

Škola za zaštitu životne sredine
Water workshop
KVALITET VODA
Novi Sad, 6-9. septembar, 2011.

LANAC PRODUKCIJE PODATAKA I PROCENA USAGLAŠENOSTI U MONITORINGU OTPADNIH VODA

Docent dr Milena Dalmacija
Prirodno-matematički fakultet
Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine
Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3
milena.dalmacija@dh.uns.ac.rs



Praktična vrednost merenja i monitoring podataka zavisi od dva glavna faktora:

- pouzdanosti, odnosno stepena poverenja koji se može pripisati rezultatima;
- njihove uporedivosti, odnosno njihove validnosti da se uporede sa drugim rezultatima iz drugih fabrika, sektora, regiona i zemalja.

Praćenje uzastopnih koraka - formiranje lanaca produkcije podataka

Pouzdanost

- **Pouzdanost** podataka se može definisati kao ispravnost, ili bliskost podataka pravoj vrednosti, i treba da bude odgovarajuća za predviđenu upotrebu podataka. Određene aplikacije zahtevaju izuzetno tačne podatke, odnosno vrlo bliske pravoj vrednosti, međutim, u drugim situacijama, grubi ili procenjeni podaci mogu biti dovoljni.

Situacije u kojima je pouzdanost mala i gde su rezultati daleko od prave vrednosti mogu da dovedu donošenja pogrešnih važnih odluka, kao što su kazne, nadoknade, krivične prijave ili pravne aktivnosti.

Zbog toga je važno da rezultati imaju odgovarajući nivo pouzdanosti.

Uporedivost

Podaci koji su izvedeni pod različitim uslovima ne bi trebalo direktno da se porede i potrebno je njihovo kompleksnije razmatranje.

Mere koje se mogu preduzeti da se obezbedi uporedivost podataka:

- **Uporedivost** je mera poverenja sa kojom neki skup podataka može biti upoređen sa drugim. Kada se rezultati porede sa drugim rezultatima iz različitih fabrika i/ili različitih sektora, podaci treba da su dobijeni na način koji im omogućava da se tako uporede kako bi se izbegle pogrešne odluke.
- korišćenje standardnih procedura uzorkovanja i analiza, ako je moguće po evropskim CEN standardu, ako ne postoje domaći standardi;
- korišćenje standardnih procedura rukovanja i transporta za sve prikupljene uzorke;
- korišćenje stručnih kadrova u programu; i
- korišćenje konzistentnih jedinica prilikom izveštavanja rezultata.

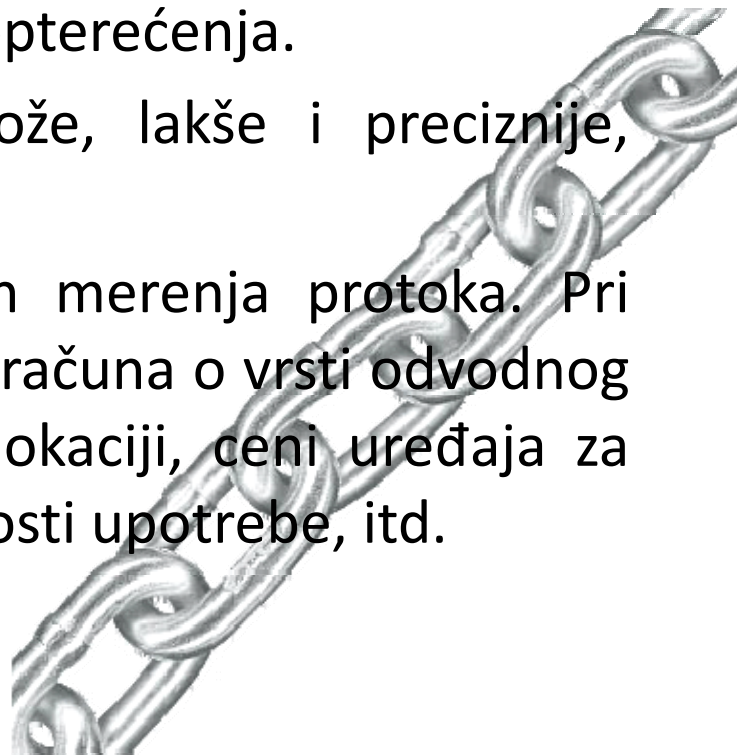
Dostupnost relevantnih informacija...

