

Prøvetaking, konservering og analyse av miljøgifter i innløp og utløp fra avløpsrenseanlegg

Aquateam - Norsk vannteknologisk senter A/S

Rapport nr: 05-076
Prosjekt nr: O-05121

Prosjektleder: Mona Weideborg
Medarbeidere: Ragnar Storhaug
Elisabeth Lyngstad
Liv Bruås Henninge

aquateam RAPPORT

Postboks 6875 Rodeløkka
0504 Oslo
Telefon: 22 35 81 00
Telefaks: 22 35 81 10

Rapportnummer: 05-076
Tilgjengelighet: Åpen

Rapportens tittel Prøvetaking, konservering og analyse av miljøgifter i innløp og utløp fra avløpsrenseanlegg	Dato 20.03.06
	Antall sider og bilag 45
Forfatter(e) sign. Mona Weideborg <i>Mona Weideborg</i> Ragnar Storhaug Elisabeth Lyngstad Liv Bruås Henninge	Ansv. sign. <i>Bjarne Paulsrud</i> Bjarne Paulsrud
	Prosjektnummer O-05121

Oppdragsgiver Statens Forurensningstilsyn	Oppdr.givers ref. Harald Gaarde
--	------------------------------------

<p>Ekstrakt</p> <p>I henhold til endring av forurensningsforskriften (forskrift 1.6.2004 nr. 931) vedtatt 15.12.2005 vil større avløpsrenseanlegg få krav om analyse av både tungmetaller og organiske miljøgifter. Foreliggende rapport tar for seg de viktigste problemstillingene som avløpsrenseanlegg og analyselaboratorier møter når de nye forskriftskravene skal oppfylles. Rapporten er ment som en hjelp til avløpsrenseanlegg og analyselaboratorier, slik at forståelsen og etterlevelsen av kravene i forskriften blir mest mulig enhetlig. Det er utarbeidet forslag til retningslinjer for prøvetaking og konservering av prøver på avløpsrenseanlegg. Anleggene må på forhånd avklare med laboratoriet at det analyseres på et parameterutvalg og med rapporteringsgrenser (nedre grense for kvantifisering) som er i samsvar med kravene i forskriften. Likedan må det avklares hvordan prøven skal merkes, nødvendig prøvolum og emballasje, beste leveringstid og transport til laboratoriet. Det er anbefalt at renseanlegget velger et laboratorium som har en godt innarbeidet metode og som rapporterer resultater ned til de grenser som er gitt av SFT. Prøvene skal tas etter en på forhånd oppsatt plan med utgangspunkt i NS-EN 5667-10 for fordeling av prøvene i kontrollperioden. Det skal benyttes kvalifiserte stikkprøver for det overflateaktive stoffet (ftalaten DEHP) og vannmengde-proporsjonale døgnblandprøver for de resterende parametre (PAH, PCB, tungmetaller, nonylfenol og bromerte flammehemmere). Oppsamlingsbeholderen for døgnblandprøve skal bestå av enten glass, polypropylen eller polyetylen. Øvrig materialvalg, rengjøring av utstyr, sammensetning av blandprøver, transport, oppbevaring, etc. er omtalt. Det er utarbeidet sjekklister for kvalitetssikring av hele prøvetakingsprosessen. Hovedkrav til laboratoriene er at de skal være akkreditert for de ulike parametrene og at de skal delta jevnlig i ringtester. Alle laboratorier bør oppgi analysesvarene for hver enkelt komponent. Det stilles ikke detaljerte krav til analysemetodikk.</p>
--

Stikkord - norsk

Stikkord - engelsk

Avløpsanlegg	Sewage treatment plants
Miljøgifter	Environmental hazards
Prøvetaking	Sampling
Konservering	Conservation of samples
Analyse	Analysis

Innhold

Sammendrag og konklusjoner	4
1. Innledning	6
2. Prøvetaking og konservering av prøver på avløpsrenseanlegg	8
2.1. Generelt	8
2.2. Nødvendige forberedelser på avløpsrenseanlegget før prøvetakingen kan starte	8
2.2.1. Krav til analyseparametere	8
2.2.2. Kontakt med laboratoriet før prøvetaking	9
2.2.3. Når skal prøvene tas?.....	10
2.3. Prøvetyper	10
2.4. Prøvetakingspunkt	11
2.5. Rutiner og utstyr	12
2.5.1. Uttak av kvalifiserte stikkprøver	12
2.5.2. Uttak av vannmengdeproporsjonale døgnblandprøver	12
2.5.3. Rengjøring av utstyr.....	13
2.5.4. Uttak av representativ døgnprøve fra oppsamlingsbeholder for døgnblandprøver	14
2.5.5. Sammensetning av døgnblandprøver til ukeblandprøve	15
2.6. Prøvetakingsjournal	17
2.7. Merking av prøver	17
3. Analysemetodikker og angivelse av analyseverdier	18
4. Kvalitetssikring av prøvetakingen	19
5. Referanser	20
Vedlegg 1. Sjekkliste til bruk ved prøvetaking	21
Vedlegg 2. Metodikk	25
Vedlegg 3. Resultater fra spørreundersøkelsen	26
Vedlegg 4. De enkelte stoffenes egenskaper	31
Vedlegg 5. Spørreskjema til laboratorier angående prøvetaking av tungmetaller og organiske miljøgifter i kommunalt avløpsvann	33
Vedlegg 6. Spørreskjema til renseanlegg angående prøvetaking av tungmetaller og organiske miljøgifter i kommunalt avløpsvann.	39

Sammendrag og konklusjoner

I dette prosjektet er det utarbeidet forslag til retningslinjer for prøvetaking og konservering av prøver på avløpsrensaneanlegg. Forslaget er basert på kontakt med analyselaboratorier, opplysninger fra litteraturen, kontakt med diverse avløpsrensaneanlegg og kontakt med det norske fagmiljøet. Forslaget kan oppsummeres som følger:

- Avløpsmengder for prøvetakingsperioden skal måles og registreres med en usikkerhet på +/- 10 %.
- Alle anlegg må som et minimum analysere avløpsvannet for parameterne som er angitt i tabell 2.1.1 og 2.1.2 i Vedlegg 2 i nytt kapittel 11 i forurensningsforskriften (de samme enkeltforbindelsene innenfor hver stoffgruppe).
- Anleggene må på forhånd avklare med laboratoriet at det analyseres på et parameterutvalg og med rapporteringsgrenser som er i samsvar med kravene i forskriften, hvordan prøven skal merkes, prøvevolum og emballasje, beste leveringstid og transport. Det er anbefalt at rensaneanlegget velger et laboratorium som har en godt innarbeidet metode og som rapporterer resultater ned til de grenser som er gitt av SFT.
- Prøvene skal tas etter en på forhånd oppsatt plan. Det tas utgangspunkt i NS-EN 5667-10 for fordeling av prøvene i kontrollperioden. Dersom anlegget mener at prøveperioden ikke er representativ, leveres ikke prøven til analyse, men prøvetakingen gjentas senere. I anleggets internkontrollsystem må det foreligge dokumentasjon som forklarer hvorfor prøvetakingstidpunktet er endret.
- Prøvetyper er kvalifiserte stikkprøver for det overflateaktive stoffet (ftalaten DEHP) og vannmengdeproporsjonale døgnblandprøver for de resterende parametre (PAH, PCB, tungmetaller, nonylfenol og bromerte flammehemmere).
- Prøvepunktet på innløpet må plasseres før første behandlingstrinn og før evt. returstrømmer. Prøvepunktet på utløpet må plasseres slik at det er mulig å ta ut en representativ prøve av den samlede avløpsmengden som slippes ut fra anlegget.
- Oppsamlingsbeholder for døgnblandprøve skal bestå enten av glass, polypropylen eller polyetylen.
- Oppsamlingsbeholderen må syrevaskes før prøvetakingen starter, og vaskes med rent vann mellom hvert prøvedøgn.
- Oppsamlingsbeholderen skal settes i kjøleskap (1-5 °C) under oppsamlingen av døgnblandprøvene.
- Prøvevolumet som skal samles opp hvert døgn må beregnes (normalt 15-20 l).
- Analyselaboratoriet er ansvarlig for å fremskaffe prøveflasker til døgnblandprøvene. Her anbefales at det benyttes glødete glassflasker til alle de aktuelle parametrene.
- Døgnblandprøvene oppbevares i kjøleskap. Prøvene skal syrekonserves til pH <2 eller dypfryses. Dette kan gjøres på anlegget etter instruksjon fra laboratoriet.
- Prøvevolumet i døgnblandprøvene bør være minimum 1000 ml for PAH, PCB, tungmetaller, nonylfenol og bromerte flammehemmere, og minimum 1500 ml for ftalatprøven.
- Analyselaboratoriet er ansvarlig for å fremskaffe prøveflasker til ukeblandprøvene som skal sendes laboratoriet og ansvarlig for rengjøringen. Glødete glassflasker anbefales benyttet. Prøvevolumet avklares med laboratoriet.
- Prøvene skal oppbevares mørkt og kjølig under transport. Eventuelle dypfrosne prøver holdes frosset under transport.
- Prøvetakingen må kvalitetssikres ved at det kontrolleres og dokumenteres at man har kontroll med de kritiske punktene for prøvetakingen. Kritiske punkter i prøvetakingen er steder eller arbeidsoperasjoner der det kan opptre feil som påvirker representativiteten av prøven (prøvetakingstidpunktet, prøvemengde og delprøveintervall, håndtering av prøver, prøvetakingsutstyr og vannføringsmåling). Sjekklisten er vedlagt denne rapporten (Vedlegg 1).
- Eventuelle ytterligere anvisninger fra laboratoriet må følges.

Alle forbindelsene som det skal analyseres på ihht tabell 2.1.1 og 2.1.2 i forskriften, med unntak av nonylfenol, forventes i hovedsak å være knyttet til partikler, da de har høye K_d - og $\log P_{ow}$ -verdier. DEHP er kategorisert som en surfaktant, dvs. forbindelsen er overflateaktiv og vil ha en tendens til å sette seg på overflater i prøvetakingssystemet. Det er derfor mest hensiktsmessig å ta prøver av denne forbindelsen som kvalifiserte stikkprøver.

Hovedkrav til laboratoriene er:

- Laboratoriene skal benytte analysemetode for PAH (NS 9815). For parametere der det foreligger norsk standard, kan denne benyttes. Det stilles ikke detaljerte krav til analysemetodikk, men laboratoriene skal være akkreditert for de ulike parametrene og skal delta jevnlig i de relevante ringtestene som arrangeres.
- Alle laboratorier bør oppgi analysesvarene for hver enkelt komponent. Dersom det i tillegg oppgis sum innenfor den enkelte gruppe, skal kun påviste forbindelser inkluderes, dvs. forbindelser som ligger under rapporteringsgrensen skal regnes som null. Dersom rapporteringsgrensene fra laboratoriet ligger vesentlig høyere enn anbefalte grenser fra SFT, rapporteres verdien av forbindelsen som grenseverdien. Årsaker til forhøyet rapporteringsgrense kan f.eks. være matriksproblemer (innvirkning på analysen av andre stoffer i prøven).

1. Innledning

I henhold til endring av forurensningsforskriften (forskrift 1.6.2004 nr. 931) vedtatt 15.12.2005, vil avløpsrensaneanlegg på over 20 000 pe få krav om analyse av tungmetaller i innløps- og utløpsvann. Anlegg over 50 000 pe vil få krav om analyse av både tungmetaller og organiske miljøgifter i innløps- og utløpsvann. Etter pålegg fra fylkesmannen er denne prøvetakingen startet fra og med 2005. Spørreundersøkelser og annen informasjonsinnsamling har avdekket at det er forskjellig praksis på avløpsrensaneanleggene når det gjelder prøvetaking for analyse av tungmetaller og organiske miljøgifter i avløpsvann. Det finnes i dag ingen klare retningslinjer som anleggene kan følge, og når de henvender seg til laboratoriene, får de ofte forskjellige svar. De største problemområdene er usikkerhet omkring effekten av ulike materialer som er i kontakt med prøven, prosedyrer for uttak av representative prøver fra oppsamlingsbeholderen til prøvetakeren og hvordan døgnblandprøvene skal oppbevares i prøveperioden før innsending til laboratoriet. Det er videre ulik praksis på laboratoriene når det gjelder rapportering av analysedata, anbefaling om prøveflasker og konservering av prøvene.

