwość użycia materiałów referencyjnych, jeżeli występują niewielkie różnice w równoległych wynikach pomiarów, a zmierzone stężenia są znacznie niższe od ELV [36, CEN 2014]. Jednak takie materiały referencyjne nie są dostępne do pomiarów pyłu [265, INERIS 2016]. Opcje postępowania w takich przypadkach opisano w Informacji nt. Wskazówki Technicznej Agencji Środowiska Anglii [67, MCERTS 2015].

QAL3, zdefiniowany w 14181:2014, opisuje częste procedury zapewniania jakości w celu utrzymania i zademonstrowania wymaganej jakości AMS podczas normalnej pracy. Za wdrożenie i wykonanie procedury QAL3 odpowiada operator instalacji. W przeciwieństwie do QAL1 i QAL2, QAL3 nie wymaga akredytowanego lub zatwierzonego laboratorium do przeprowadzania procedur. Celem procedury QAL3 jest zapewnienie, aby AMS był utrzymywany w tym samym stanie operacyjnym w porównaniu do jego instalacji i kalibracji podczas procedury QAL2. Osiąga się to poprzez potwierdzenie, że dryft i precyzja określone podczas legalizacji (tj. QAL1) pozostają pod kontrolą [36, CEN 2014].

Procedura QAL3 wymaga regularnych i idealnie częstych pomiarów w punktach zerowych i punktowych z wykorzystaniem materiałów referencyjnych o znanej ilości i jakości. Stosowane są wykresy kontrolne, które wykreślają odczyty zera i zakresu w stosunku do czasu. W zależności od rodzaju karty kontrolnej, dryft i precyzja AMS są określane jako połączone lub osobno. Pozwala to na określenie, kiedy konieczne jest dostosowanie lub konserwacja (np. przez producenta) [36, CEN 2014].

Wymagana częstotliwość procedury QAL3 wynosi co najmniej jeden raz w okresie interwału konserwacji, który jest określony podczas legalizacji (tj. QAL1), zwykle od ośmiu dni do jednego miesiąca. Niektóre AMS mają znacznie dłuższe okresy międzyprzeglądowe (np. od trzech do sześciu miesięcy), oferując korzyści ze sprawdzonej długoterminowej stabilności i większej dostępności dla monitorowania, ponieważ pomiary zakresu mogą być czasochłonne [36, CEN 2014].

AST (coroczny test nadzoru) obejmuje testowanie laboratoriów akredytowanych (zob. Punkty 3.4.1 i 3.4.2) lub zatwierdzonych bezpośrednio przez odpowiedni właściwy organ. Jest to coroczna procedura polegająca na przetestowaniu AMS w celu oceny (i) poprawności działania, a jego wydajność pozostaje ważna oraz (ii) że parametry kalibracji pozostają takie, jak wcześniej określono (tj. podczas QAL2). Ogólnie rzecz biorąc, AST składa się z testu funkcjonalnego i co najmniej pięciu równoległych pomiarów pomiędzy AMS i SRM (lub AM). Mierzone dane są wykorzystywane w teście zmienności i funkcji kalibracji AMS [36, CEN 2014].

4.3.2.3 Miejsce, przekrój, płaszczyzna i punkt pomiaru/pobierania próbek

Często używane są następujące terminy [45, CEN 2007], [102, MCERTS 2016]:

- **Miejsce pomiaru/pobierania próbek (określane również jako lokalizacja pomiaru/pobierania próbek):** Miejsce w kanale gazów odlotowych w obszarze płaszczyzny pomiarowej, w której przeprowadzane są pomiary lub pobieranie próbek. Składa się ze struktur i wyposażenia technicznego, na przykład platform roboczych, portów pomiarowych i dostaw energii.
- **Sekcja pomiarów/pobierania próbek:** Obszar przewodu gazów odlotowych, który obejmuje płaszczyznę (-y) pomiaru oraz sekcje wlotową i wylotową.
- **Płaszczyzna pomiaru/próbkowania:** Płaszczyzna normalna do środkowej linii kanału w pozycji próbkowania.
- **Punkt pomiarowy/próbkowania:** Pozycja w płaszczyźnie pomiarowej kanału gazów odlotowych, przy której dane pomiarowe są uzyskiwane bezpośrednio lub strumień próbki jest pobierany.

EN 14181:2014 wymaga, aby platforma robocza systemu AMS była łatwo dostępna, czysta, dobrze wentylowana, dobrze oświetlona i zgodna z normą EN 15259:2007. Odpowiednia ochrona personelu i sprzętu jest wymagana, jeśli platforma robocza jest wystawiona na działanie warunków atmosferycznych [36, CEN 2014]. Zgodnie z normą EN 15259:2007 platforma robocza musi mieć wystarczającą nośność i powinna zapewniać wystarczającą przestrzeń roboczą (tj. powierzchnię i wysokość) do manipulowania AMS [45, CEN 2007].

Pomiary ciągle są zwykle ograniczone do pomiarów/pobierania próbek w jednym punkcie lub wzdłuż pojedynczej linii wzroku. EN 15259:2007 wymaga, aby te punkty pomiarowe/próbki znajdowały się w pozycji umożliwiającej **reprezentatywny** pomiar/próbkowanie emisji. W tym celu norma przewiduje procedurę ustalania najlepszego dostępnego punktu pomiarowego/próbkowania w oparciu o pomiary siatki (zob. także Punkt 4.3.3.6) [45, CEN 2007].

4.3.2.4 Analiza

4.3.2.4.1 Ekstrakcyjny i nieekstrakcyjny AMS

Zasadniczo dostępne są dwa różne rodzaje AMS do ciągłego pomiaru emisji: ekstrakcyjny i nieekstrakcyjny AMS. Dla większości parametrów wymienionych w Tabeli 7.2 dostępne są oba typy AMS.

W przypadku **wydobywczego AMS**, próbka gazu jest pobierana z głównego strumienia gazu za pomocą układu pobierania próbek i przesyłana do urządzenia pomiarowego, które jest fizycznie oddzielone od punktu pobierania próbek (Ryc. 4.1). Wymaga to odpowiedniego sprzętu do pobierania próbek, ale pozwala, w razie potrzeby, na specjalną obróbkę próbkowanego strumienia gazu. Ogólnie rzecz biorąc, droga pobierania próbek powinna być możliwie jak najkrótsza, aby umożliwić krótkie czasy reakcji i uniknąć możliwych strat próbek. Wszystkie linie próbkowania gazu i komponenty urządzenia pomiarowego wykonane są z odpowiedniego materiału; z jednej strony, aby zapobiec korozji, a z drugiej strony uniknąć reakcji między tymi materiałami a mierzonym składnikiem. Sondy, filtry i próbne przewody gazowe, aż do próbnej chłodnicy gazu (jeśli są używane do oddzielania kondensatu), są podgrzewane do temperatury wyższej od punktu rosy [28, DE UBA 2008].



Źródło: [253, INERCO 2012]

Ilustracja 4.1: Przykład ekstrakcyjnego urządzenia do pobierania próbek

W przypadku **nieekstrakcyjnego AMS**, urządzenie pomiarowe jest instalowane na kominie w strumieniu gazu lub jego części (pomiar *in situ*). Dlatego nie jest konieczne pobieranie próbek ekstrakcyjnych. Zasadniczo, nieekstrakcyjny AMS jest bardziej podatny na zakłócenia od innych składników gazów odlotowych niż ekstrakcyjny AMS, ponieważ zwykle jest mało lub nie ma wstępnej obróbki próbki. Na przykład wysoka wilgotność w strumieniu gazów odlotowych może wymagać użycia ekstrakcyjnego AMS. Ponieważ pomiary są wykonywane w wilgotnych warunkach i w temperaturze roboczej w stosie, należy to uwzględnić w przetwarzaniu danych.

4.3.2.4.2 Metody certyfikowanego AMS

Metody certyfikowanego AMS dla najczęściej występujących zanieczyszczeń powietrza zestawiono w Tabeli 4.4. Bardziej szczegółowe informacje można znaleźć w Załączniku A.1, Tabela 7.2.

Tabela 4.4: Metody legalizowanego AMS dla najbardziej powszechnych zanieczyszczeń powietrza

Zanieczyszczenie	Metody monitorowania	Uwagi
Amoniak (NH ₃)	FTIR, NDIR z GFC, TDL	ISO 17179:2016 określa podstawową strukturę i najważniejsze cechy wydajności zautomatyzowanych systemów pomiarowych (AMS) dla amoniaku [262, ISO 2016] .
Tlenek węgla (CO)	FTIR, NDIR	—
Pył	Atenuacja lub rozpraszanie światła, efekt tryboelektryczny (tj. elektryzowanie sondy indukowane przez cząsteczki pyłu)	EN 13284-2:2017 określa szczególne wymagania zapewnienia jakości dotyczące AMS dla pyłu [62, CEN 2017]. W 2017 r. nie było dostępnych certyfikowanych AMS do ciągłego pomiaru rozkładów wielkości cząstek.
Chlorek wodoru (HCl)	FTIR, NDIR z GFC, TDL	W 2012 r. Komisja Europejska zleciła CEN przygotowanie nowej europejskiej normy do pomiaru gazowego chlorowodoru za pomocą zautomatyzowanej metody obejmującej szczególne wymagania zapewnienia jakości [250, COM 2012] .
Fluorowodór (HF)	FTIR, TDL	—
Metan (CH ₄)	FID, FTIR, NDIR	EN ISO 25140: 2010 określa zasadę, podstawowe kryteria wydajności i szczególne wymagania zapewnienia jakości dotyczące AMS dla metanu [233, CEN 2010] .
Rtęć (Hg)	AAS, DOAS	EN 14884:2000 określa specyficzne wymagania zapewnienia jakości dotyczące AMS dla całkowitej ilości pomiarów rtęci w gazie [232, CEN 2005] . Więcej szczegółowych informacji na temat ciągłych pomiarów rtęci można znaleźć w Punkcie 4.3.2.4.3.
Metale i ich związki	—	Certyfikowane AMS były dostępne tylko dla rtęci (Hg).
Tlenki azotu (NO _x)	Chemiluminescencja, FTIR, NDIR, NDUV, DOAS	Dostępny był również AMS do pomiaru NO i NO ₂ oddzielnie.
Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (PAH/WWA)	—	W 2017 r. nie był dostępny legalizowany AMS
PCDD/PCDF i dioksynopodobne PCB	—	W 2017 r. legalizowane systemy były dostępne wyłącznie do ciągłego pobierania próbek izokinetycznych.
Dwutlenek siarki (SO ₂)	FTIR, NDIR, NDUV, DOAS	—
Tlenki siarki (SO _x)	—	W 2017 r. nie był dostępny legalizowany AMS Typową opcją jest ciągły pomiar SO ₂ i stosowanie współczynnika korygującego, który uwzględnia udział trójtlenku siarki i aerozoli kwasu siarkowego. Współczynnik korygujący może być określony przez okresowe pomiary SO _x , np. w czasie kalibracji ciągłego urządzenia pomiarowego.
Całkowity lotny węgiel organiczny (TVOC)	FID	PID nie są wykorzystywane do ciągłych pomiarów ze względu na dużą zmienność czynników reakcji i trudności z kondycjonowaniem próbek [231, MCERTS 2016] .

Uwaga: AAS = atomowa spektrometria absorpcyjna; DOAS = optyczna spektroskopia absorpcji różnicowej; FID = detekcja jonizacji płomienia; FTIR = spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera; GFC = korelacja filtra gazu; NDIR = niedispersyjna spektrometria w podczerwieni; NDUV = niedispersyjna spektrometria UV; PID = detektor fotojonizacji; TDL = przestrajalna laserowa spektrometria absorpcyjna diod.

Źródło: [104, MCERTS 2018], [129, DE UBA and TÜV 2018]

4.3.2.4.3 Ciągłe pomiary rtęci

Ciągłe pomiary całkowitej rtęci gazowej opierają się na pobraniu próbek gazu, filtracji, konwersji, ewentualnie amalgamacji i pomiarze (np. Za pomocą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS) lub atomowej spektrometrii fluorescencji (AFS)). Przykładowe kondycjonowanie gazu odgrywa szczególną rolę, ponieważ AAS i AFS wykrywają jedynie metaliczną rtęć. Inne lotne związki rtęci, głównie chlorki rtęci ($\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{HgCl}_2$), zostają w ten sposób zredukowane do rtęci metalicznej przed analizą. Osiąga się to albo poprzez chemiczną redukcję na mokro (np. roztworem chlorku cyny) albo przez redukcję na sucho przy użyciu przetworników w niskich temperaturach ($\sim 250^\circ\text{C}$) lub wysokich ($\sim 700^\circ\text{C}$). Rtęć związana z cząstkami nie jest uwzględniona w wyniku [\[198, Boneß i Greiter 2011\]](#), [\[199, UNEP 2015\]](#), [\[220, Lauda 2015\]](#).

Biorąc pod uwagę, że pomiary rtęci w gazach odlotowych wymagają bardziej zaawansowanego kondycjonowania próbek i mogą wymagać przeprowadzenia w zakresie stężeń $<1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ do $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, wymagania dla AMS są stosunkowo wysokie [\[198, Boneß i Greiter 2011\]](#).

4.3.2.5 Warunki odniesienia/warunki standardowe

4.3.2.5.1 Przegląd

Odpowiadające BAT poziomy emisji określone w art. 3 pkt 13 dyrektywy IED dotyczą określonych warunków odniesienia, ale dyrektywa IED nie zawiera definicji warunków odniesienia [\[24, UE 2010\]](#). EN 14181:2014 określa warunki standardowe jako warunki, w których mierzone wartości muszą być znormalizowane, aby zweryfikować zgodność z ELV [\[36, CEN 2014\]](#).

W kontekście dyrektywy IED i dokumentów BREF terminy warunki odniesienia i warunki standardowe są często używane w tym samym znaczeniu i dlatego są zamienne. Zwykle oznacza to, że zmierzone stężenia emisji są przeliczane na temperaturę 273,15 K i ciśnienie 101,3 kPa po odjęciu zawartości pary wodnej (odnosząc się w ten sposób do suchego gazu). W wielu przypadkach standardowe warunki obejmują również referencyjny poziom tlenu (np. dla spalin ze spalania lub procesów spalania).

W kontekstach niezwiązanych z IED mogą mieć zastosowanie inne definicje terminów warunki odniesienia/standardowe. Na przykład standardowe warunki określone przez IUPAC odnoszą się wyłącznie do temperatury (273,15 K) i ciśnienia (100 kPa) [\[275, IUPAC 2017\]](#).

W celu porównania poziomów emisji z powietrzem zwykle konieczne jest ich przekształcenie w warunki standardowe. W większości przypadków wymaga to korekty temperatury, ciśnienia i zawartości pary wodnej.

Korekta zawartości tlenu jest zwykle przeprowadzana w przypadku procesów spalania i spalania w celu uwzględnienia rozcieńczenia gazów odlotowych, które są spowodowane przez powietrze do spalania. Referencyjne poziomy tlenu różnią się od jednego procesu/sektora do drugiego. Z drugiej strony, poziomy emisji w gazach odlotowych z procesów innych niż spalanie zwykle nie są korygowane do referencyjnego poziomu tlenu. Przykłady tych ostatnich obejmują BAT-AEL dla emisji chloru i dwutlenku chloru w BREF dla produkcji chloro-alkalicznej (CAK BREF) [\[140, COM 2014\]](#), dla emisji z działalności nieprodukcyjnej w BREF dla produkcji cementu, wapna i tlenku magnezu (CLM BREF) [\[183, COM 2013\]](#), dla emisji z nietopliwych działań w BREF do produkcji szkła (GLS BREF) [\[182, COM 2013\]](#) oraz dla emisji ze źródeł innych niż płyty wiórowe i suszarnie ze skośnymi płytami wiórowymi w BREF do produkcji paneli drewnopochodnych (WBP BREF) [\[195, COM 2016\]](#).

O ile poziomy emisji utleniaczy ciepłych przetwarzających strumienie gazów odlotowych wolnych od tlenu mogą być rozsądnie związane z referencyjnym poziomem tlenu, praktyka ta zwykle nie ma znaczenia w przypadku strumieni bogatych w tlen lub powietrze. W tym ostatnim przypadku ilość dodanego paliwa uzupełniającego w celu zapewnienia minimalnej temperatury reakcji dla niezawodnego niszczenia zanieczyszczeń jest bardzo mała.

Zależnie od poziomu wstępnego podgrzewania gazu odlotowego, doprowadzi to do tak wysokiego poziomu tlenu resztkowego, że konieczne będzie zastosowanie dużych współczynników korekcyjnych (np. > 10), nawet jeśli zostanie ustawiony wysoki poziom tlenu odniesienia (np. 11% obj.) [276, VDI 2014].

Kilka dokumentów zawiera informacje na temat obliczeń koniecznych do zamiany zmierzonego stężenia masy i zmierzonej objętości spalin do warunków standardowych [30, NL InfoMil 2012], [34, MCERTS 2017], [45, CEN 2007]. Równanie do obliczenia stężenia emisji przy referencyjnym poziomie tlenu podano w IED oraz w wielu konkluzjach dotyczących BAT [24, EU 2010]:

$$\text{Równanie 4.1:} \quad E_R = \frac{21 - O_R}{21 - O_M} \times E_M$$

gdzie E_R = stężenie emisji na referencyjnym poziomie tlenu O_R ;
 O_R = referencyjny poziom tlenu (% obj.);
 E_M = zmierzone stężenie emisji;
 O_M = zmierzony poziom tlenu w (% obj.).

Równanie oznacza, że błędy zmierzonego poziomu tlenu O_M będą miały większy wpływ na wynikowe stężenie emisji przy referencyjnym poziomie tlenu E_R , jeśli zmierzony poziom tlenu O_M jest wyższy.

Przy obliczaniu wielkości emisji, na przykład w kg/h, na różnych poziomach temperatury, ciśnienia, tlenu i pary wodnej, nie wpływają obliczony wynik, pod warunkiem, że koncentracja masy (na przykład mg/m^3) i szybkość przepływu (np. m^3/h) są wyrażane w tych samych warunkach. W związku z tym nie ma konieczności przeliczania standardowych warunków w celu obliczenia wskaźników emisji [34, MCERTS 2017], [45, CEN 2007].

4.3.2.5.2 Uwagi szczegółowe dotyczące pomiarów ciągłych

Jak przedstawiono powyżej w sekcji 4.3.2.5.1, ciągły pomiar zanieczyszczenia często wymaga jednoczesnego ciągłego pomiaru parametrów obwodowych, określanych również jako wielkości odniesienia, takich jak temperatura, ciśnienie, poziom tlenu i zawartość pary wodnej (zob. przykład Załączniki I i II Dyrektywy IED [24, UE 2010]). EN 14181:2014 definiuje obwodowy AMS jako AMS używany do zbierania danych wymaganych do konwersji wartości mierzonej AMS na standardowe warunki. Niepewność pomiaru obwodowego AMS przyczynia się do niepewności pomiaru zanieczyszczenia mierzonej za pomocą AMS [36, CEN 2014].

4.3.2.6 Przetwarzanie danych

System AMS zapewnia dane krótkoterminowe. Czas reakcji waha się od około 5 sekund do maksymalnie 200 sekund dla cząstek stałych i gazowych związków, z wyjątkiem NH_3 , HCl i HF, którego czas reakcji może być tak wysoki jak 400 sekund [66 CEN 2007]. EN 14181:2014 definiuje czas reakcji jako przedział czasu między chwilą nagłej zmiany wartości ilości wejściowej na AMS a czasem, w którym wartość ilości wyjściowej jest niezawodnie utrzymywana powyżej 90% prawidłowej wartości ilości wejściowej [36, CEN 2014].

Okresy uśredniania zwykle wynoszą od 10 do 60 minut, w zależności od wymagań pozwolenia. Najczęściej obliczane są średnie półgodzinne lub godzinowe. W ten sam sposób dane z pomiarów obwodowych (np. tlenu, pary wodnej) są uśredniane, a średnie lub półgodzinne średnie stężenia zanieczyszczeń są przekształcane w odpowiadające warunki standardowe (zob. Punkt 4.3.2.5).

W niektórych przypadkach niepewność pomiaru jest odejmowana od znormalizowanych wyników półgodzinnych lub godzinnych w celu uzyskania zatwierdzonych średnich. Ujemne zatwierdzone średnie są zwykle uznawane za równoważne zeru (zob. Punkt 3.4.4.3). W oparciu o te zatwierdzone wartości średnie można wyliczyć inne średnie, takie jak średnie dzienne, miesięczne lub roczne, i wykorzystać je do dalszej oceny.

4.3.2.7 Raportowanie

Raport z pomiarów zwykle zawiera:

- wyniki kalibracji (sprawozdanie QAL2) i corocznego testu nadzoru (AST AMS, jak opisano w EN 14181:2014 (patrz Punkt 4.3.2.2.2) [36, CEN 2014]);
- wyniki pomiarów, w tym warunki odniesienia (temperatura, tlen, para wodna, ciśnienie) i warunki działania.

Dobrą praktyką jest raportowanie wyników pomiarów w trybie dziennym, miesięcznym i/lub rocznym, w zależności od konkretnych wymagań określonych w zezwoleniu. Raporty dzienne i/lub miesięczne powinny zawierać wystarczające dane, które będą służyć jako informacje dodatkowe do raportu rocznego. W szczególności, aby umożliwić pełną ocenę emisji dziennych/miesięcznych/rocznych, zaleca się, aby raporty zawierały co najmniej następujące dane:

- dane dotyczące codziennych warunków pracy i godzin wskazujących normalne i inne niż normalne warunki działania;
- półgodzinne / godzinne średnie, standaryzowane średnie półgodzinne / godzinne i zatwierdzone średnie wartości półgodzinne / godzinne określonego dnia (lub innego wymaganego okresu uśredniania);
- rozkład częstotliwości średnich półgodzinnych/godzinowych, dziennych i/lub miesięcznych w roku kalendarzowym;
- deklaracja wyników pomiarów związanych ze specjalnymi (operacyjnymi) warunkami, ze wskazaniem zdarzenia;
- wskazanie wyników pomiaru poza ważnym zakresem kalibracji i danych związanych z ważnością funkcji kalibracji;
- datę i czas trwania przerw w zasilaniu AMS;
- datę i czas trwania testów i konserwacji AMS.

W pewnych warunkach wyniki pomiarów/raporty są publicznie dostępne, na przykład zgodnie z Art. 24 Ust. 3 Lit. b dyrektywy IED [24, UE 2010].

4.3.2.8 Sporządzenie lub przegląd BREF

Podczas gromadzenia danych do celów opracowania lub przeglądu dokumentów BREF zazwyczaj nie są dostarczane kompletne zestawy danych (np. wszystkie średnie półgodzinne lub godzinne). Zamiast tego, gromadzenie danych zwykle obejmuje odpowiednie wartości średnie (np. dzienne, miesięczne i/lub roczne), niepewność pomiaru (zob. Punkt 3.4.4.3), wartości minimalne i maksymalne oraz 95./97. percentyl, jeśli są dostępne, wraz z jednoznacznymi informacjami na temat warunków pracy, aby odróżnić normalne i inne niż normalne warunki działania.

Więcej informacji na temat gromadzenia danych i informacji referencyjnych towarzyszących danym dotyczącym emisji znajduje się w "Wskazówkach BREF" [39, UE 2012].

4.3.3 Pomiary okresowe

4.3.3.1 Ogólne normy EN

Tabela 4.5 zawiera listę ogólnych norm EN i specyfikacji technicznych istotnych dla okresowych pomiarów emisji do powietrza. Niektóre z nich są również związane z pomiarami otaczającego powietrza. Szczegółowe normy dotyczące pomiaru emisji do powietrza są wymienione w Załączniku A.1, Tabela 7.1.

Ogólne zastosowanie norm EN i innych standardowych metod znajduje się w Punkcie 3.4.3.

Tabela 4,5: Ogólne normy EN i specyfikacje techniczne istotne dla okresowych pomiarów emisji do powietrza

Norma	Tytuł
EN 14793:2017	Emisje ze źródeł stacjonarnych - Demonstracja równoważności metody alternatywnej z metodą odniesienia
EN 15259:2007	Jakość powietrza - pomiar emisji ze źródła stacjonarnego - Wymagania dla odcinków pomiarowych i miejsc oraz dla celu pomiaru, planu i raportu
EN 15267-4:2017	Jakość powietrza - Legalizacja zautomatyzowanych systemów pomiarowych - Część 4: Kryteria wydajności i procedury testowania dla zautomatyzowanych systemów pomiarowych do okresowych pomiarów emisji ze źródeł stacjonarnych
CEN/TS 15674:2007	Jakość powietrza - pomiar emisji ze źródła stacjonarnego - Wytyczne dotyczące opracowania standardowych metod

EN 14793:2017 określa procedurę walidacji w celu wykazania, czy można zastosować alternatywną metodę (AM) zamiast standardowej metody referencyjnej (SRM), obie zostały wdrożone w celu określenia tej samej wielkości mierzonej. Dostarczono narzędzia statystyczne i różne kryteria oceny AM [27, CEN 2017].

Norma EN 15259:2007 dotyczy okresowych pomiarów emisji przy użyciu ręcznych lub zautomatyzowanych metod referencyjnych oraz celów dla uzyskania wiarygodnych i porównywalnych wyników reprezentatywnych dla emisji. Norma określa wymagania dotyczące celu pomiaru i planu pomiarów (zob. Punkt 4.3.3.3), dla miejsc pomiarów, przekrojów, płaszczyzn i punktów (zob. Punkty 4.3.3.5 i 4.3.3.6), dla liczby, czasu i czasu trwania indywidualnych pomiarów (zob. Punkty 4.3.3.7 i 4.3.3.8), a także dla raportowania (zob. Punkt 4.3.3.13) [45, CEN 2007].

EN 15267-4:2017 określa ogólne kryteria działania i procedury testowania dla przenośnych automatycznych systemów pomiarowych (P-AMS) (zob. Punkt 4.3.3.2.1) [257, CEN 2017].

W CEN/TS 15674:2007 podano zalecenia i określono wymagania dotyczące opracowania znormalizowanych metod referencyjnych dla pomiarów emisji ze źródeł stacjonarnych [76, CEN 2007].

4.3.3.2 Zapewnianie Jakości

4.3.3.2.1 Legalizacja

W 2017 r. Legalizacja sprzętu była dostępna tylko dla przenośnych zautomatyzowanych systemów pomiarowych (P-AMS). EN 15267-4:2017 dotyczy P-AMS wykorzystywanego do okresowych pomiarów emisji ze źródeł stacjonarnych. P-AMS są oparte na technikach pomiarowych określonych standardową metodą referencyjną (SRM) lub metodą alternatywną (AM). Testy wydajności dla P-AMS są przeprowadzane podobnie jak dla stacjonarnego AMS zgodnie z EN 15267-3:2007 (zob. Punkt 4.3.2.2.1). Oba testy można połączyć, jeśli AMS są zaprojektowane do użytku stacjonarnego i przenośnego [257, CEN 2017].

4.3.3.2.2 Zapewnienie jakości w działaniu

Odpowiedni standard dla zapewnienia jakości w działaniu to EN ISO/IEC 17025:2017 [1, CEN 2017].

4.3.3.3 Cel pomiaru i plan pomiarów

Cel pomiaru jest określony przez klienta i określa zakres prac do wykonania. Zgodnie z normą EN 15259:2007 cel pomiaru określa co najmniej [45, CEN 2007]:

- cel pomiaru;
- daty i godziny pomiarów;
- warunki operacyjne, w których dokonywane są pomiary (normalne warunki działania (NOC) i/lub inne niż normalne warunki działania (OTNOC), jeżeli są znane z góry);
- miejsce pomiaru;
- wielkości mierzone (tj. zanieczyszczenia i ilości referencyjne) i wartości oczekiwane;
- kompetencje laboratorium badawczego.

Cel pomiaru może również określać stosowane metody pomiaru oraz wymogi dotyczące niepewności pomiaru [45, CEN 2007].

Plan pomiarów, opracowany przez laboratorium badawcze, uwzględnia te rozważania i określa procedurę spełnienia celu pomiaru. Zgodnie z normą EN 15259:2007, plan pomiarów określa szereg kwestii, z których niektóre również stanowią część celu pomiaru [45, CEN 2007]:

- daty i godziny pomiarów;
- warunki operacyjne, w których wykonywane są pomiary (zob. Punkt 4.3.3.4);
- miejsca i sekcje pomiarowe (zob. Punkt 4.3.3.5);
- punkty pomiarowe (zob. Punkt 4.3.3.6);
- liczbę poszczególnych pomiarów (zob. Punkt 4.3.3.7);
- harmonogram i czas trwania poszczególnych pomiarów (zob. Punkt 4.3.3.8);
- wielkości mierzone (tj. zanieczyszczenia i ilości referencyjne);
- metody pomiaru (zob. Punkt 4.3.3.10);
- nadzorcę technicznego, niezbędny personel i pomoc pomocnicza w przeprowadzaniu pomiarów;
- raportowanie (zob. Punkt 4.3.3.13).

Dobłą praktyką jest także ocena wykonalności celu pomiaru z uwzględnieniem NOC i ewentualnych OTNOC, jeśli jest to właściwe. Plan pomiarów powinien zapewniać, że w zależności od celu pomiaru warunki działania, tj. NOC lub OTNOC, są jasno określone i że podejmowane są środki, aby te warunki występowały podczas pomiarów.

4.3.3.4 Warunki działania

W celu oceny zgodności pomiary są często przeprowadzane przy najwyższym poziomie emisji badanych warunków działania (zazwyczaj NOC). Najwyższy poziom emisji charakteryzuje się najwyższym przepływem masy emisji, który niekoniecznie odpowiada maksymalnemu stężeniu emisji zanieczyszczeń. W zależności od warunków pozwolenia, cel pomiaru może dotyczyć stężeń lub masowych przepływów lub do obu. Stan najwyższej emisji zwykle odpowiada maksymalnej (dozwolonej) mocy wyjściowej instalacji. Jednak rodzaj i skład materiałów paszowych może również wpływać na oczekiwane emisje. Ponadto, indywidualne zachowanie emisji zanieczyszczeń może przebiegać w przeciwnych kierunkach w zależności od warunków (np. CO i NO_x w procesach spalania) [45, CEN 2007].

Aby zidentyfikować warunki związane ze stanem o najwyższej emisji, wskazane jest skorzystanie z następujących [45, CEN 2007]:

- specjalistyczne dyskusje z operatorem zakładu i, jeśli to konieczne, z właściwymi władzami;
- wizyty w zakładach i zakładach pomiarowych;
- znajomość rodzaju instalacji i powiązanych charakterystyk emisji na podstawie pomiarów, które zostały już przeprowadzone w danym zakładzie lub w porównywalnych zakładach;
- literatura (np. wskaźniki emisji).

W niektórych przypadkach ograniczenia techniczne mogą uniemożliwić działanie instalacji w stanie największej emisji (np. Z powodu ograniczeń nałożonych przez operatora sieci na obiekty energetycznego spalania w cyklu mieszanym) [255, EURELECTRIC 2013].

4.3.3.5 Miejsce, przekrój, płaszczyzna i punkt pomiaru/pobierania próbek

Definicje miejsc pomiaru, pobierania próbek, przekrojów, płaszczyzn i punktów podano w Punkcie 4.3.2.3.

Zgodnie z normą EN 15259:2007 miejsca i sekcje pomiarowe powinny być zaprojektowane tak, aby umożliwić reprezentatywne pobieranie próbek gazu odlotowego i pomiar rozkładu zanieczyszczeń oraz ilości referencyjnych. Te ostatnie są również określane jako parametry peryferyjne. Miejsce pomiaru powinno umożliwiać łatwy dostęp do punktów pobierania próbek dla typowego sprzętu do pobierania próbek, np. za pośrednictwem platformy, która umożliwia personelowi wykonującemu pomiar bezpieczną i wydajną pracę [45, CEN 2007].

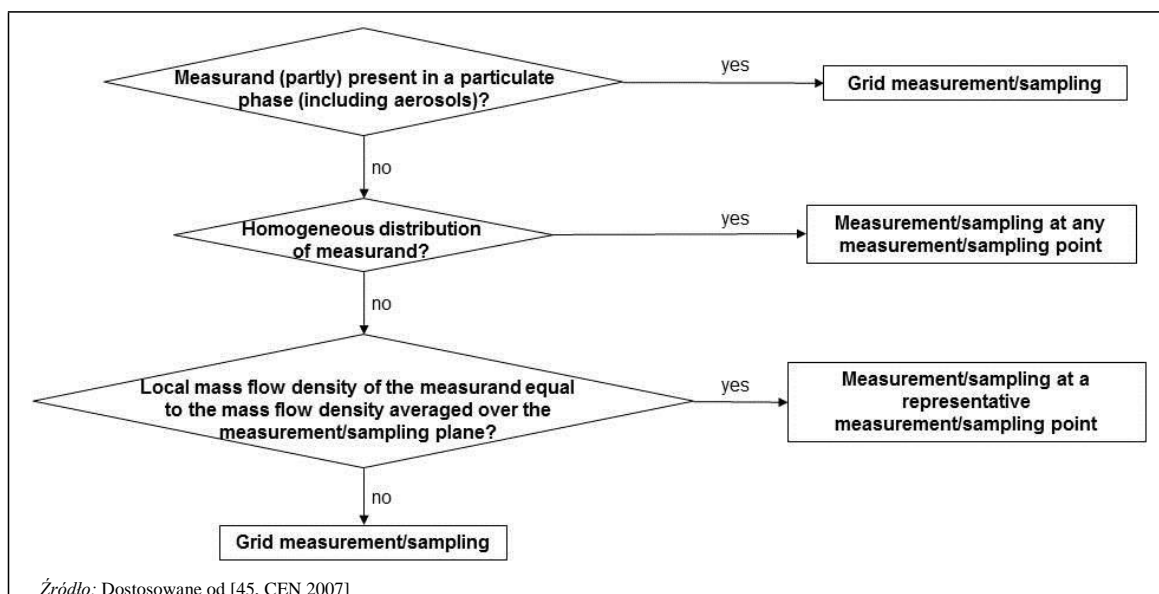
Ponadto wymagane są określone warunki przepływu w płaszczyźnie pomiaru, tj. uporządkowany i stabilny profil przepływu bez wirowania i przepływu wstecznego, tak aby prędkość gazów odlotowych i stężenie masowe mierzonej wielkości można było reprezentować w sposób reprezentatywny. Zgodnie z normą EN 15259:2007 płaszczyzna pomiaru powinna znajdować się w sekcji przewodu gazów odlotowych, w której można się spodziewać jednorodnych warunków przepływu i stężeń. Wymaganie dotyczące warunków jednorodnego przepływu jest ogólnie spełnione, jeżeli płaszczyzna pomiaru wynosi [45, CEN 2007]:

- możliwie jak najdalej i przed prądem od wszelkich zakłóceń, które mogłyby spowodować zmianę kierunku przepływu (np. zakłócenia mogą być spowodowane przez zgięcia, wentylatory lub częściowo zamknięte przepustnice);

- w odcinku kanału z co najmniej pięcioma średnicami hydraulicznymi prostego kanału przed płaszczyzną próbkowania i dwoma średnicami hydraulicznymi za prądem, a ponadto pięć średnic hydraulicznych od wierzchołka stosu (średnica hydrauliczna: stosunek czterokrotności powierzchni i obwód płaszczyzny pomiaru); i
- w odcinku kanału o stałym kształcie i przekroju poprzecznym.

4.3.3.6 Punkt/pomiaru pobierania próbek

Aby zapewnić reprezentatywny pomiar/pobieranie próbek, w normie EN 15259:2007 wymaga się, aby przepisy dotyczące płaszczyzny pomiaru (zob. poprzedni rozdział 4.3.3.5) zostały uzupełnione strategią pobierania próbek. Strategia pobierania próbek składa się z drzewa decyzyjnego w celu podjęcia decyzji w sprawie (a) reprezentatywnego punktu (-ów) pomiaru/pobierania próbek (Ryc. 4.2) [45, CEN 2007]:



Ryc. 4.2: Strategia pobierania próbek opisana w EN 15259:2007

[Measurand (partly) present in a particulate phase (including aerosols)? – Zmierzone (częściowo) obecne w fazie cząsteczkowej (w tym aerozole)?

Homogeneous distribution of measurand? – Jednorodny rozkład wielkości mierzonej?

Local mass flow density of the measurand equal to the mass flow density averaged over the measurement/sampling plane? – Gęstość lokalnego przepływu masy zmierzonej wielkości jest równa gęstości przepływu masy uśrednionej dla płaszczyzny pomiaru/pobierania próbek?

Grid measurement/sampling – Pomiar/pobieranie próbek w siatce

Measurement/sampling at any measurement/sampling point – Pomiar/próbkowanie w dowolnym punkcie pomiaru/próbkowania

Measurement/sampling at a representative measurement/sampling point – Pomiar/próbkowanie w reprezentatywnym punkcie pomiaru/próbkowania

yes – tak

no – nie]

Pomiar/pobieranie próbek siatki odbywa się w danej sieci punktów pomiarowych/próbkowania w płaszczyźnie pomiarowej/próbkowania. Jest wymagany dla zanieczyszczeń obecnych zarówno w fazie pyłowej, jak i gazowej (np. metale i PCDD/PCDF). Obejmuje to również zanieczyszczenia występujące zarówno w fazie aerozolu, jak i w fazie gazowej (np. Chlороводór) [45, CEN 2007].

W przypadku związków gazowych i natężenia przepływu, norma EN 15259:2007 wymaga testu jednorodności w celu zweryfikowania profilu stężenia/natężenia przepływu na płaszczyźnie pomiarowej gazów odlotowych. Test ten jest zwykle przeprowadzany tylko jeden raz, poprzez określenie wielkości mierzonej w danej sieci punktów pomiarowych/próbkowania i jednocześnie w jednym punkcie pomiarowym/pobierania próbek. W przypadku pomiaru/pobierania próbek siatki, w normie EN 15259:2007 opisano identyfikację liczby punktów pomiarowych/próbkowania, ich umiejscowienia i czas pobierania próbek w każdym punkcie pomiarowym/punkcie pobierania próbek. W zależności od wyniku testu jednorodności, kolejny pomiar/pobieranie próbek przeprowadza się w dowolnym punkcie pomiarowym/pobierania próbek, w reprezentatywnym punkcie pomiarowym/pobierania próbek lub nad siatką punktów pomiarowych/próbek (Ryc. 4.2) [45, CEN 2007].

Pomiary siatki są również wymagane do określenia reprezentatywnego punktu pomiaru/pobierania próbek dla AMS (zob. Punkt 4.3.2.3) [45, CEN 2007].

Reprezentatywne pomiary/pobieranie próbek cząstek stałych i aerozoli wymaga **pobierania próbek izokinetycznych**, co oznacza pobieranie próbek z prędkością przepływu, tak aby prędkość i kierunek przepływu gazu do dyszy do pobierania próbek były takie same jak prędkość i kierunek gazów odlotowych w punkcie pobierania próbek [45, CEN 2007], [75, CEN 2017]. Jeśli natężenie przepływu próbkowania jest zbyt niskie, nie będzie pobierana próbka z mniejszych cząsteczek, podczas gdy więcej większych cząsteczek przedostanie się do dyszy do pobierania próbek. Może to prowadzić do zawyżenia stężenia pyłu. Jeżeli natężenie przepływu próbek jest zbyt wysokie, więcej mniejszych cząsteczek zostanie zebranych w porównaniu do pierwotnego rozkładu wielkości cząsteczek. Może to prowadzić do niedoszacowania koncentracji pyłu [30, NL InfoMil 2012], [34, MCERTS 2017].

Zasadniczo pobieranie próbek należy przeprowadzać bez zmiany składu gazów odlotowych (np. unikanie kondensacji wody lub filtracji cząstek stałych) i/lub próbkę należy przekształcić w bardziej stabilną formę. Oznacza to między innymi, że urządzenie do pobierania próbek powinno być zaprojektowane w taki sposób, aby:

- mogło podgrzewane, aby uniknąć kondensacji;
- mogło być schładzane w celu ułatwienia wchłaniania;
- umożliwiała różne natężenia przepływu próbek; i
- objętość ekstrahowanego gazu można było zmierzyć na sucho lub na mokro (np. dla pomiarów zapachów).

Należy również unikać zmian składu próbki podczas transportu i przechowywania.

4.3.3.7 Liczba pojedynczych pomiarów

Liczba kolejnych pojedynczych pomiarów w jednej serii pomiarowej powinna być określona zgodnie z celem pomiaru oraz ze stabilnością emisji. Podczas pomiaru stabilnej emisji najlepszą praktyką jest wykonanie co najmniej trzech próbek w jednej serii pomiarowej. W przypadku emisji niestabilnych liczbę próbek można zwiększyć, aby osiągnąć cel pomiaru [45, CEN 2007]. W zależności od warunków pozwolenia i związanego z tym uśredniania (zob. Punkt 3.4.4.2), może być wystarczające wykonanie trzech pomiarów o dłuższym czasie próbkowania (np. dwie do trzech godzin), aby zmierzyć reprezentatywną średnią niestabilnej emisji.

Minimalna liczba pojedynczych pomiarów w jednej serii pomiarowej jest zwykle określona w odpowiednim prawodawstwie lub w zezwoleniu.

W niektórych państwach członkowskich minimalna liczba indywidualnych pomiarów zależy od odległości wyniku pomiaru od wartości granicznej narażenia. Na przykład we Francji minimalna liczba indywidualnych pomiarów w jednej serii pomiarowej może zostać zmniejszona z trzech do jednego, jeżeli wyniki z trzech poprzednich serii pomiarowych były niższe niż 20% wartości ELV [133, FR 2013].

4.3.3.8 Harmonogram i czas trwania poszczególnych pomiarów

Harmonogram i czas pomiaru emisji powinny być określone w planie pomiarów zgodnie z celem pomiaru [45, CEN 2007]. Najczęściej używany czas pobierania próbek wynosi 30 minut, ale stosuje się również 60 minut, ale zależy to także od zanieczyszczenia i schematu emisji tego procesu.

Czas pobierania próbek zależy od masy zanieczyszczeń potrzebnej do kolejnego pomiaru. Z tego powodu niektóre normy EN określają, że czas pobierania próbek zależy od oczekiwanego stężenia zanieczyszczenia w gazie odlotowym oraz od zakresu pomiarowego metody analitycznej stosowanej przez laboratorium, w tym granicy wykrywalności (zob. Punkt 3.4.4.4). Dlatego ważne jest, aby wydajność metody analitycznej była brana pod uwagę przy podejmowaniu decyzji o odpowiednim czasie pobierania próbek. Może to prowadzić do dłuższych okresów próbkowania niż powszechnie stosowane.

Poniższe trzy kategorie procesowe są wyszczególnione w EN 15259:2007 dla wyboru najbardziej odpowiedniego czasu i okresu próbkowania [45, CEN 2007]:

- procesy ciągłe ze stałym wzorcem emisji;
- procesy ciągłe ze zmiennym wzorcem emisji;
- procesy nieciągłe, takie jak procesy wsadowe lub załadunkowe.

Procesy ciągłe o stałym wzorcu emisji charakteryzują się w dużej mierze stałymi charakterystykami stosowanych paliw i surowców oraz w dużej mierze stałymi warunkami pracy. Dlatego wzór emisji jest względnie stały w dłuższych okresach czasu. Z tego powodu emisję można zmierzyć w dowolnym momencie. Przykładami typowych ciągłych procesów są obiekty energetycznego spalania z niezmiennymi paliwami, instalacje suszące, zakłady powlekania, piece obrotowe oraz zakłady kruszenia i klasyfikowania [45, CEN 2007].

Procesy ciągłe ze zmiennym wzorcem emisji można scharakteryzować za pomocą w dużej mierze stałego zasilania materiałem, ale w zależności od czasu, które mogą wpływać na wzór emisji. Harmonogram pomiarów emisji powinien odpowiednio uwzględniać te warunki i wystarczająco uwzględniać zmiany w rozkładzie emisji w czasie. Przykładami typowych ciągłych procesów mających zmienność w czasie są procesy wypalania w produkcji cegieł (np. ładowanie wózka w piecach tunelowych) i produkcja szkła w piecach do tankowania regeneracyjnego [45, CEN 2007].

Procesy nieciągłe w przeważającej mierze charakteryzują się tym, że schemat emisji jest kontrolowany lub może być kontrolowany za pomocą procedur operacyjnych, które mogą się różnić w zależności od użytego materiału i/lub czasu. W czasie pomiarów emisji należy wziąć pod uwagę te okoliczności. Zwłaszcza w przypadku zdarzeń o bardzo krótkotrwałej emisji należy sprawdzić, czy kilka podobnych zdarzeń emisji można połączyć w jedną próbkę/pomiar w celu umożliwienia oceny stanu pracy. Przykłady typowych procesów wsadowych można znaleźć w przemyśle chemicznym, w zakładach do topienia metali nieżelaznych, w produkcji stali i w przemyśle włókienniczym [45, CEN 2007].

4.3.3.9 Częstotliwość pomiaru

Ogólnie, plan pomiarowy, jak opisano wcześniej, dotyczy jednego lub zestawu serii pomiarowych, z których każdy składa się z co najmniej trzech kolejnych pomiarów w określonym dniu i czasie. Ponadto wskazane jest również określenie przedziałów czasowych, w których należy wykonywać pomiary okresowe (częstotliwość pomiarów). W praktyce na ogół stosuje się następujące częstotliwości związane z szeregami pomiarowymi co najmniej trzech następujących po sobie pomiarów, biorąc pod uwagę również aspekty kosztowe i potencjalne oddziaływania na środowisko (zob. Punkt 3.3.1):

- **Raz lub dwa razy w roku:** Zwykle jest to typowa częstotliwość dla NOC, biorąc również pod uwagę, że raportowanie właściwym organom zgodnie z IED powinno odbywać się corocznie. Ponadto może być wskazane stosowanie pośrednich metod między pomiarami, aby zapewnić, że nie wystąpią żadne poważne zmiany w emisjach między bezpośrednimi pomiarami.
- **Raz na trzy lata:** Może to być odpowiednia częstotliwość, jeśli można wykazać przez kilka lat (np. pięć lat), że poziom emisji dla NOC jest wyraźnie niższy niż ELV lub jeżeli pomiar jest przeprowadzany do innych celów (np. w celu określenia wielkości emisji do raportowania). Obniżona częstotliwość jest stosowana, chyba że oczekiwane są wzrosty emisji w związku ze zmianami w NOC procesu produkcyjnego. W szczególności w takich przypadkach zaleca się stosowanie metod pośrednich, aby zapewnić, że pomiędzy bezpośrednimi pomiarami nie wystąpią żadne poważne zmiany w emisji do powietrza.

- **Wyższe częstotliwości** (np. co tydzień, co miesiąc, co dwa miesiące, co kwartał): Może to być wymagane w przypadkach, w których spodziewane są wyższe emisje niż w przypadku NOC, np. z powodu OTNOC lub podczas uruchamiania lub likwidacji. W takich przypadkach należy utrzymać wyższą częstotliwość monitorowania, aż do osiągnięcia akceptowalnego poziomu emisji w NOC.

Planowanie pomiarów okresowych jest trudne w przypadku zakładów z częstymi nieplanowanymi uruchomieniami i przestojami (np. elektrownie o ograniczonej liczbie godzin pracy rocznie w zależności od zapotrzebowania na energię elektryczną) [255, EURELECTRIC 2013]. W tym sensie BREF dla dużych zakładów spalania (LCP BREF) stanowi, że podane częstotliwości monitorowania nie mają zastosowania, gdy instalacja musiałaby być eksploatowana wyłącznie w celu przeprowadzenia pomiaru emisji [277, COM 2017].

4.3.3.10 Analiza

4.3.3.10.1 Przegląd

W przypadku pomiarów okresowych próbka spalin jest pobierana ze źródła emisji, a zanieczyszczenie jest analizowane on-line przez przenośne urządzenia monitorujące lub utrwalane w cieczy absorpcyjnej, na filtrze lub na adsorbencie. Następnie ta ciekła lub stała próbka jest analizowana w laboratorium. Dlatego gromadzenie, przechowywanie i transport próbek mają kluczowe znaczenie dla uzyskania wiarygodnego wyniku pomiaru.

Poniższe punkty zawierają informacje na temat konkretnych aspektów monitorowania najbardziej powszechnych zanieczyszczeń powietrza, w tym na temat zasad pomiaru. Wykaz szczegółowych norm i metod pomiaru emisji do powietrza wraz z informacjami na temat zakresów pomiarowych i wartości granicznych podano w Załączniku A.1, Tabela 7.1.

4.3.3.10.2 Amoniak

Odpowiadające BAT poziomy emisji amoniaku do powietrza określono w kilku konkluzjach dotyczących BAT (np. w dokumentach BREF dotyczących produkcji cementu, wapna i tlenku magnezu (CLM BREF) [183, COM 2013], produkcji szkła (GLS BREF) [182, COM 2013], przemysłu metali nieżelaznych (NFM BREF) [229, COM 2017], produkcji masy celulozowej, papieru i tektury (PP BREF) [160, COM 2015] oraz rafinacji oleju mineralnego i gazu (REF BREF) [143, COM 2015]). Jednak w 2017 r. nie było dostępnych norm EN dotyczących pomiarów amoniaku z emisji kominowych [59, CEN 2018]. Komisja Europejska określiła opracowanie takiego standardu jako nowego działania w ramach corocznego unijnego programu prac na rzecz normalizacji europejskiej na 2018 r. [293, COM 2017].

Przykłady stosowanych norm krajowych lub branżowych podano w Załączniku A.1, Tabela 7.1. Ponadto, w 2018 r. opublikowano projekt międzynarodowej normy ISO/DIS 21877. W celu oznaczenia znaną objętość gazów odlotowych ekstrahuje się, filtruje i przepuszcza przez roztwór absorpcyjny składający się z rozcieńczonego kwasu siarkowego. Próbkowanie izokinetyczne stosuje się, jeśli gaz odlotowy zawiera krople. Otrzymany roztwór amonowy w roztworze absorpcji określa się za pomocą analizy wody. Wszystkie związki, które są lotne w temperaturze próbkowania i wytwarzają amon po dysocjacji w roztworze absorpcyjnym, mierzy się tą metodą [270, ISO 2018].

4.3.3.10.3 Tlenek węgla

EN 15058:2017 jest standardową metodą odniesienia (SRM) do pomiaru tlenku węgla przy użyciu niedispersyjnej spektrometrii w podczerwieni (NDIR). Zakłócenia spowodowane przez inne gazy pochłaniające, zwłaszcza z wody i dwutlenku węgla, a także niestabilność i dryft detektora, są tłumione, np. przez pomiar przy określonej długości fali, przez zastosowanie monitorów z dwoma ogniwami i/lub poprzez korelację filtra gazu (GFC) [72, CEN 2017].

4.3.3.10.4 Pył

SRM do pomiaru pyłu to EN 13284-1:2017. Oparta jest na próbkach izokinetycznych (zob. Punkt 4.3.3.6), filtracji z filtrem płaskim i grawimetryce. Depozyty przed filtrem w sprzęcie do pobierania próbek są również odzyskiwane i ważone. Pobieranie próbek odbywa się w odpowiedniej temperaturze, aby zminimalizować wpływ termicznie niestabilnych pyłów (np. w temperaturze kominowa lub co najmniej zalecanej temperaturze 160°C). Pomiary pyłu w gazach odlotowych nasyconych parą wodną są trudniejsze niż w suchych gazach odlotowych i prowadzą do wyższych wartości LoD [75, CEN 2017].

W celu lepszej kwalifikacji oddziaływania na środowisko całkowitych emisji pyłów, może być wskazane, a nawet konieczne, aby określić rozkład rozmiaru cząsteczek pyłu, zwłaszcza PM₁₀ i PM_{2.5}. Ten typ charakterystyki może być powtarzany za każdym razem, gdy proces generujący emisje pyłu podlega znaczącym zmianom (np. paliwo, surowce, stosowane katalizatory).

EN ISO 23210:2009 umożliwia równoczesne oznaczanie stężenia PM₁₀ i PM_{2.5} w gazach odlotowych. Metoda opiera się na zastosowaniu dwustopniowego impaktora kaskadowego, który rozdziela cząsteczki na trzy grupy o aerodynamicznych średnicach większych niż 10 µm, między 10 µm a 2,5 µm i mniejszych niż 2,5 µm. Oddzielone cząsteczki osadzają się na zbierających płytkach i filtrach pomocniczych, a następnie są oznaczane ilościowo grawimetrycznie. Rozkłady wielkości cząsteczek nie mogą być określone, gdy gaz odlotowy nasycy się parą wodną z uwagi na obecność kropelek [69 CEN 2009].

4.3.3.10.5 Formaldehyd

BAT-AEL dla emisji formaldehydu do powietrza zostały określone w niektórych konkluzjach dotyczących BAT (np. w dokumentach BREF dotyczących produkcji szkła (GLS BREF) [182, COM 2013] i produkcji paneli drewnopochodnych (WBP BREF) [195, COM 2016]). Jednak w 2017 r. nie było dostępnych norm EN lub ISO dotyczących pomiarów formaldehydu z emisji kominowych [59, CEN 2018], [112, ISO 2018]. W związku z tym Komisja Europejska zidentyfikowała opracowanie takiej normy jako nowego działania w ramach corocznego unijnego programu prac na rzecz normalizacji europejskiej na 2016 r. [222, COM 2016].

Przykłady stosowanych norm krajowych lub branżowych podano w Załączniku A.1, Tabela 7.1 i BREF WBP [195, COM 2016]. Różnią się one znacząco pod względem pobierania próbek i pomiarów analitycznych. W 2014 r. badanie przeprowadzone przez Eurofins Italy dla Europejskiej Federacji Panelowej ujawniło, że różnice metodologiczne mogą skutkować znacząco odmiennymi wynikami pomiarów. Formaldehyd wykazuje silną tendencję do rozpuszczania się w kropelkach wody i wiązania z cząsteczkami. W przypadku gazów odlotowych zawierających aerozole lub pył, metoda pobierania próbek (tj. izokinetyczna lub nieanokinetyczna) ma znaczny wpływ na wynik pomiaru. Ponadto inne czynniki mogą również wchodzić w grę, takie jak ogrzewanie filtrów/sond i mycie sond [196, EPF i Eurofins Italy 2014]. Z tych powodów w konkluzjach dotyczących BAT zawartych w WFB BREF określono kilka szczegółów dotyczących pobierania próbek w odniesieniu do pomiaru formaldehydu [195, COM 2016].

4.3.3.10.6 Chlorki/fluorki gazowe i HCl/HF

EN 1911:2010 i ISO 15713:2006 to SRM stosowane odpowiednio do pomiaru chlorków i fluorków gazowych. W obu przypadkach znaną objętość gazów odlotowych ekstrahuje się, filtruje i przepuszcza przez roztwory absorpcyjne (tj. wodę). Powstały chlorek/fluorek określa się za pomocą analizy wody. Wszystkie związki zawierające chlor/fluor, które są lotne w temperaturze filtracji i wytwarzają rozpuszczalne związki chloru/fluoru po reakcji z wodą, mierzy się tymi metodami [71, CEN 2010], [180, ISO 2006]. Ogólnie, prawie całość wytworzonego chlorku/fluorku pochodzi odpowiednio z HCl/HF. Jednak w szczególnych przypadkach do wyniku pomiaru mogą przyczynić się inne gazowe związki halogenowe, takie jak chlorek pierwiastkowy (Cl).

Komisja Europejska określiła opracowanie normy dotyczącej pomiaru fluorowodoru lub całkowitych fluorków gazowych jako nowego działania w ramach corocznego unijnego programu prac na rzecz europejskiej normalizacji na rok 2018 [293, COM 2017].

W zależności od charakteru gazu odlotowego, prawodawstwa lub pozwolenia, może być konieczny pomiar HCl/HF lub gazowych chlorków/fluorków. Na przykład, Załącznik VI IED dla spalarni odpadów dotyczy HCl/HF [24, EU 2010]. Z drugiej strony, niektóre BAT-AEL określone w konkluzjach dotyczących BAT dotyczą gazowych chlorków/fluorków (np. W BREF dla produkcji żelaza i stali (IS BREF) [142, COM 2013], produkcji szkła (GLS BREF) [182], COM 2013], przemysłu metali nieżelaznych (NFM BREF) [229, COM 2017] oraz produkcji cementu, wapna i tlenku magnezu (CLM BREF) [183, COM 2013]).

4.3.3.10.7 Inne gazowe związki organiczne

W CEN/TS 13649:2014 opisano oznaczanie pojedynczych gazowych związków organicznych. Określa procedury pobierania próbek przez adsorpcję na sorbentach, przygotowywanie próbek przez ekstrakcję rozpuszczalnikami lub termodesorpcję i analizę za pomocą chromatografii gazowej [283, CEN 2014].

4.3.3.10.8 Rtęć i jej związki

SRM do pomiaru całkowitej rtęci to EN 13211:2001. Znana ilość gazu odlotowego jest ekstrahowana izokinetycznie (lub nieizokinetycznie, jeśli zawartość rtęci w pyłe i kropelkach odpowiada $<1 \mu\text{g}/\text{m}^3$), filtrowana i przepuszczana przez roztwór absorpcyjny. Filtr zostaje strawiony. Strawiony filtr i roztwór absorpcyjny analizuje się za pomocą spektrometrii absorpcji atomowej (AAS) (zob. Punkt 5.3.5.8.9). Wynik stanowi stężenie rtęci i jej związków, niezależnie od ich stanu (gazowy, rozpuszczony w kropelkach, stały, zaadsorbowany na cząstkach) [197, CEN 2001].