- metoda merenja, uključujući i uzorkovanje,
- merna nesigurnost,
- sledljivost do specificirane reference za drugu metodu ili surogate,
- prosečno vreme,
- frekvencija,
- proračun prosečne vrednosti,
- jedinice (npr. mg/m^3),
- izvor koji je meren,
- preovlađujući uslovi u toku procesa tokom sakupljanja podataka, i
- pomoćne mere.

Koraci u lancu produkcije podataka

1. *Merenja protoka/količine*

- Tačnost merenja protoka ima veliki uticaj na rezultate ukupnog opterećenja emisije.
- Male fluktuacije u protoku merenja mogu potencijalno dovesti do velike razlike u proračunu opterećenja.
- U nekim situacijama protok se može, lakše i preciznije, izračunati umesto izmeriti.
- Ne postoji nikakav univerzalni način merenja protoka. Pri izboru načina merenja mora se voditi računa o vrsti odvodnog sistema za otpadne vode, njegovoj lokaciji, ceni uređaja za merenje, kvalitetu podataka, prikladnosti upotrebe, itd.



Metode merenja mogu biti:

- na principu merenja nivoa otpadnih voda u otvorenim tokovima;
- na osnovu registrovanja brzine proticanja fluida (brzinski merači protoka); i
- merenje pomoću suda određene zapremine.

Važne informacije koje treba da se odrede kroz analizu podataka protoka otpadnih voda uključuju sledeće:

- **Prosečni dnevni protok** - koristi za ocenu kapaciteta postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda, takođe može biti korišćen za procenu parametara kao što su troškovi pumpanja, troškovi i potrošnja hemikalija i opterećenje otpadne vode zagađujućim materijama
- **Maksimalni dnevni protok** - naročito važan pri projektovanju uređaja za koje je važno vreme zadržavanja
- **Maksimalni časovni protok** – koristi se za projektovanje pumpne stanice otpadnih voda, peskolova, dezinfekcionih-kontaktih reaktora i cevovoda ili kanala u postrojenju za prečišćavanje otpadnih voda.
- **Minimalni dnevni protok** - bitan je u određivanju veličine cevovoda gde pri niskim protocima može doći do depozicije čvrstih materija.
- **Minimalni časovni protok** – koristi se za određivanje mogućih efekata procesa prečišćavanja otpadnih voda i za određivanje veličine (tipa) merača protoka otpadnih voda.
- **Održavani protok** – koristi se za određivanje veličine egalizacionog bazena i drugih hidrauličkih komponenti postrojenja.

2. Uzorkovanje

- uspostavljanje plana uzorkovanja
 - uzimanje uzorka.
-
- **Uzorak mora da bude reprezentativan u vremenu i prostoru.** Prilikom monitoringa u industriji, uzorak donešen u laboratoriju treba da reprezentuje sve što je ispušteno tokom perioda od interesa, na primer, u toku radnog dana (**vremenska reprezentativnost**). Isto tako, kada se radi monitoring neke supstance, uzorak bi trebalo da predstavlja ukupnu količinu ispuštenu iz fabrike (**prostorna reprezentativnost**). Ako je materijal homogen, uzorkovanje u jednoj tački može biti dovoljno, ali za heterogene materije nekoliko uzoraka iz različitih tačaka može biti potrebno kako bi se dobio reprezentativni uzorak.
 - **Uzorkovanje treba da bude sprovedeno bez promene sastava uzorka,** ili u nekim slučajevima sa namernom promenom do stabilnijeg oblika. Zapravo, postoje parametri u uzorku koji bi trebalo da budu određeni, ili nekako konzervirani, na licu mesta jer se njihova vrednost može promeniti sa vremenom, na primer, pH i sadržaj kiseonika u uzorku otpadnih voda.