Aquateam er derfor engasjert av SFT for å utarbeide en rapport som skal ta for seg de viktigste problemstillingene som avløpsrensaneanlegg og analyselaboratorier møter når de nye kravene i forurensningsforskriften skal oppfylles. Rapporten er ment som en hjelp til avløpsrensaneanlegg og analyselaboratorier, slik at forståelsen og etterlevelsen av kravene i forskriften blir mest mulig enhetlig.

Krav til analyse, jf. § 14-12 i forskriftsforslaget, gjelder parametere som er listet opp i tabell 2.1.1 (tungmetaller) og 2.1.2 (organiske parametere) i Vedlegg 2 i forslag til nytt kapittel 11 i forurensningsforskriften. De aktuelle analyseparametrene er:

- Tungmetaller: Arsen, krom, kobber, nikkel, sink, bly, kadmium og kvikksølv.
- Bromerte flammehemmere (BFH): tetrabromdifenyleter (BDE-47), pentabromdifenyletere (BDE-99 og BDE-100), oktabromdifenyleter (hepta-BDE, BDE-183, benyttes som indikator for tilstedeværelse av oktabromdifenyleter), dekabromdifenyleter (BDE-209), tetrabrombisfenol A (TBBPA) og heksabromsyklododekan (HBCD).
- Polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) i henhold til NS 9815: fenantren, antracen, pyren, fluoranten, benzo(a)fluoren, benzo(b)fluoren, krysen/trifenylen, benzo(a)antracen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(e)pyren, benzo(a)pyren, dibenzo(a,h)antracen, indeno(1,2,3-c,d)pyren, benzo(g,h,i)perylene, dibenzo(a,e)pyren, dibenzo(a,h)pyren og dibenzo(a,i)pyren.
- Polyklorerte bifenyler (PCB₇): PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 og 180.
- Dietylheksylftalat (DEHP).
- Nonylfenol (NP): 4-nonylfenol.

Anleggseier kan, jf. § 14-12 første ledd, søke fylkesmannen om å få lempeligere krav til analyse. Søknaden må dokumentere at innholdet av miljøgifter er uvesentlig. Med uvesentlig menes konsentrasjoner under grenseverdiene oppgitt i tabell 2.1.1 og 2.1.2 i vedlegg 2 til kapittel 11. Rapporteringsgrensene bør ha et konfidensintervall på minst 95 %. Tabell 2.1.1 og 2.1.2 vil bli oppdatert av SFT slik at analysekravene vil være tilpasset endringer i informasjonsbehovet for tungmetaller og organiske miljøgifter. Det vil si at det i fremtiden vil kunne komme analysekrav som ikke omtales i denne rapporten.

Målgruppen for rapporten er i første rekke avløpsrensaneanlegg og analyselaboratorier.

I forbindelse med arbeidet med rapporten er det gjennomført spørreundersøkelser vedrørende utvalgte avløpsrenseanlegg og laboratorier. Se vedleggene 2, 3, 5 og 6 for metodikk og resultater fra disse spørreundersøkelsene.

2. Prøvetaking og konservering av prøver på avløpsrensaneanlegg

2.1. Generelt

Prøvetakingsopplegg og rutiner på et kommunalt avløpsrensaneanlegg er utformet med tanke på at det skal tas prøver av tradisjonelle forurensningsparametere som organisk stoff, fosfor, nitrogen og suspendert stoff. Når det nå på en del anlegg også skal tas prøver av organiske miljøgifter og tungmetaller, innebærer det at det skal tas prøver som skal analyseres på stoffer som det eksisterende prøvetakingsopplegget ikke er utformet for. Når det eksisterende prøvetakingsopplegget skal modifieres, må de grunnleggende kravene til korrekt prøvetaking etterleves. De viktigste momentene i denne sammenheng er:

- Det skal være god omblending (turbulens) i prøvetakingspunktet
- Det skal tas blandprøver
- Prøvetakingsutstyret må være utformet slik at ikke bare visse fraksjoner av det suspenderte stoffet i avløpsvannet blir med i prøven
- Omkringliggende forhold må ikke endre prøven etter at den er tatt ut (biologisk nedbrytning, utlekking av stoffer fra prøvebeholder, feil ved uttak av prøver som skal sendes til laboratoriet etc.)
- Prøvetakingen må fordeles i tid slik at det ikke alltid tas prøve på samme ukedag

I tillegg til de grunnleggende kravene til korrekt prøvetaking, må det også tas hensyn til at prøvetakingen skal gjennomføres på eksisterende rensaneanlegg. Prøvetakingsopplegget må derfor være praktisk gjennomførbart. Det må også tas hensyn til at rutinemessig prøvetaking av miljøgifter på kommunale avløpsrensaneanlegg er et område som det på langt nær foreligger like mye erfaring og kunnskap om, som for prøvetaking av tradisjonelle forurensningsparametere.

I det etterfølgende gis en beskrivelse av prosedyrene som bør følges ved prøvetaking av organiske miljøgifter og tungmetaller i henhold til kravene i del 4, kapittel 14 i forurensningsforskriften. I og med at man pr. i dag mangler vesentlig kunnskap om hvordan denne typen prøvetaking bør gjennomføres, kan det forventes at de foreslåtte rutinene vil bli endret.

2.2. Nødvendige forberedelser på avløpsrensaneanlegget før prøvetakingen kan starte

2.2.1. Krav til analyseparametere

Anleggene som er omfattet av bestemmelsene om prøvetaking av tungmetaller og miljøgifter gitt i tabell 2.1.1 og 2.1.2 i vedlegg 2 i del 4 i forurensningsforskriften, skal som et minimum analysere ihht. parameterutvalget som er gitt i tabellene. Dette er spesielt viktig for organiske miljøgifter, hvor analyseresultatene for PCB og PAH rapporteres som summen av flere komponenter og ikke som enkeltkomponenter. Hvis et anlegg ikke følger tabell 2.1.1 og 2.1.2, kan for eksempel sum av PAH ikke være sammenlignbar med resultater fra anleggene som følger kravene i forskriften. Det er derfor meget viktig at alle anlegg analyserer avløpsvannet for de samme enkeltforbindelsene i stoffgruppene. På grunn av lokale forhold kan det være at enkelte anlegg får pålegg/velger å analysere på andre enkeltforbindelser enn forskriften tilsier, men da må disse komme i tillegg og rapporteres for seg. Disse forbindelsene må ikke inkluderes i summen.

2.2.2. Kontakt med laboratoriet før prøvetaking

Riktig parameterutvalg

Før en prøvetaking igangsettes, må det tas kontakt med laboratoriet hvor prøvene skal analyseres. Det er viktig at man får bekreftet at laboratoriet utfører analyse på alle de korrekte enkeltforbindelsene i stoffgruppene. Mange laboratorier tilbyr for eksempel analyse på PAH16 (EPA), men i følge forskriften skal PAH analyseres i henhold til NS 9815. Man må også få bekreftet at analysene gjennomføres med de rapporteringsgrenser (kvantifiseringsgrenser) som anbefalt fra SFT.

Merking av prøver

Avløpsrenseanlegget må innhente informasjon fra laboratoriet om hvordan prøvene skal merkes slik at man er sikker på at det er de korrekte enkeltforbindelsene det analyseres på.

Avklaring av arbeidsfordeling

I henhold til forskriften skal det analyseres på ukeblandprøver som skal settes sammen av flere døgnblandprøver. Dette kan gjøres etter to alternativ:

Alternativ 1: Anlegget sender 5 - 7 stk. døgnblandprøver som laboratoriet setter sammen til en ukeblandprøve. Laboratoriet må da ha informasjon om vannføringen i hvert prøvedøgn.

Alternativ 2: Anlegget setter sammen ukeblandprøven selv og oversender denne til laboratoriet.

Nødvendig prøvevolum

Det er også viktig at laboratoriet spesifiserer hvor stort prøvevolum de trenger for analysene når prøvene sendes inn iht. alternativ 1 eller 2, og at prøvetakerne tar ut det oppgitte volumet fra oppsamlingsbeholderne for prøvetakerne.

Emballasje og prøveflasker

De fleste laboratorier sender ut egen emballasje til kunder, og det anbefales at avløpsrenseanlegget ber om å få tilsendt slik emballasje før prøvetakingen starter. Hvis det skal benyttes syrekonservering ved prøvetakingen, kan det gjøres avtale om at laboratoriet tilsetter nødvendig syremengde til flaskene før utsendelse, eller at laboratoriet gir instruksjoner om hvordan dette skal gjøres.

Transport av prøveflasker

Det må avklares med laboratoriet hvilken transportmetode som vil være mest hensiktsmessig ved levering av prøven. Hvis laboratoriet er i nærheten av avløpsrenseanlegget, kan prøven leveres direkte til laboratoriet, eller den kan sendes med post over natt. Noen laboratorier henter også prøver på anlegget. Uansett leveringsmetode er det viktig å avklare med laboratoriet hvordan prøven skal være pakket under transport. I de fleste tilfeller vil det være nødvendig å benytte kjølebag. Avløpsrenseanlegget bør også avklare med laboratoriet om det er spesielle ukedager det er lite hensiktsmessig for dem å motta prøver, som for eksempel rett før en helg/helligdager.

Nedenfor er det satt opp en sjekkliste med de viktigste punktene avløpsrenseanlegget bør avklare med laboratoriet før prøvetakingen starter:

- Analyserer laboratoriet på et parameterutvalg og med rapporteringsgrenser som er i samsvar med kravene i forskriften?
- Hvordan skal prøven merkes?
- Hvordan ønsker laboratoriet å motta prøven, dvs. prøvevolum og emballasje?
- Hva er beste leveringsmåte av prøvene til laboratoriet?
- Er det spesielle dager laboratoriet ikke ønsker å motta slike prøver?

Det er meget viktig at anleggene følger laboratorienes veiledning på de nevnte områdene.

2.2.3. Når skal prøvene tas?

I følge forurensningsforskriften skal prøvene fordeles over kontrollperioden (året), og prøvetakingstidspunktene skal være i henhold til en tidsplan oppsatt på forhånd i virksomhetens internkontroll. I begynnelsen av året skal anlegget derfor sette opp en plan for når prøvene skal tas. For å bestemme hvilken uke prøvene skal tas, kan man ta utgangspunkt i formelen i NS-EN 5667-10 for fordeling av prøver i kontrollperioden.

Ukenummer:

$$\begin{aligned} \text{Prøve 1: } & B + 52/n \\ \text{Prøve 2: } & B + (52 \cdot 2)/n \\ & \cdot \\ & \cdot \\ \text{Prøve n: } & B + (52 \cdot n)/n \end{aligned}$$

n: Antall prøver i kontrollperioden

B: Tilfeldig tall i området $-52/n$ og 0

For å finne B kan man for eksempel benytte funksjonen TILFELDIGMELLOM(a;b) i Excel.

Eksempel:

Det skal tas 6 prøver i kontrollperioden.

$$a = -52/6 \approx -9$$

I Excel brukes funksjonen TILFELDIGMELLOM(-9;0), Hvis tallet som genereres (B) er -6, skal det tas prøver i følgende uker: 3, 11, 20, 29, 37, 46

Det må gjøres praktiske tilpasninger i forhold til ferier og fridager, kapasitet på laboratoriet etc., og disse tilpasningene gjøres ved utarbeidelsen av prøvetakingsplanen.

Ettersom prøveperiodene fastsettes på begynnelsen av året, kan det dukke opp tilfeller hvor perioden ikke vil være representativ for en normalsituasjon på anlegget. Dette kan være unormalt mye nedbør, arbeider på anlegget, spesielle utslipp fra bedrifter eller lignende. Ettersom det kun skal tas 3 evt. 6 prøver på organiske miljøgifter/tungmetaller, og disse analysene er kostbare, anbefales det at prøven ikke leveres til analyse dersom anlegget mener at prøveperioden ikke er representativ. Prøvetakingen gjentas da senere. I anleggets internkontrollsystem må det foreligge dokumentasjon som forklarer hvorfor prøvetakingstidspunktet er endret.