Ze względu na wyzwania związane z ciągłymi pomiarami rtęci (zob. Punkt 4.3.2.4.3) w ciągu ostatnich kilku lat pojawiła się alternatywa: przechwytywanie próbek sorbentu. Znane objętości gazów odlotowych są ekstrahowane przez pułapki z osrodkiem sorbentem przy odpowiedniej szybkości przepływu. Zazwyczaj duplikaty próbek są ekstrahowane równolegle przy użyciu sond wprowadzonych do strumienia gazu. Materiał sorbentu składa się głównie z halogenowanego węgla. Pod koniec okresu próbkowania pułapki sorbentowe są ręcznie wymieniane, a zużyte pułapki analizowane są albo tradycyjnymi metodami analizy wody, albo małymi systemami desorpcji termicznej. Standardowe pułapki sorbentowe są przeznaczone do pomiaru rtęci gazowej, ale cząsteczki zawierające rtęć mogą być również wciągane do pułapek sorbentowych. Cząsteczki te są analizowane, a zmierzona ilość rtęci zostaje dodana do ilości rtęci związanej ze złożem węglowym w celu uzyskania całkowitej ilości rtęci. Jednakże pobieranie próbek nie jest izokinetyczne, a zatem nie jest dokładne dla pomiaru rtęci związanej z cząsteczkami. W porównaniu z pomiarami ciągłymi, próbkowanie pułapek sorbentowych jest łatwiejsze w instalacji i obsłudze. Jeśli częstotliwość pomiaru nie jest zbyt wysoka, będzie również tańsze. Pułapki sorbentowe zapewniają ciągłe pobieranie próbek, zapewniając jednocześnie dobrą czułość i dokładność dla szerokiego zakresu stężeń [199, UNEP 2015], [221, Senior 2015].

BREF dla dużych zakładów spalania (LCP BREF) stanowi, że ciągłe pobieranie próbek w połączeniu z częstą analizą próbek zintegrowanych czasowo, np. za pomocą znormalizowanej metody monitorowania pułapki sorbentowej, może być stosowane jako alternatywa dla pomiarów ciągłych [277, COM 2017].

Jednak w 2017 r. [59, CEN 2018], [112, ISO 2018] nie istniały żadne normy EN lub ISO dotyczące pomiarów rtęci pułapkami sorbentowymi. Komisja Europejska uznała opracowanie takiego standardu za nowe działanie w ramach corocznego unijnego programu prac na rzecz normalizacji europejskiej na 2016 r. [222, COM 2016]. W Stanach Zjednoczonych metoda 30B określa wykorzystanie pułapek sorbentowych do pomiaru emisji rtęci ze źródeł spalania opalanych węglem [223, US EPA 2014]. Powiązane testy wydajności są opisane w specyfikacji wydajności 12B [224, US EPA 2014].

4.3.3.10.9 Metale i ich związki

EN 14385:2004 określa stężenie masowe następujących pierwiastków: metaloidów antymonu (Sb) i arsenu (As), a także metali kadmu (Cd), chromu (Cr), kobaltu (Co), miedzi (Cu), ołowiu (Pb), manganu (Mn), niklu (Ni), talu (Tl) i wanadu (V). Znana objętość gazów odlotowych jest ekstrahowana izokinetycznie, filtrowana i przepuszczana przez roztwór absorpcyjny. Filtr, roztwór absorpcyjny i roztwory do płukania są odzyskiwane do analizy. Filtr zostaje strawiony. Ciepłe próbki są ostatecznie analizowane, np. za pomocą spektrometrii mas sprzężonej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS), optycznej spektrometrii emisyjnej ze sprzężeniem indukcyjnym (ICP-OES) lub AAS (zob. Punkt 5.3.5.8.10). Wynik obejmuje wszystkie związki metali, niezależnie od tego czy są gazowe, rozpuszczone w kropelkach, stałe lub adsorbowane na cząsteczkach [47, CEN 2004].

4.3.3.10.10 Metan

EN ISO 25139:2011 to SRM dla pomiaru metanu. Próbka gazu jest pobierana z przewodu gazów odlotowych, filtrowana i wprowadzana do chromatografu gazowego (GC). Po rozdzieleniu na upakowanej lub kapilarnej kolumnie, metan określa się za pomocą detekcji jonizacji płomieniowej (FID) [217, CEN 2011].

4.3.3.10.11 Tlenki azotu

NO_x definiuje się jako sumę tlenku azotu (NO) i dwutlenku azotu (NO₂) wyrażoną jako NO₂. W spalinach ze zwykłych instalacji spalania tlenki azotu składają się z ponad 95% NO. Pozostałe tlenki azotu składają się głównie z NO₂. Stosunek NO do NO_x może być różny w innych procesach, a inne tlenki azotu mogą być obecne [193, CEN 2017].

SRM dla pomiarów NO_x to EN 14792:2017, który jest oparty na detekcji chemiluminescencyjnej. W komorze reakcyjnej analizatora próbkowany gaz jest mieszany z ozonem, który reaguje z NO dając NO₂. Część NO₂ wytworzonego podczas reakcji emituje światło, którego intensywność jest proporcjonalna do zawartości NO. Emitowane promieniowanie jest filtrowane za pomocą selektywnego filtra optycznego i przekształcane w sygnał elektryczny za pomocą fotopowielacza. W celu oznaczenia NO_x próbkowany gaz jest podawany przez konwerter, w którym NO₂ jest redukowany do NO, a ten ostatni analizowany jest w taki sam sposób jak opisano wcześniej. Stężenie NO₂ można następnie obliczyć na podstawie różnicy między stężeniem NO_x a stężeniem uzyskanym tylko dla NO (gdy próbkowany gaz nie przeszedł przez konwerter). Gdy stosuje się analizator typu podwójnego, zarówno NO, jak i NO_x są oznaczane w tym samym czasie. W analizatorze typu pojedynczego, komora reakcji jest naprzemiennie zasilana gazem surowym i gazu po przejściu przez konwerter, który redukuje NO₂ do NO. Dlatego NO i NO_x są określane naprzemiennie [193, CEN 2017].

4.3.3.10.12 Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA/PAH)

W 2017 r. dostępne były dwa standardy ISO do pomiaru WWA, ale nie ma normy EN [59, CEN 2018], [112, ISO 2018]. W ISO 11338-1:2003 opisano pobieranie próbek metodą podgrzania filtra/kondensatora/adsorbera, metodą rozcieńczenia lub metodą schłodzonej sondy/adsorbera. Wszystkie trzy metody oparte są na próbkach izokinetycznych [218, ISO 2003]. W ISO 11338-2:2003 opisano przygotowanie próbki, oczyszczanie i oznaczanie za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) z detekcją spektrofotometryczną i fluorescencyjną lub za pomocą spektrometrii mas z chromatografią gazową (GC-MS) [219, ISO 2003].

W atmosferze WWA zawierające cztery lub więcej pierścieni mają skłonność do adsorpcji na cząsteczkach, podczas gdy WWA zawierające dwa do czterech pierścieni są zwykle obecne w postaci gazowej. W gazach odlotowych rozkład WWA między fazą gazową a cząsteczkami zależy od wielu czynników, takich jak temperatura, masa emitowanych cząstek, wielkość cząstek i para wodna, a także rodzaj i stężenie WWA [219, ISO 2003].

Toksyczność, zwłaszcza rakotwórczość WWA, różni się znacznie w zależności od substancji. Benzo[*a*]piren jest uważany za jeden z najbardziej toksycznych WWA i jest czasem stosowany jako wskaźnik całkowitego stężenia WWA w gazie odlotowym. Takie podejście jest na przykład stosowane w BREF dla przemysłu metali nieżelaznych (NFM BREF) [229, COM 2017] oraz w Niemczech [61, DE 2002]. Alternatywnie można zastosować pojęcie toksycznych czynników równoważnych, podobnie jak PCDD/PCDF (zob. Punkt 4.3.3.10.13) [225, Safe 1998], [226, Jung i wsp. 2010], [227, MDH 2016]. Takie podejście stosuje się na przykład w Danii [58, DK 2002].

4.3.3.10.13 PCDD/PCDF i dioksynopodobne PCB

Pomiar PCDD/PCDF i dioksynopodobnych PCB jest objęty serią norm EN. EN 1948-1:2006 opisuje pobieranie izokinetyczne metodą filtra/skraplacza, metodą rozcieńczenia lub metodą chłodzonej sondy [49, CEN 2006]. Następnie EN 1948-2:2006 obejmuje ekstrakcję i oczyszczanie [70, CEN 2006]. Wreszcie, normy EN 1948-3:2006 i EN 1948-4:2010 dotyczą odpowiednio identyfikacji i kwantyfikacji PCDD/PCDF i dioksynopodobnych PCB, w obu przypadkach przy użyciu rozcieńczenia izotopowego GC-MS [41, CEN 2006], [51, CEN 2010].

Oprócz tych norm, specyfikacja techniczna CEN/TS 1948-5:2015 opisuje długoterminowe pobieranie próbek PCDD/PCDF i PCB. Podobnie jak w przypadku pułapek sorbentowych do pomiaru rtęci (zob. Punkt 4.3.3.10.8), to długoterminowe pobieranie próbek ma na celu określenie średnich stężeń w dłuższym okresie, zazwyczaj cztery tygodnie. CEN/TS 1948-5 opiera się na tych samych zasadach doboru próby co EN 1948-1 [216, CEN 2015]. Komisja Europejska uznała zatwierdzenie tej specyfikacji technicznej za nowe działanie w ramach corocznego unijnego programu prac na rzecz normalizacji europejskiej na 2015 r. [222, COM 2016].

Czas pobierania próbek dla PCDD/PCDF wynosi zwykle od sześciu do ośmiu godzin [24, UE 2010], [49, CEN 2006].

Zgodnie z załącznikiem IED IED dla spalarni odpadów i EN 1948-1:2006 wyniki pomiarów dla PCDD/PCDF są wyrażone w jednostce ng I-TEQ/m³, gdzie I-TEQ oznacza międzynarodowy ekwiwalent toksyczności, uzyskany przez zastosowanie międzynarodowych toksycznych współczynników równoważności (I-TEF, zwane także międzynarodowymi czynnikami równoważności toksyczności). Czynniki te wskazują na potencjał toksyczny pojedynczego kongeneru PCDD lub PCDF w stosunku do toksycznego efektu 2,3,7,8-TCDD, który jest kongenerem o najwyższej toksyczności. IED ustanawia I-TEF dla 17 kongenerów PCDD/PCDF, w tym 2,3,7,8-TCDD [24, UE 2010], [49, CEN 2006].

Jeżeli istnieje potrzeba objęcia dioksynopodobnych PCB, zaleca się użycie jednostki WHO-TEQ/m³, stosując toksyczne współczynniki równoważności ze Światowej Organizacji Zdrowia (WHO-TEF), określane również jako toksyczne współczynniki równoważności WHO), które oprócz I-TEF zawierają toksyczne współczynniki równoważności dla 12 dioksynopodobnych PCB. Inną różnicą między tymi dwoma koncepcjami jest to, że WHO-TEF różni się od I-TEF dla kilku PCDD/PCDF [50, Van den Berg i wsp. 2006], [51, CEN 2010].

Toksyczne współczynniki równoważności wymieniono w Załączniku A.4, Tabela 7.5.

4.3.3.10.14 Tlenki siarki

SO_x definiuje się jako sumę dwutlenku siarki (SO₂), trójtlenku siarki (SO₃) i aerozoli kwasu siarkowego (H₂SO₄), wyrażoną jako SO₂. W przypadku większości przemysłowych źródeł emisji SO_x jest dominującym rodzajem tlenku siarki (tj. zwykle > 90%).

SRM dla pomiaru SO₂ to EN 14791:2017. Znaną objętość gazu odlotowego ekstrahuje się, filtruje i przepuszcza przez roztwór absorpcyjny, zawierający nadtlenek wodoru, który utlenia SO₂ do siarczanu. Ten ostatni określa się za pomocą chromatografii jonowej lub miareczkowania. SO₃ jest uwzględniony w wyniku pomiaru, ponieważ jest on równie absorbowany i utleniany do siarczanu [181, CEN 2017]. Dlatego standard faktycznie mierzy SO_x.

Od początku 2017 r. dostępna jest specyfikacja techniczna dla instrumentalnej techniki pobierania próbek i określania stężenia gazowych emisji dwutlenku siarki z kominów. CEN/TS 17021:2017 ma zastosowanie zarówno do pomiarów okresowych, jak i do kalibracji AMS instalowanego na stałe na kominach, do celów regulacyjnych lub innych. Specyfikacja techniczna nie określa konkretnej techniki, ale ustala kryteria wydajności dla analizatora i związanego z nim układu próbkowania, a więc dla całego systemu pomiarowego, który jest przenośnym zautomatyzowanym systemem pomiarowym (P-AMS). Rzeczywisty pomiar może opierać się na różnych technikach, w tym na absorpcji IR lub UV, fluorescencji UV lub ogniach elektrochemicznych [211, CEN 2017].

W zależności od charakteru gazu odlotowego, prawodawstwa lub pozwolenia, może być konieczny pomiar SO₂ lub SO_x. Na przykład Załącznik V IED dla dużych obiektów energetycznego spalania oraz Załącznik VI IED dla spalarni odpadów dotyczą SO₂ [24, UE 2010]. Niektóre BAT-AEL określone w konkluzjach dotyczących BAT odnoszą się również do SO₂ (np. w dokumentach BREF dla przemysłu metali nieżelaznych (NFM BREF) [229, COM 2017], produkcji masy celulozowej, papieru i tektury (PP BREF) [160, COM 2015] oraz rafinacji ropy naftowej i gazu ziemnego (REF BREF) [143, COM 2015]), ale inne dotyczą SO_x (np. w BREF dla produkcji żelaza i stali (IS BREF) [142, COM 2013], produkcji szkła (GLS BREF) [182, COM 2013] oraz produkcji cementu, wapna i tlenku magnezu (CLM BREF) [183, COM 2013]).

W niektórych przypadkach emisje SO_x mogą być określane na podstawie analizy paliwa (zob. Punkt 4.4.2).

4.3.3.10.15 Całkowity lotny węgiel organiczny (TVOC)

EN 12619:2013 definiuje TVOC jako sumę wszystkich gazowych i oparów związków organicznych, wyrażoną jako węgiel całkowity. Pomiar polega na FID z próbnym systemem oczyszczania gazu, który zapobiega zanieczyszczeniu przez cząsteczki i/lub kondensację wewnątrz urządzenia. Węglowodory wyższego rzędu, wchodzące do analizatora w postaci ciał stałych, są filtrowane i w konsekwencji nie są mierzone. Chociaż Załącznik VI do IED dla spalarni odpadów oraz Załącznik VII IED dotyczący instalacji i czynności wykorzystujących rozpuszczalniki organiczne dotyczą pomiaru TOC (całkowitego węgla organicznego), analizator FID w rzeczywistości nie mierzy związków organicznych związanych z cząsteczkami. Zgodnie z EN 12619:2013 jest to ogólnie akceptowane w branży i przez właściwe organy [48, CEN 2013].

FID jonizuje organicznie związane atomy węgla w płomieniu wodoru i mierzony jest prąd jonizacji. Jedną z zalet jest to, że FID pokazuje pomijalne zakłócenie od wielu związków nieorganicznych (na przykład CO, CO₂, NO i H₂O). Jednak poziom tlenu wpływa na sygnał, a kalibracje są przeprowadzane przy poziomach tlenu podobnych do tych obecnych w gazie odlotowym. Czułość FID zależy głównie od liczby atomów węgla, ale także od struktury molekularnej (tj. wiązań pojedynczych lub podwójnych, liczby i natury heteroatomów, długości łańcucha i struktury pierścienia). Na przykład FID jest zwykle mniej wrażliwy na związki organiczne zawierające tlen w porównaniu z czystymi węglowodorami o tej samej liczbie atomów węgla w cząsteczce [48, CEN 2013], [231, MCERTS 2016].

Współczynnik odpowiedzi jest funkcją specyficznej konstrukcji czujki i dostosowanych warunków pracy. EN 12619:2013 przewiduje zastosowanie propanu (C_3H_8) do kalibracji, ustawiając jego współczynnik odpowiedzi 1,00, biorąc pod uwagę liczbę atomów węgla (tj. trzech). W przypadku gazów odlotowych zawierających jedną lub ograniczoną liczbę związków organicznych w stabilnych proporcjach, stężenie poszczególnego związku (-ów) można określić, pod warunkiem uprzedniego ustalenia współczynników reakcji [48, CEN 2013].

W przypadku gazów odlotowych z **procesów bez spalania** (np. Z wykorzystaniem rozpuszczalników organicznych), TVOC można zmierzyć zgodnie z EN ISO 13199:2012. Wydobyty gaz odlotowy jest filtrowany i dzielony na dwa strumienie. Pierwszy strumień przechodzi przez katalizator w celu całkowitego utlenienia związków organicznych do CO_2 , który jest następnie mierzony przez NDIR. Drugi strumień jest bezpośrednio doprowadzany do analizatora NDIR do pomiaru CO_2 . Różnica w stężeniach CO_2 między dwoma strumieniami jest równa stężeniu CO_2 pochodzącemu ze związków organicznych. Zalety w porównaniu z FID obejmują większe bezpieczeństwo (brak płomienia, brak wodoru), równe współczynniki reakcji poszczególnych związków organicznych o tej samej liczbie atomów węgla i brak interferencji z powodu tlenu [194, CEN 2012]. Z drugiej strony, w oparciu o pomiary TVOC katalitycznego utleniania wykazują dwie wady: katalizatory można zatruć i przekształcenie związków organicznych do CO_2 może być niepełne [231 MCERTS 2016].

Detektory fotojonizacyjne (PID) można stosować alternatywnie do pomiaru związków organicznych. PID działają w ten sam sposób co FID, z wyjątkiem tego, że do jonizacji wykorzystywane jest światło UV. W przypadku FID, czułość zależy od liczby atomów węgla i struktury molekularnej. Dodatkowo czułość PID zależy również od rodzaju zastosowanej lampy UV. Na przykład w przypadku butanolu odpowiedzi względne dla lamp 9,8 eV, 10,6 eV i 11,7 eV wynoszą odpowiednio 1, 15 i 50 [192, Honeywell 2004].

FID i PID mają różną czułość i są kalibrowane za pomocą różnych gazów. Dlatego wyniki analityczne **nie są porównywalne**. Ogólnie rzecz biorąc, FID reagują bardziej na długość łańcucha węglowego, podczas gdy PID reagują bardziej na grupy funkcyjne. Na przykład FID wykazuje stosunkowo podobną reakcję na propan, izopropanol i aceton (nieznacznie maleje w tej kolejności [230, Dietz 1967]), ponieważ wszystkie te związki mają trzy atomy węgla, podczas gdy PID nie jest bardzo wrażliwy na propan, umiarkowanie wrażliwy na izopropanol i bardzo wrażliwy na aceton. Względna kolejność czułości jest następująca [192, Honeywell 2004]:

- FID: Związki aromatyczne, związki długołańcuchowe > związki krótkołańcuchowe (metan) > związki halogenowane.
- PID: Związki aromatyczne, związki jodowane > olefiny, ketony, etery, aminy, związki siarki > estry, aldehydy, alkohole, związki alifatyczne > chlorowane związki alifatyczne, etan > metan (brak odpowiedzi).

PID zazwyczaj nie reagują na metan, a zatem faktycznie mierzą lotny węgiel organiczny niemietanowy (NMVOC). Podczas gdy FID mierzą TVOC, w tym metan, mogą być modyfikowane w celu pomiaru NMVOC przez dodanie katalizatora do cięcia metanem [190, Wilford 2006].

W porównaniu z FID, PID są prostsze i wewnętrznie odporne na wybuchy (bez płomienia wodorowego) i dlatego często są używane w przenośnych instrumentach (zob. Rozdział 4.5.3). PID mogą wykrywać znacznie niższe poziomy związków organicznych niż FID, podczas gdy FID są bardziej liniowe w wyższych zakresach stężeń. Co więcej, na FID zwykle nie ma wpływu działanie wilgoci [190, Wilford 2006], [192, Honeywell 2004].

W 2017 r. nie istniały żadne normy EN lub ISO dotyczące pomiaru związków organicznych z emisji z kominów za pomocą PID [59, CEN 2018] [112, ISO 2018].

W zależności od charakteru gazu odlotowego (np. jeśli gaz odlotowy zawiera metan), ustawodawstwa lub zezwolenia, konieczne może być zmierzenie TVOC lub NMVOC. Jak wspomniano wcześniej, Załączniki VI i VII IED dotyczą TOC, a tym samym TVOC [24, UE 2010].

Ponadto: niektóre BAT-AEL określone w konkluzjach dotyczących BAT dotyczą TOC lub TVOC (np. w dokumentach BREF dla przemysłu metali nieżelaznych (NFM BREF) [229, COM 2017] oraz produkcji cementu, wapna i tlenku magnezu (CLM BREF) [183, COM 2013]). Jednak BAT-AEL w konkluzjach BAT z BREF dotyczących rafinacji ropy naftowej i gazu (REF BREF) dotyczą NMVOC [143, COM 2015]. Szczególny przypadek można znaleźć w konkluzjach dotyczących BAT dokumentu BREF na temat produkcji paneli drewnopochodnych (WBP BREF), w których BAT-AEL ogólnie dotyczą TVOC, ale zawartość metanu odejmuje się w przypadku emisji pochodzących (częściowo) z suszarki przy stosowaniu paliw takich jak gaz ziemny i skroplony gaz ropopochodny. To odjęcie ma na celu rozróżnienie źródeł emisji (tj. od procesu suszenia lub ogrzewania) [195, COM 2016]. E-PRTR dotyczy NMVOC [147, EC 2006].

4.3.3.11 Warunki odniesienia/warunki standardowe

Ogólne informacje na temat warunków odniesienia/standardowych podano w Punkcie 4.3.2.5.1.

Okresowy pomiar zanieczyszczenia często wymaga jednoczesnego pomiaru ilości referencyjnych, określanych również jako parametry peryferyjne. Dostępne są normy EN dotyczące okresowego pomiaru tlenu i pary wodnej [73, CEN 2017], [74, CEN 2017]. Ponadto pomiar ilości odniesienia jest również potrzebny do kalibracji AMS z SRM podczas procedury QAL2 (zob. Punkt 4.3.2.2.2) [36, CEN 2014].

Specyficzne warunki standardowe mają zastosowanie do pomiaru stężenia zapachów za pomocą dynamicznej olfaktometrii (tj. temperatura 293,15 K bez korekty zawartości pary wodnej, zob. Punkt 4.6.3.2).

4.3.3.12 Przetwarzanie danych

Wyniki pomiarów są przekształcane do odpowiednich warunków standardowych (patrz Punkty 4.3.2.5 i 4.3.3.11) [45, CEN 2007].

Sposób uśredniania wyników pomiarów z pomiarów okresowych zależy w dużej mierze od liczby poszczególnych pomiarów na serię pomiarów, częstotliwości pomiaru i systemu oceny zgodności (zob. Punkt 3.4.4.2).

W niektórych przypadkach niepewność pomiaru jest odejmowana od zmierzonych wartości (patrz Punkt 3.4.4.3).

4.3.3.13 Raportowanie

Raport z pomiarów powinien opisywać, w przejrzysty i możliwy do prześledzenia sposób, gdzie i w jaki sposób dokonywano pomiarów, a także powinien zawierać wystarczającą ilość szczegółów, aby umożliwić prześledzenie wyników z obliczeń do zebranych nieprzetworzonych danych i warunków pracy [45, CEN 2007]. W kilku państwach członkowskich standardowe formaty sprawozdań są określone dla celów regulacyjnych, ale niekoniecznie mają one porównywalną treść i poziom szczegółowości. Aby umożliwić ogólnoeuropejskie porównanie wyników pomiarów, zaleca się wzięcie pod uwagę przynajmniej wymagań określonych w EN 15259:2007, jak wspomniano poniżej.

Zgodnie z normą EN 15259:2007 raport z pomiaru emisji zawiera przynajmniej następujące informacje [45, CEN 2007]:

- ogólne informacje, takie jak nazwa operatora, adres instalacji, nazwa i adres laboratorium badawczego;
- definicja projektu poprzez określenie celu (celów) pomiaru;
- opis instalacji i obsługiwanych materiałów;

- identyfikacja miejsca pomiaru i sekcji;
- identyfikacja metod i aparatury pomiarowej według indywidualnych norm dla mierzonych zanieczyszczeń i ilości odniesienia;
- warunki operacyjne procesu produkcyjnego podczas pomiaru, w tym urządzenia do oczyszczania gazów odlotowych;
- identyfikacja odchyłeń od planu pomiarów;
- odniesienie do sposobu uzyskiwania dostępu i wykorzystywania oryginalnych danych do celów weryfikacji;
- wyniki pomiarów i inne istotne dane niezbędne do interpretacji wyników, w tym data pobrania próbki (godzina, dzień, miesiąc i rok) oraz niepewności pomiaru;
- procedury obliczeniowe, takie jak konwersja danych do określonych warunków standardowych;
- prezentacja wyników.

Ponadto każde odstępstwo od norm EN (np. EN 15259:2007) i planu pomiarów powinno być uzasadnione i udokumentowane w raporcie pomiarowym [45, CEN 2007].

Ponadto każda norma EN zawiera rozdział dotyczący sposobu określania metody pomiaru i parametrów wydajności w każdym sprawozdaniu oraz sposobu, w jaki należy zgłaszać uzyskane wyniki [76, CEN 2007].

Ponadto każde laboratorium testowe używa dedykowanych plików pomiarowych lub roboczych z dużo bardziej szczegółowymi informacjami do wewnętrznej dokumentacji. Pliki te powinny umożliwiać, między innymi, zapisywanie i obsługę każdej próbki, która ma być śledzona, od punktu pomiarowego do analizy próbki, w tym przetwarzania danych oraz dokumentację wyników.

W pewnych warunkach wyniki pomiarów/raporty są publicznie dostępne, na przykład zgodnie z Artykułem 24 ust. 3 lit. b dyrektywy IED [24, UE 2010].

4.3.3.14 Sporządzenie lub przegląd BREF

Podczas gromadzenia danych do celów opracowania lub przeglądu BREF zwykle nie są dostarczane pełne raporty z pomiarów dla pomiarów okresowych. Zamiast tego, gromadzenie danych zwykle obejmuje indywidualne wyniki pomiarów, niepewności pomiarów, czasy pobierania próbek, warunki odniesienia, liczbę kolejnych pomiarów w jednej serii pomiarowej i częstotliwość pomiarów, wraz z jednoznaczną informacją o warunkach pracy dla rozróżnienia między normalnym i innymi niż normalne warunkach pracy.

Jeżeli dodatkowo podaje się uśrednione wartości, liczba pojedynczych pomiarów, wartości minimalne i maksymalne oraz sposób, w jaki LoD/LoQ zostały wzięte pod uwagę, są również istotne dla oceny danych, a zatem należy je podać.

Dostarczone dane są podstawą do określenia BAT i BAT-AEPL, w stosownych przypadkach. W przypadku BAT-AEPL konieczne jest określenie powiązanego systemu monitorowania. W 2017 r. następujące ogólne warunki dotyczące pomiarów okresowych były szeroko stosowane w konkluzjach dotyczących BAT:

- warunki odniesienia (temperatura 273,15 K, ciśnienie 101,3 kPa, suchy gaz, określona zawartość tlenu);
- czas pobierania próbek wynoszący co najmniej 30 minut;
- co najmniej trzy kolejne pomiary w jednej serii pomiarowej;
- częstotliwość pomiaru co najmniej raz (lub dwa razy) na rok, w stosownych przypadkach;
- pomiary w czasie największego stanu emisji w normalnych warunkach pracy, jeżeli ma to zastosowanie.

W zależności od sektora przemysłowego i zanieczyszczenia można dostosować system monitorowania pomiarów okresowych. Przykłady obejmują szczególne standardowe warunki pomiaru stężenia zapachów za pomocą dynamicznej olfaktometrii przy 293,15 K bez korekty dla zawartości pary wodnej (patrz sekcja 4.6.3.2) lub zwiększonego czasu pobierania próbek dla pomiaru PCDD/PCDF (patrz punkt 4.3. 3.10.13).

Ponadto, w niektórych przypadkach odpowiednie mogą być więcej niż trzy kolejne pomiary i niższa lub wyższa częstotliwość pomiaru.

Więcej informacji na temat gromadzenia danych i informacji referencyjnych towarzyszących danym dotyczącym emisji znajduje się w "Wskazówkach BREF" [\[39, UE 2012\]](#).

4.4 Metody pośrednie

4.4.1 Przykłady parametrów zastępczych

4.4.1.1 Przegląd

Ogólne aspekty parametrów zastępczych, w tym rozróżnienie między ilościowymi, jakościowymi i indykatywnymi parametrami zastępczymi, opisano w Punkcie 3.3.3.3.1.

Przykłady **ilościowych parametrów zastępczych** mogą obejmować następujące [3, COM 2003]:

- TVOC zamiast poszczególnych związków organicznych (zob. Punkt 4.3.3.10.15);
- natężenie przepływu paliwa i skład paliwa w celu określenia natężenia przepływu spalin w piecu (np. zgodnie z EN ISO 16911-1:2013 [254, CEN 2013]);
- Systemy Zapobiegawczego Monitorowania Emisji (PEMS), które opierają się na kombinacji parametrów zastępczych (zob. Punkt 4.4.1.2).

Przykłady **jakościowych parametrów zastępczych** mogą obejmować następujące [3, COM 2003]:

- pyły zamiast poszczególnych metali i ich związków;
- pył zamiast PM₁₀ lub PM_{2.5}.

Przykłady **przybliżonych parametrów zastępczych** mogą obejmować następujące [3, COM 2003]:

- temperaturę gazu odlotowego ze skraplacza zamiast TVOC;
- spadek ciśnienia, natężenie przepływu, pH i wilgotność biofiltra zamiast zapachu;
- temperaturę spalania i czas przebywania (lub natężenie przepływu) utleniacza termicznego zamiast związków do utlenienia;
- temperaturę katalizatora i czas przebywania (lub szybkość przepływu) utleniacza katalitycznego zamiast związków do utlenienia;
- natężenie przepływu, napięcie i ilość usuniętego pyłu z elektrofiltra zamiast stężenia pyłu;
- przepływ i temperaturę gazów odlotowych, przepływ i ciśnienie cieczy płuczającej oraz spadek ciśnienia mokrego skrubera zamiast związków przeznaczonych do oczyszczania skrubem;
- sygnał wyjściowy monitora wycieku filtra (np. zgodnie z EN 15859:2010 [64, CEN 2009]) dla filtra tkaninowego (zob. Punkt 4.3.2.2.1) zamiast pyłu.

4.4.1.2 Systemy Zapobiegawczego Monitorowania Emisji (PEMS)

Systemy Zapobiegawczego Monitorowania Emisji (z ang. Predictive Emission Monitoring Systems - PEMS) to systemy stosowane do określania stężeń zanieczyszczeń w zależności od ich zależności z wieloma charakterystycznymi stale monitorowanymi parametrami procesu (np. zużycie paliwa gazowego, stosunek powietrze/paliwo) oraz danymi dotyczącymi jakości paliwa lub wsadu (np. zawartości siarki) źródła emisji.

PEMS łączą do 25 parametrów, z obliczeniem odpowiadających stężeń emisji czynnika zanieczyszczającego. Kalibracja tych systemów z bezpośrednimi pomiarami jest złożona, ponieważ musi być prowadzona i zatwierdzana w szerokim zakresie warunków pracy, ale zaletą jest to, że uzyskane stężenia emisji mogą być określane w sposób ciągły bez AMS. W każdym przypadku należy udowodnić, że PEMS ma zastosowanie do określonego procesu.

W 2017 r. CEN opublikował ostateczny projekt specyfikacji technicznej dotyczącej stosowalności, wykonania i zapewnienia jakości PEMS stosowanego do określania emisji ze źródeł stacjonarnych [292, CEN 2017]. Oczekuje się, że specyfikacja techniczna zostanie opublikowana w 2018 r.

W Holandii NTA 7379:2014 zawiera wytyczne dotyczące wdrażania i zapewnienia jakości PEMS [77, NEN 2014].

4.4.2 Analiza paliwa

Analiza paliwa jest przykładem bilansu masy (zob. Punkt 3.3.3.3.2). W zależności od sektora przemysłowego można ją wykorzystać do przewidywania emisji SO_x , metali i innych substancji w oparciu o przepisy prawa zachowania, o ile dostępne jest masowe natężenie przepływu paliwa. Podstawowe równanie stosowane w obliczeniach emisji do analizy paliwa jest następujące [13, AU 2012]:

$$\text{Równanie 4.2:} \quad E = Q \times c \times 100 \times \left(\frac{M_w}{M_{wE}} \right) \times t \times (100 - R)$$

gdzie	E	=	roczny ładunek emitowanych substancji chemicznych (kg/rok);
	Q	=	masowe natężenie przepływu paliwa (kg/h);
	c	=	stężenie pierwiastkowego zanieczyszczenia w paliwie (% wag.);
	M_w	=	masa cząsteczkowa emitowanych związków chemicznych (g/mol);
	M_{wE}	=	masa pierwiastkowa substancji zanieczyszczającej w paliwie (g/mol);
	t	=	godziny pracy (h/rok);
	R	=	współczynnik retencji (% wagowy), tj. ułamek masowy pierwiastkowego zanieczyszczenia pozostającego w procesie spalania (np. jako popiół).

4.4.3 Sporządzenie lub przegląd BREF

Z wyjątkiem ilościowego parametru zastępczego TVOC, metody pośrednie rzadziej są stosowane w konkluzjach dotyczących BAT w odniesieniu do emisji do powietrza niż w konkluzjach dotyczących BAT w odniesieniu do emisji do wody (zob. Punkt 5.4.2). Takie przypadki obejmują:

- BREF do produkcji szkła (GLS BREF): BAT 7 (iii) i BAT 7 (viii) stanowią, że BAT obejmuje stosowanie parametrów zastępczych w celu zapewnienia prawidłowego działania systemu oczyszczania między pomiarami okresowymi, w tym dotyczącymi emisji pyłu, NO_x i SO_2 . Temperatura podawanego odczynnika, temperatura, zasilanie wodą, napięcie, usuwanie kurzu i prędkość wentylatora podano jako przykłady parametrów zastępczych [182, COM 2013].
- BREF dla Intensywnej hodowli drobiu lub świń (IRPP BREF): Bilans masy jest wymieniony w BAT 25 jako jedna opcja monitorowania emisji amoniaku do powietrza [284, COM 2017].
- BREF dla produkcji żelaza i stali (IS BREF): BAT 46 w sprawie redukcji emisji rozproszonych z zakładów koksowniczych opiera się na kontroli widocznych emisji ze wszystkich drzwi jako parametrze zastępczym [142, COM 2013].
- BREF dla rafinacji ropy naftowej i gazu (REF BREF): Metody pośrednie są wymienione w BAT 4 dotyczącej monitorowania emisji do powietrza. Obejmują oszacowania za pośrednictwem odpowiedniego połączenia pomiarów parametrów zastępczych (takich jak zawartość O_2 , siarki albo zawartość azotu we wsadzie/paliwie), obliczeń i okresowych pomiarów kominów. Wspomniano również o analizie paliw i PEMS. W przypadku obiektów spalania energetycznego o znamionowej pojemności cieplnej > 50 MWth i krakingu katalitycznym, ciągłe pomiary SO_2 można zastąpić obliczeniami opartymi na pomiarach zawartości siarki w paliwie lub wsadzie (tj. poprzez analizę paliwa), gdzie można wykazać, że prowadzi to do równoważnego poziomu dokładności. Ponadto w przypadku jednostek odzysku siarki (SRU) ciągłe pomiary SO_2 można zastąpić ciągłym bilansem materiałowym lub innym odpowiednim monitorowaniem parametrów procesu, pod warunkiem że odpowiednie pomiary wydajności SRU oparte są na okresowych (np. raz na dwa lata) testach wydajności instalacji [143, COM 2015].
- BREF do produkcji paneli drewnopochodnych (WBP BREF): BAT 15 stanowi, że BAT to monitorowanie odpowiednich parametrów zastępczych. W przypadku skrubców mogą one obejmować przepływ i temperaturę gazów odlotowych, wizualny wygląd emisji, a także przepływ i temperaturę wody, natomiast w przypadku elektrofiltrów mogą one obejmować spadek napięcia [195, COM 2016].

Rozdział 4

Pomiar spadku ciśnienia na filtrze tkaninowym, o którym mowa w różnych BREFS (np. w BREF dla przemysłu metali nieżelaznych (NFM BREF) [229, COM 2014], garbowania skór i skórek (TAN BREF) [179, COM 2013] i produkcji paneli drewnopochodnych (WBP BREF) [195, COM 2016]) dostarcza informacji o tym, czy mechanizm czyszczący działa prawidłowo (tj. czy filtry są czyszczone i nie są zaślepiane, co z kolei wpływa na zużycie energii). W przypadku awarii filtra nie ma jednak mierzalnego wzrostu spadku ciśnienia, a zatem nie ma wskazania zwiększonej emisji [246, UK 2013].

4.5 Emisje rozproszone

4.5.1 Przegląd

Kwantyfikacja całkowitej emisji z instalacji często wymaga oceny emisji rozproszonych, w tym emisji ulotnych (zob. definicje w Punkcie 4.5.2), ponieważ emisje te mogą potencjalnie stanowić znaczną część całkowitych emisji i mogą mieć istotny wpływ na środowisko. Czasami emisje rozproszone mogą mieć również znaczenie ekonomiczne dla instalacji. Z tych powodów zezwolenia i konkluzje dotyczące BAT zawierają, tam gdzie to stosowne i uzasadnione, przepisy określające sposób właściwego monitorowania i ograniczania tych emisji [3, COM 2003].

Kwantyfikacja emisji rozproszonych może nie być łatwa i zasadniczo wymaga nakładów pracy i kosztów. Dostępne są techniki pomiarowe, ale niepewność pomiaru może być stosunkowo wysoka, a zatem poziom zaufania do wyników może być niski. Ponadto ze względu na dużą liczbę potencjalnych źródeł ocena całkowitej ilości emisji rozproszonych może być droższa niż pomiary emisji ze źródeł punktowych [3, COM 2003].

Oprócz następujących punktów BREF dotyczący rafinacji ropy naftowej i gazu (REF BREF) zawiera szczegółowe informacje na temat monitorowania rozproszonych emisji LZO (VOC) z rafinerii [143, COM 2015].

4.5.2 Definicje

Definicje emisji rozproszonych i ulotnych różnią się w zależności od źródła, na przykład:

- Rozdział 5 dyrektywy IED dotyczący instalacji i czynności wykorzystujących rozpuszczalniki organiczne definiuje emisje ulotne jako "wszelkie emisje nie w gazach odlotowych lotnych związków organicznych do powietrza, gleby i wody, a także rozpuszczalniki zawarte w jakichkolwiek produktach". Gazy odlotowe definiuje się jako "końcowy zrzut gazowy zawierający lotne związki organiczne lub inne zanieczyszczenia z komina lub urządzeń ograniczających emisję do powietrza" [24, UE 2010].
- EN 15445:2008 definiuje niezorganizowaną emisję pyłu jako "niekontrolowaną emisję pyłu do atmosfery z emisji rozproszonej" i podaje przykłady takie jak zapasy, kurz z budynków warsztatowych oraz z przemieszczania suchych towarów sypkich oraz kurz z ponownego zawieszenia przez ruch drogowy. Emisje dyfuzyjne nie są zdefiniowane [247, CEN 2008].
- EN 15446:2008 określa emisje ulotne jako "emisje do atmosfery spowodowane przez utratę szczelności elementu, który ma być szczelny".

W niniejszym dokumencie emisje rozproszone i ulotne są rozumiane w następujący sposób [3, COM 2003], [143, COM 2015], [154, COM 2016]:

- **Emisje rozproszone:** Niekanałowe emisje do środowiska.
Emisje zwykle dotyczą substancji lotnych lub pylistych. Źródłami emisji rozproszonej mogą być źródła punktowe, liniowe, powierzchniowe lub objętościowe. Przykłady obejmują urządzenia do składowania podczas załadunku i rozładunku, składowanie na wolnym powietrzu ciał stałych, zbiorniki separacyjne w rafineriach ropy naftowej, drzwi w zakładach koksowniczych i ogniwa elektrolityczne w zakładach chloro-alkalicznych. Wielokrotne emisje w budynku są zwykle uważane za emisje rozproszone.
- **Emisje ulotne:** Emisje rozproszone ze źródeł punktowych.
Emisje ulotne są podzbiorem emisji rozproszonych i zwykle pochodzą z nieszczelnego sprzętu.

4.5.3 Normy EN

Tabela 4.6 zawiera wykaz norm EN dotyczących monitorowania emisji rozproszonych i niezorganizowanych.

Tabela 4,6: Normy EN dotyczące monitorowania emisji rozproszonych i ulotnych

Norma	Tytuł
EN 15445:2008	Emisje niezorganizowane i ulotne będące przedmiotem wspólnego zainteresowania dla sektorów przemysłowych - Kwalifikacja nietrwałych źródeł pyłu poprzez modelowanie odwrotnej dyspersji
EN 15446:2008	Emisje niezorganizowane i ulotne będące przedmiotem wspólnego zainteresowania dla sektorów przemysłowych - Pomiar emisji ulotnych par wytwarzających się z urządzeń i wycieków z rurociągów
EN 16253:2013	Jakość powietrza - Pomiary atmosferyczne w pobliżu ziemi z aktywną różnicową spektroskopią absorpcji optycznej (DOAS) - Pomiary emisji powietrza atmosferycznego i dyfuzyjnego

EN 15445:2008 określa metodę modelowania odwróconej dyspersji w celu zakwalifikowania rozproszonych wskaźników emisji pyłów w instalacjach przemysłowych lub obiektach. Metoda opiera się na obliczeniach z wykorzystaniem modelu dyspersji i definicji eksperymentalnego zestawu do pobierania próbek. Uwzględnia ona dane terenowe, takie jak liczba, wysokość i szerokość rozproszonych źródeł emisji pyłu, wyniki pomiarów pyłu otaczającego powietrza, odległości próbkowania między źródłami emisji a miejscami pobierania próbek oraz informacje meteorologiczne. Norma nie pozwala na kwantyfikację wskaźników emisji pyłu w liczbach bezwzględnych, ale jest narzędziem do identyfikacji odpowiednich źródeł emisji i wdrożenia technik zapobiegania i redukcji. EN 15445:2008 podaje, że nie należy jej używać do oceny zgodności ani do porównywania różnych instalacji należących do tego samego sektora przemysłowego [247, CEN 2008].

EN 15446:2008 stosuje się do pomiaru ulotnych emisji lotnych związków organicznych (LZO/VOC) z urządzeń procesowych. LZO definiuje się jako wszystkie produkty, których co najmniej 20% wag. wykazuje prężność pary wyższą niż 0,3 kPa w temperaturze 20 ° C. Metoda, często określana jako „metoda wachania” wykorzystuje przenośne przyrządy do wykrywania wycieków LZO z poszczególnych źródeł. Dowolny typ detektora jest dozwolony (np. w oparciu o utlenianie katalityczne, absorpcję w podczerwieni, jonizację płomieniową lub fotojonizację), pod warunkiem, że spełnia wymagania specyfikacji i kryteria wydajności normy. Ponadto w EN 15446:2008 opisano procedurę szacowania wskaźnika emisji z poszczególnych źródeł i całkowitych emisji z instalacji w danym okresie sprawozdawczym (zazwyczaj rok) za pomocą zestawu korelacji [248, CEN 2008]. Wachanie jest często wykorzystywane w programach wykrywania i usuwania nieszczelności (LDAR) [143, COM 2015], [154, COM 2016].

EN 16253:2013 opisuje zastosowanie aktywnych różnicowej spektrometrii absorpcji optycznej (DOAS) z ciągłego źródła promieniowania do oznaczania związków gazowych (np. NO₂, SO₂, O₃, Hg, benzen, toluen, ksylen i inne lotne związki organiczne), w otaczającym powietrzu lub emisjach rozproszonych. Systemy DOAS obsługują bezpośrednie pomiary wieloskładnikowe. Polegają one na absorpcji światła bliskiego nadfioletu, widzialnego i/lub bliskiej podczerwieni przez związki gazowe wzdłuż otwartej ścieżki monitorowania między źródłem promieniowania a spektrometrem. Pomiar jest przeprowadzany przy długościach fal zwykle w zakresie od 250 nm do 2 500 nm i przy wysokiej rozdzielczości widmowej 0,1-1 nm. Ponieważ technika wykorzystuje absorpcję różnicową zamiast bezwzględnej absorpcji, na wyniki nie wpływa absorpcja i rozpraszanie z powodu cząsteczek lub kropelek. DOAS może być wykorzystywany jako alternatywna technika pomiarowa, na podstawie której szacunki emisji mogą być oparte na tych przypadkach, w których bezpośrednie pomiary nie mogą być odpowiednio wykorzystane do monitorowania emisji rozproszonych, takich jak emisje ze źródeł obszarowych, z oczyszczalni ścieków i wycieków na obszarach lub w systemach rurociągów [249, CEN 2013].

Niezależnie od wyżej wymienionych norm EN, EN 15259:2007 można również stosować, jeżeli bezpośrednie pomiary emisji są przeprowadzane w źródłach rozproszonych, zwłaszcza w aspektach planowania i raportowania tej normy [45, CEN 2007].

W 2012 r. Komisja Europejska upoważniła CEN do opracowania nowej normy europejskiej dotyczącej oznaczalności rozproszonych i ulotnych emisji LZO do powietrza, zwłaszcza ze składowania, przekazywania i manipulowania (załadunku/rozładunku) takich związków [251, COM 2012]. W 2017 r. Komitet Techniczny CEN/TC 264 "Jakość powietrza" opracował w związku z tym normę obejmującą optyczne obrazowanie gazu (OGI) (zob. Punkt 4.5.4.1), absorpcję różnicową LIDAR (DIAL) i strumień promieniowania słonecznego (SOF) (zob. Punkt 4.5.4.2.1), a także metody obliczeń/szacowania (zob. Punkt 4.5.4.3) [78, CEN 2017].

4.5.4 Inne metody

4.5.4.1 Pomiary u źródła

Bezpośrednie pomiary

Pomiary bezpośrednie są oparte na pomiarze przepływu objętościowego i stężenia w określonych reprezentatywnych częściach obszaru źródła emisji, na przykład pod wyciągiem, w tunelu aerodynamicznym lub w otworach hali (okna, bramy, wieże kalenicowe) [235, VDI 2005], [236, VDI 2011].

Wąchanie

Wąchanie opisano w EN 15446:2008 [248, CEN 2008] (zob. Punkt 4.5.3).

Optyczne obrazowanie gazu

Optyczne obrazowanie gazu (OGI) wykorzystuje małe, lekkie ręczne kamery IR, które umożliwiają wizualizację wycieków gazu w czasie rzeczywistym, dzięki czemu pojawiają się jako "dym" na rejestratorze wideo wraz z normalnym obrazem danego sprzętu. Technika ta jest przede wszystkim stosowana do łatwego i szybkiego lokalizowania znacznych wycieków VOC, np. ze sprzętu technologicznego, wyposażenia zbiornika magazynowego, kołnierzy rurociągów lub otworów wentylacyjnych. Aktywne systemy OGI oparte są na wstecznym rozpraszaniu wiązki promieniowania podczerwonego przez sprzęt i jego otoczenie, podczas gdy pasywne systemy OGI oparte są na naturalnym IR emitowanym z urządzenia i jego otoczenia [143, COM 2015].

Zaletą OGI jest możliwość wykrywania wycieków pod izolacją i ekranowania na odległość, dzięki czemu można zlokalizować emisje lotnych związków organicznych z urządzeń nieosiągalnych dla wąchania. Jednak wrażliwość systemów OGI była niższa niż w przypadku tradycyjnych urządzeń do obwąchiwania. OGI działa szczególnie dobrze z alkanami, ale mniej z aromatycznymi związkami. OGI jest często używane w programach do wykrywania i naprawy nieszczelności (LDAR) [143, COM 2015], [154, COM 2016]. Ostatnie badania sugerują, że OGI może być również stosowane do ilościowego określania wskaźników emisji węglowodorów w pewnych warunkach [237, CONCAWE 2017].

W Holandii NTA 8399:2015 zawiera wytyczne dotyczące wykrywania rozproszonych emisji LZO za pomocą pasywnych systemów OGI [134, NEN 2015].

OGI może również służyć do wykrywania ulotnych emisji związków nieorganicznych, takich jak amoniak, dwutlenek chloru, podtlenek azotu, dwutlenek siarki i sześćfluorek siarki.

4.5.4.2 Metody zdalnego pomiaru

4.5.4.2.1 Teledetekcja optyczna

Metody teledetekcji optycznej (ORS) są szczególnym rodzajem zdalnych metod pomiarowych, które są prowadzone z dala od punktu lub obszaru, w którym emitowane jest zanieczyszczenie. Metody ORS mierzą stężenie zanieczyszczeń powietrza na podstawie ich interakcji z promieniowaniem elektromagnetycznym (tj. promieniowaniem UV, widzialnym lub podczerwonym). Niektóre metody są w stanie mierzyć jeden lub dwa związki (np. TDL), inne są zdolne do jednoczesnego pomiaru kilku związków (np. UV-DOAS), a inne są w stanie mierzyć dużą liczbę związków jednocześnie (np. FTIR). W połączeniu z danymi meteorologicznymi, metody ORS pozwalają.

na obliczenie wskaźników emisji zanieczyszczeń z rozproszonych źródeł emisji [136, US EPA 2011]

Wykorzystywanych jest kilka metod ORS [136, US EPA 2011], [143, COM 2015], [154, COM 2016]:

- DOAS (różnicowa spektroskopia absorpcji optycznej): DOAS jest opisana EN 16253:2013 [249, CEN 2013] (zob. Punkt 4.5.3).
- Spektrometry FTIR i przestrajalne lasery diodowe (TDL) są podobne do DOAS, ponieważ również są zależne od absorpcji światła przez zanieczyszczenie (zanieczyszczenia). Różnica polega na tym, że spektrometry FTIR rejestrują natężenie światła w szerokim spektralnym zakresie IR za pomocą transformacji Fouriera, podczas gdy w TDL długość fali lasera jest dostrajana do wybranego pasma absorpcji zanieczyszczenia [136, US EPA 2011].
- DIAL (absorpcja różnicowa LIDAR): DIAL wykorzystuje lasery kierowane do atmosfery do pomiaru aerozoli, pyłu lub związków gazowych. Stężenia przestrzenne uzyskuje się ze światła odbitego lub wstecznie rozproszonego o dwóch długościach fali: jednej w paśmie absorpcji zanieczyszczenia (zanieczyszczeń) i drugiej tuż poza nim. To ostatnie służy do pomiaru rozpraszania światła w tle. Współczynnik natężenia światła rozproszonego wstecznie na dwóch długościach fali jest mierzony i łączony z opóźnieniem czasowym sygnału powrotnego. Współczynnik umożliwia określenie stężenia zanieczyszczeń (zanieczyszczeń), a opóźnienie czasowe służy do określenia położenia. Mierzac rozpraszane wstecznie światło pod różnymi kątami od źródła, dane mogą być przetwarzane, aby pokazać dwuwymiarowy kształt smugi emisji [136, US EPA 2011]. Główną zaletą DIAL w porównaniu z innymi metodami ORS jest jego zdolność do przestrzennego lokalizowania stężeń zanieczyszczeń (136, US EPA 2011). Co więcej, DIAL umożliwia bardziej wszechstronne pomiary emisji rozproszonych, które mogą być niedocenione przy stosowaniu innych metod [135, Chambers i wsp. 2008], [252, Robinson i wsp. 2011]. Jednak liczba fal, które mogą być generowane przez technologię laserową, jest ograniczona, a zatem również liczba zanieczyszczeń, które można monitorować. Ponadto koszty korzystania z DIAL są wysokie [136, US EPA 2011].
- SOF (przenikanie promieniowania słonecznego): SOF jest pasywną metodą ORS, która wykorzystuje słońce jako szerokopasmowe źródło światła. System SOF zawiera trzy komponenty: spektrometr do pomiaru promieniowania słonecznego (zwykle spektrometr FTIR), czujnik słoneczny do utrzymania instrumentalna orientacja do zenitu Słońca i GPS do dokładnego pomiaru względem smugi gazu. System SOF jest zamontowany na pojeździe mobilnym, który porusza się wzdłuż określonej trasy geograficznej, przecina kierunek wiatru i przecina smugi emisji [136, US EPA 2011].

4.5.4.2.2 Inne metody zdalnego pomiaru

Gazy znakujące

Ta metoda polega na uwalnianiu gazu znakującego w różnych zidentyfikowanych punktach lub obszarach i na różnych wysokościach nad powierzchnią instalacji. Następnie stężenie zanieczyszczeń (np. LZO) i stężenia gazu znakującego mierzy się z wiatrem po instalacji za pomocą przenośnych przyrządów, które mogą polegać na ORS. Współczynniki emisji można oszacować na podstawie prostych założeń dotyczących strumienia w warunkach zbliżonych do stacjonarnych i zakładając nieznaczne reakcje atmosferyczne lub depozycję gazów między punktami wycieku a punktami pobierania próbek [3, COM 2003], [136, US EPA 2011].

Pomiary jakości powietrza atmosferycznego

Jakościowe monitorowanie emisji rozproszonych może być dokonywane na podstawie pomiarów jakości otaczającego powietrza po zawietrznej instalacji (np. przez dyfuzyjne pobieranie próbek lub analizę mokrych i suchych depozytów), co pozwala następnie oszacować ewolucję emisji rozproszonych w czasie, pod warunkiem że można je odróżnić od stężenia tła i innych źródeł [3, COM 2003].

Modelowanie odwróconej dyspersji (RDM)

RDM pozwala na oszacowanie emisji źródła lub instalacji na podstawie zmierzonych danych o jakości powietrza z powietrza i danych meteorologicznych. Aby objąć wszystkie potencjalne źródła emisji, powszechną praktyką jest monitorowanie w kilku punktach. Wysokie emisje dymów mogą nie być objęte tym podejściem. Dokładne położenie wycieku może być trudne z tą metodą [3, COM 2003]. Metoda RDM dla pyłu została opisana w EN 15445: 2008 [247, CEN 2008] (zob. Punkt 4.5.3).

Biomonitoring

Biomonitoring opisano w Rozdziale 4.7.

4.5.4.3 Obliczenia i szacunki

Bilanse masy

Bilanse masy opisano w Punkcie 3.3.3.3.2. Plan zarządzania rozpuszczalnikami zgodnie z Częścią 7 Załącznika VIII do dyrektywy IED (dla instalacji i działań wykorzystujących rozpuszczalniki organiczne) stanowi przykład zastosowania bilansu masowego do kwantyfikacji emisji rozproszonych związków organicznych [24, UE 2010].

Wskaźniki emisji i/lub korelacje

Emisje ze zbiorników magazynowych, operacje załadunku/rozładunku, oczyszczanie ścieków i systemy wody chłodzącej są często obliczane na podstawie ogólnych wskaźników emisji i/lub korelacji [3, COM 2003]. Współczynniki emisji są opisane w Punkcie 3.3.3.3.3.

4.5.5 Sporządzenie lub przegląd BREF

W 2017 r. szereg BREF zawierał BAT w zakresie monitorowania emisji rozproszonych, w tym:

- BREF dla produkcji żelaza i stali (IS BREF): BAT 16 określa, że BAT mają na celu określenie rzędu wielkości emisji rozproszonych z odpowiednich źródeł. Bezpośrednie pomiary są preferowane w porównaniu z metodami pośrednimi lub ocenami opartymi na obliczeniach za pomocą współczynników emisji [142, COM 2013].
- BREF dla rafinacji ropy naftowej i gazu (REF BREF): BAT 6 określa, że BAT stanowi monitorowanie rozproszonych emisji LZO do powietrza z całego obszaru, stosując trzy następujące techniki: obwążowanie, OGI i obliczenia emisji na podstawie współczynników emisji. Ponadto, badanie przesiewowe i kwantyfikacja emisji na miejscu przez okresowe pomiary kampanii za pomocą technik opartych na absorpcji optycznej, takich jak DIAL lub SOF, uważa się za przydatną technikę uzupełniającą [143, COM 2015].
- BREF dla wspólnych systemów oczyszczania ścieków/gospodarki odpadami w sektorze chemicznym (CWW BREF): W BAT 5 określono, że BAT stanowi okresowe monitorowanie rozproszonych emisji LZO do powietrza z odpowiednich źródeł za pomocą odpowiedniej kombinacji obwążowania, OGI i obliczeń emisji na podstawie współczynników emisji. W przypadku dużych ilości lotnych związków organicznych przegląd i kwantyfikacja emisji z instalacji poprzez okresowe pomiary kampanii za pomocą technik opartych na absorpcji optycznej, takich jak DIAL lub SOF, uważa się za przydatną technikę uzupełniającą [154, COM 2016].

Rozpatrując rozproszone i niezorganizowane emisje w BREF, wydaje się właściwe jasne określenie tych terminów (zob. Punkt 4.5.2).

4.6 Zapach

4.6.1 Przegląd

Emisje zapachów występują w kilku sektorach (rolno-)przemysłu, takich jak intensywna hodowla zwierząt, przemysł spożywczy, hutnictwo żelaza i stali, przemysł chemiczny i oczyszczanie ścieków (wody). Są powodowane przez źródła skierowane lub, częściej, rozproszone. Emisje gazowe mogą zawierać substancje zapachowe, które mogą być postrzegane przez ludzki układ węchowy. Substancje te mogą być nieorganiczne, takie jak siarkowodor lub amoniak, lub organiczne, takie jak węglowodory, związki siarki (np. merkaptany) lub aminy.