Dodatne informacije neophodne za definisanje plana uzorkovanja i tumačenje rezultata treba da razmotre sledeće stavke:

- **Lokacija na kojoj se uzimaju uzorci.** Lokacija treba da bude takva da je materijal dobro izmešan i dovoljno daleko od tačke mešanja kako bi bio reprezentativan za ukupnu emisiju.
- **Frekvencija** na kojoj su uzorci uzeti i druga razmatranja, kao što su prosečno vreme i trajanje uzorkovanja. Frekvencija se obično određuje na osnovu rizika, uzimajući u obzir promenljivost protoka, njegov sastav, kao i stepen varijabilnosti u odnosu na neprihvatljive granične vrednosti.
- **Metoda** uzorkovanja i/ili oprema.
- **Tip uzorkovanja**, na primer, automatski (proporcionalno vremenu ili protoku), manuelno, itd.
- **Veličina pojedinačnih uzoraka** i procedure punjenja kako bi se obezbedili kompozitni uzorci.
- **Tip uzorka**, na primer, uzorak za analizu jednog ili više parametara.
- **Osooblje zaduženo za uzimanje uzoraka**, treba da ima odgovarajuće veštine.

a) Uzorkovanje kompozita

- *Proporcionalan protoku* (fiksna količina uzorka se uzima za svaku unapred definisanu zapreminu)
- *Proporcionalan vremenu* (fiksna količina uzorka se uzima za svaku jedinicu vremena)
- Uzorkovanje kompozita je obično automatski - instrument automatski povuče deo uzorka kada je odgovarajuća zapremina protekla ili vreme.
- Duplikati kompozitnih uzoraka mogu se čuvati zamrznuti, a zatim mešati kako bi se izračunale nedeljne, mesečne ili godišnje koncentracije, mada to može da dovede do promene sastava i da dovede do skladištenja velikih količina uzoraka.
- Za kalkulacije godišnjeg opterećenja najčešće se koriste kompozitni uzorci.

b) Trenutno uzorkovanje

Uzorkovanje sprovedeno u nasumičnim trenucima i nije vezano za zapreminu ispuštene otpadne vode. Trenutni uzorci se koriste u sledećim situacijama:

- ako je sastav otpadnih voda konstantan,
- kada dnevni uzorak nije odgovarajući (kada voda sadrži mineralna ulja ili isparljive supstance, ili kada, zbog raspadanja, isparavanja i koagulacije, niže procenti su mereni u dnevnim uzorcima nego što su stvarno ispušteni),
- da se proveriti kvalitet otpadnih voda koje se ispuštaju u određenom trenutku, obično gde se proceni usklađenost sa uslovima ispuštanja,
- za svrhe inspekcije,
- kada su odvojene faze prisutne (kada sloj nafte pluta na vodi).

3. Skladištenje, transport i konzerviranje uzorka

- Procedura predtretmana mora biti jasno dokumentovana i navedena; za otpadne vode, predtretman se uglavnom sastoji od čuvanja uzorka u tami, na pogodnoj temperaturi, obično 4°C, dodajući određene hemikalije za fiksiranje sastava parametara od interesa, i neprevazilaženjem maksimalnog vremena stajanja uzorka pre analize
- Sve hemikalije koje se koriste kao konzervansi transportuju se na teren spakovane u plastične ili teflonske sudove odvojene od uzorka da bi se sprečila moguća kontaminacija.
- Zapisnik na terenu mora da sadrži najvažnije podatke vezane za samo uzorkovanje: zapis sa terena treba da bude dokumentovan u zatvorenoj formi, nalepnicu uzorka, terensku svesku, dnevnik uzoraka, dnevnik konzervisanja uzoraka, dnevnik kontrole kvaliteta (QC) i dnevnik pripreme rastvora za obogaćivanje uzorka odnosno, za dodavanje supstance u uzorak (*spike* rastvora).

Cilj QA/QC prilikom uzorkovanja je da se upozori na primenu neprikladne metodologije ili tehnike uzorkovanja, na nepotpuno konzervisanje uzoraka, neadekvatnu identifikaciju i transport, kao i da se dokaže validnost podataka terenskih merenja.