2.3. Prøvetyper

Kvalifiserte stikkprøver

Det er spesifisert i forurensningsforskriften at "prøvene skal være representative for avløpsvannet og tas ved hjelp av et automatisk, mengdeproporsjonalt prøvetakingssystem". Det er pr. i dag begrenset erfaring med bruk av standard prøvetakingssystemer for uttak av prøver som skal analyseres på organiske miljøgifter. Dietylheksylftalat (DEHP) er et overflateaktivt stoff og standard prøvetakingssystemer som benyttes på avløpsrensingsanlegg, er ikke egnet til å ta ut prøver som skal analyseres på denne forbindelsen. Det anbefales derfor at disse prøvene tas som kvalifiserte stikkprøver. Ut fra den nåværende kunnskapen vurderes det slik at de øvrige parametrene kan analyseres på den vannmengdeproporsjonale blandprøven.

En kvalifisert stikkprøve er:

En blandprøve som settes sammen av minimum 5 like store stikkprøver som blir tatt ut i løpet av et tidsrom på 2 timer, og der tiden mellom hvert uttak av hver stikkprøve som skal inngå i blandprøven ikke er mindre enn 2 minutter.

Ukeblandprøven settes sammen av de kvalifiserte stikkprøvene fra hvert døgn i prøvetakingsperioden i forhold til vannføringen i prøvetakingsdøgnet.

Døgnblandprøver

Døgnblandprøver gir et mer riktig bilde av gjennomsnittskonsentrasjonen av stoffer i avløpsvannet over tid enn kvalifiserte stikkprøver som kun gir en gjennomsnittskonsentrasjon over et kortere tidsrom. Døgnblandprøver skal tas som vannmengdeproporsjonale prøver. En mengdeproporsjonal ukeblandprøve settes sammen av flere mengdeproporsjonale døgnblandprøver.

For prøver som skal analyseres på tungmetaller, polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH), polyklorerte bifenyler (ΣPCB_7), nonylfenol (NP) og bromerte flammehemmere (BFH), benyttes vannmengdeproporsjonale ukeblandprøver som er satt sammen av vannmengdeproporsjonale døgnblandprøver i forhold til vannføringen i hvert døgn i prøvetakingsperioden.

Tabell 2.1 gir en sammenstilling av hvilke prøvetype som skal benyttes for de ulike forbindelsene.

Tabell 2.1 Oversikt over prøvetyper som skal benyttes ved prøvetaking i henhold til tabell 2.1.1 og 2.1.2 i forurensningsforskriften

Parameter (tabell 2.1.1 og 2.1.2)	Vannmengdeproporsjonale ukeblandprøver som settes sammen av:	
	Kvalifiserte stikkprøver	Vannmengdeproporsjonale døgnblandprøver
Tungmetaller		X
PAH		X
ΣPCB_7		X
NP		X
DEHP	X	
BFH		X

Antall delprøver i en ukeblandprøve

En ukeblandprøve skal ideelt sett best bestå av 7 prøvedøgn. Her er det nødvendig å gjøre praktiske tilpasninger i forhold til bemanningen på anlegget, svikt i prøvetakingsutstyr etc.

Som et generelt krav settes at ukeblandprøven skal bestå av minimum 5 delprøver tatt over en periode på maks 7 døgn.

1. Ukeblandprøver med utgangspunkt i kvalifiserte stikkprøver: Prøven skal settes sammen av minimum 5 prøver tatt hver arbeidsdag fra mandag til fredag.
2. Ukeblandprøver med utgangspunkt i vannmengdeproporsjonale døgnblandprøver: Prøven skal settes sammen av minimum 5 prøver. Perioden fredag morgen til mandag morgen kan evt. telle som 1 av de 5 prøvene. Hvis prøvetakingen svikter i ett eller flere av prøvedøgnene, må prøvetakingsperioden utvides slik at man kommer opp i minimum 5 prøvetakingsdøgn

2.4. Prøvetakingspunkt

En grunnleggende forutsetning for å få tatt ut en representativ prøve er at det er god turbulens i prøvetakingspunktene (innløp og utløp). Prøvetakingspunktene må plasseres slik at andre rensetrinn eller høy vannstand i resipienten ikke påvirker de hydrauliske forholdene i prøvetakingspunktet. For eksempel vil oppstuvning foran en rist kunne påvirke prøvetakingspunktet.

Prøvetakingspunktet for innløpsvann må plasseres slik at det blir mulig å ta ut en representativ prøve av forurensningsmengden som tilføres anlegget, dvs. prøvepunktet må ligge foran første behandlingstrinn i anlegget. I tillegg må prøvepunktet plasseres foran evt. returstrømmer i anlegget (for eksempel rejektivann fra sentrifuger) og doseringspunkter for kjemikalier.

Prøvetakingspunktet for utløpsvann må plasseres slik at det blir mulig å ta ut en representativ prøve av den samlede avløpsmengden som slippes ut fra anlegget. Dette innebærer at på anlegg med flere parallelle behandlingslinjer, må prøvepunktet plasseres slik at den samlede vannmengden fra samtlige behandlingslinjer fanges opp.

2.5. Rutiner og utstyr

2.5.1. Uttak av kvalifiserte stikkprøver

Prøven tas direkte i vannstrømmen i prøvepunktet. For å ta ut prøven kan man benytte et glassbeger som er festet på en stang. Før uttak av prøven skylles begeret i avløpsstrømmen. Hver stikkprøve føres direkte over på oppsamlingsflasken for stikkprøvene som til sammen skal utgjøre den kvalifiserte stikkprøven for det spesifikke prøvepunktet. Hver stikkprøve skal ha et like stort volum. Totalt bør den kvalifiserte stikkprøven ha et volum på ca. 1 l. Dersom det tas 5 delprøver i løpet av 2 timer skal volumet for hver av de 5 delprøvene være ca. 200 ml.

2.5.2. Uttak av vannmengdeproporsjonale døgnblandprøver

Automatiske prøvetakere må tilfredsstille de generelle kravene til denne typen utstyr. Det henvises til NS-EN 5667-10 og NORVAR-rapport 82/1997 "Veileder for prøvetaking av avløpsvann" (Farestveit og Hoel, 1997).

Delprøver

Av generelle krav som stilles til uttak av delprøver med automatisk prøvetaker, kan nevnes:

Det bør ikke være mer enn 20 minutter mellom hvert uttak av delprøver, hvis mulig bør det være 10 – 12 minutter mellom hvert prøveuttak.

Beregning av vannmengden som skal passere prøvepunktet mellom uttak av hver delprøve, kan gjøres ved bruk av flg. formel (Miljøstyrelsen, 2004):

$$Q_{\text{delprøve}} = Q_{\text{døgn}} / (24 \cdot D_t)$$

D_t : Antall delprøver pr. time (≥ 3)

$Q_{\text{delprøve}}$: Vannmengde mellom to delprøver ($\text{m}^3/\text{delprøve}$)

Delprøven skal være minst 50 ml. Størrelsen på delprøven må imidlertid tilpasses slik at det blir tilstrekkelig prøvemengde i forhold til parametrene som skal analyseres. Samtidig må det tas hensyn til størrelsen på oppsamlingsbeholderen for døgnblandprøve slik at denne ikke går full under prøvetakingen.

Volumet av hver delprøve kan beregnes med følgende formel (Miljøstyrelsen, 2004):

$$\text{Vol}_{\text{delprøve}} = \text{Vol}_{\text{døgnprøve}} / (D_t \cdot 24)$$

$\text{Vol}_{\text{delprøve}}$: Volumet av hver delprøve (ml)

$\text{Vol}_{\text{døgnprøve}}$: Volumet av døgnblandprøven (ml).

Ofte benyttes en oppsamlingsbeholder på 25 l. Et totalt prøvevolum på 15 til 20 l (15.000 til 20.000 ml) vil derfor være tilstrekkelig. Her må det gjøre en del praktiske vurderinger for å sikre at man har tilstrekkelig volum i prøvetakingsbeholderen til å kunne samle opp prøve for døgnvannmengdene som kan forventes, samt at man klarer å oppnå en tilfredsstillende homogenisering (for eksempel ved risting) før det tas ut prøver fra oppsamlingsbeholderen.

Delprøvevolumet kontrolleres ved å samle opp delprøver i en målesylinder. Dette gjøres 5 ganger ved hjelp av prøvetakeren på stedet. Oppsamlet volum dividert på 5 skal ikke avvike mer enn $\pm 5\%$ i forhold til volumet som man har valgt (Miljøstyrelsen, 2004).

Materialvalg i slanger

Fordi prøvene skal analyseres på organiske miljøgifter skal det som utgangspunkt benyttes teflonslanger til suge- og utløpslange på prøvetakeren. Hvis mulig skal det benyttes nye sugeslanger ved oppstart av en ny prøvetakingsperiode for ukeblandprøver. Nye sugeslanger skal skylles gjennom med det aktuelle avløpsvannet før prøvetakingen starter. Dette kan for eksempel skje i forbindelse med kontroll av delprøvevolumet. Hvis dette viser seg vanskelig i tilfeller der det er benyttet et fast opplegg i stedet for løse slanger, kan et annet materiale benyttes, for eksempel rustfritt stål. Hvis man benytter et opplegg i rustfritt stål, bør det gjennomføres en prøvetakingsomgang med destillert vann for å kontrollere evt. utlekking av tungmetaller. Tungmetallinnholdet i vannet analyseres før og etter prøvetakeren. Denne undersøkelsen utføres bare 1 gang. Slanger og rør av PVC skal ikke benyttes.

Prøvekammer i prøvetaker

Det er liten kontakttid mellom prøven og prøvekammeret i prøvetakeren. Det burde derfor være liten risiko for at materialet i kammeret vil påvirke prøven i nevneverdig grad. Det stilles dermed ikke krav til materialet i prøvekammeret, og det kan være av plast eller glass. Skal anlegget kjøpe nytt utstyr, anbefales imidlertid at man anskaffer glass for sikkerhets skyld.

Oppsamlingsbeholder for prøve

Det er mest gunstig om oppsamlingsbeholderen for døgnblandprøve er av glass. Bruk av glass medfører imidlertid også en rekke praktiske ulemper. Volumet av egnet glassutstyr er begrenset til ca. 18 l, og flasker/beholdere av denne størrelsen er vanskelige å håndtere. Oppsamlingsbeholdere av polypropylen eller polyetylen kan derfor benyttes. Oppsamlingsbeholderne bør være nye, men hvis det benyttes gamle beholdere, bør disse være syrevasket før første prøverunde.

2.5.3. Rengjøring av utstyr

Det forutsettes at oppsamlingsbeholder for døgnprøver er ny eller syrevasket når prøvetakingsperioden starter. Oppsamlingsbeholderen bør vaskes mellom hvert prøvedøgn med rentvann (vann fra nettet). Det anbefales derfor at anlegget har to slike oppsamlingsbeholdere, slik at man etter hvert prøveuttak av døgnprøve kan bytte ut beholderen med en nyvasket.

Resten av prøvetakingsutstyret bør rengjøres minimum mellom hver prøverunde, og oftere ved behov. Ved rengjøring kan man benytte følgende fremgangsmåte:

1. Legg slanger, prøvekammer etc. i såpevann over natten (for eksempel maskinvaskemiddel).
2. Rengjør deretter ved hjelp av børste der dette er nødvendig/mulig.
3. Skyll slanger og utstyr grundig med varmt vann.
4. La utstyret tørke.

2.5.4. Uttak av representativ døgnblandprøve fra oppsamlingsbeholder for døgnblandprøver

Ved uttak av døgnblandprøve fra oppsamlingsbeholderen til prøvetakeren, er det viktig at man får ut en representativ og homogen prøve. Dette kan gjøres ved intensiv risting av, eller omrøring i oppsamlingsbeholderen. På grunn av variasjoner i design av oppsamlingsbeholdere, er det vanskelig å gi noe konkret anbefaling for beste metode. Avløpsanlegget må imidlertid forsikre seg om at metoden som benyttes, fører til at alt suspendert materiale er godt fordelt i oppsamlingsbeholderen før volumet til døgnblandprøven tas ut. Eksempel på to metoder som kan benyttes er:

Intensiv risting av beholderen. Hele beholderen ristes kraftig i minimum 20 sekunder til alt suspendert materiale er fordelt. Dette kan imidlertid ofte være vanskelig med store tunge glassbeholdere uten hank eller håndtak samt for plastkanner med 25 l prøve. Hvis mulig bør det benyttes glassbeholder med en form for håndtak slik at den blir lettere å holde ved risting.