W zależności od lokalizacji instalacji, uwolnienie substancji zapachowej może być dostrzegane przez ludność mieszkającą w pobliżu instalacji, powodując uciążliwość zapachową i skargi. W związku z tym może zaistnieć potrzeba monitorowania emisji zapachów i, jeśli można zidentyfikować źródło, podjęcia działań w celu ograniczenia tych emisji.

Sensoryczna percepcja zapachów ma cztery główne wymiary [52, CEN 2003]:

- wykrywalność: minimalne stężenie niezbędne do wykrycia;
- intensywność: postrzegana siła zapachu;
- jakość: jak pachnie zapach;
- ton hedoniczny: postrzegana przyjemność lub nieprzyjemność zapachu.

Ogólnie zapach wydzielanej substancji składa się z kilku substancji chemicznych. Analiza pojedynczej substancji chemicznej jest w większości przypadków niewystarczająca do opisu i ilościowego określenia emisji zapachów, a zatem może spowodować znaczące niedoszacowanie. W związku z tym pomiary zapachu są wykonywane za pomocą ludzkich czujników.

Niemniej jednak, identyfikacja głównych substancji zapachowych może być również potrzebna do wyboru odpowiednich technik zapobiegania lub redukcji emisji zapachów [133, RF 2013].

Dostępnych jest kilka metod monitorowania zapachów ilościowo lub jakościowo metodami bezpośrednimi lub pośrednimi. Poniższe punkty dotyczą parametrów opisujących nieprzyjemne zapachy (np. stężenie nieprzyjemnych zapachów, intensywność zapachu i ton hedoniczny) oraz kilka typowych metod stosowanych w Europie do pomiaru emisji zapachów.

4.6.2 Definicje

Zgodnie z odpowiednimi normami europejskimi obowiązują następujące definicje:

- **Wykrycie zapachu:** Uświadomienie sobie wrażenia wynikającego z odpowiedniej stymulacji układu węchowego [52, CEN 2003], [85, CEN 2016], [86, CEN 2016].
- **Próg wykrycia:** Stężenie środka zapachowego, które daje 50% prawdopodobieństwo wykrycia w warunkach testu [52, CEN 2003]. Przy progu wykrywania zapach może być postrzegany przez ludzi, ale nie jest rozpoznawany [85, CEN 2016]. Próg wykrycia jest charakterystyczny dla każdej substancji chemicznej. W przypadku mieszanin substancji chemicznych próg wykrycia nie może być oszacowany na podstawie progów wykrycia poszczególnych substancji [246, UK 2013].
- **Rodzaj zapachu:** Zapach, który można rozpoznać i przypisać do określonej instalacji lub źródła. Rodzaje zapachów są definiowane specjalnie dla ankiety. Jedna instalacja może emitować więcej niż jeden rodzaj zapachu, a kilka instalacji może emitować ten sam rodzaj zapachu [85, CEN 2016], [86, CEN 2016].
- **Rozpoznawanie zapachów:** Wrażenie zapachów, które pozwala na pozytywną identyfikację rodzaju zapachu [85, CEN 2016], [86, CEN 2016].

- **Próg rozpoznawania:** Stężenie środka zapachowego, które daje 50% prawdopodobieństwo rozpoznania w warunkach testu [52, CEN 2003].
- **Europejska jednostka zapachowa (ouE):** Ilość środka zapachowego, który po odparowaniu do jednego metra sześciennego gazu obojętnego w standardowych warunkach wywołuje reakcję fizjologiczną z panelu (próg wykrywalności) równoważnej reakcji wywołanej przez jedną europejską referencyjną masę zapachową (EROM) odparowaną do jednego metra sześciennego gazu obojętnego w warunkach standardowych [52, CEN 2003].
- **Europejska referencyjna masa zapachowa (EROM):** Przyjęta wartość odniesienia dla europejskiej jednostki zapachu, równa określonej masie certyfikowanego materiału odniesienia. Jeden EROM jest równoważny 123 µg *n*-butanolu, co daje stężenie 0,040 µmol/mol, jeśli zostanie odparowane do jednego metra sześciennego gazu obojętnego [52, CEN 2003].
- **Stężenie zapachowe:** Liczba europejskich jednostek zapachowych (ouE) w jednym metrze sześciennym w warunkach standardowych mierzonych metodą dynamicznej olfaktometrii zgodnie z EN 13725 [52, CEN 2003].
- **Intensywność zapachu:** Siła wrażeń zapachowych spowodowanych bodźcem węchowym. Intensywność zapachu można opisać w skali porządkowej od 0 (bez zapachu) do 6 (wyjątkowo silny zapach) [56, UK 2011], [80, VDI 1992]. Związek między bodźcem a postrzeganą intensywnością zapachu jest logarytmiczny. Dlatego związek pomiędzy stężeniem zapachu i intensywnością zapachu nie jest liniowy i może mieć różny związek dla różnych (mieszanin) czynników zapachowych. Oprócz stężenia zapachu na intensywność zapachu wpływa zarówno jakość zapachu, jak i ton hedoniczny [52, CEN 2003].
- **Ton hedoniczny:** Stopień, w którym zapach jest postrzegany jako przyjemny lub nieprzyjemny [85, CEN 2016], [86, CEN 2016]. Skala pomiaru dla tonów hedonicznych zazwyczaj waha się od +4 dla bardzo przyjemnych zapachów (np. piekarni) do -4 dla brzydkich (np. gnijące ciało) [56, UK 2011], [81, VDI 1994]. Poza środowiskiem laboratoryjnym ton hedoniczny może podlegać znacznym różnicom między osobami fizycznymi [93, DEFRA 2010].
- **Ekspozycja na zapach:** Kontakt człowieka o określonym typie zapachu, określany ilościowo jako ilość środka (-ów) zapachowych do inhalacji w danym momencie. Ponieważ zapach nie ma wpływu poniżej progu wykrywalności, narażenie na rozpoznawalne zapachy można scharakteryzować jako częstość występowania stężeń powyżej pewnego stężenia zapachów (próg rozpoznania) [85, CEN 2016], [86, CEN 2016].

4.6.3 Normy EN

4.6.3.1 Przegląd

Tabela 4.7 zawiera wykaz norm EN dla pomiarów zapachów.

Tabela 4.7: Normy EN dotyczące pomiarów zapachów

Norma	Tytuł
EN 13725:2003	Jakość powietrza - Oznaczanie stężenia zapachów metodą olfaktometrii dynamicznej
EN 16841-1:2016	Powietrze otoczenia - Oznaczanie zapachu w otaczającym powietrzu za pomocą inspekcji polowej - Część 1: Metoda siatki
EN 16841-2:2016	Powietrze otoczenia - Oznaczanie zapachu w otaczającym powietrzu za pomocą inspekcji polowej - Część 2: Metoda pióropuszków

Dynamiczna olfaktometria może być stosowana do inspekcji u źródła i umożliwia określenie wielkości emisji [52, CEN 2003]. Metoda siatki umożliwia pomiar ekspozycji na nieprzyjemne zapachy (jako częstotliwość występowania nieprzyjemnych zapachów) [85, CEN 2016], a metoda pióropusza pozwala na określenie zasięgu pióropusza [86, CEN 2016]. Metody zostały opisane bardziej szczegółowo w następujących punktach.

4.6.3.2 Dynamiczna olfaktometria

EN 13725:2003 określa metodę obiektywnego określania stężenia zapachów próbki gazowej za pomocą dynamicznej olfaktometrii z udziałem asesorów ludzkich. Wyniki pomiarów są wyrażone w europejskich jednostkach zapachowych na metr sześcienny (ouE/m^3). Norma obejmuje metodologię określania wskaźników emisji ze źródeł punktowych i źródeł obszarowych z przepływem zewnętrznym lub bez niego [52, CEN 2003].

Standard jest szeroko stosowany w Europie (np. w Belgii (Flandrii) [14, BE (Flandria) 2010], Francji [53, INERIS 2013], Niemczech [54, DE 2008], [89, VDI 2015], Holandii [55, NEN 2012] i Wielkiej Brytanii [56, UK 2011], [87, MCERTS 2015]) i jest częścią akredytacji laboratoriów badawczych.

Ogólnie rzecz biorąc, pomiary stężenia zapachów stanowią szczególny przypadek okresowych pomiarów emisji. Dlatego istotne są ogólne normy EN dla pomiarów okresowych, zwłaszcza EN 15259:2007 [45, CEN 2007] (zob. Punkt 4.3.3.1).

Można przeprowadzić dwa rodzaje pobierania próbek: dynamiczne pobieranie próbek do bezpośredniej olfaktometrii, gdzie próbka jest kierowana bezpośrednio do olfaktometru i, częściej, do pobierania próbek w przypadku opóźnionej olfaktometrii, gdy próbka jest pobierana i przenoszona do pojemnika na próbki w celu analizy. Zaletą próbkowania dynamicznego jest krótki czas pomiędzy pobraniem próbek a pomiarem, który zmniejsza ryzyko modyfikacji próbki w czasie. Wadą jest to, że wymaga zastosowania wentylowanych pomieszczeń w celu odizolowania elementów panelu od typowego zapachowego środowiska otoczenia. Jest to trudne do wdrożenia i często wymaga bardzo długich linii próbkowania, które mogą prowadzić do modyfikacji próbki (np. przez kondensację, adsorpcję lub wnikanie powietrza). Natomiast opóźniona olfaktometria zmniejsza niepewność pomiaru poprzez umieszczenie panelu w najlepszych możliwych warunkach [52, CEN 2003], [87, MCERTS 2015].

W przypadku opóźnionej olfaktometrii pobieranie próbek jest podobne do innych okresowych pomiarów zanieczyszczeń powietrza (zob. Punkt 4.3.3) i obejmuje na przykład zalecany czas pobierania próbek wynoszący 30 minut i co najmniej trzy kolejne pomiary. Najpopularniejszy system pobierania próbek działa zgodnie z zasadą "płuca", w której torba na próbki umieszczana jest w sztywnym pojemniku. Następnie powietrze jest usuwane z pojemnika za pomocą pompy próżniowej. Podciśnienie w pojemniku powoduje następnie napełnienie worka objętością próbki równą objętości wyjętej z pojemnika. W ten sposób unika się kontaktu próbki z jakkolwiek pompą [52, CEN 2003], [87, MCERTS 2015], [90, VDI 2011].

Zachowanie integralności próbki podczas jej przenoszenia, przechowywania i transportu ma kluczowe znaczenie. Obejmuje to [52, CEN 2003]:

- stosowanie bezwonnych materiałów w kontakcie z próbką;
- jeśli to konieczne, wstępne rozcieńczenie próbki azotem, aby uniknąć kondensacji, adsorpcji i przemian chemicznych;
- kondycjonowanie worków do próbek poprzez napełnienie ich gazem próbki i opróżnienie ich ponownie.

EN 13725:2003 ustawia maksymalny czas przechowywania na 30 godzin. W praktyce wskazane jest jak najszybsze przeprowadzenie pomiaru olfaktometrycznego [52, CEN 2003]. W Niemczech należy przedstawić dowód, że stężenie zapachów w próbkach nie zmieniło się, jeżeli czas przechowywania przekracza sześć godzin [90, VDI 2011]. Dodatkowe wskazówki dotyczące pobierania próbek do pomiarów olfaktometrycznych zgodnie z EN 13725:2003 są dostępne w Wielkiej Brytanii [87, MCERTS 2015] oraz Niemczech [90, VDI 2011].

Do faktycznego pomiaru stosuje się olfaktometr w celu rozcieńczenia próbki gazem obojętnym w określonym stosunku i przedstawienia strumienia rozcieńczonego gazu panelowi składającemu się z co najmniej czterech wybranych i przeszkolonych członków zespołu. Stężenie zapachu mierzy się przez określenie współczynnika rozcieńczenia wymaganego do osiągnięcia progu wykrywalności, przy którym stężenie zapachów z definicji wynosi $1 \text{ ouE}/\text{m}^3$. Stężenie zapachu próbki jest więc wyrażone jako wielokrotność $1 \text{ ouE}/\text{m}^3$ w warunkach normalnych. W przeciwieństwie do innych pomiarów okresowych, standardowe warunki olfaktometrii dotyczą temperatury pokojowej (293,15 K), normalnego ciśnienia atmosferycznego (101,3 kPa) i wilgotnej podstawy.

Dotyczy to pomiarów olfaktometrycznych, a także objętościowych strumieni emisji. Warunki zostały wybrane zgodnie z konwencją, aby odzwierciedlić typowe warunki odczuwania nieprzyjemnego zapachu [52, CEN 2003].

Oprócz pobierania próbek i pomiaru, norma EN 13725: 2003 określa również wymagania dotyczące rejestrowania danych, obliczania, raportowania i zapewniania jakości [52, CEN 2003].

4.6.3.3 Metoda siatki

EN 16841-1:2016 opisuje metodę siatki do określania poziomu ekspozycji na zapach w otaczającym powietrzu w określonym obszarze oceny. Metoda opiera się na wykwalifikowanych członkach panelu ludzkiego w celu określenia rozkładu częstości występowania nieprzyjemnych zapachów w wystarczająco długim okresie (6 lub 12 miesięcy), aby był reprezentatywny dla warunków meteorologicznych w tym miejscu. Źródła badanego czynnika zapachowego mogą znajdować się w obszarze oceny lub poza nim. [85, CEN 2016].

Parametrem mierzonym przez członków panelu jest "częstość występowania nieprzyjemnych zapachów", która jest wynikiem dodatnich wyników testu (liczba godzin zapachu) do całkowitej liczby wyników testu dla kwadratu oceny (lub w szczególnych przypadkach dla punktu pomiarowego). Częstość godzinowa zapachu jest wskaźnikiem narażenia na nieprzyjemne zapachy i może być wykorzystana do oceny narażenia na rozpoznawalny zapach pochodzący z jednego lub wielu określonych źródeł zapachów emitowanych na danym obszarze badań, niezależnie od tego, czy emisje zapachów są kierowane czy rozproszone [85, CEN 2016].

Jeżeli rodzaje zapachów są rejestrowane osobno, możliwa jest identyfikacja źródła wśród kilku instalacji o różnych typach zapachów. Jeżeli jednak kilka instalacji emituje ten sam typ zapachu, identyfikacja emitera może być znacznie trudniejsza i będzie wymagać analizy pomiarów wiatru [85, CEN 2016].

4.6.3.4 Metoda pióropusza

EN 16841-2:2016 opisuje metodę pióropusza do określania zakresu rozpoznawalnych zapachów z określonego źródła, wykorzystując bezpośrednie obserwacje w terenie przez członków panelu ludzkiego w określonych warunkach meteorologicznych (tj. określony kierunek wiatru, prędkość wiatru i turbulencja warstwy granicznej) [86, CEN 2016].

Zasięg pióropusza zapachu jest opisany punktami, w których dochodzi do przejścia od nieobecności do obecności rozpoznawalnego zapachu podlegającego badaniu. Kształt pióropusza jest wyznaczony przez gładką polilinię interpolacyjną poprzez punkty przejścia, lokalizację źródła i lokalizację określoną przez maksymalne oszacowanie zasięgu pióropusza [86, CEN 2016].

Wyniki są zazwyczaj wykorzystywane do określenia prawdopodobnego zasięgu potencjalnej ekspozycji na rozpoznawalne zapachy lub do oszacowania całkowitej wielkości emisji przy użyciu modelowania odwrotnej dyspersji. Pomiar zasięgu pióropusza jest szczególnie przydatny jako punkt wyjścia do szacowania wielkości emisji dla rozproszonych źródeł nieprzyjemnych, gdy pobieranie próbek u źródła jest niewykonalne [86, CEN 2016].

4.6.4 Inne metody

4.6.4.1 Przegląd

Praktyki w zakresie monitorowania zapachów różnią się znacznie w poszczególnych Państwach Członkowskich. Dwa przykłady zostały opisane w Punkcie 4.6.4.2. Ponadto wiele metod monitorowania jest znormalizowanych na poziomie krajowym. Metody te opierają się na panelach (zob. Punkt 4.6.4.3) lub ankietach (zob. Punkt 4.6.4.4). Zasady i ograniczenia korzystania z systemów czujników elektronicznych zostały opisane w Punkcie 4.6.4.5.

4.6.4.2 Przykłady praktyk monitorowania zapachów w Państwach Członkowskich

W Irlandii istnieje procedura, która zapewnia spójne i systematyczne podejście do oceny zapachów na miejscu i w pobliżu instalacji, które są licencjonowane przez irlandzką EPA, przy użyciu specjalnego "Polowego arkusza zapisu badania zapachu" [124, IE EPA 2010].

W Anglii do oceny zapachów można zastosować kilka różnych metod monitorowania: badania węchu (w celu sprawdzenia otaczającego powietrza na miejscu lub poza nim); monitorowanie meteorologiczne; skargi; dzienniki zapachów; surogaty chemiczne lub parametry procesu; monitorowanie emisji; i próbki punktowe, a następnie pomiary olfaktometryczne zgodnie z EN 13725: 2003 [56, UK 2011], [93, DEFRA 2010].

4.6.4.3 Monitorowanie nieprzyjemnych zapachów za pomocą paneli

Przykłady krajowych norm w zakresie monitorowania zapachów za pomocą paneli obejmują:

- **NF X43-103:1996** opisuje metodę określania intensywności zapachu konkretnej próbki w porównaniu ze skalą odniesienia, zdefiniowaną przez uporządkowane szeregi stężeń czystej substancji, na przykład *n*-butanolu. Pomiar opiera się na panelu od sześciu do ośmiu członków. W przypadku pomiarów w terenie w pobliżu instalacji (rolniczo-)przemysłowych, punkty pomiarowe definiuje się zgodnie z odległościami wpływu instalacji oraz kierunkiem i prędkością dominujących wiatrów. Warunki meteorologiczne rejestrowane są podczas pomiarów. Intensywność percepcji może zostać następnie skorelowana z badaną instalacją (mapowanie intensywności zapachu) [82, AFNOR 1996], [123, ADEME 2009].
- **VDI 3882 część 1: 1992** i **VDI 3882 część 2: 1994** opisują zastosowanie dynamicznej olfaktometrii do określenia odpowiednio intensywności zapachu i tonu hedonicznego [80, VDI 1992], [81, VDI 1994]. W porównaniu z pomiarami stężeń zapachowych, metody te wymagają od członków panelu większych paneli i większego zakresu stężeń zapachowych. Te ostatnie mogą powodować poważne problemy z zanieczyszczeniem w układzie rozcieńczania olfaktometru. Należy również zachować ostrożność, ponieważ stężenia ponadprogowe mogą powodować adaptację. W związku z tym koszty są wyższe w porównaniu do pomiaru stężenia zapachów, a metody rzadko są stosowane w praktyce [91, Both 2013], [246, UK 2013].
- **VDI 3940 Część 3:2010** pozwala na określenie intensywności zapachu i tonu hedonicznego w polu. Stosuje się go głównie razem z pomiarami siatki lub pióropusza (zob. Punkty 4.6.3.3 i 4.6.3.4). Metoda wykorzystuje wybranych i przeszkolonych członków zespołu [83, VDI 2010].
- **VDI 3940 Część 4:2010** opisuje metodę profilu polaryzacji, aby określić hedoniczny ton próbek zapachu lub zapachów odbieranych w otaczającym powietrzu na podstawie par przeciwieństw. W ten sposób można wyraźnie zidentyfikować przyjemne zapachy ("przyjemny zapach") lub nieprzyjemne zapachy ("przykry zapach"). Metoda wykorzystuje wybranych i przeszkolonych członków zespołu [84, VDI 2010].
- **VDI 3940 Część 5:2013** zawiera dalsze instrukcje i przykłady użycia VDI 3940 Część 3:2010 i VDI 3940 Część 4:2010 [92, VDI 2013].

4.6.4.4 Badania zapachów

Przykłady krajowych standardów badań zapachów obejmują:

- **VDI 3883 Część 1:2015** opisuje metodę badania z wykorzystaniem kwestionariuszy w celu określenia faktycznej lub potencjalnej irytacji zapachu spowodowanej ekspozycją na zapach w obszarze mieszkalnym. W każdym obszarze badań, w zależności od celu badania, należy zbadać minimalną liczbę gospodarstw domowych i przeprowadzić wywiad z jedną osobą na gospodarstwo domowe. Wyniki mają na celu obiektywne i ilościowe określenie poziomu dokuczliwości zapachów mieszkańców [238, VDI 2015].
- **VDI 3883 Część 2:1993** opisuje metodę badania dla określenia istniejącej dokuczliwości zapachu za pomocą lokalnych ochotników. Są oni wielokrotnie pytani o ich chwilową percepcję zapachów i ich ocenę stopnia rozdrażnienia. Można to przeprowadzić za pomocą poczty lub telefonicznie. Wyniki dla dłuższego okresu są wykorzystywane do ilościowego określenia uciążliwości powodowanej przez nieprzyjemne zapachy w określonym obszarze badań [239, VDI 1993].

Celem dwóch metod opisanych w VDI 3883 jest ocena stopnia rozdrażnienia mieszkańców powodowanego przez zapachy w otaczającym powietrzu. Nie mają na celu oszacowania emisji zapachów. Porównania z wynikami pomiarów siatki i modelowaniem dyspersji pomogą później ustalić pewne korelacje.

Inne rodzaje badań zapachów, takie jak "dzienniki zapachów", rejestrują i analizują skargi dotyczące nieprzyjemnych zapachów mieszkańców w określonym obszarze, wraz z dodatkowymi informacjami na temat postrzeganego zapachu [56, UK 2011], [93, DEFRA 2010]. Informacje na temat skarg na zapach mogą być bezpośrednim wskazaniem przykrych zapachów, ale zebrane informacje powinny być interpretowane ostrożnie, ponieważ siłą napędową dla skarg na zapach może nie być postrzegany zapach, ale raczej inny powód. Z drugiej strony brak skarg na zapach nie musi oznaczać, że uciążliwy zapach nie występuje [238, VDI 2015].

4.6.4.5 Systemy czujników elektronicznych

Elektroniczne układy czujników, zwane również „elektronicznymi nosami” lub „e-nosami”, to systemy czujników wielogazowych przeznaczonych do wykrywania substancji gazowych [55, NEN 2012]. Ponieważ czujniki nie mogą odczuwać zapachu jak ludzki system węchowy, substancje te mogą być zarówno wonnymi, jak i bezwonnymi gazami. Czujniki elektroniczne wykazują zatem szersze spektrum czułości niż ludzki nos, zakres spektrum zależy od zastosowanych typów czujników.

Czujniki elektroniczne obejmują trzy główne części: system dostarczania próbki, system wykrywania i system przetwarzania danych. **System dostarczania próbek** generuje przestrzeń nad powierzchnią (lotne związki) próbki, która jest frakcją wtryskiwaną do **systemu detekcji**, gdzie znajduje się szereg czujników, zwykle sześć. Każdy czujnik jest bardziej lub mniej wrażliwy na wszystkie lotne cząsteczki, ale każdy w określony sposób. Stosowane są głównie matryce czujników, które reagują podczas kontaktu: adsorpcja związków lotnych na powierzchni czujnika powoduje fizyczną zmianę w czujniku. Powszechnie stosowanymi czujnikami są półprzewodniki z tlenkiem metalu, polimery przewodzące, mikrowągi krystalu kwarcu i powierzchniowe fale akustyczne. **System przetwarzania danych** rejestruje odpowiedzi czujników, które stanowią dane wejściowe do przetwarzania danych. Sygnały czujników są łączone i przeprowadzana jest globalna analiza śladów („odcisków palców” - z ang. fingerprints) na podstawie modeli statystycznych [126, INERIS 2009], [127, Peris i wsp. 2009].

Aby wytrenować elektroniczne systemy czujników, próbki analizuje się równoległe za pomocą olfaktometrii i elektronicznego systemu czujników, aby: po pierwsze stworzyć jakościową bazę danych śladów, aby rozpoznać skład gazu (tj. zapach), a po drugie, opracować model matematyczny, który jest w stanie przekonwertować surowe dane z czujników na stężenia zapachów. Zwykle wymaga to rozsądnej liczby równoległych pomiarów. Elektroniczny system czujników, „wyszkolony” do określonych źródeł, nie może być wykorzystywany do monitorowania innych źródeł lub innej instalacji (zakładu) bez nowego dostosowanego „szkolenia”.

Ponadto, w zależności od zapachowych związków, które stanowią emisje do badania, „szkolenie” w celu określenia możliwej korelacji między sygnałami czujników i emisją zapachów może być bardzo trudne do ustalenia lub może zostać ustalone jedynie z dużą niepewnością [126, INERIS 2009].

Typowe zastosowania elektronicznych systemów czujników to półjakościowa lub półilościowa kontrola jakości materiału lub produktu, a także procesów, w których należy wykryć zmiany w składzie gazu, w tym kontrolę jakościową systemów obniżania emisji.

W 2017 r. Nie było dostępnych norm EN lub ISO, które opisują sposób stosowania elektronicznych systemów czujników [59, CEN 2018], [112, ISO 2018]. W Holandii Niderlandzka Umowa Techniczna (NTA) 9055 określa wymagania dotyczące stosowania elektronicznego monitorowania otaczającego powietrza [125, NEN 2012].

4.6.5 Sporządzenie lub przegląd BREF

Wpływ emisji zapachów zależy od wielu czynników, w tym od odległości od odbiornika, lokalnych warunków meteorologicznych, rodzaju źródła, rodzaju zapachu, indywidualnej percepcji, tonów hedonicznych i poziomu emisji.

Ze względu na te czynniki konkluzje dotyczące BAT zasadniczo koncentrują się na technikach zapobiegania lub ograniczania emisji nieprzyjemnych zapachów (np. w dokumentach BREF dotyczących wspólnych ścieków i systemach oczyszczania/zagospodarowania gazu odpadowego w sektorze chemicznym (CWW BREF) [154, COM 2016], produkcji pulpy, papieru i tektury (PP BREF) [160, COM 2015], produkcji paneli drewnopochodnych (WBP BREF) [195, COM 2016] oraz garbarstwa skór i skórek (TAN BREF) [179, COM 2013]).

W kilku przypadkach zdefiniowano również BAT w zakresie monitorowania nieprzyjemnych zapachów (np. w BREF dla wspólnych oczyszczalni ścieków i systemów oczyszczania/zagospodarowania gazu odpadowego w sektorze chemicznym (CWW BREF) [154, COM 2016] i produkcji paneli drewnopochodnych (WBP BREF) [195, COM 2016]).

W 2017 r. techniczna grupa robocza (TWG) ds. przeglądu dokumentu BREF dotyczącego przetwarzania odpadów (WT BREF) postanowiła ustalić BAT-AEL dla emisji zapachów z biologicznego przetwarzania odpadów jako alternatywę dla BAT-AEL dla emisji amoniaku [280, COM 2017].

4.7 Biomonitoring

4.7.1 Przegląd

Biomonitoring to wykorzystanie systemów biologicznych do monitorowania zmian środowiskowych w przestrzeni i czasie. Biomonitoring może uzupełniać bezpośrednie pomiary emisji i/lub modelowanie dyspersji, demonstrując możliwe efekty biologiczne, zwłaszcza jeżeli występują emisje rozproszone, które nie pozwalają na bezpośrednie pomiary emisji. W kontekście IED biomonitoring może być wykorzystywany do oceny skutków emisji przemysłowych, np. w ramach procesu udzielania pozwoleń lub kontroli [240, CEN 2014], [241, CEN 2014], [242, CEN 2016].

4.7.2 Definicje

Zgodnie z odpowiednimi normami europejskimi obowiązują następujące definicje:

- **Bioindykator** to organizm, jego część lub zbiorowość organizmów (biocenoza) dokumentujący wpływ na środowisko. Bioindykatory obejmują bioakumulatory i indykatory odpowiedzi [240, CEN 2014], [241, CEN 2014], [242, CEN 2016].
- **Bioakumulator** to organizm, który może wskazywać warunki środowiskowe i ich modyfikację poprzez gromadzenie substancji obecnych w środowisku (powietrze, woda lub gleba) na powierzchni i/lub wewnątrz [240, CEN 2014], [241, CEN 2014], [242, CEN 2016].
- **Indykator odpowiedzi**, zwany również wskaźnikiem efektu, jest organizmem, który może wskazywać warunki środowiskowe i ich modyfikację, albo wskazując konkretne objawy (molekularne, biochemiczne, komórkowe, fizjologiczne, anatomiczne lub morfologiczne) lub ich obecność/brak w ekosystemie [240, CEN 2014], [241, CEN 2014], [242, CEN 2016].
- **Aktywny biomonitoring** dotyczy celowej ekspozycji w terenie zgodnie ze standardową metodologią [242, CEN 2016].
- **Bierny biomonitoring** dotyczy pobierania próbek *in situ* i/lub obserwacji wybranych bioindykatorów obecnych aktualnie lub w przeszłości w środowisku [242, CEN 2016].

4.7.3 Normy EN

Tabela 4.8 wymienia normy EN dla biomonitoringu z roślinami.

Tabela 4,8: Normy EN dotyczące biomonitoringu z roślinami

Norma	Tytuł
EN 16413:2014	Powietrze otoczenia - biomonitoring z porostami - ocena różnorodności epifitycznych porostów
EN 16414:2014	Powietrze atmosferyczne - biomonitoring z mchami - Akumulacja zanieczyszczeń atmosferycznych w mchach gromadzonych <i>in situ</i> : od zbierania do przygotowania próbek
EN 16789:2016	Powietrze atmosferyczne - biomonitoring z roślinami wyższymi - metoda standaryzowanej ekspozycji tytoniu

EN 16413:2014 opisuje metodę oceny różnorodności porostów epifitycznych. Zapewnia ramy dla oceny wpływu interakcji antropogenicznych, zwłaszcza dla oszacowania skutków zanieczyszczenia powietrza. Ponieważ wykorzystuje się istniejącą epifityczną populację porostów, może być konieczne uwzględnienie zarówno regionalnych cech flory porostów, jak i lokalnych warunków. Metoda ta nie ma na celu oceny skutków emisji do powietrza z określonego źródła lub instalacji; może jednak wskazywać na ogólną jakość otaczającego powietrza [240, CEN 2014].

EN 16414:2014 opisuje protokół pobierania próbek i przygotowanie próbek mchów *in situ* do monitorowania bioakumulacji zanieczyszczeń atmosferycznych. Podejmuje się wszystkie niezbędne kroki od pobrania próbek mchów w terenie do ich ostatecznego przygotowania przed analizą. Normę można wykorzystać do identyfikacji i lokalizacji jednego lub więcej źródeł emisji, a także do monitorowania poziomów zanieczyszczenia tła [241, CEN 2014].

EN 16789:2016 opisuje określenie wpływu ozonu w warstwie przyziemnej na gatunek rośliny tytoniu w danym środowisku. Określa procedurę ustawiania i stosowania systemu zaprojektowanego w celu ekspozycji tych roślin na otaczające powietrze. Opisano również procedurę oceny uszkodzenia liści. Wielokrotne narażenie tytoniu na kilka miejsc umożliwia określenie czasowego i przestrzennego rozkładu efektów ozonu [242, CEN 2016].

W 2017 r. grupa robocza Komitetu Technicznego CEN/TC 264 "Jakość powietrza" pracowała nad nowym standardem EN dotyczącym określania jakości powietrza poprzez znormalizowaną ekspozycję trawy [78, CEN 2017].

4.7.4 Inne metody

Inne metody biomonitoringu wykorzystujące różne instalacje do biomonitoringu aktywnego (np. mieczyk, świerk, jarmuż) lub biomonitoringu pasywnego (pobieranie próbek liści *in situ*, takich jak trawa na pastwisku, rośliny kukurydzy, warzywa ogrodowe i igły) są stosowane w niektórych państwach członkowskich. Niektóre z tych metod pozwalają na określenie jakości otaczającego powietrza w odniesieniu do konkretnych źródeł przemysłowych (np. [94, VDI 2004], [95, VDI 2014]), ale, jak w przypadku wszystkich wspomnianych metod biomonitorowania, badania u źródła (np. pomiary emisji) i/lub modelowanie dyspersji są nadal konieczne.

4.7.5 Sporządzenie lub przegląd BREF

Ponieważ metody biomonitoringu nie pozwalają na bezpośrednie określenie ilościowej emisji, mają one ograniczone zastosowanie do opracowania lub przeglądu dokumentów BREF.

4.8 Koszty

Jakościowe informacje na temat kosztów monitorowania emisji do powietrza podano w kilku punktach tego rozdziału, na przykład w odniesieniu do różnych systemów monitorowania (zob. Punkt 4.3.1) i różnych częstotliwości w przypadku pomiarów okresowych (zob. Punkt 4.3.3.9).

Ponadto brytyjskie Stowarzyszenie Testujące Źródła (Source Testing Association), w którego skład wchodzi laboratoria badawcze, operatorzy instalacji, producenci instrumentów i organy regulacyjne, przeprowadziło w grudniu 2012 r. badanie w celu zebrania informacji o kosztach monitorowania emisji kominów z instalacji IED w Wielkiej Brytanii. Informacje są podzielone na trzy tabele, które przedstawiono w Załączniku A.5.

Koszty podane w Tabeli 7.6 są przykładami dostarczonymi przez operatorów instalacji z różnych sektorów przemysłowych (np. obiekty spalania energetycznego opalane węglem, spalarnie odpadów, cementownie) i obejmują zarówno pomiary okresowe, jak i pomiary ciągłe z AMS (tam, gdzie ma to zastosowanie). W przypadku pomiarów okresowych koszty pokrywają cały proces, a zatem obejmują planowanie pomiarów, czas poświęcony na indukcję bezpieczeństwa w terenie oraz pisanie raportów. W przypadku pomiarów ciągłych koszty dzieli się na koszty inwestycji (tj. zakup, instalacja i inne elementy) oraz koszty operacyjne (tj. konserwację, serwis i kalibrację, QAL2 i AST) [68, UK STA 2012]. Koszty prac budowlanych (np. dla instalacji platformy) nie są uwzględnione [245, Cefic i CONCAWE 2013].

Koszty w Tabeli 7.7 zostały dostarczone przez wielu producentów i dostawców instrumentów, działających w Europie i poza nią. Mimo że koszty stanowią przykłady z Wielkiej Brytanii, oczekuje się, że będą podobne w całej Europie. Koszty w Tabeli 7.8 zostały dostarczone przez laboratoria badawcze, które przeprowadzają pomiary okresowe z wykorzystaniem metod referencyjnych. Tabela obejmuje koszty pojedynczych testów, trzykrotnych testów i ukończenia QAL2 [68, UK STA 2012].

Koszty przypadające na jeden komin lub na aktywność monitorującą są zwykle różne w zależności od miejsca, ze względu na kilka czynników, w tym następujące [68, UK STA 2012]:

- Charakter parametrów:
 - Koszty AMS zależą w dużej mierze od parametrów, które należy zmierzyć. Na przykład parametry wymagane dla spalarni odpadów będą droższe niż parametry dla większości innych zakładów, ze względu na liczbę i złożoność analizatorów.
 - Szczególnie cechy procesu mogą wymagać pomiaru dodatkowych parametrów, na przykład amoniaku, gdy stosowana jest selektywna redukcja katalityczna (SCR) i/lub selektywna redukcja niekatalityczna (SNCR). Może to oznaczać, że wymagany jest analizator wielogazowy, który może być droższy niż inne opcje.
- Ekonomie skali:
 - Laboratoria badawcze i operatorzy instalacji często łączą kalibrację AMS (QAL2/AST) z rutynowymi pomiarami okresowymi w celu oceny zgodności.
 - Dostawcy AMS mogą oferować zniżki na instalację więcej niż jednego systemu.
 - W przypadku pomiarów okresowych mogą być wykonywane inne czynności monitorowania, oprócz pomiaru poziomów emisji lub kalibracji AMS. Na przykład operatorzy obiektów spalania energetycznego opalanych węglem z ograniczaniem odsiarczania spalin mogą wymagać pomiaru skuteczności usuwania, co oznacza pomiary zarówno na wlocie, jak i na wylocie.
- Miejsce pomiaru/pobierania próbek:
 - Układy monitorujące w pomieszczeniach z windą są zwykle tańsze niż w lokalizacji na zewnątrz, do której można się dostać pionowymi drabinami.
 - W przypadku ekstrakcyjnego AMS często wymagana jest klimatyzacja do pomieszczenia analizatorów (Ryc. 4.3).
 - Im większa odległość między punktem pobierania próbek a analizatorem, tym większe są koszty materiałów i instalacji ze względu na długość linii, zwłaszcza gdy muszą być ogrzewane. W związku z tym w przypadku instalacji z kilkoma podobnymi punktami pobierania

próbek (np. kilkoma kominami zakładu spalania) koszty zmniejszają się, gdy punkty poboru próbek znajdują się blisko siebie.

- Konieczność zainstalowania platformy na wysokim kominie może spowodować znaczne dodatkowe koszty [245, Cefic i CONCAWE 2013].



Źródło: [253, INERCO 2012]

Ilustracja 4.3: Przykład klimatyzowanej obudowy dla AMS

Koszty pomiarów zapachów, o których mowa w Punkcie 4.6, są w znacznym stopniu uzależnione od wykorzystania czujników ludzkich i ich wynagrodzeń. Do pomiaru stężenia zapachu za pomocą dynamicznej olfaktometrii potrzeba co najmniej czterech członków panelu (zob. Punkt 4.6.3.2). Doświadczenia z Niemiec pokazują, że w zależności od pobierania próbek, a także od wyników i zdolności członków panelu do koncentracji, oczekuje się, że koszty dnia pomiarowego z około 10 do 20 próbek wyniosą od 2 500 EUR do 5 000 EUR. Koszty zastosowania metody siatki, opisane w punkcie 4.6.3.3, zależą w dużej mierze od wielkości obszaru oceny i liczby miejsc pomiaru. Doświadczenia Niemiec pokazują, że koszty zaczynają się od około 10 000 EUR do 15 000 EUR w sześciomiesięcznym okresie pomiarowym [91, Both 2013].

5 MONITOROWANIE EMISJI DO WODY

5.1 Omówienie

Niniejszy rozdział omawia kwestię monitorowania emisji do wody w następującym zakresie:

- substancje zanieczyszczające wody (patrz punkt 5.2);
- pomiary ciągłe/okresowe (patrz punkt 5.3);
- parametry zastępcze (patrz punkt 5.4);
- badania toksyczności i całościowa ocena ścieków (patrz punkt 5.5);
- koszty (patrz punkt 5.6).

Kwestie ogólne związane z monitoringiem opisano w Rozdziale 3.

5.2 Substancje zanieczyszczające wodę

Tabela 5.1 podaje przykładowe definicje substancji zanieczyszczających wodę, które są lub mogłyby być stosowane we wnioskach lub pozwoleniach dotyczących najlepszych dostępnych technik (BAT). Definicje te podlegają zmianom, stosownie do specyfikacji sporządzanych / analizowanych dokumentów BREF lub wymaganych warunków pozwolenia.

Tabela 5.1: Przykłady definicji substancji zanieczyszczających wody

Parametr/substancja(-e)	Definicja
Adsorbowane organicznie związane chlorowce (AOX)	Adsorbowane organicznie związane chlorowce, wyrażone jako Cl, obejmują adsorbowany organicznie związany chlor, brom i jod
Azot amonowy (NH ₄ -N)	Azot amonowy, wyrażony jako N, obejmuje wolny amoniak i amon (NH ₄ -N)
Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT _n)	Ilość tlenu niezbędna do biochemicznego utleniania substancji organicznych do dwutlenku węgla po n dniach. BZT jest wskaźnikiem dla stężenia masowego biodegradowalnych związków organicznych
Chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT)	Ilość tlenu niezbędna do całkowitego utlenienia substancji organicznych do dwutlenku węgla. ChZT jest wskaźnikiem dla stężenia masowego związków organicznych
Wolny chlor	Wolny chlor, wyrażony jako Cl ₂ , zawiera rozpuszczony chlor podstawowy, podchloryn, kwas podchlorawy, rozpuszczony brom podstawowy, podbromin i kwas podbromawy
Zawartość oleju węglowodorowego (ZOW)	Zawartość oleju węglowodorowego obejmuje wszystkie związki ekstrahowalne przy użyciu rozpuszczalnika węglowodorowego (włączając węglowodory alifatyczne, alicykliczne, aromatyczne lub aromatyczne podstawione alkilem o długim łańcuchu lub rozgałęzione) i mierzone zgodnie z normą EN 9377-2:2000 [97, CEN 2000]
Rtęć	Suma rtęci i jej związków, wyrażona jako Hg
Zawartość fenolu	Suma związków fenolowych, wyrażona jako fenol i mierzona zgodnie z normą EN ISO 14402:1999 [98, CEN 1999]
Siarczek, łatwo uwalniany	Suma siarczku rozpuszczonego oraz tych siarczku nierozpuszczonych, które są łatwo uwalniane przy zakwaszaniu, wyrażona jako S ²⁻
Całkowity azot nieorganiczny (N _{inorg})	Całkowity azot nieorganiczny, wyrażony jako N, obejmuje wolny amoniak i amon (NH ₄ -N), azotyn (NO ₂ -N) i azotan (NO ₃ -N)
Całkowity azot Kjeldahla (TKN)	Całkowity azot Kjeldahla, wyrażony jako N, obejmuje wolny amoniak i amon (NH ₄ -N) oraz związki azotu organicznego
Azot całkowity (TN)	Azot całkowity, wyrażony jako N, obejmuje wolny amoniak i amon (NH ₄ -N), azotyn (NO ₂ -N), azotan (NO ₃ -N) oraz związki azotu organicznego
Całkowity węgiel organiczny (TOC)	Całkowity węgiel organiczny, wyrażony jako C, obejmuje wszystkie związki organiczne
Fosfor całkowity (TP)	Fosfor całkowity, wyrażony jako P, obejmuje wszystkie organiczne i nieorganiczne związki fosforu rozpuszczone lub przyłączone do cząstek
Zawiesina ogólna (ZO)	Stężenie masowe wszystkich zawiesin, mierzone poprzez filtrację na filtrach z włókna szklanego i grawimetrię

Określenie emisji do wody obejmuje pomiar pojedynczych substancji, a także, w dużym stopniu, pomiar parametrów sumarycznych. Parametry sumaryczne to ilościowe parametry zastępcze (patrz punkt 3.3.3.3.1 i 5.4).

W niektórych przypadkach może istnieć potrzeba ujęcia pojedynczych substancji właściwych dla konkretnego sektora przemysłu, np. określonych metali lub innych substancji niebezpiecznych. Taka potrzeba może zaistnieć w związku z wynikami monitoringu otrzymanymi w kontekście innych przepisów prawnych, takich jak Ramowa Dyrektywa Wodna.

Punkt 5.3.5.8 zawiera informacje dotyczące konkretnych aspektów monitoringu dla najbardziej powszechnych substancji zanieczyszczających wodę wraz z zasadami wykonywania pomiarów.

5.3 Pomiary ciągłe/okresowe

5.3.1 Normy ogólne EN

Tabela 5.2 wymienia niektóre ogólne normy EN oraz specyfikację techniczną dotyczącą monitorowania emisji do wody. Większość z nich odnosi się do pomiarów okresowych i może być częściowo stosowana w przypadku pomiarów ciągłych emisji do wody, np. EN ISO 5667-1:2006, podczas gdy norma EN ISO 15839:2006 w szczególności zajmuje się monitoringiem ciągłym *on-line*. Normy konkretnie odnoszące się do pomiaru emisji do wód zostały wyszczególnione w Załączniku A.2.

Ogólne zastosowanie norm EN oraz innych metod standardowych opisano w punkcie 3.4.3.

Tabela 5.2: Normy ogólne EN oraz specyfikacja techniczna dotycząca monitorowania emisji do wody

Norma	Tytuł
EN 1085:2007	Oczyszczanie ścieków - Terminologia
EN ISO 5667-1:2006	Jakość wody - Pobieranie próbek - część 1: Wytyczne dotyczące opracowania programów i technik pobierania próbek (ISO 5667-1:2006)
EN ISO 5667-3:2012	Jakość wody - Pobieranie próbek - część 3: Przechowywanie i postępowanie z próbkami wody (ISO 5667-3:2012)
EN ISO 5667-14:2016	Jakość wody - Pobieranie próbek - część 14: Wytyczne dotyczące zapewnienia i kontroli jakości przy pobieraniu i postępowaniu z próbkami wód ze środowiska
EN ISO 5667-16:2017	Jakość wody - Pobieranie próbek - część 16: Wytyczne dotyczące testów biologicznych próbek (ISO 5667-16:2017)
EN ISO 15839:2006	Jakość wody - Urządzenia czujnikowe/analizujące <i>on-line</i> do wody - Specyfikacje i próby eksploatacyjne (ISO 15839:2003)
EN 16479:2014	Jakość wody - Wymagania eksploatacyjne i procedury badań zgodności dla urządzeń do monitorowania wody - Zautomatyzowane urządzenia do pobierania próbek (urządzenia próbkujące) do wody i ścieków
CEN/TS 16800:2015	Wytyczne dotyczące legalizacji fizykochemicznych metod analitycznych

EN 1085:2007 ustanawia znormalizowaną terminologię z dziedziny oczyszczania ścieków w trzech oficjalnych językach CEN (niemiecki, angielski i francuski). Norma koncentruje się na oczyszczaniu ścieków, a tym samym nie są w niej ujęte wszystkie definicje związane z analizą wody, jest ona jednak użyteczna dla ogólnego zrozumienia terminów związanych z oczyszczaniem ścieków [149, CEN 2007].

EN ISO 5667-1:2006 podaje ogólne zasady oraz wytyczne dotyczące opracowania programów i technik dla wszystkich aspektów pobierania próbek wody (włącznie ze ściekami, osadami ściekowymi i osadami dennymi). Ponadto, norma ta odnosi się do czasu i częstotliwości pobierania próbek oraz podaje odniesienia do pomiarów przepływu [46, CEN 2006].

EN ISO 5667-3:2012 określa wymagania ogólne dla pobierania próbek, oczyszczania wstępnego, zabezpieczenia, postępowania, transportu i przechowywania wszystkich próbek wody, włącznie z próbkami przeznaczonymi do analiz biologicznych. Ta część normy EN ISO 5667 ma zastosowanie szczególnie wtedy, gdy próbek punktowych lub mieszanych nie można poddać analizie na miejscu i wymagają one transportu do laboratorium, co zwykle ma miejsce. Norma zawiera szczegółowe wskazanie technik zabezpieczenia próbek, rodzajów pojemników, warunków przechowywania oraz maksymalnych okresów przechowywania dla każdego parametru/substancji. EN ISO 5667-3:2012 ma charakter uzupełniający względem innych, bardziej szczegółowych norm pomiarowych [128, CEN 2012].

EN ISO 5667-14:2016 wyszczególnia procedury zapewnienia/kontroli jakości oraz przedstawia dodatkowe zalecenia dotyczące ręcznego pobierania próbek. Norma ta opisuje potencjalne źródła błędów pobrania próbek (tj. materiały, metody, personel, otoczenie, a także zabezpieczenie i transport próbek), oraz podaje, w jaki sposób minimalizować te błędy [285, CEN 2016].

EN ISO 5667-16:2017 opisuje warunki specjalne pobierania próbek i oczyszczania wstępnego dotyczące badań toksyczności [150, CEN 2017].

EN ISO 15839:2006 wymienia procedury testowe dla prób eksploatacyjnych czujników *on-line*/ urządzeń do analiz wykorzystywanych do ciągłych pomiarów jakości wody, do stosowania w laboratorium i w terenie [106, CEN 2006]. Norma wymaga wykonania instalacji stanowisk do prób i tym samym nie jest kierowana do użytkowników końcowych sprzętu.

EN 16479:2014 określa wymagania ogólne, wymagania eksploatacyjne i procedury badań zgodności dla automatycznych urządzeń do pobierania próbek (urządzeń próbkujących) wody i ścieków, wykorzystywanych w niebędących pod ciśnieniem (tj. otwartych względem atmosfery) kanałów lub zbiorników w dłuższych okresach do zbierania próbek indywidualnych lub mieszanych w procesie pobierania proporcjonalnego względem czasu, zdarzenia lub przepływu [151, CEN 2014].

CEN/TS 16800:2015 opisuje sposób podejścia dotyczący legalizacji fizykochemicznych metod analitycznych dla matryc (elementów) środowiskowych. Wytyczne odnoszą się do opracowania metod oraz ich legalizacji zarówno na poziomie pojedynczych laboratoriów (legalizacja wewnątrzlaboratoryjna), jak i na poziomie kilku laboratoriów (legalizacja międzylaboratoryjna). Specyfikacja ma zastosowanie przy legalizacji szerokiego zakresu ilościowych fizyko-chemicznych metod analitycznych do analizy wody (włączając wody powierzchniowe, wody podziemne, ścieki i osady). W ten sam sposób mogą być legalizowane metody analityczne przeznaczone dla innych matryc środowiskowych, jak gleba, osad ściekowy, odpady oraz flora i fauna [264, CEN 2015].

W roku 2017 nie było ogólnej normy EN dotyczącej pobierania próbek ścieków, ale istniała jedna norma ISO i kilka norm krajowych. **ISO 5667-10:1992** zawiera szczegóły dotyczące pobierania próbek ścieków domowych i przemysłowych, tj. opracowanie programów pobierania próbek oraz techniki ich gromadzenia wraz z kwestiami dotyczącymi bezpieczeństwa. Norma dotyczy ścieków we wszystkich postaciach. Nie ujęto w niej pobierania próbek przypadkowych wycieków, chociaż opisane metody w określonych przypadkach mogą mieć zastosowanie również w takich sytuacjach [152, ISO 1992].

5.3.2 Reżimy monitoringu

Norma EN ISO 5667-1:2006 określa pewne zalecenia dotyczące wykonywania pomiarów i pobierania próbek, rozróżniając pomiędzy pomiarami ciągłymi i okresowymi, pomiędzy ciągłym i okresowym pobieraniem próbek, a także między próbkami mieszanymi i punktowymi [46, CEN 2006].

Przegląd różnych rodzajów pomiarów i sposobów pobierania próbek przedstawia Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Przegląd różnych rodzajów pomiarów i pobierania próbek dla potrzeb monitorowania emisji do wody

Pomiar ciągły (on-line)		
Sposób pobierania próbek		Typ próbki
Ciągły	Pomiar bezpośredni w strumieniu ścieków bez ekstrakcji	Brak próbek indywidualnych
	Ekstrakcja proporcjonalna względem czasu	
	Ekstrakcja proporcjonalna wzgl. przepływu	
Pomiar okresowy (analiza każdej poszczególnej próbki)		
Sposób pobierania próbek		Typ próbki
Ciągły	Ekstrakcja proporcjonalna względem czasu	Próbki indywidualne w krótkich przedziałach czasu lub próbki mieszane w dłuższych przedziałach czasu (np. 24 godziny)
	Ekstrakcja proporcjonalna wzgl. przepływu	
Okresowy	Ekstrakcja proporcjonalna względem czasu	
	Ekstrakcja proporcjonalna wzgl. przepływu	
	Ekstrakcja chwilowa	Próbki punktowe

W przypadku **pomiarów ciągłych (on-line)** nie są pobierane próbki indywidualne. Urządzenia pomiarowe znajdują się bezpośrednio w strumieniu przepływających ścieków lub są umieszczone oddzielnie, przy założeniu, że próbki są pobierane w sposób ciągły (**ciągłe pobieranie próbek** proporcjonalne względem czasu lub przepływu) i pompowane do urządzenia.

W przypadku **pomiarów okresowych**, próbkowanie może być realizowane w sposób ciągły lub okresowy:

- Przy **próbkowaniu ciągłym**, próbki są pobierane w sposób ciągły przy stałej lub zmiennej prędkości przepływu. Jeżeli prędkość przepływu dla próbkowania jest w sposób ciągły dostosowywana do przepływu ścieków (proporcjonalnie względem przepływu), próbki są reprezentatywne dla jakości całej masy wody. Wymaga to albo ciągłego pomiaru prędkości przepływu w trybie *on-line*, albo wystarczającej liczby próbek indywidualnych w odpowiednim przedziale czasu dla umożliwienia określenia zmian w składzie ścieków. Ta metoda jest najbardziej właściwa do pobierania reprezentatywnych próbek zrzutów ścieków, gdy prędkość przepływu i stężenie badanego parametru znacząco się różnią. Jednakże, ta metoda może wiązać się z wyższymi kosztami, w szczególności zależnymi od liczby próbek przeznaczonych do analizy; tym samym, jest ona stosowana wyłącznie w nadzwyczajnych przypadkach.
- Przy **próbkowaniu okresowym**, próbki są pobierane w różnych odstępach, zwykle w zależności od czasu lub objętościowego natężenia przepływu ścieków. Jeden przykład stanowi **próbkowanie proporcjonalne do przepływu**, w którym pobierana jest z góry określona ilość próbki na każdą wcześniej określoną ilość zrzucanych ścieków.

Rozróżnić można następujące główne typy próbek dla pomiarów okresowych [152, ISO 1992]:

- **Próbki mieszane** są zdecydowanie najpowszechniej używanymi próbkami. Uzyskuje się je poprzez mieszanie w odpowiednich proporcjach próbek pobieranych okresowo (lub w sposób ciągły). Próbki mieszane dostarczają uśrednionych danych odnośnie składu. W konsekwencji, przed połączeniem próbek należy zweryfikować, czy takie dane są potrzebne oraz czy parametr(y) będące przedmiotem zainteresowania nie różnią się znacząco w trakcie okresu próbkowania. Zakłada się, że tak generalnie jest w przypadku ścieków przemysłowych. Próbki mieszane są pobierane głównie w celu ograniczenia ilości pracy analitycznej.
- **Próbki punktowe** to próbki indywidualne pobierane w losowych odstępach czasu. Zasadniczo nie są one powiązane z ilością zrzucanych ścieków. Ich wykorzystanie zależy od danego parametru, jego zmienności oraz matrycy ściekowej w sektorze przemysłowym.

Więcej szczegółów dotyczących pomiarów ciągłych (*on-line*) można znaleźć w punkcie 5.3.4; pomiary okresowe z wykorzystaniem próbek mieszanych i punktowych, patrz punkt 5.3.5.

5.3.3 Pomiary ciągłe a pomiary okresowe

Kilka parametrów wody można mierzyć w sposób ciągły oraz okresowo. Szereg parametrów, takich jak odczyn pH, temperatura i zmętnienie, typowo mierzy się w sposób ciągły, ponieważ wyniki są wykorzystywane do kontroli procesu i są istotne dla prawidłowej eksploatacji oczyszczalni ścieków. Tabela 5.4 przedstawia przegląd ważnych charakterystyk pomiarów ciągłych i okresowych, włącznie z ich zaletami i wadami.

Tabela 5.4: Ważne charakterystyki pomiarów ciągłych i okresowych

Charakterystyka	Pomiar ciągły	Pomiar okresowy
Okres próbkowania	Pomiar obejmuje cały lub większość czasu, w którym substancje są emitowane	Zakres zależy od planu pobierania próbek (szczegóły patrz punkt 5.3.5.2)
Szybkość	Prawie zawsze dane wyjściowe przedstawiane w czasie rzeczywistym	Wyniki w czasie rzeczywistym, jeżeli stosowane są przenośne analizatory instrumentalne; wyniki opóźnione, jeśli analiza odbywa się w laboratorium
Stabilność	Czujniki mogą być narażone na zanieczyszczenie (chyba, że przewidziano czyszczenie automatyczne)	Przed analizą należy zapewnić nienaruszalność próbki
Dostępność	Dostępny wyłącznie dla ograniczonej liczby wielkości mierzonych	Dostępny szeroki zakres metod
Normalizacja	Ograniczona dostępność znormalizowanych metod	Znormalizowane metody są dostępne przy zdefiniowanych wymaganiach eksploatacyjnych
Uśrednianie wyników	Wyniki są gromadzone w sposób ciągły i mogą być uśredniane, np. przez jedną godzinę lub 24 godziny	Wyniki są podawane dla podanego okresu pobierania próbek, np. jak 24-godzinne próbki mieszane (średnia dzienna) lub jako próbki punktowe
Akredytacja	Nie dotyczy z powodu braku znormalizowanych metod	Akredytacja zgodnie z normą EN ISO/IEC 17025:2017 [1, CEN 2017]
Legalizacja sprzętu	Legalizacja urządzeń pomiarowych jest dostępna wyłącznie w Wielkiej Brytanii (MCERTS) i tylko dla ograniczonej liczby wielkości mierz.	Legalizacja urządzeń do pobierania próbek jest dostępna wyłącznie w Wielkiej Brytanii (MCERTS). W roku 2017 legalizacja sprzętu laboratoryjnego nie była dostępna
Koszty inwestycyjne	Wykazują tendencję do bycia wyższymi, niż dla równoważnej metody pomiaru okresowego	Wykazują tendencję do bycia niższymi, niż dla równoważnej metody pomiaru ciągłego
Źródło: [103, MCERTS 2017]		

Jak podano w Tabeli 5.4, pomiary ciągłe (*on-line*) prawie zawsze zapewniają wyniki wyjściowe w czasie rzeczywistym i w ten sposób konieczne jest zdefiniowanie okresu uśredniania. Zwykle okresy uśredniania to na przykład: jedna godzina, dwie godziny lub 24 godz. (średnie dzienne).