4. Tretman uzoraka

- **Koncentrisanje uzorka** može se raditi u slučaju da je količina jedinjenja od interesa suviše niska da bi se detektovala metodom analize.
- **Eliminisanje nečistoća** koje su dodate u uzorak u toku procedure uzorkovanja. Na primer, ne-metalni uzorak može postati kontaminiran sa metalnim komponentama ekstrakcione opreme, ili metalni uzorak može biti zagađen uljem od ekstrakcione opreme.
- **Eliminaciju vode**, vlage i hemijski vezane zajedno. U tom smislu veoma je važno da se ukaže da li se dobijeni rezultati se odnose na suvi ili vlažan uzorak, kada se radi o analizi taloga otpadnih voda.
- **Homogenizacija**. Kada analiziramo otpadne vode kad je to potrebno i naglašeno u dozvoli, uzorak mora biti potpuno homogen, jer analiza ne-sedimentiranog uzorka otpadnih voda daje potpuno drugačije rezultate od rezultati sedimentiranog uzorka. Kompozitni uzorci takođe treba da budu dobro izmešani kada se uzimaju za analizu.
- **Razblaživanje uzorka** se povremeno sprovodi u cilju poboljšanja performansi analitičkih metoda.
- **Eliminisanje interferencija** je često neophodno, jer mogu biti prisutna jedinjenja koja povećavaju ili smanjuju očitavanje komponenti od interesa.

5. Analiza uzoraka

- Izbor odgovarajuće metode je uvek sačinjen u skladu sa specifičnim potrebama uzorkovanja (tj. navedenim kriterijumima performansi) i zavisi od niza faktora, uključujući pogodnost, dostupnost i cenu.
- Kada se eksterna laboratorija koristi za analizu uzoraka, veoma je važno da se izbor metode uzorkovanja i analitičke metode sprovode u bliskoj saradnji sa eksternom laboratorijom. Ovo osigurava da su svi relevantni aspekti, kao što su specifičnost metode i druga ograničenja razmotrena pre vršenja uzorkovanja
- Kada se uzorci transportuju u laboratoriju, neophodno dovoljno informacija da se izvrši korektna analiza (očekivani parametri i koncentracije, moguće smetnje, specifične potrebe, itd.) Kada su rezultati transferuju iz laboratorije, veoma je važno da je dovoljno informacija zajedno sa rezultatima dostupno za rukovanje rezultatima na odgovarajući način (analitičke nesigurnosti, ograničenja, itd.)

6. Obrada podataka

- Deo obrade podataka podrazumeva validaciju emisionih podataka.
- Validacija može uključiti korišćenje monitoring metoda i nacionalnih i međunarodnih (CEN, ISO, SRPS ISO) standardnih procedura, a takođe može uključiti garancije kvaliteta za sertifikovane metode i postupke
- Značajna količina podataka može da se generiše prilikom izvođenja monitoringa, a posebno kada se primenjuje kontinualni monitoring. Podaci za redukciju su često neophodni kako bi se dobile informacije u formatu prikladnom za izveštavanje.

7. Izveštavanje

- Od velike količine generisanih podataka kada se prati parametar, rezime rezultata tokom određenog vremenskog perioda obično se generiše i prezentuje relevantnim zainteresovanim stranama
- Standardizaciju formata izveštavanja olakšava elektronski transfer i naknadno korišćenje podataka i izveštaja.
- Izveštaj može da sadrži prosečne vrednosti (prosek po satu, kalendarskim danima, mesečno ili godišnje), pikove ili vrednosti u određeno vreme ili u vreme kada je prekoračena GVE za vode.

Izračunavanje opterećenja otpadnih voda

Pravilnim korišćenjem uputstava u lancu produkcije podataka izračunavaju se prosečne koncentracije zagađujućih materija i opterećenje otpadnih voda.

Godišnja prosečna koncentracija može se odrediti na sledeći način:

$$C = \Sigma (C_{\text{Uzorka}} \text{ ili } C_{\text{dnevno}}) / \text{broj uzoraka}$$

gde je:

- C_{Uzorka} = merena koncentracija u periodu kraćem od 24 sata (obično trenutni uzorak);
- C_{dnevno} = merena dnevna koncentracija u 24-časovnom kompozitnom uzorku.