Omrøring i beholderen med røreredskap. Det bør benyttes røreutstyr med glatt overflate slik at det ikke fester seg partikler på overflaten. Utstyr av plast anbefales ikke pga. mulig utlekking av organiske miljøgifter som kan påvirke prøven. Det anbefales omrøring i 8-tall med ca. 10 omrøringer. Det er viktig å røre godt opp fra bunnen av beholderen.

Uavhengig av metode for risting/omrøring, er det viktig at uttaket av døgnblandprøven blir gjort umiddelbart etterpå. Prøven kan helles direkte over på døgnblandprøveflasken uten bruk av målebeger, eller man kan bruke et begerglass som er festet på en stang som man stikker ned i oppsamlingsbeholderen umiddelbart etter risting/omrøring (forutsatt at oppsamlingsbeholderen har en tilstrekkelig stor åpning). Enhver oppmåling av prøvevolumet med målesylinder vil være en potensiell feilkilde for prøveresultatet.

Flasken for døgnblandprøven må ikke fylles helt opp. Det anbefales å fylle flasken maksimalt opp ca. 80 %. Dette fordi det må være mulig å foreta en effektiv risting av flasken før uttak til ukeblandprøve.

Hvis flasken for døgnblandprøve blir for full og det renner over, må den uttatte prøven kasseres og et nytt prøveuttak må gjennomføres. Hvis prøveflasken på forhånd inneholder syre for konservering, må det benyttes en ny flaske som inneholder syre ved prøveuttaket. Hvis prøveflasken går full, men ikke har rent over, er det mulig å helle innholdet over på en større flaske, og det sjekkes at $\text{pH} < 2$.

Det er viktig at prøveflasken for døgnblandprøven er godt merket. Merkingen må være vannfast og kunne tåle både frysing og opptining. Flasken skal merkes med minimum prøvested og dato for uttak.

Ved utarbeidelse av denne veiledningen har vi innhentet opplysninger fra de fleste laboratoriene som tilbyr analyser av de aktuelle parametrene, og det er noe ulik praksis mht. konservering av prøven etter prøveuttak. Prosedyrene for evt. konservering av prøver må derfor avtales med de aktuelle laboratorier før prøvetakingen starter.

Tabell 2.2 gir en oversikt over materialvalg, rengjøring og oppbevaringsbetingelser for ulike typer prøver basert på kontakt med aktuelle laboratorier.

Tabell 2.2 Oversikt over materialvalg i emballasje, rengjøring og oppbevaringsbetingelser

	Parametere	
	PAH, Σ PCB ₇ , Tungmetaller, NP, BFH	DEHP
Prøvetype som danner grunnlag for ukeblandprøven	Vanmengdeproporsjonal døgnblandprøve	Kvalifisert stikkprøve
Vannmengdeproporsjonale døgnblandprøver		
Oppsamlingsbeholder for døgnblandprøve	Glass Polypropylen Polyetylen	-
Rengjøring av oppsamlingsbeholder	<u>Før prøvetakingen starter:</u> Ny beholder, evt. syrevasket beholder <u>Mellom hvert prøvedøgn:</u> Vask med rent vann	-
Oppbevaring av oppsamlingsbeholder under oppsamling av døgnblandprøve	1-5 °C	-
Nødvendig prøvevolum i oppsamlingsbeholder for døgnblandprøve	Må beregnes (normalt 15 – 20 l)	-
Døgnblandprøver før disse settes sammen til ukeblandprøver		
Ansvarlig for å framskaffe flasker	Analyselaboratoriet	Analyselaboratoriet
Rengjøring av prøveflasker	Glass gløding ved 450 °C	Glass gløding ved 450 °C
Oppbevaring i prøvetakingsperioden	I kjøleskap, 1-5 °C Syrekonservert pH <2 Kan dypfryses	I kjøleskap, 1-5 °C Kan dypfryses
Prøvevolum tatt ut av oppsamlingsbeholderen for døgnblandprøve (pr. prøvedøgn)	ca. 1000 ml	ca. 1500 ml
Ukeblandprøver som sendes til laboratoriet		
Ansvarlig for å framskaffe flasker	Analyselaboratoriet	Analyselaboratoriet
Rengjøring av prøveflasker	Glass gløding ved 450 °C	Glass gløding ved 450 °C
Prøvevolum	Avklares med laboratoriet	Avklares med laboratoriet
Oppbevaring under transport	Mørkt og kjølig, dypfrosne prøver holdes dypfryst	Mørkt og kjølig, dypfrosne prøver holdes dypfryst

2.5.5. Sammensetning av døgnblandprøver til ukeblandprøve

Etter at man er ferdig med prøvetakingsperioden skal man som minimum ha følgende antall delprøver som skal settes sammen til en ukeblandprøve:

Innløp:	Vannmengdeproporsjonale døgnblandprøver	5
	Kvalifiserte stikkprøver	5
Utløp:	Vannmengdeproporsjonale døgnblandprøver	5
	Kvalifiserte stikkprøver	5
	Totalt antall delprøver	20

Tillaging av ukeblandprøven kan enten gjøres på anlegget, eller på laboratoriet. Hvis noen av delprøvene er dyppfrost er det mest praktisk at disse fraktes til laboratoriet i dyppfrosset stand, tines opp og settes sammen til en ukeblandprøve. Analysen må da starte umiddelbart etter at ukeblandprøven er laget.

Uavhengig av om ukeblandprøvene skal settes sammen på anlegget, eller på laboratoriet er det samme prosedyre som skal brukes ved uttak av delprøver fra hvert prøvedøgn. Mengden som skal tas ut fra prøveflaskene fra hvert prøvedøgn kan beregnes etter flg. formel.

$$V_{\text{delprøve}} = (q_d / Q_{\text{periode}}) \cdot V_{\text{ukeprøve}}$$

$V_{\text{delprøve}}$: Delprøvevolumet som skal tas ut fra hver døgnprøve (ml)
 q_d : Vannføringen i det enkelte prøvetakingsdøgn ($m^3/døgn$)
 Q_{periode} : Vannføringen i prøvetakingsperioden (m^3)
 $V_{\text{ukeprøve}}$: Volumet av ukeblandprøven som laboratoriet må ha for å utføre analysen. Dette må avklares før prøvetakingen starter

Eksempel:

Tabellen nedenfor viser volumet som må tas ut for hvert prøvedøgn. På forhånd er det avklart med laboratoriet at det må sendes inn en ukeblandprøve på 3 l for analyse av PAH, ΣPCB_7 , NP, BFH og tungmetaller og 2 l for analyse av DEHP.

I løpet av prøveperioden har anlegget tatt ut følgende prøver:

Innløp og utløp: 2 x 5 vannmengdeproporsjonale, døgnblandprøver (man-tirs., tirs.-ons., ons.-tors., tors-fred., fred-mand.) som skal analyseres på PAH, ΣPCB_7 , BFH, NP og tungmetaller. Fra fredag til mandag morgen er det tatt 1 prøve.
 2 x 5 kvalifiserte stikkprøver (man., tirs., ons., tors., fred.) som skal analyseres for DEHP

Prøvetype	Vannmengdeproporsjonale døgnblandprøver		Kvalifiserte stikkprøver	
	Vannføring i prøvedøgnet	Volum av delprøve	Vannføring i prøvedøgnet	Volum av delprøve
	q_d	$V_{\text{delprøve}}$	q_d	$V_{\text{delprøve}}$
	m^3/d	(ml)	m^3/d	(ml)
Mandag	8950	454	8950	404
Tirsdag	10200	517	10200	461
Onsdag	8490	430	8490	384
Torsdag	7950	403	7950	359
Fredag	23600	1196	8700	393
Lørdag			-	-
Søndag			-	-
Vannføring i perioden	59190	-	44290	-
Volum av ukeblandprøve	-	3000	-	2000

Døgnprøvene ristes grundig før det beregnede delprøvevolumet måles opp i en målesylinder av glass. 4 forskjellige målesylindere brukes til de 4 ukeblandprøvene som skal lages. Der prøvene er syrekonservert, må det tas de nødvendige forholdsregler ved at det benyttes gummihansker og beskyttelsesbriller.

2.6. Prøvetakingsjournal

Under prøveperioden er det viktig at det føres en prøvetakingsjournal. Prøvetakingsjournalen skal føres for hvert døgn i perioden og minimum inneholde informasjon om:

- Anleggets navn, adresse, tlf. nr. og kontaktperson
- Avløpsmengde (vannføring) gjennom anlegget pr. prøvedøgn
- Hvem som har tatt ut døgnprøven fra oppsamlingsbeholderen på prøvetakeren
- Eventuelle avvik i tilknytning til utstyr og emballasje
- Spesielle forhold i prøveperioden som kan tenkes å påvirke prøven (høy nedbør, ekstraordinære utslipp til avløpsanlegget, problemer/reparasjoner på anlegget etc.)

En kopi av prøvetakingsjournalen skal følge prøven(e) til laboratoriet hvis ukeblandprøven skal settes sammen der.

2.7. Merking av prøver

Døgnprøvene som tas ut i løpet av prøvetakingsperioden, må merkes tydelig med prøvetakingspunkt (innløp/utløp), type prøve (vannmengdeproporsjonal døgnblandprøve/ kvalifisert stikkprøve), dato og initialene til vedkommende som har tatt ut prøvene.

Ukeblandprøvene som sendes til laboratoriet, skal merkes i henhold til instruksene som laboratoriet gir (se pkt. 2.2.2).

3. Analysemetodikker og angivelse av analyseverdier

SFT (2005) har kun satt krav til analysemetode for PAH (NS 9815). For de andre parameterne er det oppgitt at "Norsk standard skal om mulig brukes". Det er anbefalt at renseanlegget velger et laboratorium som har en godt innarbeidet metode og som rapporterer resultater ned til de grenser som er gitt av SFT (se tabell V3.4 i Vedlegg 3). Når renseanleggene skal velge laboratorium for sine analyser, er det også viktig å velge et med erfaring innen de aktuelle analysene. Laboratoriet skal være akkreditert for alle analyser og skal delta i ringtester.

Alle laboratorier skal oppgi analysesvarene for hver enkelt komponent. Dersom det i tillegg oppgis sum innenfor den enkelte gruppe, skal kun påviste forbindelser inkluderes, dvs. forbindelser som ligger under rapporteringsgrensen skal regnes som null. Dersom rapporteringsgrensene (kvantifiseringsgrensene) fra laboratoriet ligger vesentlig høyere enn anbefalte grenser fra SFT (se tabell V3.4 i Vedlegg 3), inkluderes også rapporteringsgrensen. Årsaker til forhøyet rapporteringsgrense kan f.eks. være matriksproblemer (andre forbindelser i prøven som innvirker på analyseresultatet).

Alle analysesvar har en viss usikkerhet. Denne usikkerheten er størst ved lave konsentrasjoner. Der det er ønskelig å oppgi konsentrasjonsintervall for en analysegruppe (eks. PAH), regnes påviste konsentrasjoner for enkeltkomponenter som absolutte. Usikkerheten regnes kun for ikke påviste forbindelser, dvs. øvre mulige konsentrasjon blir lik rapporteringsgrensen.

Eksempel

Analysesvar for forbindelse X fra laboratoriet viser:

*Komponent a = 15 µg/l
Komponent b = <10 µg/l
Komponent c = 20 µg/l
Komponent d = <10 µg/l*

Sum forbindelse X = 35 µg/l (bare komponent a og c inngår i summen)

Konsentrasjonsintervall = 35 – 55 µg/l (maks. konsentrasjon av komponent b og d regnes som 10 µg/l for hver)

4. Kvalitetssikring av prøvetakingen

Kvalitetssikring av prøvetakingen består i å kontrollere og dokumentere at man har kontroll med de kritiske punktene i prøvetakingen. I kapittel 2 er kravene til prøvetakingen gjennomgått. Kritiske punkter i prøvetakingen er steder eller arbeidsoperasjoner der det kan opptre feil som påvirker representativiteten av prøven. Eksempel på kritiske punkter:

- Prøvetakingspunktet (utforming, beliggenhet)
- Prøvemengde og delprøveintervall
- Håndtering av prøver
- Prøvetakingsutstyr
- Vannføringsmåling

Ved kvalitetssikringen gjennomgås de kritiske punktene og eventuelle korrigerende tiltak iverksettes.