Pomiary okresowe mają również na celu uzyskanie reprezentatywnych wyników dla określonego przedziału czasu, np. jednego dnia. Próbki są pobierane w sposób okresowy lub ciągły, utrzymywane jako indywidualne lub mieszane bezpośrednio przez wcześniej określony czas, np. cały dzień, a następnie analizowane. Typowym przykładem pomiarów okresowych jest gromadzenie próbek mieszanych proporcjonalnych względem przepływu 24 godz., co daje wartość średnią za jeden dzień. Pobieranie próbek proporcjonalnych względem przepływu wymaga ciągłego pomiaru przepływu wody w punkcie pobierania próbek (szczegóły dotyczące pomiarów przepływu patrz punkt 5.3.4.2).

Wybór dotyczący pomiaru parametru wody w sposób ciągły silnie zależy od:

- konieczności kontrolowania istotnie zmiennych i/lub nadmiernych zrzutów ścieków;
- niestabilności danego parametru podczas pobierania próbek, transportu i przechowywania (np. związki lotne);
- przewidywanego wpływu zrzutu ścieków na środowisko, z uwzględnieniem warunków lokalnych;
- konieczności monitorowania i kontroli wydajności oczyszczalni ścieków oraz, w miarę możliwości, szybkiej reakcji stosownie do generowanych danych (np. parametry fizykochemiczne);
- dostępności i niezawodności urządzeń pomiarowych, zależnie od sektora przemysłu oraz zrzutu ścieków;
- konkretnych wymagań danego sektora przemysłu i/lub określonych warunków instalacji;
- kosztów pomiarów ciągłych (opłacalność).

Parametrem, który niemal zawsze podlega pomiarowi ciągłemu, jest objętościowe natężenie przepływu zrzutu ścieków (patrz punkt 5.3.4.2).

W niektórych państwach członkowskich próg masowego natężenia przepływu jest wykorzystywany przy decydowaniu o reżimie monitoringu. Na przykład, we Francji codzienne pomiary próbek mieszanych proporcjonalnych względem przepływu 24 godz. są wymagane dla szeregu parametrów wody włączając ChZT, zawiesinę ogólną, BZT₅, pochłanianie halogenki organiczne (AOX), rtęć, kadm oraz kilka substancji organicznych w przypadku przekroczenia określonych wartości progowych masowego natężenia przepływu [60, FR 2016, Art. 60]. W Holandii, wartości progowe masowego natężenia przepływu są również wykorzystywane w ograniczonej liczbie pozwoleń. Wybór jest determinowany przez określoną sytuację dotyczącą zrzutu (tj. krótkie zrzuty szczytowe, ścieki rozcieńczone wodą chłodzącą) [105, NL 2013]. Zasadniczo zakłada się, że poniżej określonych progów masowego natężenia przepływu wystarczająca jest mniejsza częstość dokonywania pomiaru chyba, że warunki indywidualnego przypadku wymagają innego podejścia.

Jak podano w Tabeli 5.4, legalizacja urządzeń pomiarowych jest dostępna wyłącznie w Wielkiej Brytanii. W innych państwach członkowskich, np. w Holandii i Francji konieczne jest, aby sprzęt do poboru próbek spełniał wymagania przepisów krajowych, zaś zgodność z normami jest kontrolowana przez właściwe władze.

5.3.4 Pomiary ciągłe

5.3.4.1 Parametry wody z wyjątkiem przepływu ścieków

W praktyce, pomiary ciągłe są prowadzone głównie z wykorzystaniem czujników umieszczanych bezpośrednio w strumieniu przepływających ścieków, lub umieszczonych osobno, do których pompowana jest próbka. Dla niektórych parametrów takich, jak całkowity węgiel organiczny, przyrządy działają w procesie ciągłym: próbka indywidualna jest pobierana ze ścieków i analizowana, a po zakończeniu proces rozpoczyna się ponownie.

Norma EN ISO 15839:2006 definiuje czujniki *on-line* oraz urządzenia analizujące *on-line* jako automatyczne urządzenia pomiarowe, które w sposób ciągły (lub z określoną częstotliwością) dają sygnał wyjściowy proporcjonalny do wartości jednej lub więcej wartości mierzonych w analizowanym roztworze [106, CEN 2006].

Przykłady parametrów wody, które mogą być mierzone w sposób ciągły, obejmują poniższe [103, MCERTS 2017], [152, ISO 1992], [296, Genthe i Pliner 2015], [297, ASTM 2017]:

- pH, tlen rozpuszczony i przewodność przez bezpośrednie pomiary elektrochemiczne;
- azotany i amoniak przez specjalne elektrody jonowe;
- metale przez woltamperometrię inwersyjną;
- amoniak, fosforany, fosfor całkowity (FC) i żelazo przez spektrofotometrię;
- całkowity węgiel organiczny przez spalanie i spektrometrię w podczerwieni;
- całkowite zapotrzebowanie tlenu (CZT) przez spalanie, a następnie pomiar zużycia tlenu;
- zmętnienie.

EN ISO 15839:2006 opisuje dla czujników/urządzeń analizujących *on-line* [106, CEN 2006]:

- ocenę właściwości eksploatacyjnych w laboratorium, takich jak liniowość, ograniczenia w zakresie wykrywania i kwantyfikacji, powtarzalność; oraz
- ocenę właściwości eksploatacyjnych w terenie, takich jak czas reakcji, czas opóźnienia, czas narastania i czas opadania.

Zasadniczo, regularna kalibracja i konserwacja urządzeń do pomiarów ciągłych jest ważna dla zapewnienia odpowiedniej jakości wyników pomiarowych, przy minimalnej utracie danych wskutek awarii. Należy opracować i regularnie realizować procedury konserwacji i kalibracji. W zależności od właściwości ścieków, dla zagwarantowania dobrego funkcjonowania systemu konieczna może być codzienna lub cotygodniowa konserwacja i kalibracja.

W sporządzonym pisemnym harmonogramie można opisać zadania konserwacyjne i kalibracyjne, włącznie ze wskazaniem, kto jest odpowiedzialny za konkretne zadanie, np. operator, producent lub akredytowane laboratorium. W ramach systemu zapewnienia jakości należy przechowywać rejestr wszystkich czynności związanych z konserwacją i kalibracją.

W przypadku większości urzędzeń do pomiarów ciągłych, procedury konserwacji i kalibracji są podawane w instrukcjach producenta i często może być wskazane, aby producenci sami instalowali, przekazywali do eksploatacji, konserwowali i kalibrowali oferowany przez siebie sprzęt.

Jak już wspomniano w Tabeli 5.4, w Wielkiej Brytanii istnieje system legalizacji, który obejmuje również normy dotyczące wydajności i procedury testowe dla urzędzeń monitorujących wodę w sposób ciągły [107, MCERTS 2010].

5.3.4.2 Przepływ ścieków

Skuteczne monitorowanie zrzutów ścieków wymaga wiedzy o masowym natężeniu przepływu pojedynczych substancji oraz parametrach sumarycznych. Uzyskuje się ją dzięki łączeniu danych z pomiarów przepływu (objętość/czas) ze stężeniami zanieczyszczeń (masa/objętość). Niepewności związane z pomiarem przepływu mogą mieć istotny wpływ na obliczenia obciążeń emisyjnych. Dodatkowo, dane z pomiarów przepływu są również konieczne do obsługi zautomatyzowanych urzędzeń do pobierania próbek. Tym samym, przepływy ścieków są często mierzone w sposób ciągły.

Stosuje się szeroki zakres urzędzeń mierzących przepływ oraz układów oprzyrządowania. Istnieje kilka norm EN, ISO oraz krajowych, które zajmują się pomiarami przepływu w kanałach i rurach. Z zasady, urządzenia można podzielić na trzy odrębne grupy [38, DK EPA 2012]:

- przepływomierze w kanałach otwartych;
- przepływomierze rurowe do rur częściowo napełnionych;
- przepływomierze rurowe do rur napełnionych w całości i często pod ciśnieniem.

Przepływ w kanale otwartym jest często definiowany jako przepływ w przewodzie, w którym górna powierzchnia cieczy styka się z atmosferą (powierzchnia swobodna). Kształt kanału oraz poziom cieczy determinują przekrój poprzeczny strumienia przepływu. Przepływ w kanale otwartym można mierzyć z wykorzystaniem połączenia urządzenia głównego (konstrukcja ograniczająca przepływ i powodująca zmienność poziomu cieczy proporcjonalnie do przepływu) oraz urządzenia pomocniczego (mierzącego zmienność poziomu cieczy wywołowaną przez urządzenie główne). Zależność między poziomem cieczy a prędkością przepływu określają wymiary i kształt urządzenia głównego; jest ona obliczana na podstawie znanego równania. Typowymi urządzeniami głównymi są jazy i koryta. Jaz jest kalibrowaną zaporą lub tamą wybudowaną w poprzek kanału otwartego, przez który przepływa ciecz, często przez otwór lub przelew o specjalnym kształcie. Koryto jest ograniczeniem kanału o specjalnym kształcie, które zmienia powierzchnię i nachylenie kanału. Typowe pomocnicze urządzenia pomiarowe to pływaki, sondy pojemnościowe, urządzenia ultradźwiękowe i bełkotki [153, British Columbia 2003].

W rurach częściowo napełnionych konieczny jest pomiar pola przekroju poprzecznego strumienia przepływu oraz średniej prędkości przepływu. Przepływ ścieków (np. w m³/h) oblicza się mnożąc pole przekroju poprzecznego przez prędkość przepływu. Tego typu metody powierzchnia-prędkość mogą być również stosowane w przypadku kanałów otwartych. Pole przekroju poprzecznego jest wyznaczone poprzez pomiar poziomu cieczy, np. z wykorzystaniem przetwornika ciśnienia, po czym obliczana jest powierzchnia w oparciu o średnicę rury. Prędkość przepływu można określić przy pomocy wielu technik, np. wykorzystując przepływomierz Dopplera emitujący fale dźwiękowe o wysokiej częstotliwości, które są odbijane przez pęcherzyki powietrzne i cząstki zawieszone w ściekach. Następnie, zmiana częstotliwości odbijanych fal dźwiękowych jest wykorzystywana do obliczenia prędkości przepływu [38, DK EPA 2012], [153, British Columbia 2003].

Powszechnie stosowane urządzenia do pomiaru przepływu z rurą zamkniętą przeznaczone dla ścieków obejmują przepływomierze elektromagnetyczne i przepływomierze Dopplera. Pomiar przepływu w zamkniętych przewodach rurowych jest zwykle dokładniejszy, niż w systemach kanałów otwartych. Urządzenia pomiarowe można generalnie zamontować w dowolnym ustawieniu, jednak najlepszą praktyką jest instalacja na rurze, w której ścieki przepływają w górę. Zapobiega to pomiarowi w częściowo napełnionych rurach oraz zatrzymywaniu pęcherzyków powietrza w przewodach rozproszonych. Gdy przepływomierz Dopplera jest używany w układzie przepływu w rurze zamkniętej, czujnik pomiarowy jest zwykle instalowany na zewnątrz ścianki rury. W przepływomierzach elektromagnetycznych ścieki przepływają prostopadle przez pole magnetyczne i generują napięcie między elektrodami umieszczonymi wewnątrz rury i w polu magnetycznym, które jest proporcjonalne do prędkości przepływu w przewodzie. Przepływ ścieków oblicza się mnożąc przepływ średni przez pole przekroju poprzecznego ciśnieniowego przewodu rurowego. Dostępnych jest wiele klas i wielkości przepływomierzy elektromagnetycznych [38, DK EPA 2012].

Jak podano w Tabeli 5.4, w Wielkiej Brytanii istnieje system legalizacji obejmujący również normy dotyczące wydajności i procedury testowe dla wodomierzy [108, MCERTS 2013]. Także w Wielkiej Brytanii istnieje norma dotycząca kontroli struktur monitorujących przepływ [109, MCERTS 2014].

5.3.5 Pomiary okresowe

5.3.5.1 Przegląd

Pomiary okresowe są definiowane jako określenie wielkości mierzonej w ustalonych odstępach czasu. Zasadniczo, pomiary takie są oparte na okresowym pobieraniu próbek w stałych odstępach. Procedura może być zależna od czasu, objętości lub przepływu. Później następuje analiza badanych parametrów w laboratorium (na miejscu, poza terenem). Obejmuje to prze-noszenie, magazynowanie oraz transport próbek, z uwzględnieniem wymagań dalszej analizy.

W przypadku monitorowania emisji do wody, osoby odpowiedzialne za pobieranie próbek nie są tymi samymi osobami, które przeprowadzają analizę, jednak jedni i drudzy powinni posiadać dogłębną wiedzę i doświadczenie w swoich zakresach obowiązków tak, aby można było uzyskać rzetelne i porównywalne wyniki. Wymagania dotyczące pobierania próbek podano w normie EN ISO/IEC 17025:2017 [1, CEN 2017].

Ogólne normy EN dotyczące monitorowania emisji do wody przedstawiono w punkcie 5.3.1. Normy EN odnoszące się do analizy konkretnych zanieczyszczeń i parametrów sumarycznych wymieniono w Załączniku A.2 wraz z informacjami dodatkowymi. Normy EN nie są dostępne dla wszystkich parametrów (np. ChZT), ani dla wszystkich rodzajów wody (ścieków). Jednocześnie, stosowany jest szeroki zakres innych norm, np. normy ISO, normy krajowe, metody niestandardowe oraz metody opracowane w laboratoriach (patrz punkt 3.4.3).

5.3.5.2 Zadanie pomiarowe i plan pomiarów

Celem planu pomiarów jest zagwarantowanie, aby pomiary emisji były odpowiednie dla konkretnego zadania pomiarowego (np. dla wyznaczenia średnich stężeń w określonym czasie lub dla wyznaczenia najwyższych stężeń emisji przy normalnych warunkach eksploatacji). Wymaga to przede wszystkim reprezentatywnego próbkowania ścieków, których jakość zwykle zmienia się w czasie. Plan pobierania próbek może stanowić część planu pomiarów i czasami jest też nazywany programem pobierania próbek (np. w EN ISO 5667-1). Uwzględnia on zmiany, jakie mogą wystąpić w normalnych i innych niż normalne warunkach pracy i które mogą obejmować cykle sezonowe i dobowe, cykle tygodnia roboczego, zdarzenia losowe lub przejściowe, a także oddziaływanie lub trendy długofalowe [46, CEN 2006].

Plan pomiarów zawiera między innymi jasny opis poniższych elementów:

- zadanie pomiarowe wraz z wyszczególnieniem mierzonych wielkości;
- gromadzenie danych w celu jasnego opisanego warunków pracy;
- miejsce i punkt pobierania próbek (patrz punkt 5.3.5.3);
- metoda pobierania próbek, włącznie z urządzeniami do tego celu (patrz p. 5.3.5.4 i 5.3.5.5);
- objętość ścieków, jaką mają reprezentować pobierane próbki;
- gromadzenie danych związanych z przepływem ścieków i innymi parametrami, jeżeli dotyczy, np.: temperatura, odczyn pH;
- czas i częstotliwość pobierania próbek (patrz punkt 5.3.5.6);
- obróbka wstępna i zabezpieczenie próbek (patrz punkt 5.3.5.7);
- przenoszenie i przechowywanie próbek (patrz punkt 5.3.5.7);
- pomiary laboratoryjne (patrz punkt 5.3.5.8);
- obróbka danych (patrz punkt 5.3.6);
- środki zapewnienia jakości;
- dokumentacja i sprawozdawczość (patrz punkt 5.3.7).

Plan pomiarów można podzielić na plan pobierania próbek oraz plan analizy, np., jeżeli próbkowanie i analiza nie są realizowane przez to samo laboratorium. W każdym przypadku należy uwzględnić wymogi dotyczące pobierania próbek narzucone przez stosowaną metodę analityczną oraz ograniczenia wynikające z procesu próbkowania.

W przypadku zautomatyzowanych urządzeń do pobierania próbek instalowanych na stałe, wystarczające może być przygotowanie jednego planu pomiarów (i próbkowania) przed instalacją urządzenia, a następnie tylko aktualizowanie go odpowiednio do wprowadzanych zmian w oczyszczalni ścieków lub w układzie pomiarowym. W przypadku próbek punktowych, aktualizacja planu może być konieczna dla każdej kampanii próbkowania.

W poniższych akapitach podano niektóre przykłady warunków specjalnych, jakie mogą mieć wpływ na końcowy zrzut ścieków, a tym samym, które należy odzwierciedlić w planie pomiarowym [38, DK EPA 2012].

Zmiany w produkcji lub **rozruch nowych instalacji** mogą skutkować bezpośrednim krótkotrwałym wzrostem lub spadkiem emisji. Użycie przenośnego sprzętu do pobierania próbek umożliwia próbkowanie chwilowe oraz dokumentowanie zrzutów.

W trakcie konkretnych **kampanii produkcyjnych**, na przykład okresu zbiorów dla sektora wytwarzania warzyw i produktów pochodnych, często dochodzi do wzrostu emisji. Wówczas, konieczne może być zwiększenie częstotliwości próbkowania (np. codziennie lub co tydzień zamiast raz w miesiącu) oraz oceny obciążenia w oparciu o rzeczywisty przepływ ścieków.

Produkcja masowa może wymagać pobierania próbek (punktowych) z końcowego zrzutu ścieków lub po przejściu partii przez zbiornik wyrównawczy, jeżeli charakterystykę emisji określają partie materiału. Gdy próbki są pobierane ze zbiornika, niezbędne jest ich dobre wymieszanie dla zapewnienia ujednorodnienia całej objętości materiału. Jeżeli mieszanie jest trudne i nieuniknione jest występowanie stref niewymieszanych, np. przy bardzo dużym zbiorniku, przed przeprowadzeniem analizy zaleca się pobranie i wymieszanie kilku podpróbek.

Likwidacja zakładu produkcyjnego może wymagać specjalnie opracowanego planu pomiarów, uwzględniającego różne i potencjalnie nowe strumienie ścieków.

Miejsca na zewnątrz budynków i składy, gdzie materiały można przechowywać bez osłony (np. w branżach metali lub paneli drewnopochodnych), mogą być źródłem odpływu zanieczyszczonych ścieków, zwłaszcza przy szczególnych warunkach atmosferycznych (np. ulewne opady deszczu). Proporcjonalne do przepływu próbki ścieków są trudne do pobrania, ale pozwalają na dokonanie oceny obciążeń pochodzących z takich obszarów.

W przypadku wystąpienia **zdarzeń lub awarii** wiążących się z nieprzewidzianymi zrzutami zanieczyszczeń, zaleca się posiadanie planu awaryjnego pomiarów i dokumentacji w zakresie stężeń i obciążeń, celem umożliwienia oceny możliwego wpływu na odbiornik ścieków. Plan pomiarów jest również ważny, gdy konieczne jest szybkie wdrożenie środków mających na celu ograniczenie szkód dla środowiska (np. odcięcie, tymczasowe oczyszczanie przechowywanych zanieczyszczonych ścieków, zbieranie wyciekających zanieczyszczeń).

5.3.5.3 Miejsce i punkt pomiaru/pobierania próbek

Miejsce pomiaru/pobierania próbek określane również jako lokalizacja pomiaru/próbkowania, to miejsce w strumieniu ścieków, gdzie przeprowadzane są pomiary lub pobieranie próbek. **Punkt pomiaru/pobierania próbek** jest natomiast precyzyjnie określoną pozycją w strumieniu ścieków, w której bezpośrednio pozyskiwane są dane pomiarowe lub pobierana jest próbka [152, ISO 1992].

Lokalizacja punktu(-ów) próbkowania powinna gwarantować reprezentatywność próbki zrzutu ścieków. Zaleca się dokładne opisanie i oznaczenie punktu pobierania próbek na schemacie technologicznym procesu, w miarę możliwości z dodaniem zdjęć dla ułatwienia identyfikacji dokładnej lokalizacji.

Następujące zalecenia mogą być pomocne przy wyborze punktu pobierania próbek [38, DK EPA 2012], [103, MCERTS 2017], [152, ISO 1992]:

- punkt pobierania próbek w przewodzie rurowym lub kanale powinien być zlokalizowany wystarczająco znacznie w dół od ostatniego dopływu celem zapewnienia pełnego wymieszania obydwu strumieni;
- ścieki w punkcie pobierania próbek powinny być dobrze wymieszane (przepływ burzliwy) dla uniknięcia rozwarstwienia i sedymentacji cząstek;
- punkty pobierania próbek powinny znajdować się z dala od ścianek i dna celem uniknięcia zanieczyszczenia próbki osadami lub warstwą biologiczną;
- punkt pobierania próbek nie powinien być narażony na recyrkulację przepływów wewnętrznych;
- punkt pobierania próbek nie powinien być zlokalizowany przed zaporą, ponieważ mogą pojawić się okresowe obciążenia;
- w przypadku zautomatyzowanych urządzeń do pobierania próbek, poziom wody w punkcie próbkowania powinien być wyższy niż 50 mm, a wysokość ssania powinna znajdować się na głębokości około jednej trzeciej poziomu wody w suchych warunkach atmosferycznych.

5.3.5.4 Rodzaje próbek

5.3.5.4.1 Próbki mieszane

Istnieją dwa rodzaje próbek mieszanych, gdzie ze zrzutu pobierane są podpróbki o określonej objętości ścieków: próbki mieszane proporcjonalne do przepływu i proporcjonalne do czasu. W przypadku próbki mieszanej proporcjonalnej do przepływu, pobiera się ustaloną objętość próbki na każdą wcześniej określoną objętość ścieków (np. co 10 m³), podczas gdy w przypadku próbek mieszanych proporcjonalnych do czasu pobiera się stałą objętość próbki na każdą jednostkę czasu (np. co 5 minut) [103, MCERTS 2017], [152, ISO 1992].

Próbki mieszane proporcjonalne do czasu są reprezentatywne dla średniej emisji, jeżeli zarówno przepływ, jak i stężenie są stałe, jeśli przepływ jest stały, a stężenie zmienne, albo gdy przepływ jest zmienny, a stężenie jest stałe. Jednakże, jeżeli zarówno przepływ, jak i stężenie są zmienne, próbki mieszane proporcjonalne do czasu nie są reprezentatywne [38, DK EPA 2012]. Tym samym, jeśli pożądane są reprezentatywne wyniki, generalnie preferowane i najczęściej stosowane są próbki mieszane proporcjonalne do przepływu. W konsekwencji, powiązany monitoring we wnioskach dotyczących najlepszych dostępnych technik (BAT) jest zwykle oparty na próbkach proporcjonalnych do przepływu. Niemniej, próbki mieszane proporcjonalne do czasu mogą prowadzić do równie reprezentatywnych wyników pod warunkiem, że różnice w stężeniach lub przepływach są małe. Odzwierciedlają to również niektóre wnioski BAT.

Celem uzyskania reprezentatywnych próbek mieszanych, odstęp między pobraniem poszczególnych podpróbek nie powinien być zbyt długi. W przypadku próbek mieszanych proporcjonalnych do czasu, jedno źródło zaleca odstęp od 3 minut (najkrótszy czas, jaki urządzenie próbkujące wymaga, aby przejść przez pełny cykl) do 10 lub 12 minut. Maksymalny zalecany odstęp czasu między dwoma podpróbkami wynosi 20 minut tak, aby próbka mieszana była reprezentatywna dla obserwowanego okresu [38, DK EPA 2012].

Dalsza analiza próbki mieszanej określa wartość średnią parametru w trakcie okresu, w którym ta próbka została pobrana. Powszechną praktyką jest pobieranie próbek mieszanych przez okres 24 godzin dla uzyskania średniej wartości dziennej [103, MCERTS 2017]. Czasami stosowane są też krótsze okresy próbkowania, na przykład dwie godziny lub pół godziny. Może to wynikać ze względów praktycznych (np. kontrole zewnętrzne mogą być przeprowadzane w normalnych godzinach pracy) lub z niestabilności pobranej próbki (patrz niżej).

Pobieranie próbek mieszanych przez okres 24 godzin jest zwykle automatyczne; przyrządy automatycznie pobierają część próbki o odpowiedniej objętości lub we właściwym czasie. Zaleca się, aby całkowita objętość próbki była tak duża, jak to jest praktycznie możliwe. Dodatkowo, należy przeanalizować stabilność parametru docelowego przez cały czas pobierania próbek, ponieważ próbki mogą ulegać degradacji podczas przechowywania w automatycznym urządzeniu do pobierania próbek. Celem zabezpieczenia, próbka mieszana jest często chłodzona i mogą być dodawane substancje chemiczne. Niestabilność próbki może prowadzić do krótszych czasów próbkowania lub nawet do pobierania próbek punktowych (patrz punkt 5.3.5.7).

Tym samym, automatyczne pobieranie próbek mieszanych w okresach przekraczających 24 godziny może nie być właściwe ze względu na potencjalne problemy ze stabilnością monitorowanych parametrów, na przykład BZT₅, pH, ChZT i amoniak, nawet gdy zautomatyzowane urządzenia do pobierania próbek są chłodzone [103, MCERTS 2017].

W przypadku średnich tygodniowych, miesięcznych lub rocznych, dobrą praktyką jest zebranie odpowiedniej liczby 24-godzinnych próbek mieszanych proporcjonalnych do przepływu (patrz punkt 5.3.5.6), ich indywidualne przeanalizowanie, a następnie uśrednienie wyników pomiarów (patrz punkt 5.3.6). Zasadniczo, nie zaleca się mieszania tego typu próbek przed analizą w celu uzyskania średnich stężeń w dłuższych okresach (np. średnie stężenia tygodniowe i miesięczne), ponieważ utracona zostanie informacja dotycząca zmienności dziennej tych parametrów. Mieszanie próbek w celu ograniczenia liczby koniecznych analiz powinno być wykonywane tylko w indywidualnych przypadkach, gdzie stężenia w ściekach pozostają stabilne i gdzie dłuższe czasy składowania nie będą prowadzić do zmian w składzie próbek.

Jak podano w Tabeli 5.4, w Wielkiej Brytanii istnieje system legalizacji obejmujący również normy dotyczące wydajności i procedury testowe dla zautomatyzowanych urządzeń do pobierania próbek [111, MCERTS 2017].

5.3.5.4.2 Próbki punktowe

Próbki punktowe, określane również jako próbki jednorazowe, to próbki indywidualne (dyskretne) pobierane w losowych odstępach czasu, niezwiązane z objętością zrzutu [152, ISO 1992]. Próbki punktowe mogą być stosowane na przykład w następujących przypadkach [103, MCERTS 2017]:

- gdy skład ścieków jest względnie stały;
- jakość zrzucanych ścieków wymaga sprawdzenia w określonym momencie, np. dla potrzeb kontroli;
- w zrzucie występują oddzielne fazy, a tym samym nie ma zastosowania zautomatyzowane pobieranie próbek, np. warstewka pływająca po wodzie;
- stężenia substancji docelowych w próbce nie są stabilne, na przykład wskutek rozkładu (np. chlor), parowania (np. LZO, chlor) czy wytrącania (np. rozpuszczone krzemiany);

- zrzut nie jest ciągły (np. z partii lub zbiorników buforowych, czy też przy określonych warunkach atmosferycznych), pod warunkiem, że ścieki są dobrze wymieszane;
- zrzut spowodowany przez awarię instalacji lub przypadkowe uwolnienie wymaga oceny.

Gdy przepływy wody i/lub stężenia substancji są silnie zróżnicowane, próbki punktowe zasadniczo nie są odpowiednie. Niemniej, określone parametry mogą być szacowane wyłącznie w próbkach punktowych, na przykład składniki oleju, smary, związki lotne, tlen rozpuszczony, parametry bakteriologiczne, chlor i siarczek [38, DK EPA 2012], lub przy pomocy pomiaru ciągłego *on-line*, jeżeli jest dostępny dla danego parametru.

5.3.5.5 Sprzęt do pobierania próbek

5.3.5.5.1 Pojemnik na próbki

Dobór pojemnika na próbki jest bardzo ważny dla zachowania czystości próbek (np. dla zapobieżenia zanieczyszczeniu lub utracie próbki wskutek adsorpcji lub ulatniania). W przypadku pobierania próbek ścieków, dla większości parametrów zasadniczo zalecane są pojemniki z tworzywa sztucznego. Pojemniki szklane są zasadniczo stosowane przy pomiarach oleju, smaru, węglowodorów, detergentów i pestycydów [152, ISO 1992].

Norma EN ISO 5667-3:2012 zawiera szczegółowe warunki dotyczące typów pojemników, jakie należy stosować, zależnie od badanego parametru [128, CEN 2012]. Norma ta ma charakter uzupełniający względem innych, bardziej szczegółowych norm pomiarowych, które dostarczają bardziej konkretnych informacji odnośnie wymaganego typu pojemnika oraz jego przygotowania wstępnego (patrz wykaz norm w Załączniku A.2).

Pozostałe czynniki, jakie należy rozważyć przy wyborze pojemników na próbki, obejmują [152, ISO 1992]:

- odporność mechaniczną i cieplną;
- efektywność szczelnego zamknięcia;
- łatwość ponownego otwierania, czyszczenia i ponownego użycia;
- praktyczność rozmiarów, kształtu i masy;
- koszty.

Przykłady pojemników na próbki przedstawiono na Ilustracji 5.1.



Źródło: [244, LUA NRW 2001]

Ilustracja 5.1: Przykładowe pojemniki na próbki

5.3.5.2 Ręczne urządzenia do pobierania próbek

Typowe proste urządzenia wykorzystywane do ręcznego pobierania próbek obejmują wiadra, czerpaki oraz butelki z szerokimi szyjkami, które mogą być zamontowane na odpowiednio długim uchwycie. Inną możliwością jest wykorzystanie urządzeń próbkujących Ruttnera lub Kemmerera posiadających rurę z uchylną pokrywą na obu końcach.

Przykład czepaka probierczego z uchwytem przedstawiono na Ilustracji 5.2.



Ilustracja 5.2: Przykład czepaka probierczego z uchwytem

Zasadniczo, urządzenia do pobierania próbek przed użyciem czyszczy się przy użyciu detergentów i wody, a po pracy płucze wodą. Jeżeli badane analyty to detergenty, specjalną uwagę zwraca się na etap płukania. Często urządzenia do pobierania próbek mogą być płukane przed użyciem w strumieniu ścieków, z którego pobierana jest próbka, w celu ograniczenia do minimum ryzyka zanieczyszczenia. Procedura ta jednak nie jest właściwa, jeżeli wywiera wpływ na pomiar (np. analiza olejów i smarów oraz analiza mikrobiologiczna) [152, ISO 1992].

5.3.5.3 Zautomatyzowane urządzenia do pobierania próbek

Próbkowanie zautomatyzowane w celu uzyskania próbek proporcjonalnych do przepływu lub czasu może być realizowane z wykorzystaniem kilku różnych urządzeń, które mogą bazować na pompie łańcuchowej (pompa paternoster), pompie perystaltycznej lub sprężonym powietrzem i/lub podciśnieniu. Urządzenia do pobierania próbek są często przenośne. W zależności od realizowanych zadań, przy wyborze odpowiedniego urządzenia zwykle bierze się pod uwagę kilka czynników, obejmujących [152, ISO 1992]:

- możliwość pobierania próbek mieszanych proporcjonalnych do przepływu i/lub czasu;
- solidność konstrukcji;
- łatwość obsługi i konserwacji;
- możliwość podnoszenia próbek na wymaganą wysokość;
- możliwość bezobsługowego działania przez długi czas;
- precyzję i dokładność objętościowego poboru próbki;
- możliwość regulacji odstępów czasu między różnymi próbkami;
- możliwość pobierania próbek ze środowisk pod ciśnieniem;
- możliwość chłodzenia próbek i/lub dodawania środków konserwujących;
- koszty.

Przykład zautomatyzowanego urządzenia do pobierania próbek przedstawiono na Ilustracji 5.3.



Źródło: [244.LUA NRW 2001]

Ilustracja 5.3: Przykład zautomatyzowanego urządzenia do pobierania próbek

5.3.5.6 Częstotliwość pomiarów/próbkowania

W zależności od liczby pobieranych próbek, 24-godzinne próbki mieszane proporcjonalne do przepływu zasadniczo pozwalają na reprezentatywne przedstawienie długoterminowej charakterystyki emisji.

Typowe częstości pomiaru/próbkowania związane z 24-godzinnymi próbkami mieszanymi proporcjonalnymi do przepływu:

- raz dziennie (codziennie);
- raz na tydzień (co tydzień);
- raz na dwa tygodnie (co dwa tygodnie);
- raz w miesiącu (co miesiąc);
- raz na dwa miesiące (co dwa miesiące);
- raz na trzy miesiące (kwartalnie).

Codzienny pomiar umożliwia obliczenie reprezentatywnej średniej rocznej (patrz punkt 5.3.6), podczas gdy w przypadku innych częstości obliczona średnia zasadniczo reprezentuje jedynie dni pobierania próbek. Tym samym, bardziej dokładne jest nazywanie go 'średnią z próbek pozyskanych w trakcie jednego roku' (patrz punkty 3.4.4.2 i 5.3.6), niż średnią roczną. W przypadku próbek punktowych, częstości mogą być takie same, ale próbki reprezentują wyłącznie krótki okres ich pobierania.

Wyższe częstości wiążą się z większym obciążeniem roboczym i wyższymi kosztami. W przypadku zautomatyzowanych urządzeń do pobierania próbek, obciążenie robocze dotyczące pobierania próbek może nie być tak istotne, ale dodatkowe analizy spowodują istotne dodatkowe obciążenia i koszty. Zatem, częstość pomiarów/próbkowania powinna odzwierciedlać takie kryteria, jak (patrz także punkt 3.3.2):

- charakterystyka emisji;
- ilość uwolnionego zanieczyszczenia;
- zmienność stężenia zanieczyszczenia;
- możliwość oceny wydajności oczyszczalni ścieków, w szczególności poprzez pomiar parametrów sumarycznych;
- przewidywany wpływ zanieczyszczenia na środowisko.

Rozdział 5

Konieczne może być zwiększenie częstotliwości pobierania próbek przy innych niż normalne warunkach eksploatacji, np. podczas rozruchu procesu/installacji lub w trakcie nieoczekiwanych niskich lub wysokich dopływów do oczyszczalni ścieków. Konieczne jest właściwe ważenie wyników pomiarowych, jeżeli rezultaty otrzymane w okresach zwiększonych częstotliwości pobierania próbek mają być wykorzystane do obliczania wartości średnich.

Do dobrej praktyki należy pomiar ciągły przepływu ścieków do wód odbiornika (patrz punkty 5.3.3). Umożliwia to obliczenie obciążenia emisji w dowolnym momencie.

W przeciwieństwie do 24-godzinnych próbek mieszanych proporcjonalnych do przepływu, próbki punktowe pozwalają na uzyskanie jedynie 'migawki' długoterminowej charakterystyki emisji. W indywidualnych przypadkach może to wystarczyć, ale jeżeli zachodzi konieczność przedstawienia reprezentatywnych danych dla dłuższych okresów, wymagana jest duża liczba próbek punktowych lub wskazane jest pobieranie 24-godzinnych próbek mieszanych proporcjonalnych do przepływu.

5.3.5.7 Przenoszenie i przechowywanie próbek

Norma EN ISO 5667-3:2012 zawiera ogólne informacje dotyczące zabezpieczenia i przenoszenia próbek wody, włącznie z maksymalnymi czasami przechowywania [128, CEN 2012]. Norma ta ma charakter uzupełniający względem innych, bardziej szczegółowych norm pomiarowych, które dostarczają bardziej konkretnych informacji odnośnie zalecanych technik zabezpieczania próbek i temperatury ich przechowywania, a także trwałości próbek (patrz wykaz norm w Załączniku A.2).

Poniższe środki mogą być konieczne w celu zabezpieczenia stężeń zanieczyszczeń, które mogą się zmieniać w trakcie przechowywania próbek, zależnie od składu ścieków i konkretnej substancji zanieczyszczającej:

- przechowywanie próbki w ciemności;
- chłodzenie próbki;
- filtracja próbki;
- stabilizacja próbki kwasami, alkaliami lub innymi substancjami chemicznymi;
- ponowne rozpuszczanie wytrąconych osadów.

Przykład zabezpieczenia próbki przedstawiono na Ilustracji 5.4.



Źródło: [244, LUA NRW 2001]

Ilustracja 5.4: Przykład zabezpieczenia próbki

Maksymalny czas przechowywania zależy od mierzonego zanieczyszczenia/parametru, ale również od matrycy ścieków. Podstawowym zaleceniem jest, aby czas transportu i przechowywania był możliwie jak najkrótszy. Należy podjąć starania, aby analiza została rozpoczęta w ciągu 24 godzin od pobrania próbek. Tam, gdzie logistyka na to nie pozwala, próbki mogą być badane do 48 godzin po pobraniu lub mogą wymagać zamrożenia [38, DK EPA 2012]. Maksymalny czas przechowywania zależy także od przewidywanych stężeń. Jeżeli przewiduje się niskie stężenia, konieczne może być natychmiastowe przeprowadzenie analizy.

Zwykle, można łatwo znaleźć (akredytowane) laboratorium w pobliżu miejsca pobierania próbek, które będzie w stanie przeprowadzić analizy najpowszechniejszych parametrów ścieków (np. zawiesina ogólna, TOC lub ChZT, substancje odżywcze, metale). Kiedy natomiast wymagana jest analiza określonych zanieczyszczeń organicznych, może to być zadanie dla specjalistycznych laboratoriów. Wówczas ważna staje się taka organizacja transportu, aby ograniczyć do minimum czas między pobraniem próbek a analizą [38, DK EPA 2012].

Jest istotne, aby uwzględnić instrukcje laboratoryjne dotyczące użycia pojemników na próbki oraz zabezpieczenia próbek przed i po ich pobraniu. Na przykład, niektóre pomiary wymagają, żeby po napełnieniu pojemnika nie pozostała w nim żadna przestrzeń wypełniona powietrzem tak, aby zapobiec utracie składników lotnych. Natomiast w przypadku innych należy zostawić pewną przestrzeń, aby umożliwić dodanie rozpuszczalników do ekstrakcji po przybyciu do laboratorium. Pojemniki na próbki mogą wymagać wcześniejszego przygotowania, np. przez dodanie środków zabezpieczających przed wysyłąką [103, MCERTS 2017].

Nieuwzględnienie instrukcji laboratoryjnych przy pobieraniu próbek może skutkować nieprawidłowymi wynikami analitycznymi. W szczególności, gdy pobieranie próbek i analizę wykonują różne laboratoria, należy ustanowić procedurę mającą na celu zapewnienie właściwej jakości wyników pomiarów [103, MCERTS 2017]. Audyt tych procedur stanowi część akredytacji zgodnie z normą EN ISO/IEC 17025:2017 [1, CEN 2017] (patrz także punkty 3.4.1 i 3.4.2).

5.3.5.8 Analiza

5.3.5.8.1 Przegląd

Zalecenia ogólne dotyczące analizy wody obejmują poniższe elementy [103, MCERTS 2017]:

- instrukcje obsługi przyrządów, procedury kalibracji oraz kontrole działania powinny być w pełni udokumentowane i dostępne dla personelu;
- procedury kalibracji przyrządów i kontrole działania powinny być przeprowadzane w odpowiednich odstępach czasu i należy przechowywać rejestr potwierdzający zachowanie kalibracji urządzeń;
- wszystkie przyrządy należy poddawać odpowiedniej konserwacji i przechowywać rejestr stosownych czynności, zarówno jeżeli są wykonywane przez jednostkę zewnętrzną np. producenta przyrządu, jak i we własnym zakresie;
- warunek konieczny stanowi możliwość śledzenia historii kalibracji urządzeń takich, jak wagi, termometry, zegary, automatyczne pipety, zgodnie z normami EN lub, jeżeli nie są dostępne, z normami ISO lub krajowymi, a także dostęp do wszelkich stosownych certyfikatów i rejestrów;
- skalibrowane urządzenia należy wyraźnie oznaczyć celem identyfikacji przez personel.

Wymienione powyżej kwestie są regularnie kontrolowane w przypadku laboratorium akredytowanego zgodnie z EN ISO/IEC 17025:2017 [1, CEN 2017].

Kolejne punkty zawierają informacje dotyczące określonych aspektów monitoringu dla najpowszechniejszych parametrów wody, włączając zasady wykonywania pomiarów. Szerszy, ale wciąż niekompletny wykaz szczegółowych norm dotyczących pomiarów emisji do wody, wraz z informacjami dotyczącymi zakresów i ograniczeń pomiarowych, podano w Załączniku A.2. Badania toksyczności i całościową ocenę ścieków opisano w punkcie 5.5.

5.3.5.8.2 Adsorbowane organicznie związane chlorowce (AOX)

Parametr AOX jest zwykle określany zgodnie z normą EN ISO 9562:2004. Związki organiczne zawarte w próbce zakwaszonej wody są adsorbowane na węglu aktywnym poprzez wstrząsanie, mieszanie lub procedurę kolumnową. Następnie, nieorganiczne halogenki są usuwane z obciążonego węgla aktywnego przez płukanie. Ostatecznie, węgiel aktywny jest spalany i gazy spalinowe przechodzą przez roztwór absorpcyjny. Uzyskane jony halogenkowe są oznaczane w drodze miareczkowania argentometrycznego (np. mikrokulometria). Metoda ta ma zastosowanie wobec próbek do badań o stężeniach AOX przekraczających 10 µg/l i stężeniach chlorku poniżej 1 g/l. Alkohole, związki aromatyczne czy kwasy karboksylowe mogą dawać ujemną polaryzację (np. w przypadku stężeń rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) przekraczających 100 mg/l) [96, CEN 2004].

Przykład analizatora AOX przedstawiono na Rysunku 5.5.



Źródło: [243, DE UBA 2016]

Ilustracja 5.5: Przykład analizatora AOX

Parametr AOX daje wskazanie ogólnego poziomu związków halogenoorganicznych w próbkach wody (związki chloro-, bromo- i jodo-organiczne). Związki fluoroorganiczne nie podlegają tej metodzie. Ponadto, odzyskiwanie związków lotnych oraz niektórych związków heteropolarnych i hydrofilowych (np. kwasów chlorooctowych) jest niepełne. Wysokie stężenia związków organicznych lub chlorku mogą kolidować z pomiarami AOX i tym samym wymagać rozcieńczania próbek lub zastosowania alternatywnej metody [96, CEN 2004].

Do parametrów alternatywnych należą EOX (ekstraktywne organicznie związane chlorowce), których oznaczenie jest oparte na ekstrakcji ciecz-ciecz chlorowcowanych związków organicznych przy pomocy rozpuszczalnika niepolarnego takiego, jak heksan. Po rozdzieleniu faz, rozpuszczalnik jest spalany i gazy spalinowe przechodzą przez roztwór absorpcyjny. Następnie, uzyskane jony halogenkowe są oznaczane w drodze miareczkowania argentometrycznego (np. mikrokulometria) [281, Analytik Jena 2007]. Wadą parametru EOX jest to, że obejmuje on wyłącznie niepolarne związki organiczne i tym samym wartości AOX są generalnie wyższe od wartości EOX. W roku 2017 nie było normy EN lub ISO dotyczącej pomiaru EOX, jednak istniało kilka norm krajowych (patrz Załącznik A.2) [121, CEN 2018], [122, ISO 2018].

Inną alternatywą jest użycie zmodyfikowanego parametru AOX, SPE-AOX (rozpuszczone adsorbowane organicznie związane chlorowce po ekstrakcji do fazy stałej), który jest opisany w informacyjnym Załączniku A normy EN ISO 9562:2004. W tej metodzie próbka do badań jest filtrowana, po czym chlorowcowane związki organiczne są oddzielane od nieorganicznych halogenków przy użyciu ekstrakcji do fazy stałej kopolimerem styrenowo-diwinylbenzenowym.

Następnie, uzyskany ekstrakt jest analizowany z wykorzystaniem tradycyjnej metody AOX. Metoda SPE-AOX toleruje stężenia chlorku do 100 g/l i stężenia RWO do 1 g/l. Jakkolwiek, w porównaniu do tradycyjnej metody AOX, metoda SPE-AOX nie obejmuje chlorowcowanych związków organicznych, które są związane z cząstkami i wykazuje niższy stopień odzysku dla polarnych chlorowcowanych związków organicznych. Tym samym, porównywalności wyników uzyskanych z wykorzystaniem metody SPE-AOX z wynikami tradycyjnej metody AOX nie można przyjąć za gwarantowaną [96, CEN 2004], [282, Wasserchemische Gesellschaft 1999]. Nie mniej, zasadniczo można założyć, że metoda SPE-AOX zapewnia wyższy stopień odzysku dla chlorowcowanych związków organicznych, niż metoda EOX. Zostało to przykładowo wykazane w przypadku ścieków z zakładów chloro-alkalicznych o wyższych stężeniach chlorku [140, COM 2014].

AOX można podzielić na adsorbowany organicznie związany chlorek, bromek i jodek, analizując wspomniany wcześniej roztwór absorpcyjny z wykorzystaniem chromatografii jonowej z badaniem przewodności zamiast stosowania miareczkowania argentometrycznego [287, Oleksy-Frenzel i in. 2000], [288, Kinani i in. 2018]. Jakkolwiek, w 2017 roku nie było dostępnych żadnych norm EN lub ISO [121, CEN 2018], [122, ISO 2018].

Ze względu na ważność dla środowiska poli- i perfluorowanych związków organicznych, w ostatnich latach opracowano zmodyfikowane metody AOX w celu oznaczenia adsorbowanego organicznie związanego fluorku [289, Wagner et al. 2013], [290, Willach et al. 2016]. Jednakże, w roku 2017 nie było dostępnych żadnych norm EN lub ISO [121, CEN 2018], [122, ISO 2018].

5.3.5.8.3 Azot amonowy (NH₄-N)

Azot amonowy (NH₄-N) zawiera wolny amoniak (NH₃) i amon (NH₄⁺). NH₄-N jest zwykle mierzony w celu kontroli etapu nityfikacji biologicznej oczyszczalni ścieków lub kontroli toksyczności ścieków, ponieważ wolny amoniak w stężeniach przekraczających około 0,2 mg/l może powodować śmiertelne skutki u kilku gatunków ryb [200, Sawyer et in. 2003]. Udział amoniaku w NH₄-N zależy od odczynu pH: przy wartościach pH poniżej 8 amoniak stanowi mniej niż 10 %; przy pH poniżej 7 stanowi on mniej niż 1 %.

W roku 2017 dostępne były dwie normy EN dotyczące pomiaru azotu amonowego, EN ISO 11732:2005 oparta na analizie przepływu [201, CEN 2005] oraz EN ISO 14911:1999 oparta na chromatografii jonowej [210, CEN 1999]. Ponadto, istniał szereg norm ISO i norm krajowych (patrz Załącznik A.2).

Przy gromadzeniu i ocenie danych dla potrzeb kontroli dokumentów BREF jest istotne, aby były one w tym samym formacie, ponieważ stężenia mogą być wyrażone jako jonowe (tj. stężenie jonów NH₄) lub azotu obecnego w postaci amoniaku i amonu (tj. NH₄-N).

W czasie opracowywania niniejszego dokumentu (2018) istniała tendencja, aby nie definiować BAT-AEL dla NH₄-N, ale raczej stosować je do opisanie wydajności biologicznej oczyszczalni ścieków. Zamiast tego, wartości BAT-AEL zostały określone dla azotu całkowitego (AC) lub całkowitego azotu nieorganicznego (N_{inorg}), jako że te parametry lepiej odzwierciedlają potencjał eutrofizacji (patrz punkt 5.3.5.8.13).

5.3.5.8.4 Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT_n)

Parametr BZT_n mierzy ilość rozpuszczonego tlenu zużytego w trakcie biochemicznego utleniania substancji organicznych i/lub nieorganicznych w określonych warunkach po *n* dniach, zwykle pięciu lub siedmiu (BZT₅ lub BZT₇). Dwie normy EN były dostępne w 2017 roku. W przypadku normy EN 1899-1, próbki wody są rozcieńczane i dodawane jest nasienie mikroorganizmów aerobowych wraz z alilotiomocznikiem w celu powstrzymania nityfikacji. W przypadku EN 1899-2, analizowane są nierozcieńczone próbki i nityfikacja nie jest wstrzymywana. W obu przypadkach dalej realizowana jest inkubacja w całkowicie napełnionych i zamkniętych butelkach w temperaturze 20 °C w ciemności. Wartość BZT_n jest określana w drodze pomiaru stężenia rozpuszczonego tlenu przed i po inkubacji.

Czas inkubacji wynoszący 5 dni został wykorzystany w wielu krajach europejskich, podczas gdy kilka państw skandynawskich przyjęło 7 dni, co pozwala na uniknięcie pracy w weekendy. Wartości BZT₅ są typowo wyższe niż wartości BZT₇, [145, CEN 1998], [146, CEN 1998].

BZT₅ było od dawna stosowane i jest nadal używane do monitorowania ścieków z biologicznych oczyszczalni ścieków. Jakkolwiek, w czasie opracowywania niniejszego dokumentu (2018) istniała tendencja, aby nie definiować wartości BAT-AEL dla BZT₅, ale raczej użyć je do opisanie wydajności biologicznej oczyszczalni ścieków, ponieważ BZT₅ wykazuje pewne wady:

- wynik pomiaru zależy od warunków lokalnych (np. materiał inokulacyjny);
- niepewność pomiaru dla BZT₅ jest wyższa, niż dla TOC/ChZT;
- wynik pomiaru jest dostępny wyłącznie po kilku dniach i tym samym nie może być wykorzystany do sterowania biologiczną oczyszczalnią ścieków.

Zamiast BZT₅, parametr TOC może być stosowany, ponieważ można go szybciej określić, chociaż TOC faktycznie reprezentuje ilość organicznie związanego węgla w próbce, nie zaś rzeczywiste zapotrzebowanie tlenu.

5.3.5.8.5 Chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT)/Całkowity węgiel organiczny (TOC)

Parametr ChZT jest powszechnie stosowany do pośredniego pomiaru ilości związków organicznych w wodzie poprzez pomiar masy tlenu niezbędnego dla ich pełnego utlenienia do dwutlenku węgla. Najbardziej rozpowszechnione metody ChZT wykorzystują chromian jako czynnik utleniający, a sole rtęci do ograniczania wpływu chlorku nieorganicznego. W 2017 roku nie było normy EN odnoszącej się do pomiaru ChZT, ale istniało kilka norm ISO oraz krajowych (patrz Załącznik A.2).

Potencjalne zakłócenia powodowane przez inne substancje oraz stopień, w jakim utleniane są związki organiczne, zależą od czynnika utleniającego i warunków reakcji [278, Janicke 1983]. Tym samym, porównywalności wyników uzyskanych z wykorzystaniem różnych metod ChZT nie można przyjąć za gwarantowaną. Na przykład, nie zaleca się stosowania nadmanganianu ('wskaźnik nadmanganianowy', czasami określane jako ChZT_m) do oznaczania związków organicznych w ściekach, ponieważ utlenianie zasadniczo jest niepełne [279, CEN 1995], [295, Kolb i in. 2017].

Parametr TOC jest wykorzystywany do bezpośredniego pomiaru ilości związków organicznych w wodzie. Najbardziej rozpowszechnione metody wykorzystują komorę spalania do pełnego utlenienia substancji organicznych do dwutlenku węgla, który następnie jest mierzony przy pomocy spektrometrii IR. Węgiel nieorganiczny (IC), taki jak węgiel i wodorowęglan, nie jest ujęty w parametrze TOC, natomiast węgiel elementarny, cyjanian i tiocyjanian są w nim ujęte. Norma EN 1484:1997 określa metodę bezpośrednią i różnicową pomiarów TOC. W przypadku metody bezpośredniej, próbki są zakwaszane i IC jest wymywany przed analizą. Wynik jest czasami określane jako niewymywalny węgiel organiczny (NPOC). Wadą tej metody jest to, że LZO mogą również zostać (częściowo) wymyte. W przypadku metody różnicowej, węgiel całkowity (TC) i IC są mierzone oddzielnie, zaś TOC oblicza się odejmując IC od TC. Stosowanie metody różnicowej wymaga, aby wartość TOC była wyższa niż IC, lub miała podobną wielkość, ponieważ w przeciwnym wypadku niepewność pomiaru staje się wysoka [110, CEN 1997].

Stosunek ChZT/TOC jest zwykle charakterystyczny dla konkretnego zakładu/lokalizacji. Zasadniczo, wartości ChZT są wyższe, niż wartości TOC. Dla związków organicznych proporcja ChZT/TOC teoretycznie zmienia się w zakresie od 0,67 (kwas szczawiowy) do 5,3 (metan). Wyższe wartości ChZT/TOC można uzyskać, gdy ścieki zawierają utleniające związki nieorganiczne (np. siarczyn, Fe²⁺). W praktyce, stosunek ChZT/TOC zwykle mieści się między 2,0 a 4,0. Pod koniec lat 90-tych ubiegłego wieku przeprowadzono w Niemczech badanie proporcji ChZT/TOC w ściekach końcowych wielu branż przemysłowych [88, Braun i in. 1999]. W wielu przypadkach, stosunek wynoszący 3,0 został uznany za dobre przybliżenie (np. jest wykorzystywany w rejestrze E-PRTR [147, EC 2006]).

W niektórych państwach członkowskich istnieje tendencja do zastępowania ChZT przez TOC ze względów ekonomicznych i środowiskowych. Stosowania chromianu i ręci, niezbędnych do oznaczenia ChZT, można uniknąć określając wartość TOC, co jest również łatwiejsze do zaauto-matyzowania. Obydwie metody posiadają ograniczenia mogące mieć wpływ na ich stosowanie.

W czasie opracowywania niniejszego dokumentu (2018) istniała tendencja preferowania pomiaru TOC we wnioskach BAT, ponieważ nie opiera się on na stosowaniu bardzo toksycznych związków. W niektórych przypadkach, poziomy emisji związane z BAT (BAT-AEL) były ustalane dla TOC i ChZT do stosowania jako wzajemne alternatywy (np. w dokumentach BREF dla wspólnych systemów oczyszczania/zarządzania ściekami i spalinami w sektorze chemicznym (CWW BREF) [154, COM 2016], dla dużych obiektów energetycznego spalania (LCP BREF) [277, COM 2017] i dla oczyszczania odpadów (WT BREF) [280, COM 2017]). Jednakże, brak wystarczających danych dotyczących emisji TOC w niektórych przypadkach uniemożliwił ustalenie wartości BAT-AEL dla TOC, tak więc uwzględniono tylko ogólną uwagę dotyczącą potencjalnego zastąpienia ChZT (np. w dokumentach BREF dotyczących rafinacji oleju mineralnego i gazu (REF BREF) [143, COM 2015] oraz produkcji paneli drewnopochodnych (WBP BREF) [195, COM 2016]).

5.3.5.8.6 Chrom (VI)

Ze względu na swój rakotwórczy charakter, chrom(VI), określane również jako chrom sześćwartościowy, jest czasami mierzony niezależnie od całkowitej zawartości chromu (patrz punkt 5.3.5.8.10). Rozpuszczony chrom(VI) generalnie składa się z chromianu (CrO_4), chromianu wodoru (HCrO_4) i dichromianu (Cr_2O_7). Równowaga między tymi rodzajami zależy od odczynu pH i stężenia chromu całkowitego(VI).

W roku 2017 dostępne były dwie normy EN dotyczące pomiaru chromu(VI) w drodze analizy przepływu, ale tylko jedna z nich: EN ISO 23913:2009, może zostać wykorzystana dla ścieków. Dla potrzeb realizacji pomiaru, próbka jest w miarę potrzeby filtrowana i wprowadzana do strumienia nośnika tak, że chrom(VI) reaguje z 1,5-difenyłkarbazydem tworząc czerwono-fioletowy kompleks, który jest mierzony spektrofotometrycznie przy 544 nm [212, CEN 2009]. Alternatywnie, chromian może również być mierzony z wykorzystaniem chromatografii jonowej zgodnie z normą EN ISO 10304-3:1997 [258, CEN 1997].

5.3.5.8.7 Cyjanek

W roku 2017 istniały dwie normy EN dostępne dla potrzeb pomiaru cyjanu, EN ISO 14403-1:2012, która jest oparta na wstrzykowej analizie przepływowej (FIA) [260, CEN 2012] i EN ISO 14403-2:2012, oparta na analizie przepływu ciągłego (CFA) [261, CEN 2012]. Obydwie z wyżej wymienionych norm EN różnią się cyjanek wolny (łatwo uwalniany) i cyjanek całkowity. Cyjanek wolny zawiera jony cyjanu (tj. CN) oraz cyjanek związany w słabych kompleksach metalu i cyjanu, który uwalnia cyjanowodór (tj. HCN) przy pH 3,8. Cyjanek całkowity zawiera również silniejsze kompleksy metal-cyjanek z wyłączeniem cyjanu związanego w kompleksach kobaltu, złota, platyny, rodu i rutenu, z których odzyskiwanie może być częściowe [260, CEN 2012], [261, CEN 2012].

Dla potrzeb oznaczenia cyjanu całkowitego, cyjanek związany w kompleksach jest rozkładany promieniowaniem UV przy pH 3,8. W przypadku normy EN ISO 14403-1:2012, uzyskany cyjanek wodoru jest oddzielany w drodze dyfuzji na membranie hydrofobowej w temp. 30–40 °C i absorbowana w roztworze wodorotlenku sodu. W przypadku normy EN ISO 14403-2:2012, transfer cyjanu wodoru może również być realizowany w drodze destylacji w 125 °C. Następnie, cyjanek absorbowany w roztworze wodorotlenku sodu reaguje z chloraminą-T do chlorku cyjanu, który z kolei reaguje z kwasem pirydino-4-karboksylowym i kwasem 1,3-dimetylobarbiturowym dając czerwony barwnik mierzony spektrofotometrycznie. Oznaczenie cyjanu wolnego jest przeprowadzane zgodnie z bardzo zbliżoną procedurą, gdzie główną różnicą jest brak etapu rozkładu przez promieniowanie UV [260, CEN 2012], [261, CEN 2012].