- Koncentracija merena po danu pomnožena sa ispuštenom količinom otpadne vode u toku istog dana. Prosek dnevnog opterećenja određuje se i množi po broju dana ispuštanja u relevantnoj godini, i to:

- Korak 1: dnevno opterećenje = (koncentracija) x (dnevni protok)
- Korak 2: godišnje opterećenje = (prosečno dnevno opterećenje) x (broj dana ispuštanja)

- Ako ne postoji dnevno merenje ili ispuštanje, određeni dan ili broj dana može da se definiše kao reprezentativan za određeni period. Ovaj metod može se primeniti za svakodnevno opterećenje, ali i gde je to relevantno i za dnevne koncentracije i/ili dnevne protoke, odnosno:

- Korak 1: dnevno opterećenje = (reprezentativna dnevna koncentracija) x (reprezentativni dnevni protok)
- Korak 2: godišnje opterećenje = zbir dnevnih opterećenja (gde je relevantno, zbir nedeljnih opterećenja)

- Koncentracija može biti uprosečena za sva merenja u relevantnoj godini i pomnožena sa godišnjim protokom, koji može biti određen kao prosek određenog broja dnevnih merenja protoka, ili se može utvrditi na drugi način (na primer, na osnovu kapaciteta pumpe i operativnih sati ili, u skladu sa licencom).
- Kada postoji velika fluktacija u ispuštanju otpadnih voda onda bi se trebao koristiti stvarni godišnji protok pomnožen sa prosečnom godišnjom koncentracijom.
- U nekim slučajevima, preduzeće ili nadležni organ takođe može da odredi pouzdano godišnje opterećenje izračunavanjem srednjih vrednosti. To može da se koristi za supstance dodate u poznatoj količini, ali za koje analiza nije moguća ili je nesrazmerno skupa.
- Za relativno mala ispuštanja po pojedinim sektorima, opterećenje kiseonik-vezujućih supstanci (npr. BPK, HPK, TKN, ...) i metala (često osnova za naplatu) je određena pomoću koeficijenata na osnovu podataka proizvodnje ili na osnovi ispuštene/potrošene količine vode.

PROCENA USAGLAŠENOSTI

Procena usaglašenosti obično uključuje statističko poređenje :

- merenja, ili statistički rezime procenjen iz merenja,
- nesigurnosti merenja,
- relevantnih GVE za vode ili ekvivalentnih parametara.

Validnost regulatorne odluke zasnovane na interpretaciji usaglašenosti rezultata zavisi od pouzdanosti informacija iz svih prethodnih faza u lancu kvaliteta.

Izmerena vrednost sada se može uporediti sa GVE, uzimajući u obzir mernu nesigurnost. Rezultat ovog poređenja može biti dodeljena jednoj od tri kategorije:

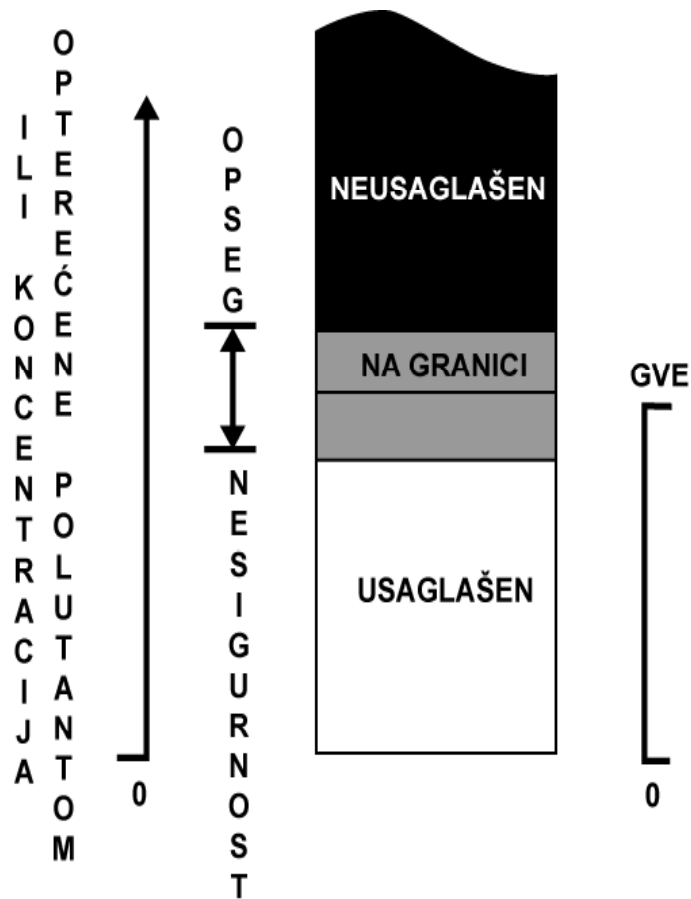
- usaglašen
- na granici ili
- neusaglašen.