Ved uttak av døgnblandprøver er det nødvendig å ta stilling til om prøvevolumet som er tatt ut, er representativt. Konklusjonen på denne vurderingen kan være at den uttatte døgnblandprøven må kasseres.

Eksempel på forhold som medfører at det uttatte døgnprøvevolumet anses som ikke representativt og må kastes (Miljøstyrelsen, 2004):

- Hvis oppsamlingsbeholderen har gått full og avløpsvann har rent over i prøveperioden
- Hvis uttaket av en døgnprøve ikke er avsluttet i løpet av 24 timer \pm 2 timer
- Hvis vannføringsmåleren som styrer prøvetakeren har vært ute av drift i mer enn 2 timer
- Hvis det ved kontroll av volumet på den uttatte døgnblandprøven er et avvik på mer enn \pm 5 % i forhold til teoretisk beregnet volum
- Hvis prøven ikke er tilstrekkelig entydig merket med hensyn til identifikasjon
- Hvis prøven ikke er korrekt oppbevart før analysering

Der det benyttes prøvetakere som registrerer antall delprøver, kan også flg. benyttes som vurderingskriterium:

- Hvis antallet delprøver som er tatt ut i løpet av et døgn, avviker mer enn 5 % i forhold til det som er teoretisk beregnet, må prøven kasseres.

For å kunne kvalitetssikre prøvetakingen kan sjekklisten som er vist i Vedlegg 1, benyttes. Mange av punktene som inngår i sjekklisten gjelder også den rutinemessige utslippskontrollen som gjennomføres på anlegget.

5. Referanser

Akervold, K (2005) Miljøgiftanalyser i forbindelse med eventuelle krav i den nye avløpsdelen i forurensningsforskriften. Notat til styret i Norvars avløpsrensegruppe.

AMAP (2004): AMAP Assessment 2002: Persistent Organic Pollutants in the Arctic, Arctic Monitoring and Assessment Programme 2004, ISBN 82-7971-019-1

EU (2000): Risk assessment of diphenyl ether, pentabromo derivative (pentabromodiphenyl ether). Final report of August 2000. R015-0008-env-hh.

EU (2002): European risk assessment report 4-nonylphenol (branched) and nonylphenol

EU Draft (2003): Risk assessment Hexabromocyclododecane. Draft 14 May 2003.

Farestveit, T. og Hoel, T (1997) Veileder for prøvetaking av avløpsvann, NORVAR-rapport 82-1997

Hovind, H. (2005): Personlig kommunikasjon (NIVA).

IUCLID (2000): International Uniform Chemical Information Database, Existing Chemicals – 2000- Internet version. Joint Research Centre, ISPRA.

KowWin (2000): KowWin v1,67, Bioaccumulation calculation programme owned by US Environmental Protection Agency

Miljøstyrelsen (2004) Tekniske anvisninger for punktkilder, Version 3, Oktober 2004

Mose Pedersen, B. (2005): Personlig kommunikasjon (DHI).

Naturvårdsverket (1996): Model and data used for the development of preliminary guideline values for contaminated soils in Sweden. Naturvårdsverkets arbeidsmateriale, datert mars 1996

Naturvårdsverket (2005): Beräkningsmodell för riktvärden för mark, Remissversion 2005-07-04

NS-EN-ISO 5667-10. Vannundersøkelse, prøvetaking: Del 10: Veiledning i prøvetaking

Schlabach, M. (2005): Personlig kommunikasjon (NILU).

SFT (1995): Rapport 95:28, Kartlegging av fire prioriterte stoffgrupper

SFT (2005) Forslag til endring av forskrift 01.06.2004 nr. 931 om begrensning av forurensning (forurensningsforskriften) av 1.9.2005

Storhaug, R (2004) Prøvetaking ved primærrensaneanlegg. Notat til Programkomiteen for Primærrens-prosjektet.

Vedlegg 1. Sjekklister til bruk ved prøvetaking

Tabell V1.1 Sjekkliste før prøvetakingen starter

Område	Forhold som må kontrolleres	I orden	Kommentarer
Kontakt mot analyselaboratoriet	Er parameterutvalget og rapporteringsgrenser i samsvar med kravene i tabell 2.1.1 og 2.1.2?		
	Er det innhentet informasjon om hvordan prøvene skal merkes?		
	Er det gjort avtale om hvem som skal sette sammen ukeblandprøvene?		
	Er det gjort avtale om nødvendig prøvevolum for å få utført analyse?		
	Er det gjort nødvendige avtaler om hvordan prøvene skal konserveres?		
	Er det gjort avtale om levering av nødvendig antall prøveflasker for døgnblandprøver og ukeblandprøver?		
	Er det gjort avtale om hvordan prøvene skal transporteres til laboratoriet?		
Prøvetakingspunkt	Er prøvetakingspunktet på innløpet plassert foran evt. returstrømmer?		
	Er turbulensen i prøvepunktet tilfredsstillende?		
	Er det gjort rent i prøvetakingspunktet slik at slam og biohud ikke trekkes med i prøvene?		
	Er prøvetakingspunktet på utløpet plassert slik at avløpsvannet fra alle behandlingstrinn er godt blandet?		
	Er turbulensen i prøvepunktet tilfredsstillende?		
	Er det gjort rent i prøvetakingspunktet slik at slam og biohud ikke trekkes med i prøvene?		
Vannføringsmåler	Er vannføringsmåleren kontrollert slik at vannføringen måles med en usikkerhet på maksimalt 10 %?		
Prøvetakere	Er prøvetakerene rengjort og kontrollert før prøvetakingen starter?		
	Benyttes teflonslanger som sugeslange og utløpsslange på prøvetakerene? Hvis ikke hvilket materiale benyttes?		
	Er slangene uten svanker slik at avløpsvann blir stående i slangene mellom hver prøvetakingssyklus? Er sugeslangen festet slik at den ikke beveger seg i vannstrømmen?		

Tabell V.1.1 (forts) Sjekkliste før prøvetakingen starter

Område	Forhold som må kontrolleres	I orden	Kommentarer
Prøvetakere (forts.)	Er delprøvevolumet testet? Maksimalt avvik ± 5 % fra innstilt volum på 5 delprøveuttak.		
	Er det kontrollert at vannføringsmåleren gir impuls til prøvetakeren i samsvar med innstilt vannmengde mellom to uttak av delprøver?		
	Er temperaturen i kjøleskapet kontrollert? Temperaturen skal være 1-5 °C		
	Er oppsamlingsbeholderen for døgnblandprøver syrevasket evt. ny når prøvetakingen starter? Materialet kan være polypropylen, polyetylen eller glass.		
	Er det utarbeidet en fast prosedyre for hvordan det skal tas ut døgnblandprøve fra oppsamlingsbeholderen?		

Tabell V1.2 Sjekkliste til bruk i løpet av prøvetakingen

Område	Forhold som må kontrolleres	I orden	Kommentarer
Uttak og oppbevaring av døgnblandprøver	Er volumet i oppsamlingsbeholderen i samsvar med vannføringen i perioden og innstilt delprøvevolum og prøvetakingsfrekvens.? Akseptabelt avvik $\pm 5\%$. Evt. Avviker antall delprøver som er tatt ut mer enn 5 % fra det som kan beregnes ut fra vannføringen i perioden?		
	Har oppsamlingsbeholderen gått full og avløpsvann har rent ut i prøveperioden? Hvis ja, må døgnprøven forkastes.		
	Blir prosedyren for uttak av døgnblandprøver fra oppsamlingsbeholderen fulgt?		
	Blir de kvalifiserte stikkprøvene tatt ut i samsvar med fastlagt prosedyre?		
	Er alle prøver merket med de nødvendige opplysninger om prøvetakingspunkt, dato, prøvetype?		
	Blir døgnblandprøvene konserverte i samsvar med avtalene som er gjort med laboratoriet?		
	Blir døgnblandprøvene oppbevart i ved temperatur 1-5 °C, evt. < -18 °C for prøvene som skal være dypfryst.		
	Er de nødvendige opplysninger ført inn i prøvetakingsjournalen?		
Sammensetning av ukeblandprøver	Har man et nødvendig antall døgnblandprøver for å kunne sette sammen en ukeblandprøve? Min. antall døgnblandprøver i en ukeblandprøve er 5.		
	Er nødvendig delvolum som skal tas ut fra hver døgnblandprøve til ukeblandprøven, beregnet slik at totalt prøvevolum blir i samsvar med avtalene som er gjort med laboratoriet?		
	Benyttes en ren målesylinder i glass for å ta ut delvolumet etter at flasken med døgnblandprøve er godt ristet? Det skal benyttes separate målesylindere til de 4 ukeblandprøvene.		
	Er ukeblandprøvene merket med alle nødvendige data iflg. avtalen med laboratoriet?		

Tabell V1.2 (forts.) Sjekkliste til bruk i løpet av prøvetakingen

Område	Forhold som må kontrolleres	I orden	Kommentarer
Forsendelse av prøver til laboratoriet	Er det sikret at prøvene vil bli transportert mørkt og kjølig til laboratoriet, samt levert på laboratoriet senest påfølgende dag?		
Oppbevaring av resultater	Er det opprettet system for oppbevaring av resultater?		

Vedlegg 2. Metodikk

1 Spørreundersøkelse

Utvalgte avløpsrenseanlegg (6 av de største anleggene) ble kontaktet for å få informasjon om hvordan prøvetakingen av miljøgifter er gjennomført. Det ble lagt vekt på å få fram informasjon om det er gjort spesielle vurderinger mht. når prøvene skal tas, materialvalg i utstyr (prøvetaker, slanger/rør oppsamlingsbeholder), behandling av prøver (lagring/-konservering), transport av prøver til analyselaboratoriet, samt utarbeidelse av prøvetakingsinstrukser og hvem som tar prøvene. Det ble utarbeidet et enkelt spørreskjema (Vedlegg 6) som ble oversendt avløpsrenseanleggene pr. e-post. Det ble tatt kontakt pr. telefon både før og etter utsendelse slik at man kunne forsikre seg om at spørsmålene ble forstått. I utgangspunktet ønsket man ikke å sende spørreskjemaet til renseanlegg som har påklaget kravene, men et av disse ble likevel kontaktet pr. telefon.

Et utvalg av større laboratorier ble også kontaktet med eget spørreskjema (Vedlegg 5) og det var telefonkontakt mhp akkrediteringsstatus og krav/anbefaling til konservering, oppbevaring, emballasje, transport av prøver, prøvetakingsmetodikk, prøvetakingsinstrukser, samt analysemetodikker herunder analyseusikkerheter, nødvendige rapporteringsgrenser, angivelse av analyseresultater.

Detaljer vedrørende besvarelse av de to spørreundersøkelsene er nærmere beskrevet i Vedlegg 3. Utfylte spørreskjema foreligger arkivert hos Aquateam. Rapporten inneholder kun en samlet oppstilling, hvor anlegg og laboratorier er anonymisert.

2 Annen innhenting av informasjon

NORVAR (avløpsrensegruppa) ble også kontaktet vedrørende erfaringer fra gjennomføringen av prøvetaking/analyse/rapportering. Det ble gitt en rekke gode innspill, spesielt nevnes innspill fra Kristine Akervold, Bergen kommune. Videre har vi vært i kontakt med NIVA (Hovind, 2005) og med NILU (Schlabach, 2005).

Danmark (Mose Pedersen, 2005) ble også kontaktet når det gjelder liknende problemstillinger.

Relevante standarder for vannundersøkelse er gjennomgått (CEN-standarder/europeiske standarder).