Niezależnie od obu powyższych norm EN, w roku 2017 istniał szereg norm ISO (patrz Załącznik A.2). Ze względu na operacyjny charakter definicji cyjanku w różnych normach, a także potencjalne zakłócenia, porównywalności wyników uzyskanych z wykorzystaniem różnych metod nie można przyjąć za gwarantowaną.

5.3.5.8.8 Zawartość oleju węglowodorowego (ZOW)

Norma EN ISO 9377-2:2000 określa metodę oznaczania zawartości oleju węglowodorowego (ZOW) jako sumę stężeń związków ekstrahowanych i analizowanych zgodnie ze zdefiniowaną procedurą. Wskaźnik ZOW obejmuje alifatyczne, alicykliczne, aromatyczne lub aromatyczne alkilopodstawione węglowodory o długim łańcuchu lub rozgałęzione i może być mierzony w stężeniach powyżej 0,1 mg/l. Zawartości lotnego oleju mineralnego nie można oznaczać ilościowo. Dla potrzeb pomiaru, próbka wody jest ekstrahowana przy użyciu pojedynczego rozpuszczalnika węglowodorowego o temperaturze wrzenia między 36 a 69 °C. Następnie, substancje polarne są usuwane z ekstraktu w drodze oczyszczania środkiem Florisil® (silnie sproszkowany syntetyczny żel magnezytowo-silikatowy). Później, oczyszczony ekstrakt jest analizowany z wykorzystaniem chromatografii gazowej (CG) z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID). Mierzona jest całkowita powierzchnia pików między *n*-dekanem (C₁₀H₂₂) a *n*-tetrakontanem (C₄₀H₈₂). Stężenie oleju mineralnego jest określane ilościowo w odniesieniu do wzorca zewnętrznego obejmującego dwa określone oleje mineralne i obliczana jest zawartość oleju węglowodorowego [97, CEN 2000].

W przeszłości, wskaźnik ZOW był często oznaczany w drodze ekstrakcji rozpuszczalnikiem chlorowcowanym, po czym wykonywano spektrometrię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Metody te zostały zarzucone ze względu na potencjalne zużycie ozonu przez stosowane rozpuszczalniki. Inna metoda ZOW według prEN ISO 9377-1:2000 (ISO/DIS 9377-1:2000) została oparta na ekstrakcji rozpuszczalnika, oczyszczaniu środkiem Florisil®, parowaniu rozpuszczalnika i grawimetrii, jednak czułość była niska w porównaniu z EN ISO 9377-2, ponieważ oznaczane mogą być wyłącznie stężenia ZOW powyżej 5 mg/l [202, Nordic Council 2003]. Projekt normy prEN ISO 9377-1:2000 (ISO/DIS 9377-1:2000) został wycofany w 2003 r.

Biorąc pod uwagę operacyjny charakter definicji ZOW w normie EN ISO 9377-2:2000, porównywalności wyników z rezultatami uzyskanymi przy wykorzystaniu innych metod nie można przyjąć za gwarantowaną.

Niezależnie od ZOW, dostępnych jest kilka norm EN dotyczących pomiaru indywidualnych związków węglowodorowych, np. dla jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) oraz lotnych węglowodorów chlorowcowanych [121, CEN 2018].

5.3.5.8.9 Rtęć

W 2017 roku dostępne były dwie specjalne normy EN dotyczące pomiaru rtęci. Norma EN ISO 12846:2012 opisuje metodę wykorzystującą spektrometrię absorpcji atomowej (AAS) ze wzbogaceniem lub bez (technika zimnej pary). W przypadku pomiaru bez wzbogacenia, jedno- i dwuwartościowe rodzaje rtęci włączając organiczne związki rtęci są przekształcane w rtęć dwuwartościową przez utlenianie bromianem potasu/bromkiem potasu, a następnie redukowane do rtęci elementarnej przy pomocy chlorku cyny(II). Następnie, rtęć elementarna jest usuwana z roztworu i mierzona przy pomocy AAS. Jeżeli stosowany jest etap wzbogacania, usunięta rtęć elementarna jest koncentrowana na adsorbencie odpowiednim do amalgamacji (np. siatka ze złota i platyny), a następnie desorbowana przez szybkie podgrzewanie przed pomiarem AAS [206, CEN 2012]. Norma EN ISO 17852:2008 bazuje na atomowej spektrometrii fluorescencyjnej (AFS). Podobnie do EN ISO 12846:2012, związki rtęci są najpierw utleniane bromianem potasu/bromkiem potasu, a następnie redukowane chlorkiem cyny(II), po czym następuje usuwanie wytworzonej rtęci elementarnej. Ta ostatnia jest następnie wzbudzana przez promienie UV i następuje pomiar emitowanej radiacji [207, CEN 2008].

Rtęć można również mierzyć z wykorzystaniem metody spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS) zgodnie z normą EN ISO 17294-2:2016 (patrz punkt 5.3.5.8.10) [208, CEN 2016].

5.3.5.8.10 Metale i inne pierwiastki

W roku 2017 dostępnych było kilka norm EN dotyczących pomiaru metali i innych pierwiastków [121, CEN 2018].

Norma EN ISO 17294-2:2016 opisuje oznaczenie wybranych pierwiastków z wykorzystaniem metody spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS). Dla potrzeb pomiaru, próbka jest wprowadzana do plazmy o częstotliwości radiowej, gdzie procesy transferu energii generowane przez plazmę powodują desolvatację, rozkład, atomizację i jonizację pierwiastków. Następnie, wytwarzane jony są ekstrahowane przez pompowany w zróżnicowany sposób interfejs próżniowy ze zintegrowaną optyką jonową, z rozdzielaniem w oparciu o stosunek masy do ładunku przez spektrometr masowy, a następnie wykrywane, zwykle przez zespół ciągłego multiplikatora dynodowo-elektronowego [208, CEN 2016]. Mówiąc ogólnie, ICP-MS jest najbardziej uniwersalną i czułą metodą do pomiarów wielopierwiastkowych, ale jednocześnie jest najbardziej kosztowna.

Norma EN ISO 11885:2009 może być wykorzystywana przy pomiarze pierwiastków metodą spektrometrii emisji optycznej z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES). Dla potrzeb ICP-MS, próbki są wprowadzane do plazmy o częstotliwości radiowej, gdzie następuje wzbudzenie generowanych atomów i jonów. Charakterystyczne widma emisji są rozpraszane przez spektrometr z siatką dyfrakcyjną i wartości natężenia światła na określonych długościach fal są mierzone przez detektor [187, CEN 2009]. Rtęć zwykle nie jest mierzona metodą ICP-OES, ponieważ normalnie nie jest ona wystarczająco czuła (patrz punkt 5.3.5.8.9).

Przykład spektrometru emisji optycznej z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej pokazano na Ilustracji 5.6.



Źródło: [243, DE UBA 2016]

Ilustracja 5.6: Przykład spektrometru emisji optycznej z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej

Norma EN ISO 15586:2003 opisuje metodę pomiaru 17 pierwiastków śladowych przy wykorzystaniu spektrometrii absorpcji atomowej (AAS) z atomizacją elektrotermiczną w piecu grafitowym. Dla potrzeb pomiaru, roztwór próbki jest wstrzykiwany do podgrzewanego elektrycznie pieca grafitowego, gdzie jest suszony, pirolizowany i rozpylany. W ten sposób wygenerowane atomy są mierzone spektrofotometrycznie z wykorzystaniem źródeł światła właściwych dla określonego pierwiastka (lub pierwiastków) [209, CEN 2003]. Inne normy AAS oparte na atomizacji płomieniowej lub atomizacji elektrotermicznej są dostępne dla określonych pierwiastków, np. do pomiaru Al, Ca, Cd, Cr i Mg [121, CEN 2018]. W przeszłości, wadą metody AAS w porównaniu do ICP-MS oraz ICP-OES było to, że możliwy był pomiar tylko jednego pierwiastka naraz. Jednakże, wysokiej rozdzielczości ciągłe przyrządy wejściowe AAS stały się komercyjnie dostępne kilka lat temu (w roku 2003 dla atomizacji płomieniowej i w 2007 roku dla atomizacji elektrotermicznej), co umożliwia sekwencyjne, a także, zależnie od warunków, równoczesne oznaczanie wielu pierwiastków [213, Resano i in. 2013].

Powszechne kationy alkaliczne i metali ziem alkalicznych (tj. Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} i Ba^{2+}) mogą być również mierzone przy użyciu chromatografii jonowej zgodnie z normą EN ISO 14911:1999 [210, CEN 1999].

Wyżej wymienione metody zasadniczo mierzą rozpuszczoną frakcję pierwiastków. Gdy zachodzi potrzeba określenia całkowitego stężenia pierwiastka, przed analizą przeprowadzany jest etap mineralizacji próbki, typowo z wykorzystaniem *aqua regia* zgodnie z normą EN ISO 15587-1:2002 lub kwasu azotowego zgodnie z EN ISO 15587-2:2002. Takie metody mineralizacji mają charakter empiryczny i mogą nie zapewnić pełnego uwolnienia wszystkich pierwiastków. Jakkolwiek, w przypadku większości zastosowań środowiskowych, uzyskane wyniki są adekwatne do przewidzianego celu [214, CEN 2002], [215, CEN 2002]. Normy EN ISO 11885:2009 i EN ISO 17294-2:2016 opisują niektóre specjalne metody mineralizacji dla określonych pierwiastków (tj. Sn, Ti) [187, CEN 2009], [208, CEN 2016].

5.3.5.8.11 Zawartość fenolu

Zawartość fenolu można oznaczać według normy EN ISO 14402:1999. Jest to konwencja analityczna reprezentująca grupę związków aromatycznych, które tworzą barwne produkty kondensacji w szczególnych warunkach reakcji. Rezultat analityczny jest wyrażany w postaci stężenia fenolu. Norma EN ISO 14402:1999 opisuje dwie metody, obydwie oparte na analizie przepływu: oznaczenie zawartości fenolu (bez destylacji) po ekstrakcji oraz oznaczenie zawartości fenolu (bez destylacji) po destylacji. W przypadku pierwszej metody, próbka jest wprowadzana do strumienia nośnika, gdzie związki fenolowe są utleniane przy pomocy nadmanganianu potasu, zaś powstałe chinony reagują z 4-aminoantypiryną tworząc barwne produkty kondensacji. Te z kolei są ekstrahowane do chloroformu i mierzone spektrofotometrycznie przy 470–475 nm. Aminy aromatyczne również tworzą produkty kondensacji prowadzące do dodatkowej polaryzacji. W przypadku drugiej metody, próbka jest wprowadzana do strumienia nośnika, zakwaszana kwasem ortofosforowym do pH 1,4 i destylowana. Destylat zawiera frakcję związków fenolowych, które mogą być usuwane z parą. Te są utleniane przy pomocy heksacyjanożelazianu(III) potasu, zaś powstałe chinony reagują z 4-aminoantypiryną tworząc żółte produkty kondensacji, które są mierzone spektrofotometrycznie przy 505–515 nm [98, CEN 1999].

Norma ISO 6439:1990 opisuje podobną, ręczną metodę oznaczania zawartości fenolu w oparciu o te same zasady reakcji chemicznych [203, ISO 1990].

Przy pomiarze zawartości fenolu, odzyskiwanie poszczególnych związków fenolowych istotnie się zmienia [154, COM 2016]. Na przykład, norma ISO 6439:1990 przewiduje, że niektóre związki fenolowe z alkilem, aryłem lub podstawnikami nitro w pozycji *para* nie tworzą barw i tym samym nie są mierzone [203, ISO 1990]. Zatem, porównywalności wyników uzyskanych zgodnie z normą EN ISO 14402:1999 z wynikami otrzymanymi przy użyciu innych metod nie można przyjąć za gwarantowaną.

Niezależnie od zawartości fenolu, dostępnych jest kilka norm EN dotyczących pomiaru poszczególnych związków fenolowych, np. dla niektórych chlorofenoli, nitrofenoli i alkilofenoli [121, CEN 2018].

5.3.5.8.12 Siarczek

Poziomy emisji BAT-AEL dotyczące emisji siarczku do wody zostały określone w niektórych wnioskach BAT (np. dla łatwo uwalnianego siarczku w dokumencie BREF dotyczącym produkcji żelaza i stali (IS BREF) [142, COM 2013] oraz dla siarczku w BREF dotyczącym garbowania skór surowych (TAN BREF) [179, COM 2013]. W roku 2017 dostępne były tylko dwie normy ISO, ale żadnej EN [121, CEN 2018], [122, ISO 2018].

Norma ISO 10530:1992 opisuje oznaczanie siarczku rozpuszczonego. Dla potrzeb pomiaru, próbka jest filtrowana, po czym następuje usuwanie i absorpcja siarczku w roztworze octanu cynku. Następnie, dodawane są reagenty, z którymi siarczki reaguje dając błąkit metylenowy, który jest mierzony spektrofotometrycznie przy 665 nm [204, ISO 1992].

Oznaczanie łatwo uwalnianego siarczku zgodnie z normą ISO 13358:1997 następuje według tej samej zasady za wyjątkiem tego, że usuwanie odbywa się przy odczynie pH 4. Łatwo uwalniany siarczek zawiera siarczek rozpuszczony oraz, w różnym stopniu, niektóre siarczki nierozpuszczone, zależnie od ich rozpuszczalności i właściwości w zakresie starzenia. Przykłady tych ostatnich obejmują: siarczki cynku, żelaza i manganu. Inne siarczki nierozpuszczone, takie jak siarczek rtęci, nie są ujęte [205, ISO 1997].

5.3.5.8.13 Azot całkowity (TN)/Całkowity azot nieorganiczny (N_{inorg})/Całkowity azot Kjeldahla (TKN)

W przypadku korzystania z norm EN, istnieją trzy ogólne sposoby podejścia do oznaczenia azotu całkowitego:

- Pomiar azotu całkowitego jako całkowitego azotu związanego (TN_b) przez utlenianie cieplne z późniejszym chemiluminescencyjnym wykrywaniem tlenków azotu zgodnie z normą EN 12260:2003 [99, CEN 2003].
- Pomiar azotu całkowitego w drodze utleniania chemicznego na mokro przy użyciu perokso-disiarczuanu i dalszy pomiar azotanów zgodnie z EN ISO 11905-1:1998 (metoda Koroleffa) [100, CEN 1998].
- Pomiar azotu całkowitego jako sumy całkowitego azotu Kjeldahla [101, CEN 1993], azotu azotanowego (NO_3-N) i azotu azotynowego (NO_2-N) (dostępne różne normy) [121, CEN 2018].

W zależności od charakterystyki próbki, powyższe trzy sposoby podejścia do oznaczenia azotu całkowitego mogą prowadzić do uzyskania różnych wyników, ponieważ niektóre związki organiczne są w różnym zakresie utleniane. Żadna z tych metod nie obejmuje rozpuszczonego azotu gazowego.

Zamiast TN, parametry N_{inorg} oraz TKN są czasami stosowane w legislacji czy pozwoleniach. Wyżej wymienione definicje (patrz punkt 5.2) wskazują w sposób oczywisty, że parametry nie są równoważne; **tym samym, wyniki analityczne nie są porównywalne**. Zgodnie z definicją, obowiązują następujące formuły: $TN \geq N_{inorg}$ i $TN \geq TKN$.

Przy gromadzeniu i ocenie danych dla potrzeb kontroli BREF, jest istotne, aby miały one ten sam format, ponieważ stężenia dla rodzajów azotu nieorganicznego mogą być wyrażone dla jonów (tj. stężenie jonów NH_4 , NO_2 lub NO_3), albo dla stężenia azotu, jaki występuje w formie tych jonów (tj. NH_4-N , NO_2-N lub NO_3-N).

TN jest często uznawany za bardziej adekwatny parametr, ponieważ wszystkie postacie azotu organicznego i nieorganicznego mogą przyczyniać się do eutrofizacji. AC odzwierciedla działanie całej oczyszczalni ścieków, włączając obróbkę wstępną słabo biodegradowalnych związków azotu organicznego oraz usuwanie części stałych zawierających azot. AC może być mierzony równolegle z TOC. Z kolei, parametr N_{inorg} odzwierciedla efektywność nityfikacji biologicznej i denityfikacji. Literatura wskazuje, że TN potencjalnie zawyża poziom biodostępnego azotu, podczas gdy N_{inorg} potencjalnie zaniża go [148, Seitzinger et al. 1997].

Wspomniane wcześniej badanie ChZT/TOC przeprowadzone w Niemczech pod koniec lat 90-tych ubiegłego wieku pozwoliło również na określenie wielkości stosunku N_{inorg}/TN w ściekach końcowych wielu branż przemysłu. Przeciętnie, około 20 % TN składało się z organicznie związanego azotu [88, Braun i in. 1999].

5.3.5.8.14 Fosfor całkowity (TP)

Parametr fosforu całkowitego obejmuje wszystkie organiczne i nieorganiczne związki fosforu, rozpuszczone lub związane z cząstkami. Nieorganiczne postacie fosforu obejmują ortofosforan (tj. HPO_4 / H_2PO_4) difosforan (tj. $HP_2O_7 / H_2P_2O_7$) i oligo/polifosforany. Organicznie związany fosfor można znaleźć na przykład w biomasie (np. w trifosforanie adenozyne lub w fosfonianach (np. stosowanych jako środek przeciwosadowy przy uzdatnianiu wody chłodzącej).

Istnieje kilka norm EN dotyczących oznaczenia fosforu całkowitego (TP):

- Norma EN ISO 6878:2004 określa metody umożliwiające oznaczenie różnych rodzajów fosforanów przy pomocy spektrofotometrii z wykorzystaniem heptamolibdenianu amonu. Pomiar TP wymaga wcześniejszej mineralizacji próbki przy użyciu perokso disiarczuanu lub kwasu azotowego. Mineralizacja z użyciem perokso disiarczuanu nie jest efektywne przy wysokich stężeniach TOC/ChZT (np. ChZT > 270 mg/l) [184, CEN 2004], [189, Kullwatz i in. 2008].
- Normy EN ISO 15681-1:2004 i EN ISO 15681-2:2004 określają metody analizy przepływu (tj. wstrzykowa analiza przepływowa (FIA) lub analiza przepływu ciągłego (CFA)) [185, CEN 2004], [186, CEN 2004].
- Inną możliwością jest stosowanie spektrometrii emisji optycznej z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES) zgodnie z normą EN ISO 11885:2009 (patrz punkt 5.3.5.8.10) [187, CEN 2009].

W porównaniu z metodą spektrofotometryczną opisaną w normie EN ISO 6878:2004, stosowanie metody ICP-OES zgodnie z opisem w EN ISO 11885:2009 umożliwia większą automatyzację i jednoczesny pomiar innych pierwiastków (np. metali), jednak wymagana też jest większa inwestycja w sprzęt. Wcześniej wspomniane niemieckie badanie ChZT/TOC porównało również wyniki metody spektrofotometrycznej z wynikami ICP-OES dla ścieków końcowych z wielu sektorów przemysłu. Przeciętnie, stosunek TP (spektrofotometria) / TP (ICP-OES) wynosił 0,96 wskazując, że obydwie metody zapewniają w dużym stopniu porównywalne wyniki [88, Braun i in. 1999].

5.3.5.8.15 Zawiesina ogólna (ZO)

Parametr zawiesiny ogólnej (ZO) obejmuje zarówno organiczne, jak i nieorganiczne cząstki zawieszone w cieczy. Jest on zwykle mierzony zgodnie z normą EN 872:2005, która bazuje na filtracji próbki przez włókno szklane z wykorzystaniem próżni lub ciśnienia. Stosowany jest borokrzemianowy filtr z włókna szklanego o masie na jednostkę powierzchni między 50 g/m² a 100 g/m². Następnie, filtr jest suszony w temperaturze 105 °C ± 2 °C, a masa pozostałości zatrzymanej na filtrze jest określana przez ważenie [188, CEN 2005]. Rozmiar porów w filtrach z włókna szklanego o takiej specyfikacji wynosi około 1 µm [286, Sterlitech 2017].

Parametr ZO można wykorzystać do opisu efektywności technik usuwania części stałych podczas oczyszczania ścieków. W niektórych przypadkach, poziomy ZO korelują z poziomami innych parametrów, mianowicie BZT, ChZT/TOC, fosfor całkowity, azot całkowity i metale [154, COM 2016].

Substancje odpadne (osady) należy odróżnić od ZO, ponieważ reprezentują one subfrakcję ZO, która osadza się w konkretnych warunkach (np. po określonym czasie osiadania). Osady mogą być oznaczane objętościowo przy pomocy stożka Imhoffa lub grawimetrycznie [149, CEN 2007] [259, APHA 1999].

Zmętnienie można mierzyć jako jakościowy parametr zastępczy dla zawiesiny (patrz punkt 5.4.1). Norma EN ISO 7027-1:2016 opisuje dwie metody ilościowe, które bazują na pomiarze rozpraszania lub tłumienia monochromatycznego światła podczerwonego, jedno i drugie powodowane przez cząstki. Przyrządy są kalibrowane znormalizowanymi roztworami formazyny, najlepiej pozyskiwanymi ze źródeł komercyjnych lub przygotowywanymi przez mieszanie roztworów heksametylenotetraaminy i hydrazyny. W przypadku próbek wody o niskim zmętnieniu (np. woda do picia), mierzone jest rozproszenie światła (tj. nefelometria), podczas gdy przy opróbkach wody o wysokim zmętnieniu (np. ścieki), mierzone jest tłumienie światła (tj. turbidymetria). Pomiar zmętnienia można łatwiej zautomatyzować niż pomiary ZO, ale wynik zależy od wielkości i kształtu cząstek, a nie tylko od ich stężenia masowego [191, CEN 2016]. W roku 2017 opracowywana była inna norma dotycząca półilościowych metod pomiaru zmętnienia (tj. ISO 7027-2) [122, ISO 2018].

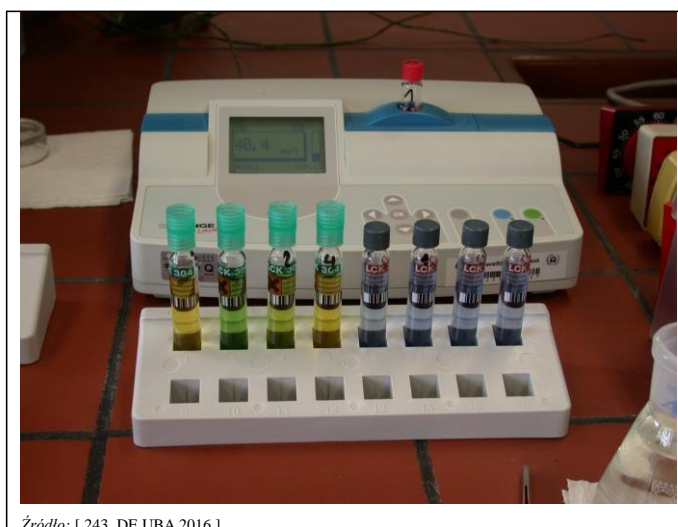
5.3.5.8.16 Zestawy testowe

Zestawy testowe lub szybkie testy stanowią alternatywę dla bardziej tradycyjnych metod analitycznych pomiaru zanieczyszczeń i parametrów sumarycznych w ściekach. Większość zestawów testowych wykorzystuje metody kolorymetryczne. Występują one w dwóch głównych formatach: wykorzystujących komparatory wizualne albo spektrofotometry przenośne lub stacjonarne [103, MCERTS 2017].

Zasadniczo, stosowanie komparatorów wizualnych nie jest zalecane, ponieważ systemy te w znacznym stopniu zależą od użytkownika oraz warunków środowiskowych [103, MCERTS 2017]. Często brakuje im dokładności wymaganej do oceny zgodności z warunkami pozwolenia oraz zdefiniowania poziomów BAT-AEPL, natomiast mogą one pomóc operatorowi oczyszczalni ścieków w zebraniu rzeczywistych danych dotyczących wydajności.

W ostatnich latach zestawy testowe wykorzystujące spektrofotometry weszły na wyższy poziom zaawansowania i jakości. Wiele z nich jest opartych na standardowych metodach laboratoryjnych. Wyniki pomiarów można przechowywać w postaci elektronicznej dla umożliwienia ich śledzenia. Zestawy testowe są dostępne dla wielu parametrów, takich jak ChZT, amoniak, fosforan i żelazo [103, MCERTS 2017].

Przykład zestawu testowego ze spektrofotometrem przedstawiono na Ilustracji 5.7.



Źródło: [243, DE UBA 2016]

Ilustracja 5.7: Przykład zestawu testowego ze spektrofotometrem

Zestawy testowe oferują takie zalety, jak łatwość użycia (np. pakowane reagenty, wbudowana kalibracja) i niskie koszty, gdy realizowane są niewielkie ilości analiz [88, Braun i in. 1999], [103, MCERTS 2017]. Jednakże, przed użyciem zestawy te powinny przejść pełną ocenę z myślą o zapewnieniu właściwych parametrów wydajnościowych i właściwości matrycy. Powinny też być traktowane w taki sam sposób jak metoda standardowa pod względem dokumentacji i procedur zapewnienia/kontroli jakości [103, MCERTS 2017].

Zasadniczo, niezbędny jest dowód potwierdzający, że wyniki analityczne zestawów testowych mają równoważną jakość naukową względem wyników uzyskanych z wykorzystaniem norm EN lub, jeżeli normy EN nie są dostępne, norm ISO, krajowych lub innych norm międzynarodowych. Dopiero wówczas będą mogły być użyte do oceny zgodności z warunkami pozwolenia lub jako wartości odniesienia we wnioskach BAT. Dodatkowo, równoważną jakość naukową należy regularnie sprawdzać.

5.3.6 Obróbka danych

Wyniki pomiarów można uzyskać w drodze pomiaru ciągłego lub okresowego, co prowadzi do różnych etapów obróbki danych.

W przypadku **pomiarów ciągłych**, średnie poziomy mogą odnosić się do różnych przedziałów czasu. Powszechnie stosowane okresy uśredniania to jedna, dwie lub 24 godziny, w zależności od zadania pomiarowego. Jeżeli zadanie obejmuje uzyskanie średniej dziennej, 24 godziny mogą być właściwym czasem uśredniania. Jeżeli interesująca jest wydajność instalacji w trakcie dnia, obliczane mogą być średnie dla krótszych okresów, np. jednej godziny. Taki sam okres jest wykorzystywany do uśredniania wyników pomiarów przepływu.

W przypadku **pomiarów okresowych** z wykorzystaniem próbek mieszanych proporcjonalnych do przepływu, nie są wymagane żadne dodatkowe obliczenia dla uzyskania reprezentatywnych średnich, ponieważ metoda pobierania próbek już uwzględnia przepływ ścieków. Inne próbki takie, jak próbki mieszane proporcjonalne do czasu mogą wymagać dodatkowych obliczeń, aby mogły być reprezentatywne na przykład dla zrzutu substancji zanieczyszczającej przez cały dzień.

W celu obliczenia **reprezentatywnego średniego stężenia w dłuższym przedziale czasu**, poszczególne wyniki pomiarów należy uśrednić i zważyć względem powiązanego przepływu ścieków, jak pokazano w poniższym równaniu:

$$\text{Równanie 5.1} \quad c_w = \frac{\sum_{i=1}^n c_i q_i}{\sum_{i=1}^n q_i}$$

gdzie c_w = średnie stężenie parametru wzone przepływem;
 n = liczba okresów pomiarowych;
 c_i = średnie stężenie parametru w trakcie i-tego okresu pomiarowego;
 q_i = średnia prędkość przepływu w trakcie i-tego okresu pomiarowego.

W przypadku poziomów BAT-AEPL lub wartości ELV danych jako średnie roczne stężenie na podstawie 24-godzinnych próbek mieszanych proporcjonalnych do przepływu, wynik pomiaru każdej z tych próbek uzyskany w trakcie analizowanego roku jest mnożony przez odpowiedni średni przepływ dzienny w celu obliczenia **obciążenia dziennego**. Obciążenia dzienne są sumowane i dzielone przez sumę wszystkich średnich przepływów dziennych dla obliczenia **średniego stężenia rocznego wzone przepływem**. Niektóre przykładowe obliczenia przedstawiono w Załączniku A.6.

Obliczenie **średniego obciążenia właściwego** (np. jako średniej miesięcznej lub rocznej) można przeprowadzić zgodnie z Równaniem 5.2:

$$\text{Równanie 5.2} \quad l_{\text{specific}} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{c_i q_i}{p_i}}{n}$$

gdzie l_{specific} = średnie obciążenie właściwe parametru;
 n = liczba okresów pomiarowych;
 c_i = średnie stężenie parametru w trakcie i-tego okresu pomiarowego;
 q_i = średnia prędkość przepływu w trakcie i-tego okresu pomiarowego;
 p_i = wydajność produkcji w trakcie i-tego okresu pomiarowego.

Zależnie od branży, właściwe może być zastosowanie na przykład zużycia surowców zamiast wydajności produkcji.

W przypadku poziomów BAT-AEPL lub wartości ELV danych jako średnie roczne obciążenie właściwe na podstawie 24-godzinnych próbek mieszanych proporcjonalnych do przepływu, wynik pomiaru każdej z tych próbek uzyskany w trakcie analizowanego roku jest mnożony przez odpowiedni średni przepływ dzienny, a następnie dzielony przez dzienną wydajność produkcji dla obliczenia **dziennego obciążenia właściwego**. Dzielone obciążenia właściwe są sumowane i dzielone przez liczbę okresów pomiarowych w celu obliczenia **średniego rocznego obciążenia właściwego**. Niektóre przykładowe obliczenia przedstawiono w Załączniku A.6.

Gdy dzienna wydajność produkcji jest mniej więcej stabilna w ciągu roku, wówczas średnie roczne obciążenie właściwe można obliczyć sumując wszystkie wartości dziennych obciążeń właściwych i dzieląc je przez roczną wydajność produkcji.

Obliczanie obciążeń właściwych oparte na częstości pomiarów mniejszej, niż codzienna można przeprowadzać w podobny sposób, jednak należy dopilnować, aby wyniki pomiarów były reprezentatywne dla badanego przedziału czasu. W tym przypadku, bardziej właściwe wydaje się odniesienie do średniej w danym okresie (np. na przestrzeni jednego roku lub miesiąca), aby uniknąć pomyłek ze średnimi w oparciu o dzienną częstość pomiarów (patrz punkt 3.4.4.2).

Jeżeli niektóre wartości stężenia danego parametru są poniżej granicy oznaczalności, konieczne są założenia odnośnie tego, w jaki sposób przetwarzać te dane i jak obliczać obciążenie. Dalsze informacje można znaleźć w punkcie 3.4.4.4.

Mogą istnieć przypadki, gdzie codzienne wyniki pomiarów nie są dostępne (np. w przypadku produkcji seryjnej lub sezonowej). Przy szacowaniu obciążenia, konkretny dzień lub liczba dni mogą zostać uznane za reprezentatywne dla danego okresu i wówczas obliczenia powinny być oparte na tym dniu/dniach.

5.3.7 Raportowanie

Każda norma ustalająca oznaczenie pojedynczej substancji lub parametru sumarycznego zawiera warunki odnośnie raportowania i podawania wyników (patrz wykaz norm w Załączniku A.2). Raport z pomiarów w sposób przejrzysty opisuje, gdzie i jak zostały przeprowadzone pomiary oraz przedstawia wystarczające szczegóły umożliwiające prześledzenie wyników wstecz przez obliczenia do zebranych danych pierwotnych oraz warunków pracy. Zasadniczo, raport z pomiarów powinien zawierać co najmniej następujące informacje:

- zastosowaną normę(-y) EN;
- identyfikator próbki;
- wyniki, wyrażone jak wskazano w normach EN;
- metodę pobierania próbek oraz ich wstępne przygotowanie, jeżeli dotyczy;
- wszelkie odchylenia od znormalizowanej metody; oraz
- szczegóły dotyczące wszystkich okoliczności, które mogły mieć wpływ na uzyskane wyniki.

Dalsze informacje mogą być konieczne dla zapewnienia prawidłowej interpretacji wyników, szczególnie w zakresie oceny zgodności z warunkami pozwolenia lub dla zdefiniowania wartości BAT-AEPL, np.:

- nazwa i adres laboratorium realizującego pobieranie próbek i analizę;
- odniesienie do planu pobierania próbek wskazujące odchylenia, jeżeli jakieś wystąpiły;
- identyfikację miejsc(a) i punktów(-u) pobierania próbek;
- data i godzina pobrania próbek (dla próbek mieszanych data i godzina rozpoczęcia/zakończenia);
- informacja dotycząca warunków pracy przed i po pobraniu próbki;
- dalsze szczegóły dotyczące pobierania próbek i obserwacje niezbędne do oceny wyników pomiarów;

- zabezpieczenie próbek;
- przepływ ścieków, co najmniej w trakcie okresu pobierania próbek, jeżeli nie jest wymagany pomiar ciągły;
- wyniki kontroli jakości dla pobierania próbek i analizy;
- opis stosowanego systemu kontroli pochodzenia produktu dla pobierania próbek i analizy;
- granica wykrywalności i/lub granica oznaczalności;
- niepewność pomiaru.

W pewnych warunkach, wyniki pomiarów i raporty są udostępniane publicznie, na przykład zgodnie z art. 24(3)(b) dyrektywy w sprawie emisji przemysłowych (IED) [24, EU 2010].

5.3.8 Przygotowanie lub kontrola dokumentów BREF

Dostarczone dane stanowią podstawę dla określenia najlepszych dostępnych technik (BAT) i poziomów BAT-AEPL, jeżeli dotyczy. Wraz z wartościami BAT-AEPL, należy ustalić reżim monitorowania. Najczęściej pobierane w Europie próbki ścieków to **24-godzinne próbki mieszane proporcjonalne do przepływu**. Próbki te gwarantują, w bardzo dużym zakresie, reprezentatywne wyniki codziennych pomiarów nawet wówczas, gdy wartości stężenia i przepływu zmieniają się. Tym samym, wnioski dotyczące BAT zasadniczo odnoszą się do tego rodzaju próbek nawet w przypadku, gdy w określonych szczególnych warunkach inne rodzaje próbek mogą również być właściwe lub nawet lepiej dostosowane (patrz punkt 5.3.5.4).

Jeżeli chodzi o określenie BAT oraz poziomów BAT-AEPL, dla zrozumienia charakterystyki emisji często bardzo użyteczne jest podawanie szeregu czasowego wyników pomiarów, a nie tylko wartości średnich. Co więcej, konieczne jest zgłaszanie wszystkich istotnych **warunków odniesienia** takich, jak metody pobierania próbek i wykonywania pomiarów, częstości pomiarów, granic oznaczalności i wykrywalności, niepewności pomiarów, parametrów uzupełniających (np. przepływu, temperatury, pH), a także warunków pracy (np. normalnych lub odbiegających od normy). Zwykle pełne raporty z pomiarów nie są dostarczane, natomiast w pewnych przypadkach mogą być użyteczne.

Częstości wykonywania pomiarów we wnioskach dotyczących BAT są oparte na dostarczonych danych oraz adekwatności danego parametru dla określonej branży. Wartości te odzwierciedlają odpowiednią częstość minimalną dla oceny danego parametru nawet, jeżeli w szczególnych przypadkach stosowane mogą być inne częstości, na przykład niższe lub wyższe, uwzględniające lokalne warunki. Dla zapewnienia przejrzystości, zaleca się stosowanie okresów wymienionych w punkcie 5.3.5.6, na przykład jednego tygodnia, miesiąca lub roku.

Dane dotyczące przepływów ścieków są istotne dla określenia BAT oraz poziomów BAT-AEPL, niezależnie od tego, czy są wyrażone jako stężenia czy obciążenia.

Jak wspomniano wcześniej, wartości BAT-AEPL generalnie bazują na 24-godzinnych próbkach mieszanych proporcjonalnych do przepływu i są często wyrażone jako **dzienne, ważone miesięcznie lub rocznie stężenia** średnie, lub jako **dzienne, miesięczne lub roczne średnie obciążenia właściwe**, np. na jednostkę produktu.

Zasadniczo, właściwe wydaje się wyrażanie poziomów BAT-AEPL jako **stężeń**, jeżeli:

- poziomy emisji można efektywnie kontrolować poprzez odpowiednią konstrukcję i eksploatację oczyszczalni ścieków;
- techniki oszczędzania wody lub energii nie mają znaczącego wpływu na poziomy emisji.

Przykładowo, osiągnięte poziomy emisji parametrów ZO, BZT_n i FC zasadniczo zależą konstrukcji i eksploatacji końcowej oczyszczalni ścieków. W takich przypadkach, wyrażanie poziomów BAT-AEPL jako obciążeń właściwych może prowadzić do bardzo szerokich rozpiętości ze względu na zróżnicowane przepływy nawet wówczas, gdy wartości stężeń są zbliżone.

Poziomy BAT-AEPL najczęściej są wyrażane jako stężenia [39, EU 2012]. W pewnych przypadkach, mogą one być połączone z wartościami efektywności redukcji czy minimalnym przepływem masowym (np. w dokumentach BREF dla wspólnych systemów oczyszczania/ zarządzania ściekami i spalinami w sektorze chemicznym (CWW BREF) [154, COM 2016]).

Ewentualnie, właściwe może być wyrażanie poziomów BAT-AEPL jako **obciążeń właściwych**, jeżeli:

- poziomy emisji zależą głównie od procesu produkcyjnego oraz stosowanych technik zintegrowanych z procesem;
- poziomy emisji korelują z parametrem właściwym dla produkcji (np. masa wytwarzanego produktu lub stosowany surowiec);
- techniki oszczędzania wody lub energii prowadzą do zwiększonych poziomów emisji (np. dla ChZT i AOX).

W przypadku niektórych sektorów przemysłu, pewne wartości BAT-AEPL są wyrażone jako obciążenia właściwe (np. w dokumentach BREF dotyczących produkcji masy włóknistej, papieru i tektury (PP BREF) [160, COM 2015]).

Dalsze informacje dotyczące gromadzenia danych i informacji referencyjnych związanych z danymi dotyczącymi emisji zamieszczono w 'wytycznych dotyczących BREF' [39, EU 2012].

5.4 Parametry zastępcze

5.4.1 Przykłady parametrów zastępczych

Kwestie ogólne dotyczące parametrów zastępczych włącznie z rozróżnieniem między ilościowymi, jakościowymi i wskaźnikowymi parametrami zastępczymi opisano w punkcie 3.3.3.3.1.

Oznaczenie emisji do wody w dużym stopniu wiąże się z pomiarem parametrów sumarycznych będących **ilościowymi parametrami zastępczymi**. Reprezentują one grupę substancji [3, COM 2003]:

1. zawierających ten sam pierwiastek chemiczny lub ten sam pierwiastek chemiczny w określonych typach wiązań;
2. wykazujących zbliżone właściwości.

Poniżej podano przykłady pierwszego typu parametrów sumarycznych:

- całkowity węgiel organiczny (TOC) zamiast poszczególnych związków organicznych (patrz punkt 5.3.5.8.5);
- azot całkowity (TN) zamiast poszczególnych związków azotu (patrz punkt 5.3.5.8.13);
- adsorbowane organicznie związane chlorowce (AOX) zamiast poszczególnych chlorowcowanych związków organicznych (patrz punkt 5.3.5.8.2);
- zawartość oleju węglowodorowego (ZOW) zamiast poszczególnych związków węglowodorowych (patrz punkt 5.3.5.8.8);
- zawartość fenolu zamiast poszczególnych związków fenolowych (patrz punkt 5.3.5.8.11).

Przykłady drugiego typu parametrów sumarycznych obejmują poniższe:

- w przypadku chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT), utlenialność przez dwuchromian zamiast poszczególnych związków organicznych (patrz punkt 5.3.5.8.5);
- w przypadku biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT₅), masa tlenu zużywanego przez posiew mikroorganizmów aerobowych (patrz punkt 5.3.5.8.4);
- w przypadku badań toksyczności, wpływ wszystkich substancji występujących w próbce na określonym organizmie (patrz punkt 5.5).

Przykłady **jakościowych parametrów zastępczych** obejmują poniższe [3, COM 2003]:

- przewodność, zamiast poszczególnych związków metali, w procesach wytrącania i sedymentacji;
- zmętnienie, zamiast poszczególnych związków metali lub zawiesiny stałej, w procesach wytrącania, sedymentacji i flotacji.

Przykłady **wskaźnikowych parametrów zastępczych** obejmują poniższe [3, COM 2003]:

- pH, dla procesów wytrącania i sedymentacji;
- pH, dla zrzutu substancji kwasowych lub zasadowych;
- zmiany w zapachach odczuwanych na miejscu, jako wskazanie nieprzewidzianych procesów usuwania.

Połączenia parametrów zastępczych mogą skutkować silniejszą korelacją między kontrolowanymi parametrami a oczekiwaną emisją.

5.4.2 Przygotowanie lub kontrola dokumentów BREF

Za każdym razem, gdy kwestia emisja do wody jest poruszana we wnioskach dotyczących BAT i określone są poziomy BAT-AEPL, parametry sumaryczne są często wykorzystywane do określenia ilościowego emisji, ponieważ często nie ma możliwości wyszczególnienia wszystkich substancji, które pojawią się w zrzutach ścieków w całej branży.

Dalsze informacje dotyczące gromadzenia danych i informacji referencyjnych związanych z danymi dotyczącymi emisji zamieszczono w 'wytycznych dotyczących BREF' [[39, EU 2012](#)].

5.5 Badania toksyczności i całościowa ocena ścieków

5.5.1 Badania toksyczności

5.5.1.1 Przegląd

Badania toksyczności, określane również jako biotesty lub biopróby, obejmują wystawienie badanych organizmów na oddziaływanie środowiska (np. pierwotna lub rozcieńczona próbka ścieków) w celu określenia wpływu na ich cechy fizjologiczne, przeżycie, wzrost czy reprodukcję. Wykorzystywane są różne organizmy reprezentujące różnorodne poziomy troficzne, włączając bakterie, glony, wyższe rośliny, bezkręgowce, ikrę oraz ryby. Wybór badanego organizmu zależy od typu odbiornika wodnego (wody słodkie lub słone). Badania toksyczności to ilościowe parametry zastępcze (patrz punkt 5.4.1). Stanowią one integralną część każdej całościowej oceny ścieków (patrz punkt 5.5.2).

Badania toksyczności ostrej mierzą szkodliwe skutki działania substancji lub ścieków przy narażeniu krótkotrwałym. Badania toksyczności przewlekłej (chronicznej) mierzą szkodliwy wpływ wynikający z długotrwałego narażenia w odniesieniu do okresu życia danego organizmu [173, EC 2008]. Badania toksyczności przewlekłej są mniej rozpowszechnione niż badania toksyczności ostrej i krótkoterminowe badania chroniczne powinny być preferowane dla uniknięcia możliwych zmian we właściwościach ścieków w trakcie próby [116, TOTAL 2009].

Badania toksyczności są wykonywane przez (akredytowane) laboratoria tam, gdzie badane organizmy (głównie ze znormalizowanych kultur) są narażone na kontakt ze ściekami, które zostały przeniesione do laboratorium badawczego. Badania toksyczności są rzadko wykonywane w trybie *on-line*. Czas konieczny dla uzyskania wyników, typowo 24 do 96 godzin, nie pozwala na bezpośrednie sterowanie oczyszczalnią ścieków. Stosowanie badań toksyczności wymaga określonych umiejętności, które różnią się od potrzebnych do analiz fizykochemicznych opisanych w punktach 5.3 i 5.4. Posiadające doświadczenie laboratoria badawcze niekoniecznie były dostępne we wszystkich państwach członkowskich UE w czasie sporządzania niniejszego dokumentu (2018).

Wykorzystanie badań toksyczności ma szereg (potencjalnych) zalet [113, OSPAR 2007] [154, COM 2016]:

- Badania toksyczności pozwalają na dokonanie zintegrowanej oceny potencjalnego wpływu strumienia ścieków na środowisko (włącznie z synergicznym/antagonistycznym wpływem związków), jakiej nie można uzyskać w drodze analizy pojedynczych substancji lub innych chemicznych parametrów sumarycznych.
- Wyniki badania odzwierciedlają wpływ wszystkich związków występujących w ściekach, bez względu na ich pochodzenie i charakter (np. uwzględniając produkty uboczne i metabolity). Związki te niekoniecznie wymagają identyfikacji.
- Źródła niebezpiecznych ścieków (etapy produkcji lub gorące punkty) wewnątrz obszarów przemysłowych można często zidentyfikować przez śledzenie wstecz pod warunkiem, że nieznanymi mieszanymi lub synergicznym wpływem zanieczyszczeń jest pomijalny.
- Badania toksyczności mogą być szybsze i mniej kosztowne, niż oznaczanie ilościowe (kilku) pojedynczych substancji o właściwościach toksycznych.

Badania toksyczności są w szczególności użyteczne w przypadku ścieków zawierających złożone mieszaniny znanych i nieznanymi substancji oraz tam, gdzie działalność przemysłowa potencjalnie prowadzi do emisji toksycznych substancji [113, OSPAR 2007].

Badania toksyczności są często wykorzystywane w pozwoleniach w co najmniej pięciu państwach członkowskich UE:

- W Austrii, dopuszczalne wielkości emisji (ELV) są ustalone w wielu sektorach przemysłu. Stosuje się nawet do czterech badań toksyczności w połączeniu (ryby, dafnie, glony i bakterie luminescencyjne), np. dla niektórych ścieków z przemysłu chemicznego [170, AT 2015].

- Niemcy posiadają obowiązkowe dopuszczalne wielkości emisji (ELV) w kilku branżach. Najbardziej kompleksowy zestaw badań toksyczności jest stosowany wobec ścieków z przemysłu chemicznego od 1999 roku. Obejmuje on pięć poziomów troficznych (tj. ikra, dafnie, glony, bakterie luminescencyjne oraz genotoksyczność). Badania toksyczności dotyczące ryb sięgają wstecz do późnych lat 80-tych [29, DE 2014].
- W Irlandii, wartości ELV są określane dla zrzutów uznawanych za zróżnicowane (złożone). Badania toksyczności są wykorzystywane w pozwoleniach od 1993 roku. Analiza wstępna jest przeprowadzana dla co najmniej czterech gatunków wodnych z różnych poziomów troficznych (tj. ryby, skorupiaki, glony oraz bakterie luminescencyjne), zaś dalszy monitoring zgodności - dla dwóch najbardziej wrażliwych gatunków [171, Enterprise Ireland 2012].
- Włochy posiadają obowiązkowe badania toksyczności ostrej dla zrzutów do wód powierzchniowych i przewodów kanalizacyjnych (np. z wykorzystaniem dafni, glonów czy bakterii luminescencyjnych). Jakkolwiek, konsekwencje prawne przekroczenia wartości ELV są mniej dotkliwe, niż dla innych parametrów [172, IT 2006].
- Litwa wymaga, aby ścieki wprowadzane do wód powierzchniowych przechodziły badania toksyczności ostrej dla dafni [117, COHIBA 2010].

Ponadto, badania toksyczności są czasami wykorzystywane w pozwoleniach przez inne państwa członkowskie UE: Belgię (Flandria), Danię, Finlandię i Szwecję [117, COHIBA 2010], [154, COM 2016].

Badania toksyczności mogą również być wykorzystane do oceny wpływu strumieni ścieków na biologiczne oczyszczalnie ścieków, jednak próby/organizmy używane w tym celu są zwykle inne, niż wykorzystywane w przypadku ścieków końcowych (np. mierzone jest zatrzymywanie osadu czynnego [174, CEN 2007], [175, CEN 2006]).

W przypadku używania organizmów do prób objętych zakresem dyrektywy 2010/63/UE w sprawie ochrony zwierząt wykorzystywanych do celów naukowych (np. żywe kręgowce nie należące do gatunku ludzkiego włącznie z niezależnie odżywiającymi się formami larwalnymi), należy zapewnić zgodność z zasadą 'trzech R' (ang.: *replacement, reduction, refinement*) (zastąpienie, redukcja, udoskonalenie) [114, EU 2010].

5.5.1.2 Normy EN

Dostępna jest duża ilość norm EN, ISO oraz norm krajowych dotyczących badań toksyczności **ścieków** (patrz Załącznik A.2) [121, CEN 2018], [122, ISO 2018]. Organizacja Współpracy Gospodarczej i Rozwoju w swoich 'Wytocznych OECD w sprawie badań substancji chemicznych' również zamieściła badania umożliwiające ocenę wpływu **pojedynczych substancji** na systemy biotyczne, włącznie z badaniami toksyczności [118, OECD 2013].

Tabela 5.5 wyszczególnia normy EN dotyczące badań toksyczności według rosnącej kolejności poziomów troficznych.

Tabela 5.5: Normy EN dotyczące badań toksyczności

Norma	Tytuł
EN ISO 5667-16:2017	Jakość wody - Pobieranie próbek - Część 16: Wytyczne dotyczące postępowania z próbkami do biotestów (ISO 5667-16:2017)
EN ISO 21427-2:2009	Jakość wody - Ocena genotoksyczności na podstawie pomiaru indukcyjności mikrojaderek - Część 2: Mieszana metoda populacyjna przy użyciu linii komórkowej V79 (ISO 21427-2:2006)
EN ISO 11348: 2008, Części 1 do 3	Jakość wody - Oznaczanie inhibicyjnego działania próbek wody na emisję światła przez <i>Vibrio fischeri</i> (Badanie na bakteriach luminescencyjnych) Część 1: Metoda z zastosowaniem świeżo przygotowanych bakterii (ISO 11348-1:2007) Część 2: Metoda z zastosowaniem wysuszonych bakterii (ISO 11348-2:2007) Część 3: Metoda z zastosowaniem liofilizowanych bakterii (ISO 11348-3:2007)
EN ISO 10712:1995	Jakość wody - Test inhibicji wzrostu <i>Pseudomonas putida</i> (badanie hamowania namnażania komórek <i>Pseudomonas</i>) (ISO 10712:1995)
EN ISO 8692:2012	Jakość wody - Test hamowania wzrostu glonów słodkowodnych z wykorzystaniem jednokomórkowych zielenic (ISO 8692:2012)
EN ISO 10253:2016	Jakość wody - Test hamowania wzrostu glonów morskich <i>Skeletonema sp.</i> i <i>Phaeodactylum tricornutum</i> (ISO 10253:2016)
EN ISO 10710:2013	Jakość wody - Badanie hamowania wzrostu z użyciem makroglonów wód morskich i słonawych <i>Ceramium tenuicorne</i> (ISO 10710:2010)
EN ISO 20079:2006	Jakość wody - Oznaczanie toksycznego wpływu składników wodnych i ścieków na rzęś wodną (<i>Lemna minor</i>) - Test hamowania wzrostu rzęsy wodnej (ISO 20079:2005)
EN ISO 20227:2017	Jakość wody - Oznaczanie wpływu ścieków, wód naturalnych i substancji chemicznych na zahamowanie wzrostu rzęsy wielokorzeniowej <i>Spirodela polyrhiza</i> - Metoda z zastosowaniem mikrobiotestu niezależnej hodowli (ISO 20227:2017)
EN ISO 6341:2012	Jakość wody - Oznaczanie hamowania mobilności <i>Daphnia magna</i> Straus (Cladocera, Crustacea) - Test toksyczności ostrej (ISO 6341:2012)
EN ISO 15088:2008	Jakość wody - Oznaczanie ostrej toksyczności ścieków w odniesieniu do ikry danio przegowanego (<i>Danio rerio</i>) (ISO 15088:2007)
EN ISO 7346: 1997, Części 1 do 3	Jakość wody - Oznaczanie śmiertelnej toksyczności ostrej substancji w odniesieniu do ryb słodkowodnych [<i>Brachydanio rerio</i> Hamilton-Buchanan (Teleostei, Cyprinidae)] Część 1: Metoda statyczna (ISO 7346-1:1996) Część 2: Metoda półstatyczna (ISO 7346-2:1996) Część 3: Metoda przepływowa (ISO 7346-3:1996)

EN ISO 5667-16:2017 opisuje warunki specjalne dotyczące pobierania próbek i przygotowania wstępnego dla potrzeb badań toksyczności [150, CEN 2017].

EN ISO 21427-2:2009 określa metodę umożliwiającą określenie **genotoksyczności** wody i ścieków przy użyciu badania *in vitro* komórek ssaków wykrywającego uszkodzenia powodowane przez substancje rozpuszczalne w wodzie w chromosomach lub aparacie mitotycznym komórek V79 chomika chińskiego. Komórki V79 są wystawiane na działanie różnych stężeń próbki do badań przez 24 godziny (4 godziny dla mieszaniny S9). Następnie przygotowywane są szkiełka i komórki zostają naniesione i przeanalizowane pod kątem występowania komórek mikrojądrowych. Zwiększone występowanie tych komórek w porównaniu do próbek kontrolnych wskazuje, że materiał badany może spowodować pęknięcia chromosomów lub zaburzenia wrzeciona w komórkach V79 *in vitro* [163, CEN 2009].

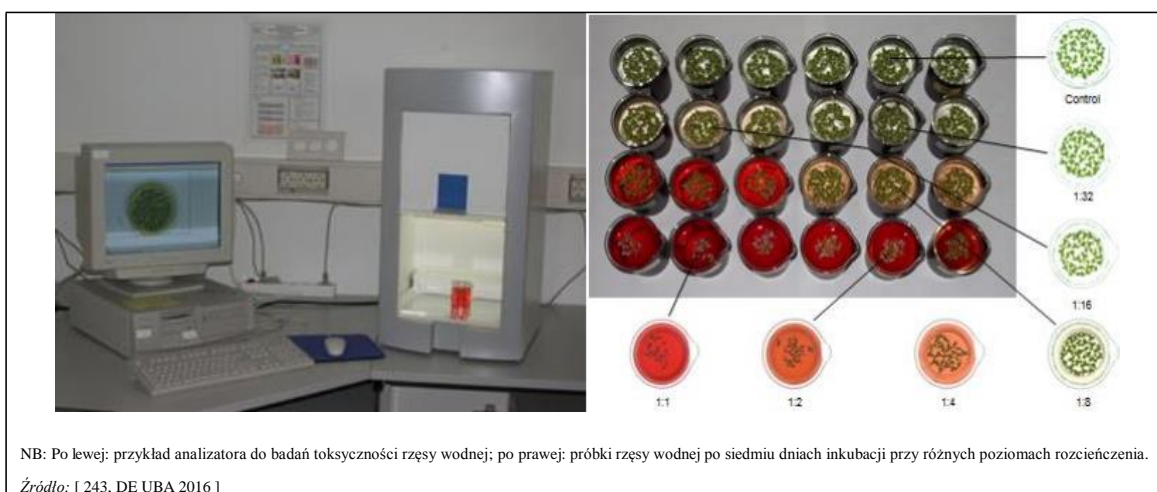
EN ISO 11348:2008, części 1 do 3 określa metody umożliwiające ocenę wpływu próbek wody na emisję światła **bakterii** morskich (badanie na bakteriach luminescencyjnych). Wskazane objętości (rozcieńczonej) próbki są mieszane w probówce z zawiesiną zawierającą bakterie luminescencyjne. Kryterium badania stanowi luminescencja mierzona po określonym czasie kontaktu (tj. 5, 15 lub 30 minut), z uwzględnieniem współczynnika poprawkowego dotyczącego zmian w natężeniu obserwowanych dla próbek kontrolnych w czasie ekspozycji. Norma EN ISO 11348-1:2008 wykorzystuje bakterie świeżo przygotowane, EN ISO 11348-2:2008 bakterie wysuszone, a EN ISO 11348-3:2008 bakterie liofilizowane [155, CEN 2008], [156, CEN 2008], [157, CEN 2008].

EN ISO 10712:1995 również wykorzystuje bakterię jako organizm badany, jednak do testu hamowania jego wzrostu, mierzony poprzez zmętnienie [158, CEN 1995].

EN ISO 8692:2012 i **EN ISO 10253:2016** opisują testy hamowania wzrostu **jednokomórkowych zielenic** słodkowodnych lub morskich. Materiał inokulacyjny rosnących wykładniczo mono-gatunkowych szczepów glonów jest hodowany przez kilka pokoleń w określonych środowiskach o różnych stężeniach próbki do badań. Hamowanie wzrostu jest mierzone dla okresu trzech dni jako obniżenie szczególnego wskaźnika rozwoju, w odniesieniu do kultur kontrolnych hodowanych w identycznych warunkach. Pomiar jest zwykle wykonywany przy użyciu licznika cząstek lub mikroskopu i komory zliczeniowej [159, CEN 2012], [161, CEN 2016].

EN ISO 10710:2013 określa metodę badania hamowania wzrostu **makroglonów** wód morskich i słonawych. Końcówki glonów są hodowane w zdefiniowanych warunkach testowych w określonym środowisku przy różnych stężeniach próbki do badań. Po siedmiu dniach mierzone jest zwiększenie długości i określane jest hamowanie wzrostu jako redukcja tempa wzrostu, w odniesieniu do kultur kontrolnych hodowanych w identycznych warunkach [162, CEN 2013].