Primer...

GVE od 10 mg/m^3 je postavljena i merenja se vrše sa mernom nesigurnošću $\pm 2 \text{ mg/m}^3$. U poređenju rezultata postoje tri moguća ishoda i to ilustruju tri zone usklađenosti:

- **Usaglašen**: izmerena vrednost manja od GVE za vode, čak i kada je vrednost povećana za mernu nesigurnost (npr. ako je izmerena vrednost 7, i ako zatim dodamo mernu nesigurnost rezultat je i dalje manji od GVE odnosno $7+2 = 9$, što je još uvek manje od 10, GVE).
- **Na granici**: izmerena vrednost je između (GVE - merna nesigurnost) i (GVE + merna nesigurnost) (npr. u ovom slučaju kada je izmerena vrednost između 8 (GVE-2) i 12 (GVE + 2)).
- **Neusaglašen**: izmerena vrednost je više od limita, čak i kada je vrednost umanjena za mernu nesigurnost (npr. ako je izmerena vrednost 13, tada i oduzimanjem merne nesigurnosti tj. $13-2 = 11$, što je i dalje više od 10, GVE).



- Izmerene vrednosti mogu ležati ispod (tj. usaglašene), u blizini (tj. na granici), ili iznad granice (tj. ne usaglašene). **Opseg merne nesigurnost definiše veličinu granice zona.**
- Merna nesigurnost je sažeta primenom opsega vrednosti (npr. $\pm 2 \text{ mg/m}^3$). Međutim, ova vrednost je zapravo rezime statističke raspodele prema kojima je definisana verovatnoća da će prava merenja biti unutar opsega (npr. 95% ako je opseg dve standardne devijacije). Način na koji je definisan opseg vrednosti (npr. broj standardnih odstupanja), može da se menja, da se povećava ili smanjuje strogost procene procedure.

- Nadležni organi mogu odrediti GVE za vode, ili ekvivalent parametar, kriterijume nesigurnosti: oni mogu odrediti da merna nesigurnost ne može biti više od 10% od GVE za vode. Takva specifikacija bi sprečila metode sa velikim mernim nesigurnostima da steknu bilo kakvu korist od opisanog pristupa.
- U suprotnom, teoretski ako je merna nesigurnost laboratorije/metode 50% od GVE za vode, bilo bi lakše za postrojenje da bude usklađeno sa GVE, u odnosu na metodu sa manjom mernom nesigurnošću. To bi moglo da podstakne favorizovanje laboratorija/metoda sa lošim performansama u odnosu na laboratorije/metode sa dobrim performansama.



Na kraju...

Dobra praksa je da se proveriti:

- da se informacije tumače u kontekstu uslova koji preovlađuju u procesu, a ne ekstrapoliraju na različite uslove;
- gde su tumačenja zasnovana na sličnim rezultatima usaglašenosti i gde su rezultati dobijeni pod sličnim uslovima procesa, oni su uglavnom konzistentni;
- da su nadležni organi i operatori svesni kvaliteta dokaza potrebnih za uspešne tužbe/žalbe koristeći monitoring podatke usaglašenosti;
- da je osoblje koje radi tumačenja profesionalno i kompetentno u statistici, analizi merne nesigurnosti i ekološkom pravu, i ima razumevanje praktičnih monitoring metoda.