Aquateams erfaringer med prøvetaking av miljøgifter i innløp og utløp av avløpsrenseanlegg og annen erfaring fra nærliggende prosjekter, ble systematisert. Det ble vurdert i hvilken grad de enkelte stoffene er partikkelbundet eller går i vannfasen, dvs. hvorvidt man kan forvente at stoffene vil passere renseanlegget og havne i resipienten (se Vedlegg 4). Data fra relevante undersøkelser av kommunalt avløpsvann ble gjennomgått.

Vedlegg 3. Resultater fra spørreundersøkelsen

Resultater fra avløpsrenseanlegg

1 Analyser i 2005.

Det ble sendt ut et spørreskjema til seks av de større renseanleggene i Norge med en kapasitet på mer enn 50.000PE. Alle disse anleggene vil etter forslaget til ny avløpsdel i forurensningsforskriften få pålegg om 6 innløps- og utløpsprøver til analyse på tungmetaller, og 3 innløps- og utløpsprøver til analyse på organiske miljøgifter. De nøyaktige analyseparametrene er spesifisert i tabell 2.1.1 og 2.1.2 i forskriften. I tillegg ble skjema sendt til et firma som har gjennomført prøvetaking for analyse av miljøgifter på til sammen 14 renseanlegg i Buskerud og Vestfold.

Alle anleggene bortsett fra ett, hadde i 2005 startet med prøvetaking for analyse av organiske miljøgifter, men det var kun tre av disse som analyserte på alle de spesifiserte analyseparametrene. Noen anlegg analyserte kun på enkelte av parametrene, mens andre hadde fått pålegg fra Fylkesmannen om stoffer som ikke er med i tabellene. Alle anleggene tok prøve til analyse på tungmetaller, men ett av anleggene analyserte ikke på kvikksølv. Noen av anleggene hadde imidlertid kun tatt/planlagt tre prøveomganger av tungmetaller, og et anlegg tok kun prøver av utløpsvannet. Alle anleggene hadde prøvd å fordele prøveomgangene jevnt gjennom året. Ingen av enkeltanleggene benyttet samme hovedlaboratorium for analysene, mens de anleggene som var tilknyttet samme driftsassistanse, hadde felles levering til ett laboratorium gjennom denne ordningen.

De av anleggene som er lokalisert i nærheten av laboratoriet (10-20 minutter), brakte prøven dit selv med bil, mens de resterende benyttet postens Bedriftspakke Ekspres - over natten. De fleste benyttet kjølebag til prøvene under frakt.

2 Prøvetaking

Alle anleggene benytter automatiske prøvetakere, to tar tidsproporsjonale prøver og resten vannmengdeproporsjonale. Noen anlegg tar i tillegg en egen stikkprøve for analyse på kvikksølv og DEHP. Prøveemballasje mottar de fleste anleggene fra laboratoriet. Alle anleggene benytter glassflaske for prøve til organiske miljøgifter og to av anleggene benytter glass også for tungmetallene. De resterende bruker plastflaske for disse. Stikkprøvene for analyse på kvikksølv blir tatt på egen glassflaske. Prøvetakingen foregår etter en internt utarbeidet prosedyre som ofte har blitt utarbeidet på bakgrunn av informasjon fra laboratoriet eller utarbeidet av driftsassistansen.

Materialet i komponentene som kommer i kontakt med prøven i prøvetakeren, varierer mye. Sugelangen består av enten silikon, PVC, plast (uspesifisert) eller teflon. Prøvekameret i prøvetakeren varierer mellom silikon, plast (uspesifisert), PMMA, polykarbonat eller glass. Utløpsslangen fra prøvekameret er stort sett silikon, mens oppsamlingsbeholderen for prøven er glass, plast (uspesifisert) eller polyetylen. I de fleste anleggene står denne oppsamlingsbeholderen i kjøleskap.

Det er viktig at prøven som blir tatt ut fra oppsamlingsbeholderen til prøvetakeren, er representativ for hele prøvevolumet. Anleggene har forskjellige måter å gjøre dette på. Under er noen eksempler:

- Røre i bøtta, helle over på prøveflaske.
- Omrøring med tresleiv i prøvedunk. Rører i en 8 talls bevegelse med sleiven. Tar 8 til 10 omrøringer. Uttak skjer ved hjelp av ½ l mål over i prøveflaske.
- Tar ut oppsamlingsbeholder rører godt med rørestav, tar ut 2*400-500 ml med et begerglass, rører mellom hvert uttak, og heller over i en glassflaske. Glassflasken skal

ikke være helt full, slik at det er mulighet for risting ved videre preparering. Det blir tatt ut prøver på tre glassflasker (3* 1 liter) fra hvert prøvepunkt.

- Prøven blandes godt ved å riste oppsamlingsbeholderen før uttak av prøven.

Etter uttak oppbevarer halvparten av anleggene de enkelte døgnblandprøvene i kjøleskap, mens den andre halvparten fryser dem ned. Ett av anleggene praktiserer i tillegg surgjøring av døgnblandprøvene for analyse på tungmetaller. Når prøveperioden er over, setter alle anleggene selv døgnblandprøvene sammen til en ukeblandprøve. Det er denne ukeblandprøven som leveres laboratoriet for analyse.

Når man benytter automatiske prøvetakere, er det viktig at disse rengjøres jevnlig slik at prøven ikke blir påvirket av urenheter i prøvetakeren. Alle anleggene hadde forskjellig rutine for en slik rengjøring. Noen eksempler er beskrevet under:

- Demontering og rengjøring ved behov, eller minst 1 gang/mnd (innløp oftere).
- Prøvetaker og slanger blir vasket 2 ganger i uken. Ved behov øker rengjøringsfrekvensen.
- Syrevask.
- Glassbeholderen blir rengjort mellom hver døgnprøve, mens resten av utstyret blir rengjort mellom hver prøvetakingsrunde. Utstyret blir rengjort med kokende vann og børster.
- Alt prøvetakingsutstyr rengjøres regelmessig ved spyling og vask med syreløsning.
- Vask med oppvaskmiddel, skylling med kranvann minimum 4 ganger, syrevask med saltpetersyre, skylling med destillert vann og skylling med acetone.

3 Andre tilbakemeldinger fra avløpsanleggene

I tillegg til å svare direkte på spørsmålene i spørreskjema fikk anleggene anledning til å komme med tilbakemeldinger på det de mente var problemområdene ved innføring av den nye forskriften. Flere anlegg synes det er vanskelig å vite hvilke materialer som det er greit å bruke i de automatiske prøvetakerne. De fleste prøvetakere har flere komponenter i plast som kommer i kontakt med prøven, men det er ofte liten kontakttid. Vil dette da utgjøre en stor feilkilde eller kan man benytte enkelte plastkomponenter? Oppsamlingsbeholderen til prøvetakeren bør være i glass og dette fører til et praktisk problem ved uttak av representativ prøve. De fleste tilstrekkelig store glassbeholderne på markedet har meget liten åpning og er svært tunge. Dette gjør det vanskelig å få ristet eller omrørt innholdet slik at uttak av en homogen prøve er mulig. Anleggene får også svært forskjellig tilbakemeldinger fra laboratorier om hvordan de skal konservere døgnblandprøvene i prøveperioden. Noen laboratorier mener at kjøling av prøvene i kjøleskap er tilstrekkelig, mens andre mener at prøvene må fryses ned for hvert døgn. Alle anleggene savnet klare retningslinjer for hvordan de skal løse slike utfordringer når de får nye krav til analyseparametere.

4 Konklusjon

Resultatene fra spørreskjemaene viser at det er forskjellig praksis på anleggene når det kommer til prøvetaking for analyse på tungmetaller og organiske miljøgifter av avløpsvann. Det finnes i dag ingen klare retningslinjer som anleggene kan følge, og når de henvender seg til laboratorier, får de ofte forskjellige svar. De største problemområdene syntes å være materialer i kontakt med prøven i den automatiske prøvetakeren, uttak av representativ prøve fra oppsamlingsbeholderen til prøvetakeren og hvordan døgnblandprøvene skal oppbevares i prøveperioden før innsending til laboratoriet.

Resultater fra laboratorier

Spørreskjema (se Vedlegg 5) ble sendt til seks store kommersielle laboratorier i Norge og Sverige. Det ble mottatt svar fra samtlige. Noen av resultatene er forsøkt sammenstilt i tabeller. Tabell V3.1 viser hvilke av analysene det enkelte laboratorium gjennomfører samt akkrediteringsstatus, og tabell V3.2 viser hvilke metoder som blir benyttet. Resultatene viser at fire av seks laboratorier utfører analyser på samtlige parametere.

Tabell V3.1. Tilbakemeldinger fra laboratorier angående hvilke analyser som gjennomføres samt akkrediteringsstatus

	Lab 1	Lab 2	Lab 3	Lab 4	Lab 5	Lab 6
Utføres analysen?						
Metaller (8 stk)	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
PAH (18 stk)	Ja	Ja	11 stk	13 stk	Ja	Ja
Nonylfenol (NP)	Ja	Ja	? ¹⁾	Ja	Ja	Ja
BFH (8 stk)	Ja	Ja	? ¹⁾	6 stk	Ja	Ja
PCB (7stk)	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
Dietylheksylftalat (DEHP)	Ja	Ja	? ¹⁾	Ja	Ja	Ja
Er lab akkreditert?						
Metaller	Alle unntatt Zn og Pb	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
PAH	Ja	Ja / fra 06	Ja	Ikke alle	Ja	Ja
Nonylfenol (NP)	Ja	Ja	Nei	Ja	Nei	Nei
BFH	Ja	Fra 06	Nei	Ikke alle	Fra 06	Ja
PCB	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
Dietylheksylftalat (DEHP)	Ja	Ja	Ja	Nei	Ja	Nei

1) Benytter underleverandør

Tabell V3.2. Tilbakemeldinger fra laboratoriene angående analysemetode. Lab 4 oppga ingen metoder.

Analyseparameter	Analysemetode / Standard				
	Lab 1	Lab 2	Lab 3	Lab 5	Lab 6
Tungmetaller (TM)	ICP-MS	ISO/DIS 17294-2 EN1483 / EN12338 (Hg)	CV-AFS, ICP-MS	ICP-SFMS/AES	ICP/ETAA S/ FIMS
Bromerte flammehemmere (BFH)	GC/MS	GC/MS	GC/MS	GC/MSD	GC
Polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH)	GC/MS	GC/MS	GC/MS	GC/MS evt HPLC	GC
Polyklorerte bifenyler (PCB ₇)	GC/EC	GC/MS	GC/MS	GC/MS, GC/ECD	GC
Dietylheksylftalat (DEHP)	GC/MS	GC/MS	GC/MS	GC/MSD	GC
Nonylfenol (NP):	GC/MS	GC/MS	GC/MS	GC/MSD	GC

Tabell V3.3 viser ringtester som de ulike laboratoriene deltar i.

Tabell V3.3. Oversikt over hvilke laboratorier som deltar i ringtester.

Analyseparameter	Ringtester					
	Lab 1	Lab 2	Lab 3	Lab 4	Lab 5	Lab 6
TM		Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
BFH		Ja			Ja	Ja
PAH		Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
PCB ₇	Ja	Nei	Ja	Ja	Ja	Ja
DEHP		Ja	?	Nei	Nei	
NP		Ja		Ja	Nei	

Det er alltid en viss usikkerhet i forbindelse med analysesvar. SFT har satt opp krav for nedre rapporteringsgrense, og i tabell V3.4 er det gitt en oppsummering av tilbakemeldinger i forbindelse med rapporteringsgrenser for laboratoriene. Analyselaboratoriene har akseptable rapporteringsgrenser for nonylfenol, PCB, PAH og bromerte flammehemmere (med ett unntak). Rapporteringsgrensen til DEHP ligger stort sett høyere enn kravet fra SFT. Det samme gjelder noen av tungmetallene. Tabell V3.5 viser usikkerheten i analysesvar.

Tabell V3.4. Nedre rapporteringsgrense for hver komponent oppgitt av de forskjellige laboratoriene. Til sammenlikning er SFTs grenser oppført i kolonnen til høyre.