EN ISO 20079:2006 wykorzystuje gatunek rzęsy wodnej *Lemna minor* jako organizm wzorcowy **wyższych roślin** w wodach słodkich. Norma określa metodę umożliwiającą ustalenie hamującej wzrost reakcji rzęsy wodnej na substancje i mieszaniny zawarte w ściekach. Rośliny są hodowane jako monokultury przy różnych stężeniach próbki do badań przez okres siedmiu dni. Celem określenia ilościowego oddziaływania substancji, na podstawie parametrów obserwacyjnych (liczba liści, powierzchnia liści, chlorofil, sucha masa) oblicza się tempo wzrostu w roztworach testowych, a następnie porównuje z wartościami uzyskanymi dla próbek kontrolnych (Ilustracja 5.8) [164, CEN 2006].



NB: Po lewej: przykład analizatora do badań toksyczności rzęsy wodnej; po prawej: próbki rzęsy wodnej po siedmiu dniach inkubacji przy różnych poziomach rozcieńczenia.

Źródło: [243, DE UBA 2016]

Ilustracja 5.8: Badanie toksyczności rzęsy wodnej

EN ISO 20227:2017 opisuje inne badanie toksyczności rzęsy wodnej oparte na określeniu hamowania wzrostu pierwszych liści gatunku *Spirodela polyrrhiza* kielkujących z turionów przez substancje i mieszaniny zawarte w wodzie lub w ściekach, włącznie z oczyszczonymi ściekami komunalnymi i ściekami przemysłowymi. Test jest stosowany również wobec czystych substancji chemicznych oraz, w szczególności, produktów ochrony roślin i pestycydów [291, CEN 2017].

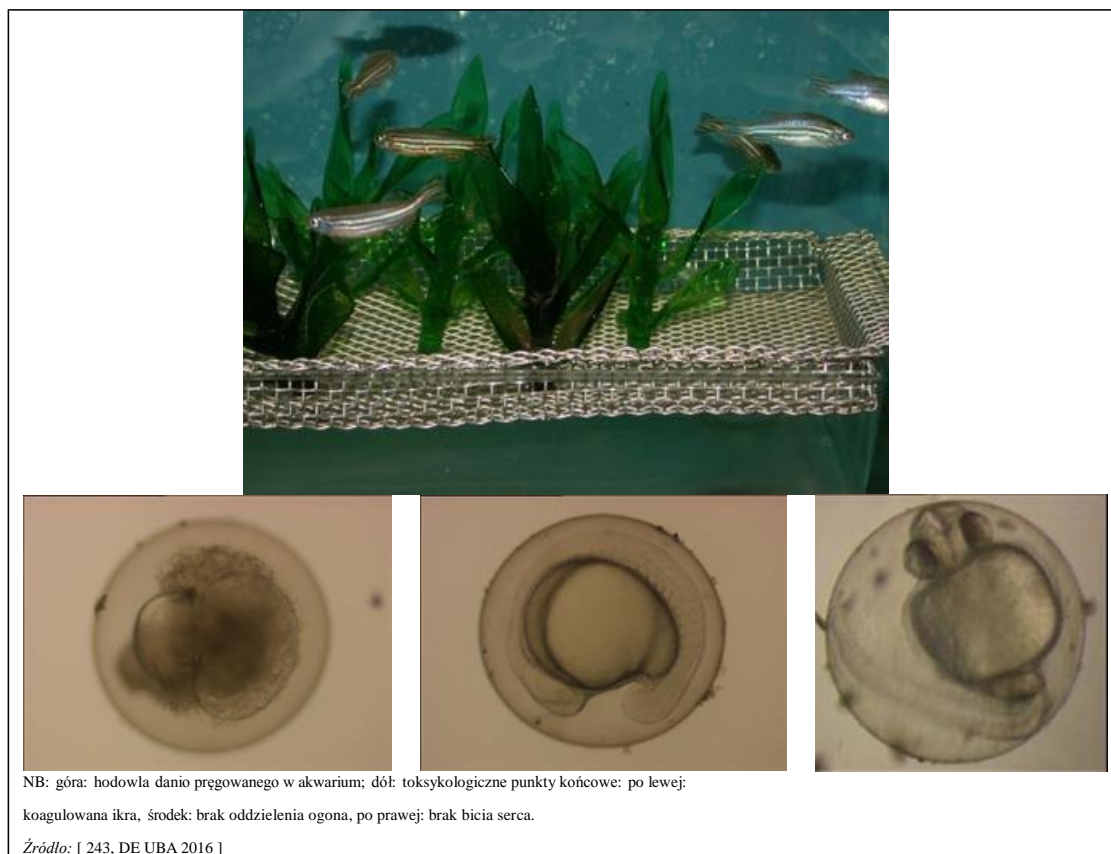
EN ISO 6341:2012 wykorzystuje wioślarkę *Daphnia magna* Straus, skorupiaka stanowiącego konsumenta głównego, **bezkregowca** i podstawowy składnik zooplanktonu w ekosystemach wodnych. Test charakteryzuje ocenę unieruchomienia wioślarki po 24 lub 48 godzinach kontaktu z próbka do badań w określonych warunkach (Ilustracja 5.9) [165, CEN 2012].

Rozdział 5



Ilustracja 5.9: Badanie toksyczności dafni

EN ISO 15088:2008 wykorzystuje ikrę danio przegowanego (*Danio rerio* Hamilton-Buchanan, wcześniej *Brachydanio rerio*) jako organizm badany. Norma podaje metodę umożliwiającą określenie stopni rozcieńczenia lub stężenia, jako miarę ostrego oddziaływania toksycznego ścieków na **ikrę ryb** w ciągu 48 godzin. Do wyznaczenia toksykologicznego punktu końcowego wykorzystywany jest mikroskop lub okular dwuoczny (tj. koagulacja ikry, oddzielenie ogona lub bicie serca) (Ilustracja 5.10). Norma EN ISO 15088:2008 została opracowana celem zastąpienia badania toksyczności ostrej z wykorzystaniem ryb. W przypadku zastosowania wobec ścieków, daje ona wyniki takie same lub podobne do uzyskiwanych dla testu toksyczności ostrej z wykorzystaniem ryb zgodnie z normą EN ISO 7346, część 1 lub 2 [166, CEN 2008].



Ilustracja 5.10: Badanie toksyczności danio przegowanego

EN ISO 7346:1997, części 1 do 3 opisuje oznaczenie śmiertelnej toksyczności ostrej substancji w określonych warunkach w odniesieniu do **ryb** słodkowodnych (danio pręgownicy, *Danio rerio* Hamilton- Buchanan). Ryby są poddawane działaniu badanej substancji poprzez seryjne rozcieńczanie przez okres 96 godzin. Po 24, 48, 72 i 96 godzinach rejestrowana jest śmiertelność oraz warunki próby (temperatura, odczyn pH i zawartość tlenu). Wartość LC_{50} (stężenie śmiertelne dla 50 % badanych ryb) jest obliczana ze związku stężenie-skutek. Norma EN ISO 7346-1:1997 opisuje metodę statyczną, EN ISO 7346-2:1997 metodę półstatyczną, zaś EN ISO 7346-3:1997 metodę przepływową [167, CEN 1997], [168, CEN 1997], [169, CEN 1997]. Chociaż normy odnoszą się do pojedynczych substancji, to są one również stosowane do oceny toksyczności ścieków [166, CEN 2008]. W niektórych państwach członkowskich testy z wykorzystaniem ryb zostały zastąpione innymi metodami ze względów etycznych (np. norma EN ISO 15088:2008).

5.5.1.3 Obróbka danych i raportowanie

Wyniki badań toksyczności mogą być wyrażane na różne sposoby, z których najpopularniejsze opisano poniżej [117, COHIBA 2010]:

- Stężenie efektywne (EC_x):** Litera X w parametrze EC_x wskazuje daną zawartość procentową badanych organizmów wykazujących omawiany punkt końcowy. Rozpatrywany punkt końcowy zależy od badania. Na przykład, EC_{50} wynoszące 20 % oznacza, że zakres oddziaływania objął 50 % badanych przy stężeniu 20 %. Im mniejsze stężenie efektywne, tym bardziej toksyczna jest dana substancja. Wartości EC to punktowe wartości szacunkowe oparte na związkach stężenie-reakcja. Mogą one być oznaczane statystycznie (modelowanie stężenie-reakcja) lub graficznie z wykorzystaniem co najmniej pięciu par danych stężenie-reakcja i reakcji w zakresie od 0 do 100 %. Na podstawie danych EC można obliczać warunki błędu, ale, w przypadku umiarkowanie toksycznych próbek, często nie są spełnione statystyczne wymagania odnośnie obliczania wartości EC. W przypadku stężenia śmiertelnego (LC_x) oraz stężenia hamującego (IC_x) obowiązuje ta sama logika.

Wartości EC to najczęściej stosowane jednostki toksyczności, które wykorzystują wszystkie normy EN wymienione w Załączniku A.2.

Metodologia EC_x jest zazwyczaj stosowana wobec pojedynczych substancji i uzyskane wyniki są wyrażane jako wartości stężenia (np. w mg/l). Jakkolwiek, w przypadku próbki ścieków, rozcieńczone serie mogą być również stosowane do oznaczenia wartości EC_{50} jako stężeń procentowych ścieków (patrz stężenie LID poniżej).
- Najwyższe stężenie, przy którym nie obserwuje się szkodliwych zmian (NOEC):** NOEC to najwyższe stężenie substancji, przy którym nie są obserwowane żadne negatywne skutki oddziaływania. Wartości NOEC są wykorzystywane w wielu krajach, zwłaszcza przy oznaczaniu toksyczności przewlekłej (chronicznej). NOEC opiera się na testowaniu hipotezy i była krytykowana z różnych względów. Po pierwsze, nie jest właściwe, aby mierzyć coś, czego nie można obserwować. Po drugie, dobór serii stężeń może mieć wpływ na wartości NOEC, co ogranicza ich porównywalność. Po trzecie, na podstawie danych NOEC nie można obliczyć warunków błędu.
- Najniższe nieefektywne stężenie (LID):** Metoda LID jest wykorzystywana do pomiaru toksyczności ścieków z wykorzystaniem rozcieńczonych serii. Próbka jest rozcieńczana wodą w określonych proporcjach do czasu, aż zdefiniowane oddziaływanie przestanie być obserwowane. Nie jest konieczna ocena statystyczna związku stężenie-reakcja, ponieważ podejmowana jest decyzja typu tak/nie w odniesieniu do zdefiniowanego poziomu oddziaływania opisanego w odpowiedniej normie (zwykle oddziaływanie 10 % lub 20 % w porównaniu do próbek kontrolnych).

Procedury wskazujące, w jaki sposób obliczać wartości LID, są podane we wszystkich normach EN wymienionych w Załączniku A.2.

Wartość LID podaje proporcję objętości rozcieńczonej próbki względem oryginalnej próbki; im wyższa wartość LID, a tym samym niezbędne rozcieńczenie, tym większa toksyczność oryginalnej próbki.

- **Jednostka toksyczności (JT):** JT reprezentują wynik różnych obliczeń opartych na niektórych z wyżej wymienionych jednostek. Zastosowanie jednostek toksyczności można uzasadnić tym, że są one łatwiejsze do zrozumienia, niż wartości EC dla całych ścieków: im wyższa wartość jednostki JT, tym bardziej toksyczne są ścieki. Istnieją odrębne JT dla toksyczności ostrej i przewlekłej: toksyczność ostra $TU_A = 100/EC_{50}$ i toksyczność przewlekła $TU_C = 100/NOEC$. Jakkolwiek, są również stosowane inne definicje JT (np. $TU_C = EC_{10}$ [113, OSPAR 2007]), co utrudnia ich porównywanie.

Biorąc pod uwagę istotność obróbki danych i analiz statystycznych, dobrą praktyką postępowania jest włączenie ich opisu do raportu z pomiarów (patrz punkt 5.3.7).

5.5.2 Całościowa ocena ścieków

Niezależnie od badania toksyczności, całościowa ocena ścieków (WEA) ma również na celu oszacowanie trwałości (degradowalności) i potencjału bioakumulacji. Stosując tak zwane kryteria PBT (ang. Persistence, Bioaccumulation, Toxicity [trwałość, zdolność do bioakumulacji i toksyczność]), oceniany jest możliwy niebezpieczny charakter ścieków, który inaczej mógłby być niewystarczająco kontrolowany w przypadku bazowania wyłącznie na fizykochemicznych parametrach ścieków [115, OSPAR 2005].

Ocena WEA odnosi się do trwałości, jednak w rzeczywistości mierzona jest biodegradowalność. W przypadku ścieków oczyszczanych biologicznie, badania podatności na biodegradację dają informację o tym, czy oczyszczanie jest wystarczające. W przypadku nieoczyszczonych ścieków takie badania wskazują, czy należy uwzględnić oczyszczanie biologiczne. Jeżeli po badaniach podatności na biodegradację przeprowadzane są badania toksyczności, można uzyskać wskazanie potencjału ograniczenia toksyczności. Przykładowo, biodegradowalność może zostać określona ilościowo poprzez pomiary redukcji rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) lub zmian CO_2 [115, OSPAR 2005]. Dostępnych jest kilka norm EN i ISO [121, CEN 2018], [122, ISO 2018]. Norma CEN ISO/TR 15462:2009 zawiera wytyczne dotyczące wyboru badań podatności na biodegradację [176, CEN 2009].

Bioakumulację mierzy się (zarówno przed, jak i po biodegradacji) w drodze bezpośredniej ekstrakcji próbki na polimerze fazy stałej (mikroekstrakcja do fazy stałej, SPME) lub alternatywnie ekstrakcji ciecz/ciecz. Kwantyfikacja jest przeprowadzana z wykorzystaniem chromatografii gazowej lub cieczowej [115, OSPAR 2005].

W ocenie WEA toksyczność jest mierzona z wykorzystaniem standardowych badań (patrz punkt 5.5.1). Dodatkowo, protokoły WEA mogą być wykorzystywane do badania genotoksyczności i zaburzeń endokrynologicznych, jednak jak dotąd jest to mniej powszechne [115, OSPAR 2005].

Zalety WEA są zasadniczo takie same, jak w przypadku badań toksyczności, tj.: zintegrowana ocena potencjalnego wpływu ścieków na środowisko, uwzględnienie wszystkich związków obecnych w ściekach, potencjał identyfikacji źródeł zanieczyszczenia, a także potencjalne zmniejszenie zakresu działań analitycznych i kosztów (patrz punkt 5.5.1.1).

Podobnie do badań toksyczności, ocena WEA jest szczególnie użyteczna w przypadku ścieków zawierających złożone mieszaniny znanych i nieznanymi substancji [113, OSPAR 2007].

Jakkolwiek, stosowanie oceny WEA wiąże się z pewnymi trudnościami, takimi jak:

- Brak dostępnych w roku 2017 norm EN lub ISO dotyczących potencjału bioakumulacji [121, CEN 2018], [122, ISO 2018].
- Trudność może stanowić znalezienie wykwalifikowanych laboratoriów mogących rutynowo realizować badania WEA. Dostępność laboratorium może również stanowić problem, ponieważ próbki ścieków chłodzone przez 24 godziny powinny być poddane badaniu możliwie jak najszybciej po dostarczeniu do laboratorium [116, TOTAL 2009].

Poniżej podano przykłady stosowania (samodzielnego) oceny WEA lub badań toksyczności:

- klasyfikowanie ryzyka dla środowiska związanego ze zrzutami ścieków;
- oceny dotyczące identyfikacji/redukcji toksyczności;
- szeregowanie technik oczyszczania ścieków;
- określanie efektywności usprawnień w oczyszczaniu ścieków;
- identyfikacja źródeł wpływu obserwowanego w odbiornikach wodnych.

5.5.3 Przygotowanie lub kontrola dokumentów BREF

Badania toksyczności stanowią wartościowe narzędzie oceny potencjalnego wpływu zrzutów ścieków na środowisko, w szczególności w przypadku ścieków złożonych. Jeżeli dostępne są wystarczające dane, mogą one również stanowić podstawę dla projektowania i użytkowania technik kontroli zanieczyszczenia oraz oceny ich wydajności. Najlepsze dostępne techniki (BAT) i poziomy BAT-AEPL normalnie odnoszą się do konkretnych substancji i parametrów sumarycznych. W określonych sektorach przemysłu, w szczególności tam, gdzie można oczekiwać występowania ścieków o złożonym składzie i gdzie wyłączna analiza konkretnych substancji lub parametrów sumarycznych jest niewystarczająca do kontroli zanieczyszczeń, właściwe może być określenie BAT i BAT-AEPL dla toksyczności i potencjalnie również dla oceny WEA. W roku 2005, Konwencja OSPAR argumentowała, że w miarę rosnącej złożoności substancji w ściekach oraz jednoczesnego udoskonalania metod oceny skutków wydawało się oczywiste, że parametry oceny WEA powinny być regularnie stosowane do analizy efektywności BAT [115, OSPAR 2005].

W roku 2017, szereg dokumentów referencyjnych BREF odnosiło się do badań toksyczności i ocen WEA, włącznie z poniższymi:

- Dokument BREF dotyczący wspólnych systemów oczyszczania/zarządzania ściekami i spalinami w sektorze chemicznym (CWW BREF): Dokument ten szczegółowo opisuje badania toksyczności i ocenę WEA. Ponadto, ujęte są dane dotyczące toksyczności z kilku instalacji. Wnioski dotyczące BAT określają, że opisywana technika ma wykorzystywać odpowiednie połączenia badań toksyczności na różnych poziomach troficznych (tj. ikra, dafnie, rzęsa wodna, glony, bakterie luminescencyjne) do monitorowania emisji do wody. Częstość realizacji procedur monitorowania należy określić na podstawie analizy ryzyka, po wstępnym zcharakteryzowaniu. Żadnych poziomów BAT-AEPL nie ustalono dla toksyczności [154, COM 2016].
- Dokument BREF dotyczący produkcji chemikaliów organicznych głęboko przetworzonych (OFC BREF): Dokument przyjęty w 2006 roku opisuje techniki mające na celu ograniczenie toksyczności ścieków wodnych i zawiera dane dotyczące toksyczności z kilku instalacji. Rozdział dotyczący BAT określa, że opisywana technika ma realizować regularne badania toksyczności ścieków ogółem po oczyszczalni biologicznej, jeżeli substancje o potencjale ekotoksycznym są przetwarzane albo wytwarzane celowo lub przypadkowo. Ponadto, BAT ma wykorzystywać badania toksyczności *on-line* z pomiarami TOC *on-line*, jeżeli szczątkowa toksyczność ostra jest uznawana za problem. Określone zostają poziomy BAT-AEL po biologicznym oczyszczaniu ścieków, następnie wyrażone jako wartości LID (najniższe nieefektywne stężenie) dla ryb, dafni, glonów, bakterii luminescencyjnych i genotoksyczności [119, COM 2006].
- Dokument BREF dotyczący produkcji masy włóknistej, papieru i tektury (PP BREF): Zmieniony BREF z 2015 roku podaje, że badania toksyczności są wykorzystywane w sektorze produkcji papieru do scharakteryzowania ścieków (np. w Niemczech: toksyczność wobec rzęsy wodnej) oraz do ustanowienia warunków pozwolenia (np. w Austrii: toksyczność wobec ryb), ze względu na złożoność ścieków [160, COM 2015].
- Dokumenty BREF dotyczące przemysłowych systemów chłodzenia (ICS BREF) [178, COM 2001], produkcji żelaza i stali (IS BREF) [142, COM 2013], oraz wielkotonażowej produkcji substancji chemii organicznej (LVOC BREF) [177, COM 2017]: Dane dotyczące toksyczności były gromadzone dla niektórych podsektorów i są ujęte w powiązanych częściach.
- Dokument BREF dotyczący garbowania skór surowych (TAN BREF): Zmieniony BREF z 2013 roku zawiera zalecenie, że wymiana informacji w zakresie toksyczności i oceny WEA byłaby korzystna dla następnej kontroli BREF oraz wszystkich organów regulacyjnych [179, COM 2013].

Gromadzenie i analiza danych dotyczących toksyczności według definicji BAT i poziomów BAT-AEPL wymagają uwzględnienia pewnych konkretnych kwestii niezależnie od pomiarów fizykochemicznych (patrz punkt 5.3.8). Należą do nich poniższe:

- Obróbka danych wpływa na wynik końcowy (patrz punkt 5.5.1.3).
- Jony nieorganiczne powyżej określonych stężeń wykazują oddziaływanie toksyczne, zależnie od organizmu (np. chlorek i siarczan) [29, DE 2014]. Oddziaływanie to należy uwzględnić, jeżeli celem jest odniesienie się do toksyczności związków organicznych.

5.6 Koszty

Informacje jakościowe dotyczące kosztów monitorowania emisji do wody zostały podane w kilku punktach niniejszego rozdziału, na przykład w odniesieniu do różnych reżimów monitorowania (patrz punkty 5.3.2 i 5.3.3) i różnych częstotliwości pobierania próbek (patrz punkt 5.3.5.6). Jednakże żadne dane dotyczące kosztów nie zostały przedstawione podczas przygotowywania niniejszego dokumentu. Tym samym, nie ma możliwości dostarczenia informacji ilościowych do pobierania próbek lub analizy.

Pewne bardzo ogólne informacje są dostępne w raporcie dostarczonym przez CONCAWE, zawierającym wytyczne dla członków organizacji w zakresie metod analitycznych, jakie mogą być stosowane do monitorowania ścieków pochodzących z rafinerii ropy naftowej. W raporcie przedstawiono program oceny metod, w ramach którego można porównywać i szeregować efektywność metod analitycznych według możliwości działania analitycznego oraz globalnej jakości. Raport uwzględnia również orientacyjne koszty, klasyfikując je w jednej z trzech kategorii, w oparciu o pobranie, wstępne przygotowanie i analizę próbki. Zazwyczaj, im bardziej złożona jest analiza, tym wyższe są koszty i wynik rankingowy. Ocena niemal wszystkich parametrów wody jest klasyfikowana jako 'wysoki koszt', włączając w to parametry sumaryczne takie, jak ChZT, TOC i AOX [120, CONCAWE 2013].

6 UWAGI KOŃCOWE I ZALECENIA DOTYCZĄCE PRZYSZŁYCH PRAC

Terminy procesu projektowania dokumentu

Kluczowe etapy procesu projektowania niniejszego dokumentu podsumowano w Tabeli 6.1.

Tabela 6.1: Kluczowe etapy procesu projektowania Raportu Referencyjnego JRC dotyczącego monitorowania emisji do powietrza i wody z instalacji IED (ROM)

Kluczowy etap	Data
Reaktywacja Technicznej Grupy Roboczej (TWG) do kontroli MON REF	22 grudnia 2009
Zaproszenie do składania postulatów	7 kwietnia 2010
Dyskusja na temat programu prac oraz MON REF na forum dyrektywy IED art. 13	12-13 września 2011
Decyzja Komisji Europejskiej o przygotowaniu Raportu Referencyjnego JRC dotyczącego monitorowania (ROM) oraz przekształcenia TWG w Grupę Ekspercką ds. Monitoringu (MEG)	12 marca 2012
Projektowana struktura raportu ROM	9 kwietnia 2012
Koniec okresu przedstawiania uwag odnośnie struktury (otrzymano 97 uwag)	25 kwietnia 2012
Projektowany zakres raportu ROM	21 czerwca 2012
Koniec okresu przedstawiania uwag dot. zakresu (otrzymano 14 uwag)	13 lipca 2012
Projekt rozdziału o aspektach ogólnych monitoringu	13 lutego 2013
Koniec okresu przedstawiania uwag odnośnie rozdziału ogólnego (otrzymano 126 uwag)	8 marca 2013
Projekt rozdziału o emisji do powietrza	15 maja 2013
Koniec okresu przedstawiania uwag odnośnie rozdziału dotyczącego powietrza (otrzymano 363 uwag)	14 czerwca 2013
Projekt rozdziału o emisji do wody	1 sierpnia 2013
Koniec okresu przedstawiania uwag odnośnie rozdziału dotyczącego wody (otrzymano 123 uwag)	13 września 2013
Projekt końcowy	24 października 2013
Koniec okresu przedstawiania uwag odnośnie projektu końcowego (otrzymano 377 uwag)	15 listopada 2013
Pierwszy dokument roboczy po projekcie końcowym	16 lutego 2015
Drugi dokument roboczy po projekcie końcowym	23 lipca 2015
Trzeci dokument roboczy po projekcie końcowym	22 lipca 2016
Poprawiony projekt końcowy	5 czerwca 2017
Prezentacja raportu ROM na forum dyrektywy IED art. 13	19-20 grudnia 2017

Źródła informacji

Raport ROM podsumowuje ogólne i powszechnie dostępne informacje zbierane przez Europejskie Biuro IPPC z różnych źródeł, takich jak normy międzynarodowe i krajowe, czy publikacje naukowe. Niektóre państwa członkowskie również wniosły specjalny wkład podsumowując swoje procedury dotyczące monitoringu. Łącznie, w raporcie ROM znalazło się ponad 240 odniesień. Wszystkie zebrane informacje zostały udostępnione MEG, chyba że zabraniało tego prawo autorskie.

Ponadto, komitety techniczne CEN/TC 230 'analiza wody' i CEN/TC 264 'jakość powietrza' Europejskiego Komitetu Normalizacyjnego dostarczyły odpowiednich informacji dla potrzeb opracowania Załączników dotyczących norm w zakresie pomiaru emisji do powietrza (A.1) i wody (A.2). Informacje do Załącznika A.5 'Koszty monitorowania emisji do powietrza' zostały dostarczone przez brytyjską organizację Source Testing Association.

Zalecenia dotyczące przyszłej pracy

Aktualny dokument obejmuje jedynie monitoring emisji do powietrza i wody. Monitoring jest również w sferze zainteresowana ze względu na inne kwestie środowiskowe takie, jak hałas, emisja do gleby i wód gruntowych, wytwarzanie odpadów i wydajność energetyczna. Może to zapewnić w przyszłości dalsze gromadzenie informacji oraz rozszerzenie zakresu raportów ROM.

Inny pomysł stanowi dodawanie informacji dotyczących metod analitycznych dla dalszych zanieczyszczeń/parametrów (np. tych, dla których poziomy BAT-AEPL zostały określone we wnioskach dotyczących BAT). Ponadto, wyszukiwane mogłyby być informacje dotyczące kosztów monitorowania emisji do wody.

7 ZAŁĄCZNIKI

A.1. Normy i metody pomiaru emisji do powietrza

Tabela 7.1: Właściwe normy dotyczące okresowego pomiaru emisji do powietrza

Parametr/ substancja ⁽¹⁾	Norma EN lub ISO ⁽¹⁾	Metody monitorowania	Zakresy pomiarowe i/lub granice pomiarowe ⁽²⁾	Uwagi
Amoniak (NH ₃)	brak dostępnej normy EN lub ISO	nie dotyczy	nie dotyczy	Norma ISO w przygotowaniu (ISO/DIS 21877:2018); dostępnych jest kilka norm krajowych / branżowych, np. IS 11255-6; NF X43-303; SCAQMD 207.1; UNICHIM 632; US EPA CTM-027, VDI 3862
Tlenek węgla (CO)	EN 15058:2017	Ekstrakcja, filtracja i uzdatnianie, a następnie niedyspersyjna spektrometria w podczerwieni	do 400 mg/m ³ w dużych spalarniach odpadów (czas pobierania próbek 30 min.); do 740 mg/m ³ we współspalarniach odpadów (czas pobierania próbek 30 min.)	—
Podtlenek azotu (N ₂ O)	EN ISO 21258:2010	Ekstrakcja, filtracja i uzdatnianie, a następnie niedyspersyjna spektrometria w podczerwieni	do 200 mg/m ³ ⁽²⁾	—
Pył	EN 13284-1:2017	Ekstrakcja i filtracja, a następnie grawimetria	Do 50 mg/m ³ , pomiary typowo przy 5 mg/m ³ ; LoD: ~ 0,3 mg/m ³ (gazy suche, czas pobierania próbek 30 min.), ~ 2 mg/m ³ (gazy nasycone parą, czas pobierania próbek 30 min.) ⁽³⁾	—
Prędkość przepływu	EN ISO 16911-1:2013	- Różnica ciśnień (rurka Pitota) - Anemometr skrzydełkowy - Rozcieńczenie znacznika - Czas przejścia znacznika - Obliczenie ze zużycia energii	nie określono	CEN/TR 17078:2017 zawiera wytyczne odnośnie stosowania normy EN ISO 16911-1:2013
Formaldehyd (CH ₂ O)	brak dostępnej normy EN lub ISO	nie dotyczy	nie dotyczy	Dostępnych jest kilka norm krajowych/branżowych, np. CARB M 430; FD X43-319; NCASI CI/WP-98.01; US EPA M 0011 i M 316; VDI 3862-2 i -6

Parametr/ substancja ⁽¹⁾	Norma EN lub ISO ⁽¹⁾	Metody monitorowania	Zakresy pomiarowe i/lub granice pomiarowe ⁽²⁾	Uwagi
Gazowe chlorki	EN 1911:2010	Ekstrakcja i filtracja, a następnie absorpcja w wodzie z późniejszym oznaczeniem chlorku przez a) miareczkowanie potencjo-metryczne srebrem, b) spektrofotometrię tiocyjanianem rtęci(II), lub c) chromatografię jonową	1 mg/m ³ do 5 000 mg/m ³ ⁽³⁾ ; LoD: ~ 0,2 mg/m ³ (objętość próbki gazu 0,4 m ³ do 0,5 m ³ , czas pobierania próbek 2 h, metoda A); Do analizy wody: a): LoD: 0,5 mg/l do 1 mg/l b) i c): LoD: 0,05 mg/l do 0,1 mg/l	—
Gazowe fluorki	ISO 15713:2006	Ekstrakcja i filtracja, a następnie absorpcja w fazie ciekłej z późniejszym wykorzystaniem elektrody jonoselektywnej	Do 200 mg/m ³ ; LoD: ~ 0,1 mg/m ³ (objętość próbki gazu 0,1 m ³)	—
Gazowe związki organiczne	brak dostępnej normy EN lub ISO	nie dotyczy	nie dotyczy	
Rtęć (Hg)	EN 13211:2001	Ekstrakcja i filtracja, a następnie absorpcja w fazie ciekłej (roztwór KMnO ₄ /H ₂ SO ₄ or K ₂ Cr ₂ O ₇ /HNO ₃); później ekstrahowanie filtra; końcowa analiza próbek wodnych poprzez AAS	1 µg/m ³ do 500 µg/m ³ ⁽³⁾ ; LoD: 2.6 µg/m ³ (objętość próbki gazu 0,05 m ³)	AC:2005 (korekta techniczna)
Metale (As, Cd, Tl, Sb, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V)	EN 14385:2004	Ekstrakcja i filtracja, a następnie absorpcja w fazie ciekłej (roztwór H ₂ O ₂ /HNO ₃); później ekstrahowanie filtra; końcowa analiza próbek wodnych poprzez AAS, ICP-OES lub ICP-MS	5 µg/m ³ do 500 µg/m ³ (dla każdego pierwiastka) ⁽³⁾ ; Wymagana LoD: ≤ 1 µg/m ³ dla każdego pierwiastka i ciągu próbkowania; Wynikowa LoD: 5 µg/m ³ dla całego ciągu próbkowania	—
Metan (CH ₄)	EN ISO 25139:2011	Ekstrakcja, filtracja i uzdatnianie, a następnie chromatografia gazowa z detekcją płomieniowo-jonizacyjną	Do 1 500 mg/m ³	—
Tlenki azotu (NO _x)	EN 14792:2017	Ekstrakcja, filtracja i uzdatnianie, a następnie chemiluminescencja (po przemianie w NO i reakcji z ozonem)	Do 1 300 mg/m ³ w dużych spalarniach odpadów; Do 400 mg/m ³ we współspalarniach odpadów	—
Zapach	EN 13725:2003	Olfaktometria dynamiczna	Pomiary typowo od 10 ¹ ou _e /m ³ do 10 ⁷ ou _e /m ³ (włączając rozcieńczenie wstępne); próg wykrywalności: 1 ou _e /m ³	AC:2006 (korekta techniczna)
Tlen (O ₂)	EN 14789:2017	Ekstrakcja, filtracja i uzdatnianie, a następnie paramagnetyzm	3 % obj. do 21 % obj. (czas pobierania próbek 30 min.) ⁽³⁾ ⁽⁴⁾ ⁽⁵⁾	—
PM ₁₀ /PM _{2,5}	EN ISO 23210:2009	Impaktory, a następnie grawimetria	LoD: PM ₁₀ : 0.4 mg/m ³ (objętość próbki gazu: 1 m ³ , czas pobierania próbek ~ 30 min.) LoD: PM _{2,5} : 0.3 mg/m ³ (objętość próbki gazu: 1 m ³ , czas pobierania próbek ~ 30 min.)	—

Parametr/ substancja ⁽¹⁾	Norma EN lub ISO ⁽¹⁾	Metody monitorowania	Zakresy pomiarowe i/lub granice pomiarowe ⁽²⁾	Uwagi
Dioksynopodobne PCB	EN 1948-4:2010	Pobieranie próbek zgodnie z EN 1948-1, następnie ekstrakcja i czyszczenie zgodnie z EN 1948-2, a później identyfikacja i oznaczanie poprzez izotopową chromatografię gazową ze spektrometrią masową	LoD: 0,11 pg WHO-TEQ/m ³ do 0,57 pg WHO-TEQ/m ³ , LoQ: 0,20 pg WHO-TEQ/m ³ do 1,37 pg WHO-TEQ/m ³ (zależnie od metody pobierania próbek) ⁽³⁾	A1:2013 (poprawka 1)
PCDD/PCDF	EN 1948-1:2006 EN 1948-2:2006 EN 1948-3:2006	EN 1948-1: Pobieranie próbek metodą filtr/kondensator, metodą rozcieńczania lub metodą chłodzonej sondy EN 1948-2: Ekstrakcja i czyszczenie EN 1948-3: Identyfikacja i oznaczanie poprzez izotopową chromatografię gazową ze spektrometrią masową	Pomiary typowo przy 0,1 ng I-TEQ/m ³ ; LoQ: 0,1 pg/m ³ do 8,8 pg/m ³ dla poszczególnych kongenerów ⁽³⁾ (odpowiada LoQ wynoszącemu 1,2 pg I-TEQ/m ³ do 3,7 pg I-TEQ/m ³)	CEN/TS 1948-5:2015 opisuje długookresowe pobieranie próbek PCDD/PCDF i PCB
Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)	ISO 11338-1:2003 ISO 11338-2:2003	ISO 11338-1: Pobieranie próbek metodą rozcieńczania, metodą podgrzewanego filtra/kondensatora/adsorbera lub metodą chłodzonej sondy/adsorbera ISO 11338-2: Przygotowanie, czyszczenie i oznaczenie próbki poprzez wysokosprawną chromatografię cieczą (HPLC) lub chromatografię gazową sprzężoną ze spektrometrią masową (GC-MS)	LoD (16 US EPA PAH): 0,1 µg/m ³ do 1 µg/m ³ dla objętości próbki 6 m ³ i współczynnika rozcieńczenia 100	—
Tlenki siarki (SO _x)	EN 14791:2017	Ekstrakcja i filtracja, a następnie absorpcja w wodnym roztworze H ₂ O ₂ , z późniejszym oznaczeniem siarczanu poprzez: a) chromatografię jonową, lub b) miareczkowanie	a) Chromatografia jonowa: 0,5 mg/m ³ do 2 000 mg/m ³ (czas pobierania próbek 30 min.) ⁽³⁾ ⁽⁴⁾ ; LoQ: ≥ 0,1 mg/m ³ (prędkość przepływu 1 l/min, 100 ml roztworu absorpcyjnego, czas pobierania próbek 30 min.) b) Miareczkowanie: 5 mg/m ³ do 2 000 mg/m ³ (czas pobierania próbek 30 min.) ⁽³⁾ ⁽⁴⁾ ; LoQ ≥ 2,2 mg/m ³ (prędkość przepływu 1 l/min, 100 ml roztworu absorpcyjnego, czas pobierania próbek 30 min.)	—
Temperatura	brak dostępnej normy EN lub ISO	nie dotyczy	nie dotyczy	—
Całkowity lotny węgiel organiczny (TVOC)	EN 12619:2013	Ekstrakcja i filtracja, a następnie detekcja płomieniowo-jonizacyjna	Do 1 000 mg/m ³	—
	EN ISO 13199:2012	Ekstrakcja i filtracja, a następnie przemiana katalityczna i NDIR	Od około 70 mg/m ³ do 600 mg/m ³	Nie dotyczy procesów spalania

Załączniki

Parametr/ substancja ⁽¹⁾	Norma EN lub ISO ⁽¹⁾	Metody monitorowania	Zakresy pomiarowe i/lub granice pomiarowe ⁽²⁾	Uwagi
Para wodna	EN 14790:2017	- Ekstrakcja i filtracja, a następnie adsorpcja lub kondensacja/adsorpcja z późniejszą grawimetrią - Metoda temperaturowa dla gazów nasyconych parą	4 % obj. do 40 % obj.	—

⁽¹⁾ Niepełna lista.
⁽²⁾ W standardowych warunkach, tj. suchy gaz, 273,15 K; 101,3 kPa, przy stężeniu referenc. O₂. ⁽³⁾
 Potwierdzone podczas prób na miejscu we współspalarniach odpadów.
⁽⁴⁾ Potwierdzone podczas prób na miejscu w dużych spalarniach odpadów.
⁽⁵⁾ Potwierdzone na atestowanym stanowisku do prób.
 NB: AAS = atomowa spektrometria absorpcyjna; GC-MS = chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią masową; HPLC = wysokosprawna chromatografia cieczowa; ICP-OES = spektrometria emisji optycznej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej; ICP-MS = spektrometria mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej; I-TEQ = międzynarodowy równoważnik toksyczności; LoD = granica wykrywalności; LoQ = granica oznaczalności; ND = nie dotyczy; NDIR = niedyspersyjna spektrometria w podczerwieni; NO = nie określono.
 Source: [59, CEN 2018], [112, ISO 2018]

Tabela 7.2: Metody certyfikowanych zautomatyzowanych systemów pomiarowych (AMS) dla emisji do powietrza

Parametr/ substancja	Metody monitorowania	Certyfikowane zakresy pomiarowe i granice pomiarowe ⁽¹⁾ ⁽²⁾ ⁽³⁾	Normy dotyczące certyfikacji i kalibracji	Norma EN lub ISO dla SRM
Amoniak (NH ₃)	FTIR, NDIR z GFC, TDL	Najniższy zakres: ≤ 0,4 mg/m ³ (LoQ wymag.) do 5 mg/m ³ ⁽⁵⁾ Najwyższy zakres: do 500 mg/m ³	Normy ogólne ⁽⁴⁾	brak dostępnej normy EN lub ISO
Tlenek węgla (CO)	FTIR, NDIR	Najniższy zakres: ≤ 4 mg/m ³ (LoQ wymag.) do 50 mg/m ³ Najwyższy zakres: do 10 g/m ³	Normy ogólne ⁽⁴⁾	EN 15058:2017
Tlenek diazotu (N ₂ O)	FTIR, NDIR	Najniższy zakres: ≤ 1,6 mg/m ³ (LoQ wymag.) do 20 mg/m ³ Najwyższy zakres: do 9,8 g/m ³ (dane jako 5 000 ppm)	Normy ogólne ⁽⁴⁾	EN ISO 21258:2010
Pył	Tłumienie lub rozpraszanie światła, tryboelektryczność	Najniższy zakres: ≤ 0,12 mg/m ³ (LoQ wymag.) do 1,5 mg/m ³ (dane jako 5 jedn. światła rozproszonego) ⁽⁵⁾ Najwyższy zakres: do 300 mg/m ³ (dane jako 20 000 jedn. światła rozprosz.)	Normy ogólne ⁽⁴⁾ oraz EN 13284-2:2017	EN 13284-1:2017
Prędkość przepływu	Ultradźwięki, różnica ciśnień (rurka Pitota), korelacja wzajemna IR turbulencji, termiczny przepływ masowy	Najniższy zakres: 1,6 m/s (LoQ wymag.) do 20 m/s Najwyższy zakres: do 60 m/s	Normy ogólne ⁽⁴⁾ oraz EN ISO 16911-2:2013	EN ISO 16911-1:2013
Chlorowodór (HCl)	FTIR, NDIR z GFC, TDL	Najniższy zakres: ≤ 0,8 mg/m ³ (LoQ wymag.) do 10 mg/m ³ ⁽⁵⁾ Najwyższy zakres: do 5,0 g/m ³	Normy ogólne ⁽⁴⁾	EN 1911:2010
Fluorowodór (HF)	FTIR, TDL	Najniższy zakres: ≤ 0,08 mg/m ³ (LoQ wymag.) do 1 mg/m ³ ⁽⁵⁾ Najwyższy zakres: do 300 mg/m ³	Normy ogólne ⁽⁴⁾	ISO 15713:2006
Metan (CH ₄)	FID, FTIR, NDIR	Najniższy zakres: ≤ 0,6 mg/m ³ (LoQ wymag.) do 7,5 mg/m ³ ⁽⁵⁾ Najwyższy zakres: do 500 mg/m ³	Normy ogólne ⁽⁴⁾ oraz EN ISO 25140:2010	EN ISO 25139:2011
Rtęć (Hg)	AAS, DOAS	Najniższy zakres: ≤ 0,4 µg/m ³ (LoQ wymag.) do 5 µg/m ³ ⁽⁵⁾ Najwyższy zakres: do 1 mg/m ³	Normy ogólne ⁽⁴⁾ oraz EN 14884:2005	EN 13211:2001
Tlenki azotu (NO _x) ⁽⁶⁾	Chemiluminescencja, FTIR, NDIR, NDUV, DOAS	Najniższy zakres: ≤ 1,6 mg/m ³ (LoQ wymag.) do 20 mg/m ³ ⁽⁵⁾ Najwyższy zakres: do 7,5 g/m ³	Normy ogólne ⁽⁴⁾	EN 14792:2017
Tlen (O ₂)	Paramagnetyzm, ogniwo elektrochemiczne, dwutlenek cyrkonu (ZrO ₂)	Najniższy zakres: ≤ 0,8 % obj. (LoQ wymag.) do 5 % obj. Najwyższy zakres: do 25 % obj.	Normy ogólne ⁽⁴⁾	EN 14789:2017

Parametr/ substancja	Metody monitorowania	Certyfikowane zakresy pomiarowe i granice pomiarowe ⁽¹⁾ ⁽²⁾ ⁽³⁾	Normy dotyczące certyfikacji i kalibracji	Norma EN lub ISO dla SRM
Dwutlenek siarki (SO ₂)	FTIR, NDIR, NDUV, DOAS	Najniższy zakres: ≤ 0,8 mg/m ³ (LoQ wymag.) do 10 mg/m ³ ⁽⁵⁾ Najwyższy zakres: do 8,0 g/m ³	Normy ogólne ⁽⁴⁾	EN 14791:2017
Temperatura	Termopary, pirometria	400 °C do 1 300 °C (jeden certyfikowany AMS)	Normy ogólne ⁽⁴⁾	brak dostępnej specjalnej normy EN lub ISO dla pomiarów w pow.
Całkowity lotny węgiel organiczny (TVOC)	FID	Najniższy zakres: ≤ 1,2 mg/m ³ (LoQ wymag.) do 15 mg/m ³ ⁽⁵⁾ Najwyższy zakres: do 2,0 g/m ³	Normy ogólne ⁽⁴⁾	EN 12619:2013
Para wodna	FTIR, NDIR with GFC, TDL	Najniższy zakres: ≤ 2 % (LoQ wymag.) do 25 % obj. ⁽⁵⁾ Najwyższy zakres: do 50 % obj.	Normy ogólne ⁽⁴⁾	EN 14790:2017

⁽¹⁾ Proces certyfikacji został opisany w punkcie 4.3.2.2.1.

⁽²⁾ W standardowych warunkach, tj. suchy gaz, 273,15 K; 101,3 kPa, przy stężeniu referencyjnym O₂.

⁽³⁾ Wartości LoQ są określone jako kryteria efektywności i są uzyskiwane z czterokrotnego kryterium efektywności dla odchylenia standardowego powtarzalności (RSD) dla zera w badaniach laboratoryjnych zgodnie z normą EN 15267-3:2007. Dla prędkości przepływu, cząstek stałych i związków gazowych za wyjątkiem tlenu, kryterium efektywności dla RSD wynosi ≤ 2,0 % górnej granicy przedziału certyfikacji. Dla tlenu, kryterium efektywności dla RSD wynosi ≤ 0,20 % obj. Dla prędkości przepływu, RSD ma zastosowanie w dolnym punkcie odniesienia (zamiast stosowania przy zerze). Rzeczywiste wartości LoQ mogą być (znacznie) niższe od wymaganej efektywności.

⁽⁴⁾ EN15267-1:2009, EN15267-2:2009, EN15267-3:2007 i EN 14181:2014.

⁽⁵⁾ Na początku 2018r. ten zakres pomiarowy został certyfikowany dla jednego systemu AMS. Pozostałe AMS uzyskały certyfikaty dla wyższych zakresów.

⁽⁶⁾ Dostępne są również systemy AMS do oddzielnego pomiaru NO i NO₂.

NB: AAS = atomowa spektrometria absorpcyjna; DOAS = różnicowa optyczna spektroskopia absorpcyjna; FID = detekcja płomieniowo-jonizacyjna; FTIR = spektrometria w podczerwieni z transformacją Fouriera; GFC = korelacja filtra gazu; LoQ = granica oznaczalności; NDIR = niedispersyjna spektrometria w podczerwieni; NDUV = niedispersyjna spektrometria UV; req. = wymag.; SRM = standardowa metoda referencyjna; TDL = spektrometria absorpcyjna z przestrajalnym laserem diodowym.

Źródło: [59, CEN 2018], [104, MCERTS 2018], [112, ISO 2018], [129, DE UBA i TÜV 2018]

A.2. Normy dotyczące pomiarów emisji do wody

Tabela 7.3: Normy specjalne dotyczące pomiarów emisji do wody

Parametr/ substancja ⁽¹⁾	Norma EN lub ISO ⁽¹⁾	Częstość monitorowania	Metody monitorowania	Zakresy i/lub ograniczenia pomiarowe ⁽²⁾	Uwagi
Adsorbowane organicznie związane chłorowce (AOX)	EN ISO 9562:2004	Okresowe	Oznaczenie organicznie związanego chloru, bromu i jodu (wyrażonego jako chlorek), adsorbowanych na węglu aktywnym	10 µg/l do 300 µg/l	—
Amon	ISO 15923-1:2013	Okresowe	System dyskretnej analizy z detekcją spektrofotometryczną i turbidymetryczną	BI	—
Azot amonowy (NH ₄ -N)	EN ISO 11732:2005	Okresowe	Analiza przepływu (FIA i CFA) oraz detekcja spektrofotometryczna	0,1 do 10 mg/l	—
	ISO 5664:1984	Okresowe	Destylacja i miareczkowanie	Do 10 mg w badanej próbce	
	ISO 6778:1984	Okresowe	Metoda potencjometryczna z wykorzystaniem membrany pomiarowej wykrywającej amoniak	~ 0,2 mg/l (LoD) do 50 mg/l	
	ISO 7150-1:1984	Okresowe	Spektrofotometria ręczna	Do 1 mg/l z wykorzystaniem maksymalnej ilości próbki 40 ml	
Aniony	EN ISO 10304-1:2009	Okresowe	Chromatografia jonowa: bromek, chlorek, fluorek, azotan, azotyn, ortofosforan i siarczan	LLoA: Br ⁻ , NO ₂ ⁻ : ≥ 0,05 mg/l Cl ⁻ , F ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ : ≥ 0,1 mg/l (dla Br ⁻ , NO ₂ ⁻ i NO ₃ ⁻ , wart. LLoA można zredukować stosując specjalne przygotowanie i/lub detektor UV)	AC:2012 (korekta techniczna)
	EN ISO 10304-3:1997	Okresowe	Chromatografia jonowa: chromian, jodek, siarczyn, tiocyjanian i tiosiarczan	≥ 0,05 mg/l do 50 mg/l (zależnie od jonu i detektora)	—
	EN ISO 10304-4:1999	Okresowe	Chromatografia jonowa: chloran, chlorek i chloryn	≥ 0,01 mg/l do 50 mg/l (zależnie od jonu i detektora)	—
	ISO 15923-1:2013	Okresowe	System dyskretnej analizy z detekcją spektrofotometryczną i turbidymetryczną: chlorek, azotan, azotyn, ortofosforan, krzemian i siarczan	BI	—
Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT _n)	EN 1899-1:1998 ISO 5815-1:2003	Okresowe	Rozcieńczenie i metoda posiewu z dodatkiem alilotiomocznika	3 mg/l (LoQ) do 6000 mg/l	W Europie stosowana jest norma EN 1899-1
	EN 1899-2:1998 ISO 5815-2:2003	Okresowe	Metoda dla próbek nierozcieńczonych	0,5 mg/l (LoQ) do 6 mg/l	W Europie stosowana jest norma EN 1899-2

Parametr/ substancja (1)	Norma EN lub ISO (1)	Częstość monitorowania	Metody monitorowania	Zakresy i/lub ograniczenia pomiarowe (2)	Uwagi
Kationy	EN ISO 14911:1999	Okresowe	Chromatografia jonowa: amon, bar, wapń, lit, magnez, mangan, potas, sód i stront	Li ⁺ : 0,01 mg/l do 1 mg/l Na ⁺ , NH ⁺ , K ⁺ : 0,1 mg/l do 10 mg/l Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , Sr ²⁺ : 0,5 mg/l do 50 mg/l Ba ²⁺ : 1 mg/l do 100 mg/l (możliwe niższe zakresy pomiarowe przy większej dozie próbki)	—
Chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT)	ISO 15705:2002	Okresowe	Utlenianie dwuchromianem metodą zminiaturyzowaną z zastosowaniem szczelnych probówek, a następnie: a) detekcja spektrofotometryczna b) detekcja miareczkowa	a) 6 mg/l (LoD) do 1 000 mg/l b) 15 mg/l (LoD) do 1 000 mg/l	Brak normy EN; kilka państw członkowskich stosuje normy krajowe do celów regulacyjnych (np. DIN 38409-41 w DE, SFS 5504 w FI, NF T90-101 we FR, APAT 5130 w IT lub NEN 6633 w NL)
	ISO 6060:1989	Okresowe	Utlenianie dwuchromianem metodą otwartą refluksową, a następnie miareczkowanie	30 mg/l do 700 mg/l	
Chlor	EN ISO 7393-1:2000	Okresowe	Metoda miareczkowa z użyciem <i>N,N</i> -dietylo-1,4-fenylenodiaminy	0,03 mg/l do 5 mg/l	—
	EN ISO 7393-2:2018	Okresowe	Metoda kolorymetryczna z użyciem <i>N,N</i> -dietylo-1,4-fenylenodiaminy, do celów rutynowej kontroli	0,03 mg/l do 5 mg/l	—
	EN ISO 7393-3:2000	Okresowe	Miareczkowanie jodometryczne	0,71 mg/l do 15 mg/l	—
Chlorek	EN ISO 15682:2001	Okresowe	Analiza przepływu (CFA i FIA) oraz detekcja spektrofotometryczna lub potencjometryczna	1 mg/l do 1 000 mg/l	—
	ISO 9297:1989	Okresowe	Miareczkowanie azotanem srebra ze wskaźnikiem chromianowym (Mohr)	5 mg/l do 150 mg/l	—
Chrom(VI)	EN ISO 23913:2009	Okresowe	Analiza przepływu (FIA i FIA) oraz detekcja spektrofotometryczna Metoda spektrofotometryczna z użyciem	FIA: 20 µg/l do 2 000 µg/l CFA: 2 µg/l do 200 µg/l	—
	EN ISO 18412:2006	Okresowe	1,5-difenylokarbazydu	2 µg/l do 50 µg/l	Do słabo zanieczyszczonej wody
	ISO 11083:1994	Okresowe	Metoda spektrofotometryczna z użyciem 1,5-difenylokarbazydu	BI	—
Przewodność	EN 27888:1993 ISO 7888:1985	Ciągłe/okresowe	Pomiar przewodności elektrycznej	NO	W Europie stosowana jest norma EN 27888

Parametr/ substancja (1)	Norma EN lub ISO (1)	Częstość monitorowania	Metody monitorowania	Zakresy i/lub ograniczenia pomiarowe (2)	Uwagi
Cyjanek	EN ISO 14403-1:2012	Okresowe	Cyjanek całkowity: FIA z dołączoną mineralizacją UV, destylacja/dyfuzja gazu przy pH 3.8 oraz detekcja spektrofotometryczna Cyjanek wolny: FIA z destylacją/dyfuzją gazu przy pH 3,8 oraz detekcja spektrofotometryczna	2 µg/l do 500 µg/l	—
	EN ISO 14403-2:2012	Okresowe	Cyjanek całkowity: CFA z dołączoną mineralizacją UV, destylacja/dyfuzja gazu przy pH 3,8 oraz detekcja spektrofotometryczna Cyjanek wolny: CFA z destylacją/dyfuzją gazu przy pH 3,8 oraz detekcja spektrofotometryczna	2 µg/l do 500 µg/l	—
	ISO 6703-1:1984 ISO 6703-2:1984	Okresowe	Część 1: Cyjanek całkowity Część 2: Łatwo uwalniany cyjanek Metody oparte na uwalnianiu cyjanowodoru w różnych warunkach, po których następuje absorpcja, oraz: a) detekcja spektrofotometryczna z użyciem pirydyny/kwasu barbiturowego b) detekcja miareczkowa z wykorzystaniem zjawiska Tyndalla c) detekcja miareczkowa z użyciem wskaźnika	a) 2 µg do 25 µg (bezwzgl.) b) > 5 µg (bezwzgl.) c) > 50 µg (bezwzgl.)	—
	ISO 6703-3:1984	Okresowe	Część 3: Chlorek cyjanu	0,02 mg/l do 15 mg/l	—
	ISO 17690:2015	Okresowe	Cyjanek wolny (pH 6): FIA z dyfuzją gazu i detekcją amperometryczną	5 µg/l do 500 µg/l	—
Ekstrahowane organicznie związane chlo-rowce (EOX)	brak dostępnej normy EN lub ISO	Okresowe	Ekstrakcja ciecz-ciecz z użyciem rozpuszczalnika niepolarnego (np. heksan), a następnie spalanie w płomieniu tlenowo-wodorowym, absorpcja gazów spalinowych i argentometria	ND	Niektóre państwa członkowskie stosują normy krajowe (np. ÖENORM M 6614 w AT, NEN 6402 w NL)
Prędkość przepływu	Dostępnych kilka norm EN i ISO	Ciągłe/okresowe	Różne	ND	Niezależnie od norm EN i ISO, kilka państw członkowskich stosuje normy krajowe do celów regulacyjnych
Zawartość oleju węglowodorowego	EN ISO 9377-2:2000	Okresowe	Ekstrakcja rozpuszczalnikiem i chromatografia gazowa	LLoA: 0,1 mg/l	—

Parametr/ substancja (1)	Norma EN lub ISO (1)	Częstość monitorowania	Metody monitorowania	Zakresy i/lub ograniczenia pomiarowe (2)	Uwagi
Metale i metaloidy	EN ISO 11885:2009	Okresowe	Spektrometria emisji optycznej z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES)	LoQ: As: ~ 5 µg/l; Cd: ~ 0,2 µg/l; Cr: ~ 2 µg/l; Cu: ~ 2 µg/l; Ni: ~ 2 µg/l; Pb: ~ 5 µg/l; Zn: ~ 1 µg/l	—
	EN ISO 15586:2003	Okresowe	Atomowa spektrometria absorpcyjna (AAS) w piecu grafitowym	LoD: As: ~ 1 µg/l; Cd: ~ 0,1 µg/l; Cr: ~ 0,5 µg/l; Cu: ~ 0,5 µg/l; Ni: ~ 1 µg/l; Pb: ~ 1 µg/l; Zn: ~ 0,5 µg/l	—
	EN ISO 17294-2:2016	Okresowe	Spektrometria mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS)	LLoQ: As: ~ 0,1 µg/l; Cd: ~ 0,1 µg/l; Cr: ~ 0,1 µg/l; Cu: ~ 0,1 µg/l; Ni: ~ 0,1 µg/l; Pb: ~ 0,1 µg/l; Zn: ~ 1 µg/l	—
Rtęć (Hg)	EN ISO 12846:2012	Okresowe	Atomowa spektrometria absorpcyjna (AAS)	Ze wzbogaceniem: 0,01 µg/l do 1 µg/l; LoQ 0,008 µg/l Bez wzbogacenia: LLoA: ~ 0,05 µg/l; LoQ: 0,024 µg/l	—
	EN ISO 17852:2008	Okresowe	Atomowa spektrometria fluorescencyjna (AFS) bez wzbogacenia	~ 1 ng/l do 100 µg/l; LoQ: < 1 ng/l	—
	EN ISO 17294-2:2016	Okresowe	Spektrometria mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS)	LLoQ: ~ 0,05 µg/l	—
Azot azotynowy (NO ₂ -N)	EN 26777:1993 ISO 6777:1984	Okresowe	Molekularna spektrometria absorpcyjna	BI	—
Azot azotynowy (NO ₂ -N), azot azotanowy (NO ₃ -N)	EN ISO 13395:1996	Okresowe	Analiza przepływu (FIA i CFA) oraz detekcja spektrofotometryczna	NO ₂ -N: 0,01 mg/l do 1 mg/l NO ₃ -N: 0,2 mg/l do 20 mg/l	—
Azot azotanowy (NO ₃ -N)	ISO 7890-3:1988	Okresowe	Spektrofotometria z użyciem kwasu sulfosalicylowego	LoD: 3 µg/l do 13 µg/l z użyciem ogniw o grubości warstwy próbki 40 mm i jej maksymalnej ilości - 25 ml	—
Ortofosforan (PO ₄ -P)	EN ISO 6878:2004	Okresowe	Spektrofotometria z użyciem heptamolibdenianu amonu	0,005 mg/l do 0,8 mg/l	—
	EN ISO 15681-1:2004 EN ISO 15681-2:2004	Okresowe	Analiza przepływu (FIA i CFA)	0,01 mg/l do 1,0 mg/l	—
Tlen	EN ISO 5814:2012	Ciągłe/okresowe	Oznaczenie przy pomocy ognia elektrochemicznego	Nasycenie tlenem 1 % do 100 %	—
	EN 25813:1992 ISO 5813:1992	Okresowe	Miareczkowanie jodometryczne (metoda Winklera)	0,2 mg/l do podwójnego nasycenia	W Europie stosowana jest norma EN 25813
	ISO 17289:2014	Ciągłe/okresowe	Oznaczenie przy pomocy czujnika optycznego w oparciu o wygaszanie fluorescencji	~ 0,1/0,2 mg/l (LoD) do > 100 % (supersaturacja)	—