Parameter	Rapporteringsgrenser (nedre grense for kvantifisering)						
	Lab 1	Lab 2	Lab 3	Lab 4	Lab 5 ¹⁾	Lab 6	SFT
TM (µg/l)	Iht. tabell 2 fra SFT	As: 0,8 Cr: 1,0 Cu: 1,0 Ni: 1,0 Zn: 5,0 Pb: 0,2 Cd: 0,05 Hg: 0,005	0,005-1,0	Ikke oppgitt	As: 1,0 Cr: 0,9 Cu: 1,0 Ni: 0,6 Zn: 4,0 Pb: 0,6 Cd: 0,05 Hg: 0,02	0,01-1	As: 1,0 Cr: 1,0 Cu: 1,0 Ni: 1,0 Zn: 1,0 Pb: 1,0 Cd: 0,1 Hg: 0,1
BFH (ng/l)	5-200	0,1-10	0,1-10		0,1-5 ²⁾	0,1-10	10
PAH (ng/l)	10	10	5-10		10 ³⁾	100-300	200
PCB (ng/l)	10	10	1-10		1	1-10	10
DEHP (µg/l)	0,050	0,1	1,0		1-1,5	-	0,1
NP (µg/l)	0,020	0,1	0,01		0,01	0,01	0,1

1. Benevnning ikke oppgitt for tungmetallene
2. tetraBDE, pentaBDE, heksaBDE: 0,001 µg/l, BDE 47, BDE 99, BDE 100: 0,0001 µg/l, heptaBDE, oktaBDE: 0,002 µg/l, nonaBDE, tetrabr.bisfenol-A: 0,005 µg/l, dekaBDE, decabr.bifenyl, heksabr.syklododekan: 0,01 µg/l
3. GC-MS: 0,01 µg/l. HPLC (µg/l): Naftalen 0,34 Acenaftalen 0,25 Acenaften 0,025 Fluoren 0,02 Fenantren 0,03 Antracen 0,013 Fluoranten 0,03 Pyren 0,037 Benzo(a)antracen 0,007 Chrysen 0,016 Benzo(b)fluoranten 0,027 Benzo(k)fluoranten 0,005 Benzo(a)pyren 0,026 Dibenzo(ah)antracen 0,012 Benzo(ghi)perylene 0,004 Indeno(123-cd)pyren 0,006

Tabell V3.5. Tilbakemeldinger fra laboratoriene angående usikkerhet i analyseresultater. Usikkerhetene gjelder for hver komponent

Analyseparameter	Analyseusikkerhet (%)					
	Lab 1	Lab 2	Lab 3	Lab 4	Lab 5	Lab 6
Tungmetaller (TM)	10-20	15 25 (Hg)	Ikke oppgitt	Ikke oppgitt	14-17 ¹⁾ 28 (Hg) ¹⁾ 26 (As) ¹⁾	10-20
Bromerte flammehemmere (BFH)	20	15			15-20 ²⁾	Ikke oppgitt
Polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH)	30-40	12			10-20 ²⁾	
Polyklorerte bifenyler (PCB ₇)	15-35	15			10-20 ²⁾	
Ftalat (DEHP)	10-15	12			15 ²⁾	
Nonylfenol (NP):	10	15			10 ²⁾	

- 1) Gjelder for konsentrasjoner 10-100 ganger LOQ (nedre grense for kvantifisering)
- 2) Gjelder utvidet måleusikkerhet (2 standardavvik tilsvarende 95 % konfidensintervall)

Den oppgitte analyseusikkerhet gjelder ved analyse av normale konsentrasjoner. Usikkerheten forventes å være større ved analyse av meget lave konsentrasjoner ned mot deteksjonsgrensen.

Alle laboratorier rapporterer resultatene for hver enkeltkomponent for de ulike stoffgruppene. Noen oppgir at de rapporterer resultater slik kunden ønsker. Der det er aktuelt å oppgi summer, for eksempel for PAH og PCB, er det noe forskjell i hvordan dette gjøres. De fleste av laboratoriene oppgir sum kun av påviste komponenter. Komponenter med konsentrasjon under nedre rapporteringsgrense inngår ikke i summen. Ett av laboratoriene benytter halve verdien av nedre rapporteringsgrense når enkeltkomponenter skal summeres og rapporteres.

På oppfordring sender alle laboratoriene ut egne prøveflasker for prøvetaking slik at kvaliteten på prøven blir best mulig og ikke kontamineres av prøvebeholderen. Alle laboratoriene gir også veiledning i hvordan prøvene skal tas (skriftlig eller muntlig).

Laboratoriene anbefaler følgende prøveflasker, konservering og volum til analyse:

- Tungmetaller: Syrevasket plastflaske (100-1000 ml avhengig av laboratorium). Noen laboratorier anbefaler konservering med HNO_3 til $\text{pH} < 2$, andre anbefaler ingen konservering før prøven ankommer laboratoriet.
- Kvikksølv: Glassflasker som på forhånd er tilsatt konservering. Hver døgnprøve må konserveres.
- Organiske miljøgifter: Glødete glassflasker med teflonkork (red cap), (3-5 l avhengig av laboratorium).
- Det er anbefalt at ved analyse av Hg, NP og DEHP tas prøvene som stikkprøver

Laboratoriene anbefaler at prøvene sendes laboratoriet så raskt som mulig etter siste prøveuttak, og helst innen 1-2 døgn. Ett av laboratoriene oppgir at prøven bør leveres laboratoriet innen en time etter siste prøveuttak. Prøvene bør sendes i kjølebagg.

Vedlegg 4. De enkelte stoffenes egenskaper

I tabell V4.1 er noen av egenskapene til tungmetallene og de organiske miljøgiftene sammenstilt. Tabellen viser at samtlige organiske miljøgifter kan karakteriseres som bioakkumulerbare (n-oktanol / vann fordelingskoeffisienten $\log P_{OW} > 3$). Kd verdiene forteller noe om jord / vann fordelingskoeffisienten. En høy Kd verdi tilsier at forbindelsen vil være assosiert med partikler. Både høye $\log P_{OW}$ verdier og høye Kd verdier indikerer at forbindelsen vil være assosiert til partikler i vannfasen og dersom den ikke brytes ned/omdannes i et biologisk rensetrinn vil den ende opp i slammet eller følge med partikler i utløpsvannet og ende opp i resipienten.

Tabell V4.1. Oversikt over $\log P_{ow}$ og Kd til en rekke miljøgifter. Verdiene for $\log P_{ow}$ er beregnet ut fra strukturformel (Kowwin, 2000) der annet ikke er oppgitt. Referanser til Kd verdiene er henvist til under tabellen⁵⁾.

Miljøgiftgruppe	Substans	CAS	Kd (l/kg)	Log P_{ow}
Tungmetaller	Arsen	7440-38-2	100	
	Krom: - Krom III - Krom IV	7440-47-3	2000 30	
	Kobber	7440-50-8	500	
	Nikkel	7440-02-0	200	
	Sink	7440-66-0	200	
	Bly	7439-92-1	1000	
	Kadmium	7440-43-9	100	
	Kvikksølv	7439-97-6	500	
Bromerte flammehemmere (BFH)	Tetrabromdifenyleter (BDE-47),	5436-43-1		6 ³⁾
	Pentabromdifenyletere - BDE-99 - BDE-100	32534-81-9	13921	>6 (6,5 ³⁾)
	Oktabromdifenyleter (hepta-BDE, BDE-183) ¹⁾			
	Dekabromdifenyleter (BDE-209),	1163-19-5	330	>6 (9,9)
	Tetrabrombisfenol A (TBBPA)	79-94-7	497	>6
	Heksabromsyklododekan (HBCD).	25637-99-4		>6
Polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) i henhold til NS 9815	Fenantren	85-01-8		4,4 (4,57 ³⁾)
	Antracen	120-12-7		4,4 (5,22 ³⁾)
	Pyren	129-00-0		4,9 (5,18 ³⁾)
	Fluoranten	204-44-0		
	Benzo(a)fluoren	30777-18-5		5,2
	Benzo(b)fluoren	30777-19-6		5,2
	Krysen / Trifenylen	218-01-9 / 217-59-4		5,5 5,5
	Benzo(a)antracen	56-55-3		5,5
	Benzo(b)fluoranten	205-99-2		>6
	Benzo(k)fluoranten	207-08-9		>6 (6,00 ³⁾)
	Benzo(e)pyren	192-97-2		>6
	Benzo(a)pyren	50-32-8	9160	>6 (6,04 ³⁾)
	Dibenzo(a,h)antracen	53-70-3		>6
	Indeno(1,2,3-c,d)pyren	193-39-5		>6
	Benzo(g,h,i)perylen	191-24-2		>6
	Dibenzo(a,e)pyren	192-65-4		>6
	Dibenzo(a,h)pyren	189-64-0		>6

Miljøgiftgruppe	Substans	CAS	Kd (l/kg)	Log P _{ow}
	Dibenzo(a,i)pyren	189-55-9		>6
Polyklorerte bifenyler (PCB ₇) [1336-36-3]	PCB 28	7012-37-5		5,7
	PCB 52	35693-99-3		>6
	PCB 101	37680-73-2		>6
	PCB 118,	31508-00-6		>6
	PCB 138	35065-28-2		>6
	PCB 153	35065-27-1		>6
	PCB 180	35065-29-3		>6
Ftalat	Dietylheksylftalat (DEHP).	117-81-7	5860	>6 (4,88 ⁴)
Nonylfenol (NP):	4-nonylfenol	104-40-5 ²⁾	66	6,0 (4,48 ⁶)

1) benyttes som indikator for tilstedeværelse av oktabromdifenyleter

2) 4-n-nonylfenol

3) Fra AMAP, 2004

4) SFT (1995)

5) Referanser for Kd-verdier: Tungmetaller: Naturvårdsverket (2005), BDE-99: EU (2000), BDE-209 og DEHP: IUCLID (2000), TBBPA: EU Draft (2003), benzo(a)pyren: Naturvårdsverket (1996), NP: EU (2002)

6) EU (2002)

Av forbindelsene i tabell V4.1 er DEHP kategorisert som en surfaktant, dvs. forbindelsen er overflateaktiv og vil ha en tendens til å sette seg på overflater i prøvetakingssystemet. Det er derfor mest hensiktsmessig å ta prøver av denne forbindelsen som stikkprøver.

For alle stoffene hvor Kd verdi > 100 og log P_{ow} > 3 forventes hoveddelen av forbindelsene å følge partikkelfasen. Alle forbindelsene som det skal analyseres på ihht tabell 2.1.1 og 2.1.2 i forskriften, med unntak av nonylfenol, forventes derfor i hovedsak å være knyttet til partikler.

Vedlegg 5. Spørreskjema til laboratorier angående prøvetaking av tungmetaller og organiske miljøgifter i kommunalt avløpsvann

KONTAKTDATA

Kontaktdata hos Aquateam:

	Telefon	Faks	e-post
Mona Weideborg	22 35 81 18	22 35 81 10	mona.weideborg@aquateam.no
Liv Bruås Henninge	22 35 81 21	22 35 81 10	liv.bruas@aquateam.no
Sentralbord	22 35 81 00		

Kontaktdata laboratorium:

Navn på laboratoriet:
Kontaktperson:
Telefonnummer:
Adresse:
e-post:
Dato for utfylling

DATA OM LABORATORIET

Utfører laboratoriet analyser på følgende tungmetaller og organiske miljøgifter i avløpsvann?

TUNGMETALLER

Tungmetaller (TM)	Ja / nei
arsen (As)	
krom (Cr)	
kobber (Cu)	
nikkel (Ni)	
sink (Zn)	
bly (Pb)	
kadmium (Cd)	
kvikksølv (Hg)	

ORGANISKE MILJØGIFTER

Polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) i henhold til NS 9815:	Ja / nei
Fenantren	
Antracen	
Pyren	
Fluoranten	
benzo(a)fluoren	
benzo(b)fluoren	
krysen/trifenylen	
benzo(a)antracen	
benzo(b)fluoranten	
benzo(k)fluoranten	
benzo(e)pyren	
benzo(a)pyren	
dibenzo(a,h)antracen	
indeno(1,2,3-c,d)pyren	
benzo(g,h,i)perylen	
dibenzo(a,e)pyren	
dibenzo(a,h)pyren	
dibenzo(a,i)pyren	
Nonylfenol (NP):	
4-nonylfenol	

Bromerte flammehemmere (BFH):	Ja / nei
tetrabromdifenyleter (BDE-47)	
pentabromdifenyletere (BDE-99 og BDE-100)	
oktabromdifenyleter (hepta-BDE, BDE-183)	
dekabromdifenyleter (BDE-209)	
tetrabrombisfenol A (TBBPA)	
heksabromsyklododekan (HBCD)	
Polyklorerte bifenyler (PCB₇):	
PCB 28	
PCB 52	
PCB 101	
PCB 118	
PCB 138	
PCB 153	
PCB 180	
Dietylheksylftalat (DEHP):	
Dietylheksylftalat (DEHP)	

Utføres analysene hos dere eller blir de sendt videre til et annet laboratorium? Fyll ut tabellen med informasjon om det laboratoriet hvor analysen utføres.

	Navn på lab. der analysene utføres og lokalisering	Er lab. akkreditert for analysene, ja/nei	Akkrediterings-Instans (f.eks NA, Danak, Swedac etc.)	Deltar lab. i ringtester på parameteren? Hvis ja, dato for siste test
TM				
BFH				
PAH				
PCB₇				
DEHP				
NP				

Hvilken analysemetode benyttes, hvor lang rapporteringstid har analysen, hva er nedre deteksjonsgrense, usikkerhet og hvordan rapporteres prøvesvaret?

	Analysemetode (angi standard der dette benyttes)	Rapporteringstid, antall dager	Nedre deteksjons- grense / rapporte- ringsgrense	Måleusikkerhet %
TM				
BFH				
PAH				
PCB ₇				
DEHP				
NP				

Bli analysesvaret rapportert for enkeltkomponenter eller som sum av alle komponentene? Hvordan rapporteres sum av komponenter der enkeltkomponenter er under deteksjonsgrensen? Gi en kort beskrivelse.

KONTAKT MED AVLØPSRENSLEANLEGGENE

Når et avløpsrenseanlegg kontakter laboratoriet for analyse av tungmetaller og organiske miljøgifter i vann, sender dere da ut egne prøvetakingsprosedyrer og korrekt prøveemballasje til kunden før prøvetaking?

Kryss av for korrekt alternativ:	Tungmetaller	Organiske miljøgifter
Har skriftlig prosedyre som alltid sendes nye kunder		
Har skriftlig prosedyre som sendes kunder på forespørsel		
Har ikke skriftlig prosedyre, men gir muntlig veiledning for prøvetaking		
Laboratoriet sender alltid ut korrekt prøveemballasje før prøvetaking		
Laboratoriet sender ut korrekt prøveemballasje på forespørsel		
Laboratoriet sender ikke ut prøveemballasje, men gir kunden beskjed om hvilken som skal benyttes		

Når laboratoriet mottar prøver for analyse av tungmetaller og organiske miljøgifter i vann, er prøvene da i ønsket form, dvs. korrekt emballasje, volum og prøvemerkning? Gi en kort beskrivelse.

	Tungmetaller	Organiske miljøgifter
Prøveemballasje		
Prøvevolum		
Merking av prøven		

Hvis laboratoriet mottar en prøve som har feil emballasje, feil volum eller dårlig merket, når kontakter laboratoriet kunden?

Feil ved:	Prøveemballasje	Prøvevolum	Merking av prøven
Før prøven analyseres			
Det skrives en merknad på prøvesvaret			
Gir ikke beskjed			
Annet, spesifiser			

BEHANDLING AV PRØVENE PÅ RENSEANLEGGET

Hva er laboratoriets krav/anbefaling til avløpsrenseanleggene på følgende områder? Gi en kort beskrivelse.

	Tungmetaller	Organiske miljøgifter
Type prøveemballasje		
Prøvevolum		
Konservering av døgnblandprøver i prøveperioden (som skal settes sammen til ukeblandprøve)		
Maksimal tid fra siste uttak av døgnprøve og til prøven leveres lab.		
Krav til oppbevaring av prøvene under transport fra anlegg til lab. (for eksempel i kjølebag)		
Merking av prøver		

BEHANDLING AV PRØVE PÅ LABORATORIET

Gi en kort beskrivelse av prosedyren som følges når prøven ankommer laboratoriet (deling av prøven, filtrering, homogenisering, konservering, tid før videresending etc.) Det ønskes en beskrivelse både for de tilfeller hvor prøven skal analyseres på mottaker laboratoriet og der den skal videresendes til et annet laboratorium.

	Tungmetaller	Organiske miljøgifter
Prosedyre når prøven skal analyseres på mottaker laboratorium		
Prosedyre når prøven skal videresendes til et annet laboratorium		

Vedlegg 6. Spørreskjema til renseanlegg angående prøvetaking av tungmetaller og organiske miljøgifter i kommunalt avløpsvann.

KONTAKTDATA

Kontaktdata Aquateam, ved spørsmål kontaktes:

	Telefon	Faks	e-post
Elisabeth Lyngstad	22 35 81 24	22 35 81 10	elisabeth.lyngstad@aquateam.no
Ragnar Storhaug	22 35 81 19	22 35 81 10	ragnar.storhaug@aquateam.no
Sentralbord	22 35 81 00		

Kontaktdata for avløpsrenseanlegg:

Navn på renseanlegg	
Navn på utfyller / kontaktperson	
Telefonnummer	
Adresse	
e-post	

PRØVEPROGRAM

Har det i 2005 blitt gjennomført prøvetaking på avløpsrenseanlegget for analyse på tungmetaller og organiske miljøgifter?

Prøve til	Antall prøveomganger	Prøvedatoer
Tungmetaller		
Organiske miljøgifter		

Hvorfor valgte avløpsrenseanlegget å ta prøvene på disse tidspunktene? (Ble prøveomgangene bare fordelt jevnt over året eller var det andre kriterier som spilte inn, som for eksempel å unngå "ferieavløp" etc.)

--

Kryss av for hvilke tungmetaller og organiske miljøgifter det har blitt tatt ut prøve for ved innløp og utløp i 2005:

Tungmetaller	Prøve innløp	Prøve utløp
Arsen (As)		
Krom (Cr)		
Kobber (Cu)		
Nikkel (ni)		
Sink (Zn)		
Bly (Pb)		
Kadmium (Cd)		
Kvikksølv (Hg)		

Organiske miljøgifter	Prøve innløp	Prøve utløp
Bromerte flammehemmere (BFH)*		
tetrabromdifenyleter (BDE-47)		
pentabromdifenyletere (BDE-99 og BDE-100)		
oktabromdifenyleter (hepta-BDE, BDE-183, benyttes som indikator for tilstedeværelse av oktabromdifenyleter)		
dekabromdifenyleter (BDE-209)		
tetrabrombisfenol A (TBBPA)		
heksabromsyklododekan (HBCD)		
Polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH)*		
fenantren		
antracen		
pyren		
fluoranten		
benzo(a)fluoren		
benzo(b)fluoren		
krysen/trifenylen		
benzo(a)antracen		
benzo(b)fluoranten		
benzo(k)fluoranten		
benzo(e)pyren		
benzo(a)pyren		
dibenzo(a,h)antracen		
indeno(1,2,3-c,d)pyren		
benzo(g,h,i)perylen		
dibenzo(a,e)pyren		
dibenzo(a,h)pyren		
og dibenzo(a,i)pyren		
Polyklorerte bifenyler (PCB₇)*		
PCB 28		
PCB 52		
PCB 101		
PCB 118		
PCB 138		
PCB 153		
PCB 180		
Dietylheksylftalat (DEHP)*		
Dietylheksylftalat (DEHP)		
Nonylfenol (NP)*		
4-nonylfenol		

- * Hvis prøvetakingen er i henhold til tabell 2.1 i forslag til ny forskrift trenger man kun krysse av for hovedgruppene. Hvis ikke spesifiser hvilke enkeltkomponenter det analyseres på.

LABORATORIUM

Hvilket laboratorium blir benyttet for analyse på tungmetaller og organiske miljøgifter?

Stoff	Laboratorium
Tungmetaller	
Organiske miljøgifter	

Får avløpsrensaneanlegget egnet prøveemballasje fra laboratoriet / andre eller holder anlegget dette selv?

Prøveemballasje	Kryss av for riktig valg:
Får fra laboratoriet	
Har emballasje selv	
Får fra eksternt firma, hvilket?	
Annet, spesifiser:	

Hvilke type emballasje blir den endelige prøven oppbevart i (den som leveres laboratoriet)?

Type prøveemballasje	Tungmetaller	Organiske miljøgifter
Glass flaske		
Plast flaske (spesifiser type plast)		
Annet, spesifiser		

Hvordan foregår transport av prøver fra avløpsrensaneanlegget og til laboratoriet og hvor lang tid tar transporten (dvs. fra prøven forlater avløpsrensaneanlegget og til den ankommer laboratoriet)?

Transport av prøver	Type transport	Ca. transporttid
Laboratoriet henter prøvene		
Anlegget leverer selv til laboratoriet		
Prøvene sendes med posten (spesifiser type post/pakke)		
Eksternt firma/konsulentselskap leverer prøvene, hvilket?		
Annet, spesifiser:		

Hvordan oppbevares prøvene under transport til laboratoriet (for eksempel i kjølebag)?

PRØVETAKING

Hvem tar ut prøvene for analyse på tungmetaller og organiske miljøgifter?

	Hvem tar ut prøvene?	En person / flere?
Driftsoperatør		
Laborant		
Andre, spesifiser		
Eksternt firma, hvilket?		

Hvilken prosedyre benyttes for prøvetaking av tungmetaller og organiske miljøgifter:

Prøvetaking foregår	Kryss av for riktig valg:
Etter anvisninger/ prosedyre fra laboratoriet	
Etter internt utarbeidet prosedyre	
Etter prosedyre utarbeidet av eksternt firma, hvilket?	

Blir prøvene for tungmetaller og organiske miljøgifter tatt ut på standard prøvepunkt i innløp og utløp?

Stoff	Tungmetaller	Organiske miljøgifter
Innløp		
Utløp		
Annet, spesifiser		

Blir det tatt stikkprøver eller benyttet automatiske prøvetakere?

Type prøve	Tungmetaller	Organiske miljøgifter
Enkle stikkprøver		
Sammensatte stikkprøver		
Automatisk prøvetaking – vannmengdeproporsjonale blandprøver		
Automatisk prøvetaking – tidsproporsjonale blandprøver		
Annet, spesifiser		

Ved sammensatte stikkprøver, gi en kort beskrivelse av prosedyre (antall prøver, uttak etc.):

Ved bruk av automatiske prøvetakere, hvilket materiale er benyttet i de slanger og komponenter som er i direkte kontakt med vannet?

Komponent	Materialet
Sugeslange	
Prøvekammer i prøvetaker	
Utløpsslange fra prøvetakeren	
Oppsamlingsbeholder for prøve	
Annet, spesifiser	

Har det blitt gjennomført noen modifikasjoner på det automatiske prøvetakingsopplegget på anlegget før prøvetakning for analyse av tungmetaller og organiske miljøgifter?

Ved bruk av automatiske prøvetakere, står oppsamlingsbeholderen i kjøleskap?

Hvordan er rutinen for uttak av døgnblandprøve fra oppsamlingsbeholderen ved automatisk prøvetaking for å sikre representativ prøve?

Hvordan er rengjøringsrutinene for vask av utstyr før prøvetaking?

Hvilken type emballasje blir døgnblandprøvene oppbevart i?

Type prøveemballasje	Tungmetaller	Organiske miljøgifter
Glass flaske		
Plast flaske (spesifiser type plast)		
Annet, spesifiser		

Hvordan blir døgnblandprøvene konserverv i prøveperioden?

Konservering	Tungmetaller	Organiske miljøgifter
Frosset ned		
Oppbevart i kjøleskap		
Surgjøring		
Annet, spesifiser		

Setter anlegget døgnblandprøvene sammen til ukeblandprøve selv eller gjøres dette på laboratoriet?

Sammensetting av blandprøve	Tungmetaller	Organiske miljøgifter
Gjøres på anlegget		
Gjøres på laboratoriet		
Annet, spesifiser		

ANNET

Er det ting vi ikke har spurt om som dere vil nevne kan dette gjøres her.