Parametr/ substancja (1)	Norma EN lub ISO (1)	Częstość monitorowania	Metody monitorowania	Zakresy i/lub ograniczenia pomiarowe (2)	Uwagi
pH	EN ISO 10523:2012	Ciągłe/okresowe	Pomiar potencjalnej różnicy ogniwa elektrochemicznego	pH 2 do pH 12	—
Zawartość fenolu	EN ISO 14402:1999	Okresowe	Analiza przepływu (FIA i CFA)	0,01 mg/l do 1,0 mg/l	—
	ISO 6439:1990	Okresowe	Destylacja, a następnie: a) reakcja z 4-aminoantypiryną i spektrofotometria b) reakcja z 4-aminoantypiryną i później ekstrakcja chloroformem i spektrofotometria	a) LLoA: 0,1 mg/l b) LLoA: ~ 0,002 mg/l do ~ 0,1 mg/l	—
Siarczek, rozpuszczony	ISO 10530:1992	Okresowe	Filtracja, usuwanie i absorpcja w roztworze octanu cynku, a następnie tworzenie błękitu metylenowego oraz detekcja spektrofotometryczna	0,04 mg/l do 1,5 mg/l	—
Siarczek, łatwo uwalniany	ISO 13358:1997	Okresowe	Usuwanie przy pH 4 i absorpcja w roztworze octanu cynku, a następnie tworzenie błękitu metylenowego oraz detekcja spektrofotometryczna	0,04 mg/l do 1,5 mg/l	—
Temperatura	Brak dostępnej specjalnej normy EN lub ISO dla pomiarów w wodzie	Ciągłe/okresowe	ND	ND	—
Całkowity azot Kjeldahla	EN 25663:1993 ISO 5663:1984	Okresowe	Mineralizacja katalizowana selenem przy użyciu stężonego kwasu siarkowego, a następnie usuwanie amoniaku i absorpcja z późniejszym miareczkowaniem lub detekcją spektrofotometryczną	LoD: 1 mg/l	W Europie stosowana jest norma EN 25663
Azot całkowity (TN)	EN 12260:2003	Okresowe	Azot całkowity związany (TN _b): Utlenianie poprzez spalanie katalityczne, a następnie oznaczenie tlenków azotu z użyciem chemiluminescencji (po przemianie w NO i reakcji z ozonem)	~ 1 mg/l do 200 mg/l; LoD: ~ 0,5 mg/l	—
	EN ISO 11905-1:1998	Okresowe	Utlenianie peroksozwiązkiem, a następnie redukcja azotanów do azotynu na miedziowo-nym kadmie, a następnie analiza przepływu przez detekcję spektrofotometryczną	LoD: 0,02 mg/l	—
	ISO 29441:2010	Okresowe	Dołączona mineralizacja UV, a następnie analiza przepływu (CFA i FIA) oraz detekcja spektrofotometryczna	2 mg/l do 20 mg/l; (możliwe jest 0,2 mg/l do 2 mg/l)	—

Załączniki

Parametr/ substancja (1)	Norma EN lub ISO (1)	Częstość monitorowania	Metody monitorowania	Zakresy i/lub ograniczenia pomiarowe (2)	Uwagi
Całkowity węgiel organiczny (TOC)	EN 1484:1997 ISO 8245:1999	Okresowe	Utlenianie węgla organicznego przez spalanie, dodanie utleniaczy, promieniowanie UV lub dowolne inne promieniowanie wysokoenergetyczne, a następnie oznaczenie dwutlenku węgla (np. poprzez spektrometrię IR)	0,3 mg/l do 1000 mg/l (dolna granica dla przypadków specjalnych, np. wody pitnej)	W Europie stosowana jest norma EN 1484
Fosfor całkowity (TP)	EN ISO 6878:2004	Okresowe	Spektrofotometria z użyciem heptamolibdenianu amonu po mineralizacji perokso disiarczaniem lub kwasem azotowym	0,005 mg/l do 0,8 mg/l	—
	EN ISO 15681-1:2004 EN ISO 15681-2:2004	Okresowe	Analiza przepływu (FIA i CFA) po mineralizacji ręcznej perokso disiarczaniem	0,1 mg/l do 10 mg/l	—
	EN ISO 11885:2009	Okresowe	Spektrometria emisji optycznej z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES)	LoQ: ~ 0,013 mg/l	—
Zawiesina ogólna (ZO)	EN 872:2005 ISO 11923:1997	Okresowe	Filtracja przez filtr z włókna szklanego i grawimetria	LoQ: ~ 2 mg/l	W Europie stosowana jest norma EN 872
Toksyczność - glony	EN ISO 8692:2012	Okresowe	Test hamowania wzrostu glonów słodkowodnych z wykorzystaniem jednokomórkowych zielenic	ND	—
	EN ISO 10253:2016	Okresowe	Test hamowania wzrostu glonów morskich <i>Skeletonema sp.</i> i <i>Phaeodactylum tricorutum</i>	ND	—
	EN ISO 10710:2013	Okresowe	Badanie hamowania wzrostu z użyciem makroglonów wód morskich i słonawych <i>Ceramium tenuicorne</i>	ND	—
Toksyczność - bakterie	EN ISO 11348-1:2008 EN ISO 11348-2:2008 EN ISO 11348-3:2008	Okresowe	Inhibicyjne działanie na emisję światła przez <i>Vibrio fischeri</i> (badanie na bakteriach luminescencyjnych) Część 1: Metoda z zastosowaniem świeżo przygotowanych bakterii Część 2: Metoda z zastosow. wysuszonych bakterii Część 3: Metoda z zastosowaniem liofilizowanych bakterii	ND	—
	EN ISO 10712:1995	Okresowe	Test inhibicji wzrostu <i>Pseudomonas putida</i> (badanie hamowania namnażania komórek <i>Pseudomonas</i>)	ND	—
Toksyczność - dafnie	EN ISO 6341:2012	Okresowe	Oznaczanie hamowania mobilności <i>Daphnia magna</i> Straus - Test toksyczności ostrej	ND	—

Parametr/ substancja ⁽¹⁾	Norma EN lub ISO (¹)	Częstość monitorowania	Metody monitorowania	Zakresy i/lub ograniczenia pomiarowe ⁽²⁾	Uwagi
Toksyczność - rzęsa wodna	EN ISO 20079:2006	Okresowe	Test hamowania wzrostu rzęsy wodnej (<i>Lemna minor</i>)	ND	
	ENISO 20227:2017	Okresowe	Test hamowania wzrostu rzęsy wielokorzeniowej (<i>Spirodela polyrhiza</i>)	ND	
Toksyczność – ryby	EN ISO 7346-1:1997 EN ISO 7346-2:1997 EN ISO 7346-3:1997	Okresowe	Śmiertelna toksyczność ostra substancji w odniesieniu do danio przegowanego (<i>Danio rerio</i>) Część 1: Metoda statyczna Część 2: Metoda półstatyczna Część 3: Metoda przepływowa	ND	Normy określają wartości toksyczności poszczególnych substancji
Toksyczność - ikra	ENISO 15088:2008	Okresowe	Toksyczność ostra w odniesieniu do ikry danio przegowanego (<i>Danio rerio</i>)	ND	
Toksyczność - genotoksyczność	ENISO 21427- 2:2009	Okresowe	Genotoksyczność na podstawie pomiaru indukcyjności mikrojąderek – Część 2: Mieszana metoda populacyjna przy użyciu linii komórkowej V79	ND	AC:2009 (korekta techniczna)
	ISO 11350:2012	Okresowe	Genotoksyczność - test Salmonella / mikrosomu (test fluktuacji Ames)	ND	
	ISO 13829:2000	Okresowe	Genotoksyczność - UMU test	ND	
Zmętnienie	EN ISO 7027-1:2016	Ciągłe/okresowe	a) a) Pomiar promieniowania rozproszonego (nefelometria), stosowany do wody o niskim zmętnieniu (np. woda pitna) b) Pomiar osłabienia strumienia promieniowania (turbidymetria), bardziej stosowany wobec wody o wysokim zmętnieniu (np. ścieki)	a) < 0,05 do 400 FNU (formazynowe jednostki nefelometryczne) b) 40 do 4 000 FAU (formazynowe jednostki osłabienia)	

(¹) Niepełna lista.

(²) Jak podano w normach. Granice oznaczalności są podane jako wartości LoQ.

NB: CFA = analiza przepływu ciągłego; FIA = wstrzykowa analiza przepływowa; LLoA = dolna granica stosowania; LLoQ = dolna granica oznaczalności; LoD = granica wykrywalności; LoQ = granica oznaczalności; ND = nie dotyczy; BI = brak informacji; NO = nie określono.

Źródło: [121, CEN 2018], [122, ISO 2018]

A.3. Przykłady wartości progowych masowego natężenia przepływu dla ciągłego pomiaru emisji do powietrza

Tabela 7.4: Przykłady wartości progowych masowego natężenia przepływu dla ciągłego pomiaru emisji do powietr

Parametr/ substancja	Wartość progowa masowego natęż.				
	Belgia (Flandria) (¹) (²)	Dania (¹) (³)	Francja (²) (⁴)	Niemcy (²) (⁴)	Portugalia (²)
Amoniak	—	—	10		—
Brom	—	—	1		—
Tlenek węgla	—	—	50	5 (⁵) 100 (⁶)	100
Chlor	—	—	1		0,3
Pył	5 (⁷)	200 (⁸) (⁹)	5–50 (¹⁰) > 50 (⁹) (¹¹)	3 (⁸) (⁹)	5
Gazowe i parowe związki organiczne wyrażone jako TVOC	—	25 (⁸) 2 (¹²) (¹³)	15 (⁷) (⁸) (¹⁴) 10 (⁷) (¹⁴) (¹⁵) 2 (⁷) (¹²) (¹³)	2,5 (⁸) 1 (¹²)	—
Gazowe chlorki wyrażone jako HCl	—	—	20		1,5
Gazowe fluorki wyrażone jako HF	—	—	5		0,3
Cyjanowodór	—	—	1		—
Siarkowodór	—	—	1		0,3
Rtęć i jej związki wyrażone jako Hg	—	2		—	0,0025 (¹⁶)
Tlenki azotu, jako NO ₂	30 (⁷)	200	150		30
Dwutlenek siarki	50 (⁷)	200	150		30
Kwas siarkowy	—	—	—		—

(¹) Wartość progowa odnosi się do poszczególnych źródeł emisji.

(²) Wartość progowa odnosi się do punktu zrzutu do środowiska.

(³) Wartość progowa odnosi się do masowego natężenia przepływu przed systemami redukcji.

(⁴) Wartość progowa odnosi się do wszystkich połączonych źródeł emisji instalacji. (⁵) Do oceny efektywności spalania.

(⁶) Dla wszystkich innych przypadków.

(⁷) Pomiar ciągły można zastąpić przez monitorowanie innego reprezentatywnego parametru, który koreluje z emisją.

(⁸) Przypadek ogólny.

(⁹) Dolne wartości progowe odnoszą się do emisji pyłowych substancji o wyższym ryzyku dla środowiska.

(¹⁰) Wymagana jest ocena ciągła (np. przy użyciu dymomierza absorpcyjnego).

(¹¹) Wymagany jest pomiar ciągły oparty na metodzie grawimetrycznej.

(¹²) W przypadku listy substancji organicznych o wyższym ryzyku dla środowiska.

(¹³) Wartość progowa odnosi się do indywidualnego związku.

(¹⁴) Wartość progowa odnosi się do NMVOC.

(¹⁵) Jeżeli stosowane są specjalne urządzenia do redukcji.

(¹⁶) Pomiar ciągły rtęci nie jest wymagany, gdy w sposób wiarygodny wykazano, że stężenia emisji są poniżej 20 % dopuszczalnej wielkości emisji (ELV).

Źródło: [24, EU 2010, Załącznik VII, Część 6], [57, BE (Flandria) 2014, Punkt 4.4.4.1], [58, DK 2002, Punkt 5.3.3.3], [60, FR 2016, Art. 59], [61, DE 2002, Punkt 5.3.3], [137, PT 1993, Załącznik VII]

A.4. Współczynniki równoważności toksyczności dla PCDD/PCDF

Tabela 7.5: Współczynniki równoważności toksyczności dla PCDD/PCDF

Związek	Współcz. równoważności toksyczności				
	I-TEF	WHO-TEF 1998			WHO-TEF 2005
	Nie określ.	Ludzie i ssaki	Ryby	Ptaki	Ludzie i ssaki
Chlorowane dibenzo-<i>p</i>-dioksyny					
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioksyna (TCDD)	1	1	1	1	1
1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzo- <i>p</i> -dioksyna (PeCDD)	0,5	1	1	1	1
1,2,3,4,7,8-Heksachlorodibenzo- <i>p</i> -dioksyna (HxCDD)	0,1	0,1	0,5	0,05	0,1
1,2,3,6,7,8-Heksachlorodibenzo- <i>p</i> -dioksyna (HxCDD)	0,1	0,1	0,01	0,01	0,1
1,2,3,7,8,9-Heksachlorodibenzo- <i>p</i> -dioksyna (HxCDD)	0,1	0,1	0,01	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzo- <i>p</i> -dioksyna (HpCDD)	0,01	0,01	0,001	< 0,001	0,01
Oktachlorodibenzo- <i>p</i> -dioksyna (OCDD)	0,001	0,0001	< 0,0001	0,0001	0,0003
Chlorowane dibenzofurany					
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofuran (TCDF)	0,1	0,1	0,05	1	0,1
2,3,4,7,8-Pentachlorodibenzofuran (PeCDF)	0,5	0,5	0,5	1	0,3
1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzofuran (PeCDF)	0,05	0,05	0,05	0,1	0,03
1,2,3,4,7,8-Heksachlorodibenzofuran (HxCDF)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-Heksachlorodibenzofuran (HxCDF)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-Heksachlorodibenzofuran (HxCDF)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-Heksachlorodibenzofuran (HxCDF)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofuran (HpCDF)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-Heptachlorodibenzofuran (HpCDF)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Oktachlorodibenzofuran (OCDF)	0,001	0,0001	< 0,0001	0,0001	0,0003
Nie-orto podstawione PCB					
3,3',4,4'-Tetrachlorobifenyl (PCB 77)	—	0,0001	0,0001	0,05	0,0001
3,4,4',5-Tetrachlorobifenyl (PCB 81)	—	0,0001	0,0005	0,1	0,0003
3,3',4,4',5-Pentachlorobifenyl (PCB 126)	—	0,1	0,005	0,1	0,1
3,3',4,4',5,5'-Heksachlorobifenyl (PCB 169)	—	0,01	0,00005	0,001	0,03
Mono-orto podstawione PCB					
2,3,3',4,4'-Pentachlorobifenyl (PCB 105)	—	0,0001	< 0,000005	0,0001	0,00003
2,3,4,4',5-Pentachlorobifenyl (PCB 114)	—	0,0005	< 0,000005	0,0001	0,00003
2,3',4,4',5-Pentachlorobifenyl (PCB 118)	—	0,0001	< 0,000005	0,00001	0,00003

Związek	Współczynnik równoważności toksyczności				
	I-TEF	WHO-TEF 1998			WHO-TEF 2005
	Nie określ.	Ludzie i ssaki	Ryby	Ptaki	Ludzie i ssaki
2,3,4,4',5-Pentachlorobifenyl (PCB 123)	—	0,0001	< 0,000005	0,00001	0,00003
2,3,3',4,4',5-Heksachlorobifenyl (PCB 156)	—	0,0005	< 0,000005	0,0001	0,00003
2,3,3',4,4',5'-Heksachlorobifenyl (PCB 157)	—	0,0005	< 0,000005	0,0001	0,00003
2,3',4,4',5,5'-Heksachlorobifenyl (PCB 167)	—	0,00001	< 0,000005	0,00001	0,00003
2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorobifenyl (PCB 189)	—	0,0001	< 0,000005	0,00001	0,00003

NB: I-TEF = Międzynarodowy współczynnik równoważności toksyczności; WHO-TEF = Współczynnik równoważności toksyczności WHO.
Źródło: [24, EU 2010] [50, Van den Berg i in. 2006] [228, Van den Berg i in. 1998]

A.5. Przykłady kosztów dla monitorowania emisji do powietrza

Tabela 7.6: Przykłady kosztów dla monitorowania emisji z kominów w różnych sektorach przemysłu w Wielkiej Brytanii podane przez operatorów zakładów

Zakład	Pomiary ciągłe								Pomiary okresowe		
	Parametr/ substancja	Metoda monitorowania	Koszty inwestycyjne w GBP (1)			Koszty eksploatacyjne w GBP (1)			Monitorowany parametr / substancja	Częstość badania	Koszty zestawu testów
			Zakup systemu	Instalacja (2)	Inne poz.	Konserwacja, serwis i kalibracja (rocznie)	QAL2	AST			
Spalarnia gazowa	NO _x , CO, O ₂	Podczerwień, UV, elektrochemiczna	175 000 (za 5 systemów)	21 000 (za 5 systemów)	- Części zamienne: 24 000 - Szkolenie: 3 500	9 000	22 000 (za 5 systemów)	7 000 (za 5 systemów)	NO _x , CO, O ₂	Raz w roku	7 000 (za 5 systemów)
Spalarnia węglowa (4 moduły)	Pył, NO, SO ₂ , H ₂ O, CO, O ₂	Rozpraszanie światła, <i>in situ</i> NDIR, dwutlenek cyrkonu	25 500 (za aktualizację jednego AMS)	BI (minimalna modernizacja istniejącego systemu)	- Przyrządy instalacja sprzężone: 9 000 - Oprogram. raportujące: 20 000 - Licencja oprogram.: 3 500	7 000	7 500 (za 1 system)	3 000 (za 1 system)	Pył, NO, SO ₂ , H ₂ O, CO, O ₂	BI	BI
Spalarnia węglowa bez FGD	Pył, NO, SO ₂ , O ₂	Ekstrakcyjna w podczerwieni, zmętnienie	257 000 (za 4 systemy)	BI	- Oprogram.: 16 000 - Szkolenie: 3 000	16 500	24 000 (za 4 systemy)	18 000 (za 4 systemy)	BI	BI	BI
Spalarnia	HCl, CO, NO _x , SO ₂ , O ₂ , H ₂ O, TVOC	FTIR	160 000	32 000	Pozysk danych: 20 000 - System rezerw.: 141 000	BI	BI	BI	BI	BI	BI

Zakład	Pomiary ciągłe								Pomiary okresowe		
	Parametr/ substancja	Metoda monitoro- wania	Koszty inwestycyjne w GBP ⁽¹⁾			Koszty eksploatacyjne w GBP ⁽¹⁾			Monitorowany parametr substancja	Częstość badania	Koszty zestawu testów
			Zakup systemu	Instalacja (²)	Inne poz.	Konserwacja, serwis i kalibracja (rocznie)	QAL2	AST			
Cementownia 1	H ₂ O, O ₂ , TVOC, NO, NO ₂ , N ₂ O, NH ₃ , HCl, CO, SO ₂ , CO ₂	FTIR, FID, dwutlenek cyrkonu	70 000 (za 1 system)	6 500	14 000	10 000	- Gazy: 5 000 - Pył: 4 000	- Gazy: 3 200 - Pył: 1 600	SO ₂ , NO _x , TVOC, CO ₂ , CO, HCl, HF, NH ₃ , N ₂ O, metale, PCB, WWA, O ₂ , H ₂ O, przepływ, C ₆ H ₆ , C H , CH Cl, C ₄ H ₆ , CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈ , NMVOC, PCDD/PCDF	Dwa razy w roku	4 500 (za test) 200 (test pyłowy)
Cementownia 2	Pył, NO _x , SO _x , CO, TVOC, HCl, O ₂	FTIR	136 000	20 000	BI	20 000	6 500	1 700	HF, metale, PCDD/PCDF, PCB, WWA, NH ₃ , CH ₄	Dwa razy w roku	26 500
Zakłady wapiennicze	Pył (liczne kominy)	Tryboelektryczna	40 000	15 000	BI	10 000	BI	900	Pył, SO _x , NO _x , CO	Co 3 miesiące	6 500
Spalarnia odpadów z wytwarzaniem prądu	HCl, CO, NO _x , SO ₂ , O ₂ , H ₂ O, TVOC, pył	FTIR, FID, dwutlenek cyrkonu, trybo- elektryczna	115 000	5 000 (szacowane)	4 500	10 000	18 000 (pocz. QAL2)	BI	HCl, CO, NO _x , SO ₂ , O ₂ , H ₂ O, TVOC, pył, HF, metale, PCDD/PCDF	Raz w roku	27 000
Odlewnia	Pył (krzemionka)	Tryboelektryczna	4 000 (za 1 komin)	4 500	Brak	2 000	ND	ND	Pył (krzemionka)	Raz w roku	2 000
Obróbka powierzchni metali	Pył	Tryboelektryczna	10 000 (za 2 kominy)	3 000	Brak	4 500	ND	ND	Pył (Zn, Cu, Ni)	Raz w roku	2 000
Akumulatory (wykończenie)	Pył	Tryboelektryczna	7 200 (za 1 komin)	2 500	Brak	6 000	ND	ND	Pył	Raz w roku	2 000

Zakład	Pomiary ciągłe								Pomiary okresowe		
	Parametr/ substancja	Metoda monitorowa nia	Koszty inwestycyjne w GBP ⁽¹⁾			Koszty eksploatacyjne w GBP ⁽¹⁾			Monitorowany parametr / substancja	Częstość badania	Koszty zestawu testów
			Zakup systemu	Instalacja (²)	Inne poz.	Konserwacja, serwis i kalibracja (rocznie)	QAL2	AST			
Recykling/ przetapianie aluminium	Pył	Tryboelektryczna	5 000 (za 1 komin)	1 000	Brak	2 000	ND	ND	TVOC, metale (Pb, Cd), HCl	Raz w roku	1 000
Rafinacja metali i chemiczne	Pył, TVOC , NOX, Cl2	Monitorowanie pyłu in situ, ekstrakcyjna detekcja FID, chemiluminescencja i monitoring chloru	- Pył: 15 000 - FID: 20 000 - Cl2: 24 000 - NOX: 18 000– 26 000	- Pył: 1 500 - FID: 1 500 - Cl2: 6 000 - NOX: 10 000	- NOX pocz. części zamienne: 20 000 Szkolenie: 900/d	- Pył: 4 500 - FID: 1 800 - Cl2: 11 000 - NOX: 22 000	ND	ND	BI	BI	BI
Produkcja gumy	Pył	Tryboelektryczna	8 500 (za 2 komin)	4 000	4 000	3 000	ND	ND	Pył (kaolin)	Raz w roku	3 000
Produkcja pigmentów	Nieszcz zelnoś ć filtra	Tryboelektryczna	15 000 (za 10 silosów)	6 000	Brak	3 500	ND	ND	Brak	ND	ND
Produkcja chemiczna	NOX, CO	Ekstrakcyjna w podczerwieni	BI	BI	BI	2 500 (roczna) 1 500 (tygodn. kalibracja)	8 400	6 500	NOX, CO	BI	BI
Suszenie buraków cukrowych (karma dla zwierząt)	Pył	Tryboelektryczna	12 000 (za 3 komin)	4 300	4 300	4 500	ND	ND	Pył	Raz w roku	4 500

⁽¹⁾ Koszty pierwotne podane w GBP. 1 EUR to 0,8124 GBP (średni przelicznik kursu walut na rok 2012).
⁽²⁾ Nie ujęto kosztów prac budowlanych (np. za instalację platformy) [245, Cefic i CONCAWE 2013].
 NB: AMS = zautomatyzowany system pomiarowy; FGD = odsiarczanie spalin; FID = detekcja płomieniowo-jonizacyjna; FTIR = spektrometria w podczerwieni z transformacją Fouriera; IR = spektrometria w podczerwieni;
 ND = nie dotyczy; NDIR = niedyspersyjna spektrometria w podczerwieni; BI = brak informacji; QAL = poziom zapewnienia jakości; UV = spektrometria w ultrafiolecie.
 Źródło: [68, UK STA 2012]

Tabela 7.7: Przykłady kosztów za pomiary ciągłe emisji z kominów w Wielkiej Brytanii dostarczone przez producentów i dostawców przyrządów

Typowe zastosowanie	Parametr/ substancja	Metoda monitorowania	Aprobata i zakres certyfikacji	Typowy okres użytkowania przyrządu	Czas między kalibracjami	Koszty inwestycyjne w GBP (1)		Koszty konserwacji w GBP (1)	
						Zakup systemu bez robocizny	Każda istotna opcja	Roczne kontrakty serwisowe	Koszty okresowego próbkowania ręcznego
Monitorowanie gazu wieloskładnikowego									
Spalarnia węglowa	SO ₂ , NO, NO ₂ , O ₂	UV i IR ekstrakcyjne	MCERTS	10–15 lat	12 miesięcy	25 000– 40 000	Budynek lub osłona analizatora: 6 000–40 000	4 000	3 000
		IR in situ	MCERTS	BI	BI	20 000	- Ochrona przed gazem kwaśnym: 5 000 - Powietrze sprężarki: 4 500	BI	
		IR ekstrakcyjna i paramagnetyzm	MCERTS	BI	1 tydzień	40 000– 50 000 włącznie z obudową analizatora	Zautomatyzowany QAL3: 7 500	BI	
Spalarnia węglowa z SCR	SO ₂ , NO, NO ₂ , O ₂ , NH ₃ , CO, CO ₂	UV i IR ekstrakcyjne	MCERTS	10–15 lat	12 miesięcy	30 000– 50 000	Budynek lub osłona analizatora: 6 000–40 000	4 000	4 000
		FTIR i dwutlenek cyrkonu	MCERTS	BI	BI	82 000	Zautomatyzowany QAL3: 7 500	BI	
		IR ekstrakc., paramagnetyzm i TDL na całym kominie dla NH ₃	MCERTS	10 lat (min. dla laserów)	6–12 mies. dla lasera	50 000 i 28 000 za laser i panel czyszczenia	Panel czyszczenia lasera: 2 500	BI	
Produkcja cementu	CO, NO _x , SO ₂ , O ₂	UV i IR ekstrakcyjne	MCERTS	10–15 lat	12 miesięcy	30 000– 50 000	- Budynek lub osłona analizatora: 6 000–40 000 - Sonda chłodzona wodą: 10 000	BI	4 500
		IR ekstrakcyjna i paramagnetyzm	MCERTS	BI	BI	40 000– 50 000	Zautomatyzowany QAL3: 7 500	BI	

Typowe zastosowanie	Parametr/ substancja	Metoda monitorowania	Aprobata i zakres certyfikacji	Typowy okres użytkowania przyrządu	Czas między kalibracjami	Koszty inwestycyjne w GBP ⁽¹⁾		Koszty konserwacji w GBP ⁽¹⁾	
						Zakup systemu bez robocizny	Każda istotna opcja	Roczne kontrakty serwisowe	Koszty okresowego próbkowania ręcznego
(Współ)spalanie odpadów	CO, NOX, SO2 O2, HCl, TVOC	FTIR i FID ekstrakcyjne	MCERTS	10–15 lat	12 miesięcy	80 000– 110 000	Budynek lub osłona analizatora: 30 000–40 000 Zautomatyzowany QAL3: 7 500	7 000	12 000– 20 000
		IR ekstrakc., paramagnetyzm i TDL na całym kominie dla HCl	MCERTS	10 lat (min. dla laserów)	6–12 miesięcy dla lasera	50 000 i 28 000 za laser i panel czyszczenia	Panel czyszczenia lasera: 2 500	BI	
	CO, NOX, SO2 O2, HCl	FTIR ekstrakcyjne i dwutlenek cyrkonu	MCERTS	10–15 lat	12 miesięcy	82 000	Zautomatyzowany QAL3: 7 500	7 000	7 000
		IR ekstrakcyjna i paramagnetyzm	MCERTS	10 lat (min. dla laserów)	6–12 miesięcy dla lasera	56 000	Zautomatyzowany QAL3: 7 500	BI	
Turbina gazowa	NO, NO2, CO, O2	UV i IR ekstrakcyjne	MCERTS	10–15 lat	12 miesięcy	25 000– 40 000	Budynek lub osłona analizatora: 6 000–30 000	BI	4 000
	NO, NO2, CO2, CO, O2	NDIR ekstrakcyjna, chemiluminescencja i paramagnetyzm	MCERTS	BI	BI	43 000	Zautomatyzowany QAL3: 7 500	BI	
Zastosowania w obszarach ATEX	SO2, NO, NO2, O2, NH3, CO, CO2	UV i IR ekstrakcyjne	MCERTS	10–15 lat	12 miesięcy	40 000– 60 000	Budynek lub osłona analizatora: 30 000–80 000	4 000	BI
Monitorowanie gazu jednoskładnikowego									
Aluminium, produkcja chemiczna, spalanie	HCl lub HF	TDL na całym kominie	MCERTS	BI	BI	18 000– 28 000	BI	BI	3 000– 5 000
Spalanie	O2	Dwutlenek cyrkonu in situ, TDL na całym kominie	MCERTS/TÜV	3–10 lat	3–6 miesięcy	5 000– 12 000	BI	BI	1 000
Krematoria	O2, CO	Elektrochemiczna	MCERTS/TÜV	2–6 lat	3–6 miesięcy	5 000–8 000	BI	BI	1 000– 2 000
Produkcja chemiczna, stosowanie rozpusz- czalników, spalanie	TVOC	FID	MCERTS/TÜV	BI	BI	24 000	BI	BI	1 000– 3 000

Typowe zastosowanie	Parametr/ substancja	Metoda monitorowania	Aprobata i zakres certyfikacji	Typowy okres użytkowania przyrządu	Czas między kalibracjami	Koszty inwestycyjne w GBP ⁽¹⁾		Koszty konserwacji w GBP ⁽¹⁾	
						Zakup systemu bez robocizny	da istotna opcja	Roczne kontrakty serwisowe	Koszty okresowego próbekowania ręcznego
Komin główny	Rtęć (Hg)	Pół-ciągła	BI	5–10 lat	3–6 miesięcy	38 000– 57 000	BI	1 000	3 000– 15 000
Spalanie	PCDD/PCDF z długotrwałym próbekowaniem	Pół-ciągła	BI	7–10 lat	BI	100 000	BI	BI	3 000– 15 000
Wyciek amoniaku do SCR	NH ₃	TDL	Brak	10–15 lat	6 miesięcy	25 000	Czyszczenie: 2 000	2 000	3 000
Monitorowanie pyłu jednoskładnikowego									
Spalarnia/piec cementowy	Pył	Rozpraszanie <i>in situ</i>	MCERTS/TÜV 0–15 0– 100 mg/m ³	10 lat	12 miesięcy	8 500 z dmuchawą	Zwiększona długość sondy: 1 000	2 000	1 500
Spalarnia i duży komin z elektrofiltrem	Pył	Przenoszenie przez cały komin	MCERTS/TÜV 0–150 mg/m ³	10 lat	12 miesięcy	7 500 i 1 000 dmuchawa	BI	2 000	1 500
Spalarnia z suchym FGD	Pył	Rozpraszanie wsteczne <i>in situ</i>	0–50 mg/m ³	10 lat	12 miesięcy	6 000 i 1 000 dmuchawa	BI	2 000	1 500
Komin z mokrym kolektorem (np. mokre FGD, piec wapienny)	Pył	System ekstrakcyjny z komorą grzejącą i sondą rozpraszającą	TÜV 0–15 mg/m ³	10 lat	12 miesięcy	32 000 (kompletny system z dmuchawą)	Odporność korozyjna dla SO ₂ : 10 000	7 000	1 500
Duży komin	Pył	Laser/rozpraszanie <i>in situ</i>	MCERTS	5–15 lat	3–6 miesięcy	8 000– 12 000	Podwójny zakres: 5 000–8 000	BI	2 000
Komin z filtrem workowym (np. przemysł stalowy, metali nieżelaznych, chemiczny)	Pył	Tryboelektryczna <i>in situ</i>	MCERTS/TÜV 0–15 mg/m ³	10 lat	12 miesięcy	6 000	Dodatkowe czujniki dla zastosowań przy wielu kominach: 4 000	1 400	1 500
Monitorowanie pyłu w strefie wybuchowej	Pył	Rozpraszanie <i>in situ</i>	MCERTS/TÜV Kategorie ATEX 1, 2, 3	10 lat	12 miesięcy	9 500	BI	1 400	2 000

Załączniki

Typowe zastosowanie	Parametr/ substancja	Metoda monitorowania	Aprobata i zakres certyfikacji	Typowy okres użytko- wania przyrządu	Czas między kalibracja-mi	Koszty inwestycyjne w GBP ⁽¹⁾		Koszty konserwacji w GBP ⁽¹⁾	
						Zakup systemu bez robocizny	ażda istotna opcja	Roczne kontrakty serwisowe	Koszty okresowego próbkiowania ręcznego sampling costs
Monitorowanie nieszczelności filtra jednoelementowego									
Filtr workowy we wszystkich branżach	Nieszczelność filtra	Tryboelektryczna in situ	TÜV EN 15859	10 lat	12 miesięcy	3 000	Rozszerzony zakres działania dla filtrów ceramicznych (250– 800 °C): 1 000	700	Nie wymagane
Sekcja w wielokomorowym filtrze workowym	Nieszczelność komory	Tryboelektryczna in situ	BI	10 lat	12 miesięcy	1 500	BI	600	Nie wymagane
Monitorowanie prędkości przepływu jednoskładnikowego									
Spalarnia węglowa i duże kominy	Przepływ	Ultradźwięki przez cały komin	MCERTS	BI	BI	15 000	BI	BI	1 000– 3 000
		Uśredniana rurka Pitota	MCERTS	BI	BI	10 000– 15 000	BI	BI	1 000– 3 000
Pomiar punktowy dla mniejszych kominów	Przepływ	Ultradźwięki	MCERTS/TÜV	BI	BI	5 000– 12 000	BI	BI	1 000– 3 000
		Masa termiczna	MCERTS/TÜV	BI	BI	5 000	BI	BI	1 000– 3 000
		Rurka Pitota	MCERTS/TÜV	BI	BI	3 000	Czyszczenie przy wysokim poziomie pyłu: 2 000	BI	1 000– 3 000
		Anemometr skrzydełkowy	MCERTS/TÜV	BI	BI	4 000	BI	BI	1 000– 3 000
Gromadzenie danych									
DAHS dla AMS	DAHS	Rejestracja danych	MCERTS	BI	BI	10 000– 20 000	Licencja roczna, liczba substancji do rejestracji: 3 500	BI	ND
DAHS dla pyłu	Pył	Rejestracja z wielu monitorów pyłu	MCERTS/TÜV	3–10 lat	3–6 miesięcy	1 000–5 000	BI	BI	ND
⁽¹⁾ Koszty pierwotne podane w GBP. 1 EUR to 0,8124 GBP (średni przelicznik kursu walut na rok 2012). NB: AMS = zautomatyzowany system pomiarowy; DAHS = system gromadzenia i przetwarzania danych; FGD = odsiarczanie spalin; FID = detekcja płomieniowo-jonizacyjna; FTIR = spektrometria w podczerwieni z transformacją Fouriera; MCERTS = Plan Certyfikacji Monitoringu; IR = spektrometria w podczerwieni; SCR = selektywna redukcja katalityczna; ND = nie dotyczy; BI = brak informacji; QAL = poziom zapewnienia jakości; TDL = spektrometria absorpcyjna z przestrajalnym laserem diodowym; TÜV = Technischer Überwachungsverein (organ kontroli technicznej); UV = spektrometria w ultrafiolecie.									
Źródło: [68. UK STA 2012]									

Tabela 7.8: Przykłady kosztów za pomiary okresowe emisji z kominów w Wielkiej Brytanii dostarczone przez laboratoria badawcze

Parametr/ substancja	Norma EN	Koszty ⁽¹⁾ ⁽²⁾		
		Pojedynczy test	Potrójne testy	QAL2
Pył	EN 13284-1	600–3 000 GBP (700–3 700 EUR)	1 000–4 000 GBP (1 200–4 900 EUR)	5 000–15 000 GBP (6200–18500 EUR)
Gazy spalinywe (tj. O ₂ , H ₂ O, SO ₂ , NO _x , CO)	EN 14789 EN 14790 EN 14791 EN 14792 EN 15058	Suma do 3 000 GBP (3 700 EUR)	Suma do 1 000–4 000 GBP (1 200–4 900 EUR)	Suma do 5 000 GBP (6 200 EUR)
TVOC	EN 12619	Suma do 2 000 GBP (2 500 EUR)	Suma do 1 000–4 000 GBP (1 200–4 900 EUR)	Suma do 5 000 GBP (6 200 EUR)
Chlorki gazowe wyrażone jako HCl	EN 1911	Suma do 2 000 GBP (2 500 EUR)	Suma do 1 000–4 000 GBP (1 200–4 900 EUR)	Suma do 5 000 GBP (6 200 EUR)
PCDD/PCDF	EN 1948	Suma do 3 000 GBP (3 700 EUR)	Suma do 3 000–6 000 GBP (3 700–7 400 EUR)	BI
Metale	EN 14385	Suma do 3 000 GBP (3 700 EUR)	Suma do 3 000–5 000 GBP (3 700–6 200 EUR)	BI

⁽¹⁾ Koszty pierwotne w GBP. 1 EUR to 0,8124 GBP (średni przelicznik kursu warut na rok 2012).

⁽²⁾ Wielkości kosztów oparte na stanowisku badawczym unormowanym zgodnie z dyrektywą IED, to jest w zasięgu do 160 km od głównego biura/laboratorium organizacji monitorującej. Koszty monitorowania pyłu obejmują koszty podróży oraz instalacji urządzeń. Koszty monitorowania każdego kolejnego parametru/substancji sa dodawane do kosztów monitorowania pyłów.

NB: BI = brak informacji.

Źródło: [68. UK STA 2012]

A.6. Przykłady obliczenia stężeń średnich ważonych przepływem oraz średniego obciążenia właściwego w ściekach

Tabela 7.9: Obliczenie średnich miesięcznych dla parametru mierzonego dziennie - stężenie średnie ważne przepływem i średnie obciążenie właściwe dla ChZT za miesiąc przy względnie stabilnych prędkościach przepływu

Data	Prędkość przepl. (dzienna)	Produkcja (dzienna)	Stężenie ChZT (średnia dzienna)		Obciążenie właściwe ChZT (średnia dzienna)	
	q_i	p_i	c_i		$\frac{c_i q_i}{p_i}$	
	[m ³]	W	[mg/l]		[kg/t]	
01/03/2011	7950	1530	269		1,40	
02/03/2011	8503	1432	265		1,57	
03/03/2011	7364	1516	261		1,27	
04/03/2011	7986	1388	256		1,47	
05/03/2011	7315	1503	245		1,19	
06/03/2011	7797	1517	252		1,30	
07/03/2011	7678	1588	247		1,19	
08/03/2011	7035	1508	232		1,08	
09/03/2011	7827	1474	244		1,30	
10/03/2011	7917	1515	240		1,25	
11/03/2011	7028	1477	237		1,13	
12/03/2011	7149	1492	237		1,14	
13/03/2011	7476	1511	239		1,18	
14/03/2011	7664	1080	229		1,63	
15/03/2011	7133	1540	242		1,12	
16/03/2011	7764	1575	227		1,12	
17/03/2011	7622	1579	231		1,12	
18/03/2011	7663	1499	251		1,28	
19/03/2011	7574	1587	254		1,21	
20/03/2011	7579	1540	237		1,17	
21/03/2011	8228	1546	254		1,35	
22/03/2011	7095	1527	248		1,15	
23/03/2011	8026	1301	241		1,49	
24/03/2011	7442	1541	241		1,16	
25/03/2011	7830	1544	233		1,18	
26/03/2011	7098	1582	235		1,05	
27/03/2011	8156	1573	230		1,19	
28/03/2011	7375	1586	246		1,14	
29/03/2011	7744	1579	250		1,23	
30/03/2011	7559	1501	241		1,21	
31/03/2011	8141	1520	245		1,31	
Średnia miesięczna (ważona)			$c_w = \frac{\sum_{i=1}^n c_i q_i}{\sum_{i=1}^n q_i}$	244	Średnia miesięczna (nie ważona)	
Średnia miesięczna (nie ważona)			$c_i = \frac{\sum_{i=1}^n c_i}{n}$	244	$l_{specyficzne} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{c_i q_i}{p_i}}{n}$	1,24

Tabela 7.10: Obliczenie średnich miesięcznych dla parametru mierzonego dziennie - stężenie średnie wazone przepływem i średnie obciążenie właściwe dla ChZT za miesiąc przy bardziej zmiennych prędkościach przepływu

Data	Prędkość przepł. (dzienna)	Produkcja (dzienna)	Stężenie ChZT (średnia dzienna)		Obciążenie właściwe ChZT (średnia dzienna)		
	q_i	P_i	c_i		$\frac{c_i q_i}{P_i}$		
	[m ³]	[t]	[mg/l]		[kg/t]		
01/05/2011	7 656	1 527	223		1,12		
02/05/2011	7 358	1 575	235		1,10		
03/05/2011	7 554	1 453	237		1,23		
04/05/2011	7 303	1 425	226		1,16		
05/05/2011	7 474	1 534	220		1,07		
06/05/2011	8 038	1 345	219		1,31		
07/05/2011	7 275	1 585	233		1,07		
08/05/2011	8 028	1 224	244		1,60		
09/05/2011	8 012	1 291	235		1,46		
10/05/2011	6 453	1 465	235		1,03		
11/05/2011	8 566	1 434	232		1,39		
12/05/2011	8 085	1 478	276		1,51		
13/05/2011	7 141	1 532	232		1,08		
14/05/2011	7 294	1 532	236		1,12		
15/05/2011	8 596	785	247		2,71		
16/05/2011	7 104	577	194		2,39		
17/05/2011	4 208	554	146		1,11		
18/05/2011	2 899	975	117		0,35		
19/05/2011	7 606	1 408	174		0,94		
20/05/2011	6 904	1 071	184		1,19		
21/05/2011	6 172	1 454	189		0,80		
22/05/2011	7 242	1 422	194		0,99		
23/05/2011	6 585	1 504	201		0,88		
24/05/2011	7 083	1 536	217		1,00		
25/05/2011	7 068	1 294	230		1,26		
26/05/2011	7 307	1 554	229		1,08		
27/05/2011	6 577	1 504	224		0,98		
28/05/2011	7 171	1 460	241		1,18		
29/05/2011	6 717	1 530	239		1,05		
30/05/2011	7 449	1 541	240		1,16		
31/05/2011	7 069	1 325	251		1,34		
			Średnia miesięczna (ważona)	$c_w = \frac{\sum_{i=1}^n c_i q_i}{\sum_{i=1}^n q_i}$	223	Średnia miesięczna (nie ważona)	1.21
			Średnia miesięczna (nie ważona)	$c_i = \frac{\sum_{i=1}^n c_i}{n}$	219	$l_{specyf.c} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{c_i q_i}{P_i}}{n}$	

Tabela 7.11: Obliczenie średnich z próbek uzyskanych w trakcie jednego roku dla parametru mierzonego okresowo - stężenie średnie ważone przepływem i średnie obciążenie właściwe dla AOX przy względnie stabilnych prędkościach przepływu

Data	Prędkość przepływu (dzienna)	Produkcja (dzienna)	Stężenie AOX (średnia dzienna)	Obciążenie właściwe AOX (średnia dzienna)		
	q_i	P_i	c_i	$\frac{c_i q_i}{P_i}$		
	[m ³]	[t]	[mg/l]	[kg/t]		
04/01/2011	7 857	1 413	0,13	0,00072		
11/01/2011	8 405	1 552	0,28	0,00152		
19/01/2011	7 445	1 378	0,24	0,00130		
27/01/2011	7 642	1 526	0,15	0,00075		
02/02/2011	8 351	1 411	0,13	0,00077		
10/02/2011	8 218	1 576	0,20	0,00104		
14/02/2011	6 764	934	0,12	0,00087		
20/02/2011	6 517	1 393	0,14	0,00066		
08/03/2011	7 035	1 508	0,22	0,00103		
16/03/2011	7 764	1 575	0,35	0,00173		
24/03/2011	7 442	1 541	0,32	0,00155		
31/03/2011	8 141	1 520	0,36	0,00193		
03/04/2011	7 461	1 510	0,24	0,00119		
12/04/2011	7 455	1 424	0,18	0,00094		
19/04/2011	8 331	1 388	0,22	0,00132		
27/04/2011	8 038	1 327	0,28	0,00170		
05/05/2011	7 474	1 534	0,06	0,00029		
24/05/2011	7 083	1 536	0,68	0,00314		
08/06/2011	7 493	1 366	0,24	0,00132		
16/06/2011	7 790	1 524	0,22	0,00112		
24/06/2011	7 868	1 476	0,30	0,00160		
27/06/2011	7 873	1 554	0,18	0,00091		
04/07/2011	8 258	1 581	0,21	0,00110		
12/07/2011	7 704	1 446	0,28	0,00149		
20/07/2011	7 871	1 534	0,34	0,00175		
23/08/2011	7 573	1 577	0,25	0,00120		
30/08/2011	8 512	1 498	0,23	0,00131		
06/09/2011	7 527	1 397	0,32	0,00172		
19/09/2011	7 881	933	0,29	0,00245		
04/10/2011	8 485	1 561	0,25	0,00136		
11/10/2011	7 462	1 452	0,22	0,00113		
18/10/2011	7 971	1 554	0,19	0,00097		
25/10/2011	7 371	1 298	0,26	0,00148		
02/11/2011	6 873	1 565	0,24	0,00105		
07/11/2011	7 858	1 537	0,25	0,00128		
16/11/2011	8 591	1 070	0,23	0,00185		
01/12/2011	8 318	1 550	0,34	0,00182		
07/12/2011	8 418	1 385	0,17	0,00103		
12/12/2011	7 899	1 508	0,25	0,00131		
21/12/2011	7 472	1 243	0,24	0,00144		
Średnia z próbek uzyskanych w jednym roku (ważona)			$c_w = \frac{\sum_{i=1}^n c_i q_i}{\sum_{i=1}^n q_i}$	0,24	Średnia z próbek uzyskanych w jednym roku (nie ważona) $l_{specyf.} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{c_i q_i}{P_i}}{n}$	0,00133
Średnia z próbek uzyskanych w jednym roku (nie ważona)			$\bar{c}_i = \frac{\sum_{i=1}^n c_i}{n}$	0,25		

GLOSARIUSZ

Niniejszy glosariusz ma na celu ułatwienie zrozumienia informacji zawartych w niniejszym dokumencie. Definicje wyrażen zawarte w glosariuszu nie są definicjami prawnymi (nawet, jeżeli niektóre z nich mogą być zbieżne z definicjami podawanymi w ustawodawstwie europejskim), ich zadaniem jest pomóc czytelnikowi w zrozumieniu niektórych kluczowych wyrażen w kontekście ich wykorzystania w określonej branży ujętej w niniejszym dokumencie.

Glosariusz został podzielony na następujące części:

- I. Symbole państw (ISO)
- II. Jednostki monetarne
- III. Przedrostki jednostek
- IV. Jednostki
- V. Pierwiastki chemiczne
- VI. Wzory chemiczne powszechnie używane w niniejszym dokumencie
- VII. Skrót i definicje techniczne

I. Symbole państw

Symbol	Państwo
<i>Państwa członkowskie ⁽¹⁾</i>	
BE	Belgia
DK	Dania
DE	Niemcy
IE	Irlandia
FI	Finlandia
FR	Francja
NL	Holandia
AT	Austria
PL	Polska
PT	Portugalia
UK	Wielka Brytania
<i>Państwa nie będące członkami</i>	
AU	Australia
US	Stany Zjednoczone
⁽¹⁾ Protokolarna kolejność państw członkowskich jest oparta na porządku alfabetycznym nazw geograficznych w oryginalnym języku (językach).	

II. Jednostki monetarne

Symbol ⁽¹⁾	Kraj/strefa	Waluta
<i>Waluty państw członkowskich</i>		
EUR	Strefa Euro ⁽²⁾	euro
GBP	Wielka Brytania	funt szterling
⁽¹⁾ symbole ISO 4217. ⁽²⁾ Obejmuje: Austrię, Belgię, Cypr, Estonię, Finlandię, Francję, Niemcy, Grecję, Irlandię, Włochy, Łotwę, Litwę, Luksemburg, Maltę, Holandię, Portugalię, Słowację, Słowenię i Hiszpanię.		

III. Przedrostki jednostek

Symbol	Przedrostek	Wyrażenie	Liczba
G	giga	10^9	1 000 000 000
M	mega	10^6	1 000 000
k	kilo	10^3	1 000
h	hekto	10^2	100
da	deka	10^1	10
-----	-----	1 (jedność)	1
d	decy	10^{-1}	0,1
c	centy	10^{-2}	0,01
m	mili	10^{-3}	0,001
μ	mikro	10^{-6}	0,000 001
n	nano	10^{-9}	0,000 000 001
p	piko	10^{-12}	0,000 000 000 001

IV. Jednostki

Symbol	Znaczenie
°C	stopień Celsjusza
d	dzień
g	gram
h	godzina
I-TEQ	międzynarodowy równoważnik toksyczności
K	stopień Kelvina
kg	kilogram
kPa	kilopaskal (1 kPa = 10 mbar)
l	litr (1 l = 0,001 m ³)
m	metr
m ³	metr sześcienny
mg	miligram (1 mg = 10 ⁻³ g)
mol	mol (1 mol = 6,022 × 10 ²³ cząstek elementarnych substancji)
min	minuta
ou _E	europejska jednostka zapachowa (zgodnie z definicją w normie EN 13725:2003)
Pa	paskal (ciśnienie; 1 Pa = 1 N/m ²)
s	sekunda
t	tona metryczna (1 t = 1.000 kg)
% obj.	procent objętościowy
WHO-TEQ	równoważnik toksyczności WHO
% wag.	procent wagowy
r	rok

V. Pierwiastki chemiczne

Symbol	Nazwa	Symbol	Nazwa
Ac	Aktyn	Mn	Mangan
Ag	Srebro	Mo	Molibden
Al	Aluminium	N	Azot
Am	Ameryk	Na	Sód
Ar	Argon	Nb	Niob
As	Arsen	Nd	Neodym
At	Astat	Ne	Neon
Au	Złoto	Ni	Nikiel
B	Bor	No	Nobel
Ba	Bar	Np	Neptun
Be	Beryl	O	Tlen
Bi	Bizmut	Os	Osm
Bk	Berkel	P	Fosfor
Br	Brom	Pa	Protaktyn
C	Węgiel	Pb	Ołów
Ca	Wapń	Pd	Pallad
Cd	Kadm	Pm	Promet
Ce	Cer	Po	Polon
Cf	Kaliforn	Pr	Prazeodym
Cl	Chlor	Pt	Platyna
Cm	Kiur	Pu	Pluton
Co	Kobalt	Ra	Rad
Cr	Chrom	Rb	Rubid
Cs	Cez	Re	Ren
Cu	Miedź	Rf	Rutherford
Dy	Dysproz	Rh	Rod
Er	Erb	Rn	Radon
Es	Einstein	Ru	Ruten
Eu	Europ	S	Siarka
F	Fluor	Sb	Antymon
Fe	Żelazo	Sc	Skand
Fm	Ferm	Se	Selen
Fr	Frans	Si	Krzem
Ga	Gal	Sm	Samar
Gd	Gadolin	Sn	Cyna
Ge	German	Sr	Stront
H	Wodór	Ta	Tantal
He	Hel	Tb	Terb
Hf	Hafn	Tc	Technet
Hg	Rtęć	Te	Tellur
Ho	Holm	Th	Tor
I	Jod	Ti	Tytan
In	Ind	Tl	Tal
Ir	Iryd	Tm	Tul
K	Potas	U	Uran
Kr	Krypton	V	Wanad
La	Lantan	W	Wolfram
Li	Lit	Xe	Ksenon
Lr	Lorens	Y	Itr
Lu	Lutet	Yb	Iterb
Md	Mendelew	Zn	Cynk
Mg	Magnez	Zr	Cyrkon

VI. Wzory chemiczne powszechnie używane w niniejszym dokumencie

Wzór chemiczny	Nazwa
Ba^{2+}	Jon baru
Br^-	Jon bromku
Ca^{2+}	Jon wapnia
CH_2O	Formaldehyd
CH_4	Metan
C_3H_8	Propan
$C_{10}H_{22}$	<i>n</i> -dekan
$C_{40}H_{82}$	<i>n</i> -tetrakontan
CN^-	Jon cyjanku
CO	Tlenek węgla
CO_2	Dwutlenek węgla
Cl^-	Jon chlorku
Cl_2	Chlor
CrO_4^{2-}	Jon chromianowy
$Cr_2O_7^{2-}$	Jon dichromianowy
F^-	Jon fluorkowy
Fe^{2+}	Jon żelaza
HCN	Cyjanowodór
HCl	Chlorowodór
$HCrO_4^-$	Jon chromianowodorowy
HF	Fluorowodór
$HgCl_2$	Dichlorek rtęci / Chlorek rtęci(II) / Chlorek rtęci
Hg_2Cl_2	Chlorek rtęci(I) / Chlorek rtęci
HNO_3	Kwas azotowy
H_2O_2	Nadtlenek wodoru
HPO_4^{2-}	Jon wodorofosforanowy
$HP_2O_7^{3-}$	Jon wodorodifosforanowy
$H_2PO_4^-$	Jon diwodorofosforanowy
$H_2P_2O_7^{2-}$	Jon diwodorodifosforanowy
H_2S	Siarkowodór
H_2SO_4	Kwas siarkowy
K^+	Jon potasowy
$K_2Cr_2O_7$	Dichromian potasu
$KMnO_4$	Nadmanganian potasu
Li^+	Jon litowy
Mg^{2+}	Jon magnezowy
Mn^{2+}	Jon manganowy(II)
Na^+	Jon sodowy
NH_3	Amoniak
NH_4^+	Jon amonowy
N_2O	Tlenek dwuazotu (tlenek azotu(I))
NO	Tlenek azotu
NO_2	Dwutlenek azotu
NO_2^-	Jon azotynowy
NO_3^-	Jon azotanowy

Wzór chemiczny	Nazwa
NO _x	Tlenki azotu (mieszanina NO i NO ₂)
O ₂	Tlen
PO ₄ ³⁻	Jon fosforanowy
SO ₂	Dwutlenek siarki
SO ₃	Trójtlenek siarki
SO ₄ ²⁻	Jon siarczanowy
SO _x	Tlenki siarki (mieszanina SO ₂ i SO ₃)
Sr ²⁺	Jon strontu

VII. Skróty

Skrót	Opis
AAS	Atomowa spektrometria absorpcyjna
AFNOR	Association Française de Normalisation (Francuskie stowarzyszenie ds. normalizacji)
AM	Alternatywna metoda
AMS	Zautomatyzowany system pomiarowy
AOX	Adsorbowane organicznie związane chlorowce
APHA	Amerykańska Administracja ds. Zdrowia Publicznego
API	Amerykański Instytut Naftowy
ASI	Austriacki Instytut Normalizacyjny
AST	Coroczny test nadzorczy
ASTM	Amerykańskie Stowarzyszenie ds. Badań i Materiałów
ATEX	Dyrektywa 94/9/WE w sprawie urządzeń i systemów ochronnych przeznaczonych do użytku w przestrzeniach zagrożonych wybuchem (ATEX)
BAT	Najlepsza dostępna technika
BAT-AEL	Poziom emisji związany z BAT
BAT-AEPL	Poziom efektywności środowiskowej związany z BAT. Wartości BAT-AEPL zawierają wartości BAT-AEL
BOD _n	Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu po <i>n</i> dniach
BREF	Dokument referencyjny BAT
CAK BREF	Dokument BREF dla produkcji chloro-alkalicznej
Cefic	Europejska Rada Przemysłu Chemicznego (ERPC) (od francuskiej nazwy: Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique)
CEMBUREAU	Europejskie Stowarzyszenie Producentów Cementu
CEN	Europejski Komitet Normalizacyjny
CENELEC	Europejski Komitet Normalizacyjny Elektrotechniki
CEN/TC	Europejski Komitet Normalizacyjny/Komitet Techniczny
CEN/TR	Raport Techniczny CEN
CEN/TS	Specyfikacja Techniczna CEN
Cerame-Unie	Europejskie Stowarzyszenie Przemysłu Ceramicznego
CEWEP	Konfederacja europejskich zakładów przetwarzania odpadów w energię
CFA	Analiza przepływu ciągłego
CITAC	Współpraca w zakresie międzynarodowej identyfikowalności w sektorze chemii analitycznej
CLM BREF	Dokument BREF dla produkcji cementu, wapna i tlenku magnezu
ChZT	Chemiczne Zapotrzebowanie Tlenu
CONCAWE	Europejskie zrzeszenie przedsiębiorstw petrochemicznych na rzecz BHP i OŚ
CWW BREF	Dokument BREF dla wspólnych systemów oczyszczania / zarządzania ściekami i spalinami w sektorze chemicznym
DAHS	System(-y) gromadzenia i przetwarzania danych
DEFRA	Departament Ochrony Środowiska, Żywności i Spraw Rolnych (GB)
DIAL	LIDAR absorpcji różnicowej
DIN	Deutsches Institut für Normung (Niemiecki Instytut Normalizacyjny)
DOAS	Różnicowa optyczna spektroskopia absorpcyjna
RWO	Rozpuszczony węgiel organiczny
EA	Europejska Współpraca w Dziedzinie Akredytacji
WE	Wspólnoty Europejskie
ECCA	Europejskie Stowarzyszenie Węgla i Grafitu
ECVM	Europejska Rada Producentów Winyłu
EC _x	Stężenie skuteczne
EEA	Europejska Agencja Ochrony Środowiska

Skrót	Opis
EEB	Europejskie Biuro Ochrony Środowiska
EWG	Europejska Wspólnota Gospodarcza
EIPPCB	Europejskie Biuro ds. Zintegrowanego Zapobiegania i Kontroli Zanieczyszczeń
ELV	Dopuszczalna wielkość emisji
EMEP	Europejski Program Monitoringu i Oceny
EN	Norma Europejska
EPA	Agencja Ochrony Środowiska
EPF	Europejska Federacja Producentów Paneli
E-PRTR	Europejski Rejestr Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń
EROM	Masa europejskiego wzorca zapachu
ESWET	Europejscy dostawcy technologii przetwarzania odpadów w energię
ETSI	Europejski Instytut Norm Telekomunikacyjnych
UE	Unia Europejska
EuLA	Europejskie Stowarzyszenie Wapna
Eurachem	Sieć organizacji w Europie mających na celu ustanowienie systemu międzynarodowej identyfikowalności pomiarów chemicznych i popieranie dobrych wzorców jakościowych
Eurelectric	Unia Przemysłu Elektroenergetycznego
EUROFER	Europejskie Stowarzyszenie Producentów Stali
Eurometaux	Europejska Federacja Producentów i Przetwórców Metali Nieżelaznych
Euromines	Europejskie Stowarzyszenie Przemysłu Wydobywczego Rud Metali i Kopalini Użytecznych
FGD	Odsiarczanie spalin
FIA	Wstrzykowa analiza przepływowa
FID	Detektor/detekcja płomieniowo-jonizacyjna
FTIR	Spektrometria w podczerwieni z transformacją Fouriera
FprCEN/TS	Projekt końcowy specyfikacji technicznej CEN
GC-MS	Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią masową
GFC	Korelacja filtra gazu
GLS BREF	Dokument BREF dla produkcji szkła
GPS	Globalny system pozycjonowania
GUM	Wytyczna ISO dotycząca wyrażania niepewności pomiarowych
ZOW (HOI)	Zawartość oleju węglowodorowego
HpCDD	Heptachlorodibenzo- <i>p</i> -dioksyna
HpCDF	Heptachlorodibenzofuran
HPLC	Wysokosprawna chromatografia cieczowa
HxCDD	Heksachlorodibenzo- <i>p</i> -dioksyna
HxCDF	Heksachlorodibenzofuran
WN	Węgiel nieorganiczny
ICP-OES	Spektrometria emisji optycznej z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej
ICP-MS	Spektrometria mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej
ICS BREF	Dokument BREF dla przemysłowych systemów chłodzenia
IEC	Międzynarodowa Komisja Elektrotechniczna
IED	Dyrektywa w sprawie emisji przemysłowych
IMPEL	Europejska sieć wprowadzania w życie i stosowania prawodawstwa dotyczącego ochrony środowiska
INERIS	Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (Francuski Narodowy Instytut ds. BHP i Ochrony Środowiska)
IPCC	Międzyrządowy Zespół ds. Zmian Klimatu
IPPC	Zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola
IPTS	Instytut Perspektywicznych Studiów Technologicznych (obecnie JRC Seville)
IR	Podczerwień (spektrometria)
IRPP BREF	Dokument BREF dla intensywnej hodowli drobiu i trzody chlewnej

Skrót	Opis
IS BREF	Dokument BREF dla produkcji żelaza i stali
ISO	Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna
ISO/DIS	Projekt normy międzynarodowej ISO
I-TEF	Międzynarodowy współczynnik równoważności toksyczności
IUPAC	Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej
JRC	Wspólne Centrum Badawcze
LCP BREF	Dokument BREF dla dużych obiektów energetycznego spalania
LC _x	Stężenie śmiertelne
LDAR	Wykrywanie i usuwanie nieszczelności (program)
LID	Najniższe nieefektywne stężenie
LIDAR	Laser optyczny typu LIDAR (wykrywanie światła i pomiar odległości, albo identyfikacja, wykrywanie światła i pomiar odległości)
LLoA	Dolna granica stosowania
LLoQ	Dolna granica oznaczalności
LoD	Granica wykrywalności
LoQ	Granica oznaczalności
LUA NRW	Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (Agencja Ochrony Środowiska Landu Nadrenia Północna-Westfalia)
LVOC BREF	Dokument BREF dla wielkotonażowej produkcji substancji chemii organicznej
MCERTS	Plan Certyfikacji Monitoringu (brytyjskiej Agencji Ochrony Środowiska)
MEG	Grupa Ekspercka ds. Monitoringu
NDIR	Niedispersyjna spektrometria w podczerwieni
NDUV	Niedispersyjna spektrometria UV
NEN	Nederlands Normalisatie-instituut (Holenderski instytut normalizacyjny)
NFM BREF	Dokument BREF dla branż metali niezależnych
NH ₄ -N	Azot amonowy (obejmuje NH ₃ i NH ⁺)
N _{inorg}	Całkowity azot nieorganiczny
NIST	Narodowy Instytut Standaryzacji i Technologii
NMVO	Niemetanowy lotny węgiel organiczny
NO ₂ -N	Azot azotynowy
NO ₃ -N	Azot azotanowy
NOC	Normalne warunki pracy/eksploatacji
NOEC	Najwyższe stężenie, przy którym nie obserwuje się szkodliwych zmian
NPOC	Niewymywalny węgiel organiczny
NTA	Holenderskie porozumienie techniczne
OCDD	Oktachlorodibenzo- <i>p</i> -dioksyna
OCDF	Oktachlorodibenzofuran
OFC BREF	Dokument BREF dla produkcji chemikaliów organicznych głęboko przetworzonych
OGI	Optyczne obrazowanie gazów (techniki)
OMA	Ocena monitoringu operatora
OTNOC	Inne niż normalne warunki pracy
PAH [WWA]	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
P-AMS	Przenośny AMS
PBDE	Polibromowy eter difenyłowy
PBT	Trwałość, zdolność do bioakumulacji i toksyczność
PCB	Polichlorowany bifenył
PCDD	Polichlorowana dibenzo- <i>p</i> -dioksyna
PCDF	Polichlorowany dibenzofuran
PeCDD	Pentachlorodibenzo- <i>p</i> -dioksyna
PeCDF	Pentachlorodibenzofuran
PEMS	Predykcyjne systemy monitorowania emisji
PID	Detektor fotojonizacyjny

Skrót	Opis
PM _{2,5}	Pył zawieszony, który przechodzi przez otwór sortujący przy 50 % granicy sprawności dla średnicy aerodynamicznej 2,5 μm
PM ₁₀	Pył zawieszony, który przechodzi przez otwór sortujący przy 50 % granicy sprawności dla średnicy aerodynamicznej 10 μm
PP BREF	Dokument BREF dla produkcji masy włóknistej, papieru i tektury
prEN	Projekt normy europejskiej
QAL	Poziom zapewnienia jakości
REF BREF	Dokument BREF dla rafinacji oleju mineralnego i gazu
RDM	Odwrócone modelowanie dyspersji
ROM	Raport Referencyjny JRC dotyczący monitorowania
SCR	Selektywna redukcja katalityczna
SEPA	Szkocka Agencja Ochrony Środowiska
SNCR	Selektywna redukcja niekatalityczna
SOF	Przesłonięcie strumienia światła słonecznego
SPE-AOX	Rozpuszczone adsorbowane organicznie związane chlorowce po ekstrakcji do fazy stałej
SPME	Mikroekstrakcja do fazy stałej
SRM	Standardowa metoda referencyjna
SRU	Jednostka odsiarczania
STA	Source Testing Association (organizacja techniczna zajmująca się między innymi monitorowaniem emisji)
TAN BREF	Dokument BREF dla garbowania skór surowych
TC	Komitet Techniczny
TC	Węgiel całkowity
TCDD	Tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioksyna
TCDF	Tetrachlorodibenzofuran
TDL	Spektrometria absorpcyjna z przestrajalnym laserem diodowym
TKN	Całkowity azot Kjeldahla
TN	Azot całkowity
TN _b	Azot całkowity związany
TOC	Całkowity węgiel organiczny
CZT	Całkowite zapotrzebowanie tlenu
TP	Fosfor całkowity
ZO	Zawiesina ogólna
JT	Jednostka toksyczności
TÜV	Technischer Überwachungsverein (Niemiecki organ kontroli technicznej)
CLWO	Całkowity lotny węgiel organiczny
TWG	Techniczna Grupa Robocza
DE UBA	Umweltbundesamt (Niemiecka Federalna Agencja Ochrony Środowiska)
UV	Ultrafiolet (spektrometria)
VDI	Verein Deutscher Ingenieure (Niemieckie Stowarzyszenie Inżynierów)
LZO	Lotny związek organiczny
WBP BREF	Dokument BREF dla produkcji paneli drewnopochodnych
WEA	Całościowa ocena ścieków
WHO	Światowa Organizacja Zdrowia
WHO-TEF	Współczynnik równoważności toksyczności WHO
WT BREF	Dokument BREF dla oczyszczania ścieków

REFERENCES

- [1] CEN, EN ISO/IEC 17025:2017 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories (ISO/IEC 17025:2017), 2017.
- [2] IMPEL, Best practice in compliance monitoring (modified), European Union Network for the Implementation and Enforcement of Environmental Law, 2001.
- [3] COM, Reference Document on the General Principles of Monitoring (MON REF), European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2003.
- [4] NL, Netherlands Emission Guidelines for Air, Section 3.7, Monitoring of emissions, June 2012, 2012.
- [5] CEN, EN ISO 11771:2010 Air quality - Determination of time-averaged mass emissions and emission factors - General approach (ISO 11771:2010), 2010.
- [6] EEA, EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2013. Technical guidance to prepare national emission inventories. EEA Technical report No 12/2013, 2013.
- [7] US EPA, AP 42, Fifth Edition, Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Volume 1: Stationary Point and Area Sources, 2013.
- [8] VDI, VDI 3790 Part 3:2010 Environmental meteorology - Emission of gases, odours and dusts from diffusive sources - Storage, transshipment and transportation of bulk materials, 2010.
- [9] EA, Website of the European co-operation for Accreditation, 2013.
- [10] EC, 'Regulation (EC) No 765/2008 of the European Parliament and of the Council of 9 July 2008 setting out the requirements for accreditation and market surveillance relating to the marketing of products and repealing Regulation (EEC) No 339/93', Official Journal of the European Union, Vol. L 218, 13.8.2008, 2008, pp. 30-47.
- [11] JCGM, JCGM 100:2008 (GUM 1995 with minor corrections) Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement, Joint Committee for Guides in Metrology, 2008.
- [12] CEN, EN ISO 20988:2007 Air quality - Guidelines for estimating measurement uncertainty (ISO 20988:2007), 2007.
- [13] AU, Emission estimation technique manual for Fossil Fuel Electric Power Generation, Australian Government - Department of Sustainability, Environment, Water, Population and Communities, 2012.
- [14] BE (Flanders), VLAREL - Order of the Flemish Government of 19 November 2010 establishing the Flemish regulation on recognitions relating to the environment, 2010.
- [15] CEN, EN ISO/IEC 17024:2003: Conformity assessment - General requirements for bodies operating certification of persons (ISO/IEC 17024:2003), 2012.
- [16] IE EPA, Air Emissions Monitoring Guidance Note (AG2), 2017.
- [17] MCERTS, Manual stack emission monitoring - Performance standard for organisations, 2011.
- [18] MCERTS, Personnel Competency Standard for Manual Stack-Emission Monitoring, 2016.
- [19] VDI, VDI 4220:2011 Quality assurance - Requirements on bodies for the determination of air pollutants at stationary sources and in ambient air, 2011.
- [20] CEN, EN ISO/IEC 17043:2010 Conformity assessment - General requirements for proficiency testing (ISO/IEC 17043:2010), 2010.
- [21] UKAS, The Route to Accreditation, United Kingdom Accreditation Service, 2013. [22] DAKKS, Website: How does the accreditation procedure work?, 2015.
- [23] MCERTS, Guidance on undertaking an Operator Monitoring Assessment - OMA - Industrial installations regulated under the Environmental Permitting Regulations - Emissions to Air, 2013.

Literatura

- [24] EU, 'Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control)', Official Journal of the European Union, Vol. L 334, 17.12.2010, 2010, pp. 17-119.
- [25] EC, 'Directive 98/34/EC of the European Parliament and of the Council of 22 June 1998 laying down a procedure for the provision of information in the field of technical standards and regulations', Official Journal of the European Communities, Vol. L 204, 21.7.1998, 1998, pp. 37-48.
- [26] CEN, CEN Guide 13:2008 Validation of environmental test methods, 2008.
- [27] CEN, EN 14793:2017 Stationary source emissions - Demonstration of equivalence of an alternative method with a reference method, 2017.
- [28] DE UBA, Air Pollution Prevention - Manual on Emission, Umweltbundesamt (German Federal Environment Agency), 2008.
- [29] DE, Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung - AbwV) (Ordinance on Requirements for the Discharge of Waste Water into Waters (Waste Water Ordinance - AbwV)), 2014.
- [30] NL InfoMil, Manual Measurement of Air Emissions- InfoMil - Netherlands June 2012, Kenniscentrum InfoMil, 2012.
- [31] PL, 'Comment submitted during the drawing up of the ROM', Personal Communication, 2012.
- [32] MCERTS, Technical Guidance Note (Monitoring) M3 - How to assess monitoring arrangements for emissions to air in EPR permit applications, 2016.
- [33] SEPA, Scottish Release Inventory (SPRI) Operator Guidance on Release Estimation Techniques (RET), 2011.
- [34] MCERTS, Technical Guidance Note (Monitoring) M2 - Monitoring of stack emissions to air, 2017.
- [35] EEC, 'COUNCIL DIRECTIVE 91/271/EEC of 21 May 1991 concerning urban waste water treatment', Official Journal of the European Communities, Vol. L 135, 30.5.1991, 1991, p. 40.
- [36] CEN, EN 14181:2014 Stationary source emissions - Quality assurance of automated measuring systems, 2014.
- [37] VDI, VDI 4219:2009 Determination of the uncertainty of emission measurements by use of discontinuous measurement methods, 2009.
- [38] DK EPA, Information provided for the drawing up of the ROM: Review on Danish Emission Control of Industrial Wastewater, 2012.
- [39] EU, 'Commission Implementing Decision (2012/119/EU) of 10 February 2012 laying down rules concerning guidance on the collection of data and on the drawing up of BAT reference documents and on their quality assurance referred to in Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council on industrial emissions', Official Journal of the European Union, Vol. L 63, 2.3.2012, 2012, pp. 1-39.
- [40] EC, 'Commission Directive 2009/90/EC of 31 July 2009 laying down, pursuant to Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council, technical specifications for chemical analysis and monitoring of water status', Official Journal of the European Union, Vol. L 201, 1.8.2009, 2009, pp. 36-38.
- [41] CEN, EN 1948-3:2006 Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs - Part 3: Identification and quantification of PCDDs/PCDFs, 2006.
- [42] AT, 'Verordnung des Bundesministers für Wirtschaft, Familie und Jugend über die Messung der von Dampfkesselanlagen und Gasturbinen ausgehenden Emissionen in die Luft (Emissionsmessverordnung-Luft - EMV-L)', Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, Vol. BGBl. II, Nr. 153, 9.5.2011, 2011.
- [43] DIN, DIN 38402-71:2002 German standard methods for the examination of water, waste water and sludge - General information (group A) - Part 71: Equivalence of two analytical methods based on the comparison of results and their statistical evaluation; Procedure for quantitative characteristics with continuous set of values, 2002.

- [44] MCERTS, Monitoring Quick Guide 14 - Dealing with data points and outliers in monitoring data, 2012.
- [45] CEN, EN 15259:2007 Air quality - Measurement of stationary source emissions - Requirements for measurement sections and sites and for the measurement objective, plan and report, 2007.
- [46] CEN, EN ISO 5667-1:2006 Water quality - Sampling - Part 1: Guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques (ISO 5667-1:2006), 2006.
- [47] CEN, EN 14385:2004 Stationary source emissions - Determination of the total emission of As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl and V, 2004.
- [48] CEN, EN 12619:2013 Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon - Continuous flame ionisation detector method, 2013.
- [49] CEN, EN 1948-1:2006 Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs - Part 1: Sampling of PCDDs/PCDFs, 2006.
- [50] Van den Berg et al., 'The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds', Toxicological Sciences, Vol. 93, No 2, 2006, p. 223–241.
- [51] CEN, EN 1948-4:2010 Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs - Part 4: Sampling and analysis of dioxin-like PCBs, 2010.
- [52] CEN, EN 13725:2003 Air quality - Determination of odour concentration by dynamic olfactometry, 2003.
- [53] INERIS, Information provided for the drawing up of the ROM: French odour regulation, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, 2013.
- [54] DE, Detection and Assessment of Odour in Ambient Air (Guideline on Odour in Ambient Air - GOAA), 2008.
- [55] NEN, NTA 9065:2012 Luchtkwaliteit - Geurmetingen - Meten en rekenen geur (Air quality - Odour measurements - Odour measurement and calculation), 2012.
- [56] UK, Additional guidance for H4 Odour Management - How to comply with your environmental permit, 2011.
- [57] BE (Flanders), Titel II van het VLAREM - gecoördineerde versie 04/10/2014, 2014.
- [58] DK, Environmental Guidelines Nr. 1: Guidelines for Air Emission Regulation - Limitation of air pollution from installations, 2002.
- [59] CEN, Technical Committee CEN/TC 264 'Air quality' - Published standards, 2018.
- [60] FR, Arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation - Version consolidée du 10/06/2016, 2016.
- [61] DE, First General Administrative Regulation Pertaining the Federal Immission Control Act (Technical Instructions on Air Quality Control - TA Luft 2002) of 24 July 2002, 2002.
- [62] CEN, EN 13284-2:2017 Stationary source emissions - Determination of low range mass concentration of dust - Part 2: Quality assurance of automated measuring systems, 2017.
- [63] CEN, EN 15859:2010 Air Quality - Certification of automated dust arrestment plant monitors for use on stationary sources - Performance criteria and test procedures, 2010.
- [64] CEN, EN 15267-1:2009 Air quality - Certification of automated measuring systems - Part 1: General principles, 2009.
- [65] CEN, EN 15267-2:2009 Air quality - Certification of automated measuring systems - Part 2: Initial assessment of the AMS manufacturer's quality management system and post certification surveillance for the manufacturing process, 2009.

Literatura

- [66] CEN, EN 15267-3:2007 Air quality - Certification of automated measuring systems - Part 3: Performance criteria and test procedures for automated measuring systems for monitoring emissions from stationary sources, 2007.
- [67] MCERTS, Technical Guidance Note (Monitoring) M20 - Quality assurance of continuous emission monitoring systems - application of EN 14181 and BS EN 13284-2, 2015.
- [68] UK STA, Survey on stack emission monitoring costs for sites regulated under the Industrial Emissions Directive (previously IPPCD, WID, and LCPD) (December 2012), United Kindom Source Testing Association, 2012.
- [69] CEN, EN ISO 23210:2009 Stationary source emissions - Determination of PM10/PM2,5 mass concentration in flue gas - Measurement at low concentrations by use of impactors (ISO 23210:2009), 2009.
- [70] CEN, EN 1948-2:2006 Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs - Part 2: Extraction and clean-up of PCDDs/PCDFs, 2006.
- [71] CEN, EN 1911:2010 Stationary source emissions - Determination of mass concentration of gaseous chlorides expressed as HCl - Standard reference method, 2010.
- [72] CEN, EN 15058:2017 Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of carbon monoxide - Standard reference method: non-dispersive infrared spectrometry, 2017.
- [73] CEN, EN 14789:2017 Stationary source emissions - Determination of volume concentration of oxygen - Standard reference method: Paramagnetism, 2017.
- [74] CEN, EN 14790:2017 Stationary source emissions - Determination of the water vapour in ducts - Standard reference method, 2017.
- [75] CEN, EN 13284-1:2017 Stationary source emissions - Determination of low range mass concentration of dust - Part 1: Manual gravimetric method, 2017.
- [76] CEN, CEN/TS 15674:2007 Air quality - Measurement of stationary source emissions - Guidelines for the elaboration of standardised methods, 2007.
- [77] NEN, NTA 7379:2014 Richtlijnen 'Predictive Emission Monitoring System' (PEMS) - Realisatie en kwaliteitsborging (Guidelines for Predictive emission monitoring systems (PEMS) - Execution and quality assurance), 2014.
- [78] CEN, 'Technical Committee CEN/TC 264 'Air quality' - Status of the work programme', Personal Communication, 2017.
- [79] ISO, ISO/IEC Guide 98-3:2008 Uncertainty of measurement - Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995), 2008.
- [80] VDI, VDI 3882 Part 1:1992 Olfactometry - Determination of Odour Intensity, 1992. [81] VDI, VDI 3882 Part 2:1994 Olfactometry - Determination of hedonic odour tone, 1994. [82] AFNOR, NF X43-103:1996 Qualité de l'air - Mesurage olfactométriques - Mesurage de l'odeur d'un effluent gazeux - Méthodes supraliminaires (Air quality - Olfactometric measurements - Measurement of gaseous odour release - Suprathreshold methods), 1996.
- [83] VDI, VDI 3940 Part 3:2010 Measurement of odour impact by field inspection - Determination of odour intensity and hedonic odour tone, 2010.
- [84] VDI, VDI 3940 Part 4:2010 Determination of the hedonic odour tone - Polarity profiles, 2010.
- [85] CEN, EN 16841-1:2016 Ambient air - Determination of odour in ambient air by using field inspection - Part 1: Grid method, 2016.
- [86] CEN, EN 16841-2:2016 Ambient air - Determination of odour in ambient air by using field inspection - Part 2: Plume method, 2016.
- [87] MCERTS, Stack Emissions Monitoring - Method Implementation Document for EN 13725 - Air Quality - Determination of odour concentration by dynamic olfactometry - Measurement of odour in stack gas emissions, 2015.

- [88] Braun et al., Verbesserung der Einleiterüberwachung durch die Einführung der Meßgrößen TOC, TN_b und P_{ges}-ICP (Improvement of emission monitoring by introducing the parameters TOC, TN_b and TP-ICP), Umweltbundesamt (German Federal Environment Agency), 1999.
- [89] VDI, VDI 3884 Part 1:2015 Olfactometry - Determination of odour concentration by dynamic olfactometry - Supplementary instructions for application of DIN EN 13725, 2015.
- [90] VDI, VDI 3880:2011 Olfactometry - Static sampling, 2011.
- [91] Both, 'Information provided for the drawing up of the ROM', Personal Communication, 2013.
- [92] VDI, VDI 3940 Part 5:2013 Measurement of odour impact by field inspection - Determination of odour intensity and hedonic odour tone - Instructions and examples of use, 2013.
- [93] DEFRA, Odour guidance for local authorities, Department for Environment, Food and Rural Affairs, 2010.
- [94] VDI, VDI 3957 Part 10:2004 Biological measuring techniques for the determination and evaluation of effects of air pollutants on plants (bioindication) - Source-related measurements of ambient air quality using bioindicators, 2004.
- [95] VDI, VDI 3957 Part 15:2014 Biological measuring techniques for the determination and evaluation of effects of air pollutants on plants (biomonitoring) - Investigation strategy following hazardous incidents (passive biomonitoring), 2014.
- [96] CEN, EN ISO 9562:2004 Water quality - Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX) (ISO 9562:2004), 2004.
- [97] CEN, EN ISO 9377-2:2000 Water quality - Determination of hydrocarbon oil index - Part 2: Method using solvent extraction and gas chromatography (ISO 9377-2:2000), 2000.
- [98] CEN, EN ISO 14402:1999 Water quality - Determination of phenol index by flow analysis (FIA and CFA) (ISO 14402:1999), 1999.
- [99] CEN, EN 12260:2003 Water quality - Determination of nitrogen - Determination of bound nitrogen (TN_b), following oxidation to nitrogen oxides, 2003.
- [100] CEN, EN ISO 11905-1:1998 Water quality - Determination of nitrogen - Part 1: Method using oxidative digestion with peroxodisulfate (ISO 11905-1:1997), 1998.
- [101] CEN, EN 25663:1993 Water quality - Determination of Kjeldahl nitrogen - Method after mineralization with selenium (ISO 5663:1984), 1993.
- [102] MCERTS, Technical Guidance Note (Monitoring) M1 - Sampling requirements for stack emission monitoring, 2016.
- [103] MCERTS, Technical Guidance Note (Monitoring) M18 - Monitoring of discharges to water and sewer, 2017.
- [104] MCERTS, MCERTS Certified Products: Continuous Emission Monitoring System (CEMS), 2018.
- [105] NL, 'Comment submitted during the drawing up of the ROM', Personal Communication, 2013.
- [106] CEN, EN ISO 15839:2006 Water quality - On-line sensors/analysing equipment for water - Specifications and performance tests (ISO 15839:2003), 2006.
- [107] MCERTS, Performance Standards and Test Procedures for Continuous Water Monitoring Equipment - Part 2 - Performance standards and test procedures for on-line monitors: Ammonia; COD; Conductivity; Dissolved Oxygen; Free Cyanide; Nitrates; Orthophosphate; pH; Temperature; TOC; Total Arsenic; Total Cadmium; Total Chlorine; Total Copper; Total Lead; Total Mercury; Total Nickel; Total Oxidised Nitrogen; Total Phosphorus; Turbidity, 2010.
- [108] MCERTS, Performance Standards and Test Procedures for Continuous Water Monitoring Equipment - Part 3 - Performance standards and test procedures for water flowmeters, 2013.
- [109] MCERTS, Minimum Requirements for the Self-Monitoring of Flow, 2014.

Literatura

- [110] CEN, EN 1484:1997 Water analysis - Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC), 1997.
- [111] MCERTS, Performance Standards and Test Procedures for Continuous Water Monitoring Equipment - Part 1 - Performance standards and test procedures for automatic water sampling equipment, 2017.
- [112] ISO, Technical Committee ISO/TC 146 'Air quality' - Published standards, 2018.
- [113] OSPAR, Practical guidance document on whole effluent assessment, OSPAR Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic, 2007.
- [114] EU, 'Directive 2010/63/EU of the European Parliament and of the Council of 22 September 2010 on the protection of animals used for scientific purposes', Official Journal of the European Union, Vol. L 276, 20.10.2010, 2010, pp. 33-79.
- [115] OSPAR, Whole Effluent Assessment, OSPAR Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic, 2005.
- [116] TOTAL, Contribution to the first review of the CWW BREF: Whole Effluent Assessment (WEA), TOTAL Petrochemicals France, 2009.
- [117] COHIBA, Whole effluent assessment - Proposed recommendations for the use of toxicity limits, EU-funded project: Control of hazardous substances in the Baltic Sea region (COHIBA), 2010.
- [118] OECD, Guidelines for the Testing of Chemicals - Section 2: Effects on Biotic Systems, 2013.
- [119] COM, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Manufacture of Organic Fine Chemicals (OFC BREF), European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2006.
- [120] CONCAWE, Refinery effluent analysis methodologies for relevant parameters from EU - regulatory regimes, 2013.
- [121] CEN, Technical Committee CEN/TC 230 'Water analysis' - Published standards, 2018. [122] ISO, Technical Committee ISO/TC 147 'Water quality' - Published standards, 2018.
- [123] ADEME, Contribution to the first review of the CWW BREF: Summary on the topic 'odour pollution', Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie, 2009.
- [124] IE EPA, Air Guidance Note 5 (AG5) - Odour Impact Assessment Guidance for EPA Licensed Sites, 2010.
- [125] NEN, NTA 9055:2012 Luchtkwaliteit - Elektronische luchtmonitoring - Geur(overlast) en veiligheid (Air quality - Electronic air monitoring - Odour (nuisance) and safety), 2012.
- [126] INERIS, Contribution to the first review of the CWW BREF: Monitoring of odour emissions - Electronic noses, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, 2009.
- [127] Peris and Escuder-Gilabert, 'A 21st century technique for food control: Electronic noses', Analytica Chimica Acta, Vol. 638, No 1, 2009, pp. 1-15.
- [128] CEN, EN ISO 5667-3:2012 Water quality - Sampling - Part 3: Preservation and handling of water samples (ISO 5667-3:2012), 2012.
- [129] DE UBA and TÜV, Zertifizierte Mess- und Auswerteeinrichtungen, Übersicht (List of certified measurement and data evaluation systems), Umweltbundesamt (German Federal Environment Agency) and TÜV Rheinland, 2018.
- [130] EU, 'Commission Regulation (EU) No 601/2012 of 21 June 2012 on the monitoring and reporting of greenhouse gas emissions pursuant to Directive 2003/87/EC of the European Parliament and of the Council', Official Journal of the European Union, Vol. L 181, 12.7.2012, 2012, pp. 30-104.
- [131] COM, Guidance Document for the implementation of the European PRTR (31 May 2006), 2006.
- [132] MCERTS, Guidance on undertaking an Operator Monitoring Assessment - OMA - Industrial installations regulated under the Environmental Permitting Regulations - Discharges to Water, 2013.

- [133] FR, 'Comment submitted during the drawing up of the ROM', Personal Communication, 2013.
- [134] NEN, NTA 8399:2015 Luchtkwaliteit - Richtlijnen voor de detectie van diffuus vrijkomende vluchtige organische stoffen met 'optical gas imaging' (Air quality - Guidelines for detection of diffuse VOC emissions with optical gas imaging), 2015.
- [135] Chambers et al., 'Direct measurement of fugitive emissions of hydrocarbons from a refinery', Journal of the Air & Waste Management Association, Vol. 58, No 8, 2008, pp. 1047-1056.
- [136] US EPA, EPA Handbook: Optical Remote Sensing for Measurement and Monitoring of Emissions Flux, 2011.
- [137] PT, 'Portaria n.º 286/93, de 12 de Março', Diário da República - I Série-B, Vol. 60, 12.03.1993, 1993, pp. 1169-1177.
- [138] MCERTS, MCERTS Certified Products: Environmental Data Management Software, 2018.
- [139] Saarinen, Data production chain in monitoring of emissions, Finnish Environment Institute, 1999.
- [140] COM, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Chlor-alkali (CAK BREF), European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2014.
- [141] AU, Emission Estimation Technique Manual for Iron and Steel Production, Environment Australia, 1999.
- [142] COM, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production (IS BREF), European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2013.
- [143] COM, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Refining of Mineral Oil and Gas (REF BREF), European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2015. [144] ISO and CEN, Guidelines for the implementation of the Agreement on Technical Cooperation between ISO and CEN (the Vienna Agreement), 7th edition, 2016.
- [145] CEN, EN 1899-1:1998 Water quality - Determination of biochemical oxygen demand after n days (BOD_n) - Part 1: Dilution and seeding method with allylthiourea addition (ISO 5815:1989, modified), 1998.
- [146] CEN, EN 1899-2:1998 Water quality - Determination of biochemical oxygen demand after n days (BOD_n) - Part 2: Method for undiluted samples (ISO 5815:1989, modified), 1998.
- [147] EC, 'Regulation (EC) No 166/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 January 2006 concerning the establishment of a European Pollutant Release and Transfer Register and amending Council Directives 91/689/EEC and 96/61/EC', Official Journal of the European Union, Vol. L 33, 4.2.2006, 2006, pp. 1-17.
- [148] Seitzinger et al., 'Contribution of dissolved organic nitrogen from rivers to estuarine eutrophication', Marine Ecology Progress Series, Vol. 159, No 1, 1997, pp. 1-12.
- [149] CEN, EN 1085:2007 Wastewater treatment - Vocabulary, 2007.
- [150] CEN, EN ISO 5667-16:2017 Water quality - Sampling - Part 16: Guidance on biotesting of samples (ISO 5667-16:2017), 2017.
- [151] CEN, EN 16479:2014 Water quality - Performance requirements and conformity test procedures for water monitoring equipment - Automated sampling devices (samplers) for water and waste water, 2014.
- [152] ISO, ISO 5667-10:1992 Water quality - Sampling - Part 10: Guidance on sampling of waste waters, 1992.
- [153] British Columbia, 'Part E: Water and Wastewater Sampling: Effluent flow measurement', British Columbia Field Sampling Manual, 2003.
- [154] COM, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector (CWW BREF), European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2016.

Literatura

- [155] CEN, EN ISO 11348-1:2008 Water quality - Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test) - Part 1: Method using freshly prepared bacteria (ISO 11348-1:2007), 2008.
- [156] CEN, EN ISO 11348-2:2008 Water quality - Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test) - Part 2: Method using liquid-dried bacteria (ISO 11348-2:2007), 2008.
- [157] CEN, EN ISO 11348-3:2008 Water quality - Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test) - Part 3: Method using freeze-dried bacteria (ISO 11348-3:2007), 2008.
- [158] CEN, EN ISO 10712:1995 Water quality - *Pseudomonas putida* growth inhibition test (pseudomonas cell multiplication inhibition test) (ISO 10712:1995), 1995.
- [159] CEN, EN ISO 8692:2012 Water quality - Fresh water algal growth inhibition test with unicellular green algae (ISO 8692:2012), 2012.
- [160] COM, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board (PP BREF), European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2015.
- [161] CEN, EN ISO 10253:2016 Water quality - Marine algal growth inhibition test with *Skeletonema sp.* and *Phaeodactylum tricorutum* (ISO 10253:2016), 2016.
- [162] CEN, EN ISO 10710:2013 Water quality - Growth inhibition test with the marine and brackish water macroalga *Ceramium tenuicorne* (ISO 10710:2010), 2013.
- [163] CEN, EN ISO 21427-2:2009 Water quality - Evaluation of genotoxicity by measurement of the induction of micronuclei - Part 2: Mixed population method using the cell line V79 (ISO 21427-2:2006), 2009.
- [164] CEN, EN ISO 20079:2006 Water quality - Determination of the toxic effect of water constituents and waste water on duckweed (*Lemna minor*) - Duckweed growth inhibition test (ISO 20079:2005), 2006.
- [165] CEN, EN ISO 6341:2012 Water quality - Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea) - Acute toxicity test (ISO 6341:2012), 2012.
- [166] CEN, EN ISO 15088:2008 Water quality - Determination of the acute toxicity of waste water to zebrafish eggs (*Danio rerio*) (ISO 15088:2007), 2008.
- [167] CEN, EN ISO 7346-1:1997 Water quality - Determination of the acute lethal toxicity of substances to a freshwater fish [*Brachydanio rerio* Hamilton-Buchanan (Teleostei, Cyprinidae)] - Part 1: Static method (ISO 7346-1:1996), 1997.
- [168] CEN, EN ISO 7346-2:1997 Water quality - Determination of the acute lethal toxicity of substances to a freshwater fish [*Brachydanio rerio* Hamilton-Buchanan (Teleostei, Cyprinidae)] - Part 2: Semi-static method (ISO 7346-2:1996), 1997.
- [169] CEN, EN ISO 7346-3:1997 Water quality - Determination of the acute lethal toxicity of substances to a freshwater fish [*Brachydanio rerio* Hamilton-Buchanan (Teleostei, Cyprinidae)] - Part 3: Flow-through method (ISO 7346-3:1996), 1997.
- [170] AT, Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft über die allgemeine Begrenzung von Abwasseremissionen in Fließgewässer und öffentliche Kanalisationen (AAEV), Fassung vom 21.07.2015., Bundeskanzleramt - Rechtsinformationssystem (RIS), 2015.
- [171] Enterprise Ireland, Aquatic Toxicity Testing in Ireland in 2012, 2012.
- [172] IT, 'Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152. Norme in materia ambientale.', Gazzetta Ufficiale Della Repubblica Italiana, Vol. 88, 14.4.2006, 2006.
- [173] EC, 'Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006', Official Journal of the European Union, Vol. L 353, 31.12.2008, 2008, pp. 1-1355.
- [174] CEN, EN ISO 8192:2007 Water quality - Test for inhibition of oxygen consumption by activated sludge for carbonaceous and ammonium oxidation (ISO 8192:2007), 2007.

- [175] CEN, EN ISO 9509:2006 Water quality - Toxicity test for assessing the inhibition of nitrification of activated sludge microorganisms (ISO 9509:2006), 2006.
- [176] CEN, CEN ISO/TR 15462:2009 Water quality - Selection of tests for biodegradability (ISO/TR 15462:2006), 2009.
- [177] COM, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Large Volume Organic Chemicals (LVOC BREF), European Commission, JRC Seville EIPPCB, 2017.
- [178] COM, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Industrial Cooling Systems (ICS BREF), European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2001.
- [179] COM, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Tanning of Hides and Skins (TAN BREF), European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2013.
- [180] ISO, ISO 15713:2006 Stationary source emissions - Sampling and determination of gaseous fluoride content, 2006.
- [181] CEN, EN 14791:2017 Stationary source emissions - Determination of mass concentration of sulphur oxides - Standard reference method, 2017.
- [182] COM, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Manufacture of Glass (GLS BREF), European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2013.
- [183] COM, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide (CLM BREF), European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2013.
- [184] CEN, EN ISO 6878: 2004 Water quality - Determination of phosphorus - Ammonium molybdate spectrometric method (ISO 6878:2004), 2004.
- [185] CEN, EN ISO 15681-1:2004 Water quality - Determination of orthophosphate and total phosphorus contents by flow analysis (FIA and CFA) - Part 1: Method by flow injection analysis (FIA) (ISO 15681-1:2003), 2004.
- [186] CEN, EN ISO 15681-2:2004 Water quality - Determination of orthophosphate and total phosphorus contents by flow analysis (FIA and CFA) - Part 2: Method by continuous flow analysis (CFA) (ISO 15681-2:2003), 2004.
- [187] CEN, EN ISO 11885:2009 Water quality - Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (ISO 11885:2007), 2009.
- [188] CEN, EN 872:2005 Water quality - Determination of suspended solids - Method by filtration through glass fibre filters, 2005.
- [189] Kullwatz et al., 'Untersuchungen zur Phosphorbestimmung im Rahmen der Abwasserverordnung und des Abwasserabgabengesetzes (Studies into phosphorus determination under the Wastewater Ordinance and the Wastewater Levy Act)', KA Korrespondenz Abwasser, Abfall, Vol. 55, No 7, 2008, pp. 771-776.
- [190] Wilford, 'VOC detection and measurement techniques - Outlining the application of laws surrounding volatile organic compounds', AWE International, Vol. 7, 1 June 2006, 2006.
- [191] CEN, EN ISO 7027-1:2016 Water quality - Determination of turbidity - Part 1: Quantitative methods (ISO 7027-1:2016), 2016.
- [192] Honeywell, Comparison of photo ionization detectors (PIDs) and flame ionization detectors (FIDs), 2004.
- [193] CEN, EN 14792:2017 Stationary source emissions - Determination of mass concentration of nitrogen oxides - Standard reference method: chemiluminescence, 2017.
- [194] CEN, EN ISO 13199:2012 Stationary source emissions - Determination of total volatile organic compounds (TVOCs) in waste gases from non-combustion processes - Non- dispersive infrared analyser equipped with catalytic converter (ISO 13199:2012), 2012.
- [195] COM, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Wood-based Panels (WBP BREF), European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2016.
- [196] EPF and Eurofins Italy, Sampling and analysis for E.P.F. Plant Emission Project. 28/03/2014, 2014.

Literatura

- [197] CEN, EN 13211: Air quality - Stationary source emissions - Manual method of determination of the concentration of total mercury, 2001.
- [198] Boneß and Greiter, 'Continuous measurement of mercury emissions in combustion plants (Overview and new measuring method)', CEM 2011 - 10th International Conference and Exhibition on Emissions Monitoring, 2011, Prague, Czech Republic.
- [199] UNEP, Report of the group of technical experts on the development of guidance required under article 8 of the Convention - Draft guidance on best available techniques and best environmental practices, United Nations Environment Programme (UNEP), 2015.
- [200] Sawyer et al., Chemistry for Environmental Engineering and Science (5th edition), McGraw Hill, 2003.
- [201] CEN, EN ISO 11732:2005 Water quality - Determination of ammonium nitrogen - Method by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection (ISO 11732:2005), 2005.
- [202] Nordic Council, Use of ozone depleting substances in laboratories, 2003.
- [203] ISO, ISO 6439:1990 Water quality - Determination of phenol index - 4-Aminoantipyrine spectrometric methods after distillation, 1990.
- [204] ISO, ISO 10530:1992 Water quality - Determination of dissolved sulfide - Photometric method using methylene blue, 1992.
- [205] ISO, ISO 13358:1997 Water quality - Determination of easily released sulfide, 1997.
- [206] CEN, EN ISO 12846:2012 Water quality - Determination of mercury - Method using atomic absorption spectrometry (AAS) with and without enrichment (ISO 12846:2012), 2012.
- [207] CEN, EN ISO 17852:2008 Water quality - Determination of mercury - Method using atomic fluorescence spectrometry (ISO 17852:2006), 2008.
- [208] CEN, EN ISO 17294-2:2016 Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes (ISO 17294-2:2016), 2016.
- [209] CEN, EN ISO 15586:2003 Water quality - Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace (ISO 15586:2003), 2003.
- [210] CEN, EN ISO 14911:1999 Water quality - Determination of dissolved Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} using ion chromatography - Method for water and waste water (ISO 14911:1998), 1999.
- [211] CEN, CEN/TS 17021:2017 Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of sulphur dioxide by instrumental techniques, 2017.
- [212] CEN, EN ISO 23913:2009 Water quality - Determination of chromium(VI) - Method using flow analysis (FIA and CFA) and spectrometric detection (ISO 23913:2006), 2009.
- [213] Resano et al., 'High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple lines. A critical review of current possibilities', Spectrochimica Acta Part B, Vol. 88, 2013, p. 85–97.
- [214] CEN, EN ISO 15587-1:2002 Water quality - Digestion for the determination of selected elements in water - Part 1: Aqua regia digestion (ISO 15587-1:2002), 2002.
- [215] CEN, EN ISO 15587-2:2002 Water quality - Digestion for the determination of selected elements in water - Part 2: Nitric acid digestion (ISO 15587-2:2002), 2002.
- [216] CEN, CEN/TS 1948-5:2015 Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs - Part 5: Long-term sampling of PCDDs/PCDFs and PCBs, 2015.
- [217] CEN, EN ISO 25139:2011 Stationary source emissions - Manual method for the determination of the methane concentration using gas chromatography (ISO 25139:2011), 2011.
- [218] ISO, ISO 11338-1:2003 Stationary source emissions - Determination of gas and particle- phase polycyclic aromatic hydrocarbons - Part 1: Sampling, 2003.

- [219] ISO, ISO 11338-2:2003 Stationary source emissions - Determination of gas and particle- phase polycyclic aromatic hydrocarbons - Part 2: Sample preparation, clean-up and determination, 2003.
- [220] Laudal, 'Continuous Mercury Monitors for Fossil Fuel-Fired Utilities', Mercury Control for Coal-Derived Gas Streams, 2015, pp. 71-89.
- [221] Senior, 'Batch Methods for Mercury Monitoring', Mercury Control for Coal-Derived Gas Streams, 2015, pp. 91-107.
- [222] COM, Commission staff working document on the implementation of the actions foreseen in the 2015 and 2016 Union work programmes for European standardisation, including the implementing acts and mandates sent to the European standardisation organisations (SWD(2015) 301 final), European Commission, 2016.
- [223] US EPA, Method 30B - Determination of total vapor phase mercury emissions from coal- fired combustion sources using carbon sorbent traps, United States Environmental Protection Agency, 2014.
- [224] US EPA, Performance specification 12 B - Specifications and test procedures for monitoring total vapor phase mercury emissions from stationary sources using a sorbent trap monitoring system, United States Environmental Protection Agency, 2014.
- [225] Safe, 'Hazard and Risk Assessment of Chemical Mixtures Using the Toxic Equivalency Factor Approach', Environmental Health Perspectives, Vol. 106, 1998, pp. 1051-1058. [226] Jung et al., 'Assessment of Benzo(a)pyrene-equivalent Carcinogenicity and Mutagenicity of Residential Indoor versus Outdoor Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Exposing Young Children in New York City', International Journal of Environmental Research and Public Health, Vol. 7, No 5, 2010, pp. 1889-1900.
- [227] MDH, Guidance for Evaluating the Cancer Potency of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Mixtures in Environmental Samples, Minnesota Department of Health, 2016.
- [228] Van den Berg et al., 'Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife', Environmental Health Perspectives, Vol. 106, No 12, 1998.
- [229] COM, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Non-ferrous Metals Industries (NFM BREF), European Commission, JRC Seville EIPPCB, 2017.
- [230] Dietz, 'Response factors for gas chromatographic analyses', Journal of Chromatographic Science, Vol. 5, No 2, 1967, pp. 68-71.
- [231] MCERTS, Technical Guidance Note (Monitoring) M16 - Monitoring volatile organic compounds and methane in stack gas emissions, 2016.
- [232] CEN, EN 14884:2005 Air quality - Stationary source emissions - Determination of total mercury: automated measuring systems, 2005.
- [233] CEN, EN ISO 25140:2010 Stationary source emissions - Automatic method for the determination of the methane concentration using flame ionisation detection (FID) (ISO 25140:2010), 2010.
- [234] CEN, EN ISO 16911-2:2013 Stationary source emissions - Manual and automatic determination of velocity and volume flow rate in ducts - Part 2: Automated measuring systems (ISO 16911-2:2013), 2013.
- [235] VDI, VDI 4285 Part 1:2005 Determination of diffusive emissions by measurements - Basic concepts, 2005.
- [236] VDI, VDI 4285 Part 2:2011 Determination of diffusive emissions by measurements - Industrial halls and livestock farming, 2011.
- [237] CONCAWE, An evaluation of an optical gas imaging system for the quantification of fugitive hydrocarbon emissions, Report No 2/17, 2017.
- [238] VDI, VDI 3883 Part 1:2015 Effects and assessments of odours - Assessment of odour annoyance - Questionnaires, 2015.
- [239] VDI, VDI 3883 Part 2:1993 Effects and assessment of odours - Determination of annoyance parameters by questioning - Repeated brief questioning of neighbour panellists, 1993.

Literatura

- [240] CEN, EN 16413:2014 Ambient air - Biomonitoring with lichens - Assessing epiphytic lichen diversity, 2014.
- [241] CEN, EN 16414:2014 Ambient air - Biomonitoring with mosses - Accumulation of atmospheric contaminants in mosses collected in situ: from the collection to the preparation of samples, 2014.
- [242] CEN, EN 16789:2016 Ambient air - Biomonitoring with Higher Plants - Method of the standardized tobacco exposure, 2016.
- [243] DE UBA, Images provided for the drawing up of the ROM, Umweltbundesamt (German Federal Environment Agency), 2016.
- [244] LUA NRW, Merkblätter - Nr. 31 - Leitfaden zur Durchführung der Abwasserprobenahme in NRW (Guidance to sampling of waste water in North Rhine-Westphalia), Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (Environment Agency of the State of North Rhine-Westphalia), 2001.
- [245] Cefic and CONCAWE, 'Comment submitted during the drawing up of the ROM', Personal Communication, 2013.
- [246] UK, 'Comment submitted during the drawing up of the ROM', Personal Communication, 2013.
- [247] CEN, EN 15445:2008 Fugitive and diffuse emissions of common concern to industry sectors - Qualification of fugitive dust sources by reverse dispersion modelling, 2008.
- [248] CEN, EN 15446:2008 Fugitive and diffuse emissions of common concern to industry sectors - Measurement of fugitive emission of vapours generating from equipment and piping leaks, 2008.
- [249] CEN, EN 16253:2013 Air quality - Atmospheric measurements near ground with active Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS) - Ambient air and diffuse emission measurements, 2013.
- [250] COM, M/513 - Standardisation mandate to CEN, CENELEC and ETSI under Directive 2010/75/EU for a European standard method for the automatic determination by measurement of gaseous hydrogen chloride (HCl) in waste gases emitted by industrial installations into the air, 2012.
- [251] COM, M/514 - Standardisation mandate to CEN, CENELEC and ETSI under Directive 2010/75/EU for a European standard method to determine fugitive and diffuse emissions of volatile organic compounds (VOC) from certain industrial sources to the atmosphere, 2012.
- [252] Robinson et al., 'Infrared differential absorption Lidar (DIAL) measurements of hydrocarbon emissions', Journal of Environmental Monitoring, Vol. 13, No 8, 2011, pp. 2213-2220.
- [253] INERCO, 'Control eficaz de emisiones mediante sistemas automáticos de medida (Effective emission control via automated measuring systems)', Ingeniería Química, No 507, 2012, pp. 94-97.
- [254] CEN, EN ISO 16911-1:2013 Stationary source emissions - Manual and automatic determination of velocity and volume flow rate in ducts - Part 1: Manual reference method (ISO 16911-1:2013), 2013.
- [255] EURELECTRIC, 'Comment submitted during the drawing up of the ROM', Personal Communication, 2013.
- [256] CONCAWE, 'Comment submitted during the drawing up of the ROM', Personal Communication, 2013.
- [257] CEN, EN 15267-4:2017 Air quality - Certification of automated measuring systems - Part 4: Performance criteria and test procedures for automated measuring systems for periodic measurements of emissions from stationary sources, 2017.
- [258] CEN, EN ISO 10304-3:1997 Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 3: Determination of chromate, iodide, sulfite, thiocyanate and thiosulfate (ISO 10304-3:1997), 1997.

- [259] APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater: Method 2540F. Settleable Solids, American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation, 1999.
- [260] CEN, EN ISO 14403-1:2012 Water quality - Determination of total cyanide and free cyanide using flow analysis (FIA and CFA) - Part 1: Method using flow injection analysis (FIA) (ISO 14403-1:2012), 2012.
- [261] CEN, EN ISO 14403-2:2012 Water quality - Determination of total cyanide and free cyanide using flow analysis (FIA and CFA) - Part 2: Method using continuous flow analysis (CFA) (ISO 14403-2:2012), 2012.
- [262] ISO, ISO 17179:2016 Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of ammonia in flue gas - Performance characteristics of automated measuring systems, 2016.
- [263] ISO, ISO/TS 16489:2006 Water quality - Guidance for establishing the equivalency of results, 2006.
- [264] CEN, CEN/TS 16800:2015 Guideline for the validation of physico-chemical analytical methods, 2015.
- [265] INERIS, Study on AMS and SRM performances and their impact on the feasibility of lowering ELVs for air emissions in the context of the BREFs and BATs revision and of BATAELs elaboration according to the IED, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, 2016.
- [266] IPCC, IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories - Volume 5: Waste, 2006.
- [267] CEN, EN ISO 9169:2006 Air quality - Definition and determination of performance characteristics of an automatic measuring system (ISO 9169:2006), 2006.
- [268] CEN, EN ISO 14956:2002 Air quality - Evaluation of the suitability of a measurement procedure by comparison with a required measurement uncertainty (ISO 14956:2002), 2002.
- [269] Eurachem/CITAC, Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Third edition, 2012.
- [270] ISO, ISO/DIS 21877:2018 Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of ammonia - Manual method, 2018.
- [271] ISO, ISO 5725-1:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 1: General principles and definitions, 1994.
- [272] CEN, CEN/TR 15983:2010 Stationary source emissions - Guidance on the application of EN 14181:2004, 2010.
- [273] CEWEP and ESWET, 'Comment submitted during the drawing up of the ROM', Personal Communication, 2016.
- [274] NIST/SEMATECH, NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods, 2017. [275] IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the 'Gold Book'), 2017.
- [276] VDI, VDI 2442:2014 Waste gas cleaning - Methods of thermal waste gas cleaning, 2014. [277] COM, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants (LCP BREF), European Commission, JRC Seville EIPPCB, 2017.
- [278] Janicke, Chemische Oxidierbarkeit organischer Wasserinhaltsstoffe (Chemical Oxidisability of Organic Compounds in Water), Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, Dietrich Reimer Verlag, 1983.
- [279] CEN, EN ISO 8467:1995 Water quality - Determination of permanganate index (ISO 8467:1993), 1995.
- [280] COM, Final draft of the revised Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste Treatment (WT BREF), European Commission, JRC Seville EIPPCB, 2017.
- [281] Analytik Jena, Grundlagen - Instrumentation und Techniken der Summenparameteranalytik (Fundamentals - Instrumentation and Techniques for the Analysis of Sum Parameters), 2007.

Literatura

- [282] Wasserchemische Gesellschaft, Validierungsdokument zur Norm DIN 38409-22 (SPE- AOX) (Validation document for the German standard DIN 38409-22 (SPE-AOX)), 1999.
- [283] CEN, CEN/TS 13649:2014 Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of individual gaseous organic compounds - Sorptive sampling method followed by solvent extraction or thermal desorption, 2014.
- [284] COM, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Intensive Rearing of Poultry or Pigs (IRPP BREF), European Commission, JRC Seville EIPPCB, 2017.
- [285] CEN, EN ISO 5667-14:2016 Water quality - Sampling - Part 14: Guidance on quality assurance and quality control of environmental water sampling and handling (ISO 5667-14:2014), 2016.
- [286] Sterlitech, Glass fiber comparison table, 2017.
- [287] Oleksy-Frenzel et al., 'Application of ion-chromatography for the determination of the organic-group parameters AOCl, AOBr and AOI in water', Fresenius Journal of Analytical Chemistry, Vol. 366, No 1, 2000, p. 89-94.
- [288] Kinani et al., 'Determination of adsorbable organic halogens in surface water samples by combustion-microcoulometry versus combustion-ion chromatography titration', Journal of Chromatography A, Vol. 1539, 2018, pp. 41-52.
- [289] Wagner et al., 'Determination of adsorbable organic fluorine from aqueous environmental samples by adsorption to polystyrene-divinylbenzene based activated carbon and combustion ion chromatography', Journal of Chromatography A, Vol. 1295, 2013, p. 82-89.
- [290] Willach et al., 'Contribution of selected perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances to the adsorbable organically bound fluorine in German rivers and in a highly contaminated groundwater', Chemosphere, Vol. 145, 2016, pp. 342-350.
- [291] CEN, EN ISO 20227:2017 Water quality - Determination of the growth inhibition effects of waste waters, natural waters and chemicals on the duckweed *Spirodela polyrhiza* - Method using a stock culture independent microbiotest (ISO 20227:2017), 2017.
- [292] CEN, FprCEN/TS 17198:2017 Stationary source emissions - Predictive Emission Monitoring Systems (PEMS) - Applicability, execution and quality assurance, 2017.
- [293] COM, Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions - The annual Union work programme for European standardisation for 2018 (SWD(2017) 284 final), 2017.
- [295] Kolb et al., 'Determination of chemical oxygen demand (COD) using an alternative wet chemical method free of mercury and dichromate ', Water Research, Vol. 122, 2017, pp. 645-654.
- [296] Genthe and Pliner, Water online - Total Oxygen Demand (TOD) - An Alternative Parameter For Real-Time Monitoring Of Wastewater Organics, 2015.
- [297] ASTM, ASTM D6238-98:2017 Standard Test Method for Total Oxygen Demand in Water, American Society for Testing and Materials, 2017.

KONTAKT Z UE

Osobisty

W całej Unii Europejskiej znajdują się setki punktów informacji Europe Direct. Możesz znaleźć adres najbliższego punktu informacji odwiedzając stronę internetową: <http://europea.eu/contact>

Telefoniczny lub mailowy

Europe Direct jest punktem informacji, który odpowiada na pytania dotyczące Unii Europejskiej. Możesz się z nim skontaktować:

- dzwoniąc pod bezpłatny numer telefonu: 00 800 6 7 8 9 10 11 (niektórzy operatorzy mogą naliczyć opłatę za połączenie),
- pod numer standardowy: +32 22999696, lub
- elektronicznie, wysyłając emaila na adres: <http://europa.eu/contact>

POZYSKIWANIE INFORMACJI O UE

Online

Informacje dotyczące Unii Europejskiej w wszystkich oficjalnych językach UE dostępne są na stronie internetowej Europa: <http://europa.eu>

Publikacje UE

Bezpłatne i płatne publikacje UE można pobrać lub zamówić z Księgarni UE wchodząc na stronę internetową: <http://bookshop.europa.eu>. Liczne kopie bezpłatnych publikacji można nabyć kontaktując się z Europa. Bezpośredni lub lokalny punkt informacji (patrz <http://europa.eu/contact>).

Misja JRC

Jako usługa Komisji Europejskiej zajmująca się nauką i wiedzą, misją Wspólnego Centrum Badawczego jest wspieranie polityk UE niezależnymi dowodami w całym cyklu polityki.



EU Science Hub
ec.europa.eu/jrc



@EU_ScienceHub



EU Science Hub - Wspólne Centrum Badawcze



Wspólne Centrum Badawcze



EU Science Hub

