

工商業污水附加費計劃

工商業污水採樣與分析的步驟及方法技術備忘錄

1. 緒言

1.1 引稱及生效日期

本技術備忘錄依據污水處理服務條例第13條而頒布，可引稱為工商業污水附加費計劃的《工商業污水採樣與分析的步驟及方法技術備忘錄》。

本技術備忘錄取代由當時的工務司於1995年2月27日依據污水處理服務條例第13條而頒布之技術備忘錄。

1.2 適用範圍

1.2.1 污水處理服務條例訂出不同的收費機制，向政府提供污水處理服務的用戶，以及政府接收其業務過程中產生工商業污水的任何行業、業務或製造業，收取費用。與工商業污水有關的收費，是根據排放物的質和量而估訂的。條例允許頒布技術備忘錄，列明採集樣本、分析樣本、對實驗所的認許、提交結果，以及與確定某一污水流特性有關的其他事宜的步驟及方法。這些步驟及方法適用於下述情況：

1. 用戶為要求接納某一污水流特性而提交的正式申請；
2. 排水事務監督為個別用戶評定或核定某一污水流特性而進行的採樣及分析。

1.2.2 要求重新評估污水特性的申請書，須連同本備忘錄指明的建議採樣安排等詳細資料一併提交。只有在這情況下，排水事務監督才會予以考慮。用戶於排水事務監督接納這些建議後，才可展開採樣及分析工作。於令排水事務監督信納的採樣及分析工作完成後，有關實驗所須發出證明書，証實各樣本是按照本技術備忘錄所述的方式採集、製備和分析。

2. 釋義

2.1 本備忘錄使用標準的科學詞彙。凡污水處理服務條例或根據該條例而制訂的規例對某一詞彙有所解釋，該釋義便適用於本備忘錄。

2.2 下列釋義亦適用於本備忘錄：

「實驗所」指經香港實驗所認可計劃鑑定，有資格進行本備忘錄所述分析工作的化驗所。

「混勻」指確保測試樣本性質均勻的過程。任意取一部分為分析試樣，其組分均是相同的。化驗所會視乎樣本的性質，使用不同技術(如攪拌器或超聲波混合器)，混勻樣本。

「技術方法」是用以描述所採用步驟的科學詞彙。

「COD」指化學需氧量。

「吸附」指物質在壁面積聚。

「混合」的涵義與合併相同。

「顆粒組分」是樣本的固體部分。這一組分會於污水樣本靜止時沉降。

「不混和組分」是樣本中不與水混和的組分。這組分會於樣本靜止時與水分開。

「折合」與化學需氧量測試的準確度有關，方法是將某一污水樣本加入標準溶液氧化後化驗所得的化學需氧量數值，與某雜質理論上的氧化值比較。從化驗測定(折合)的數值，反映化驗分析的成效。

「等分試樣」指有代表性的分析試樣部分。

3. 採樣步驟

3.1 引言

3.1.1 採樣所用的技術對測定排放的污水的特性十分重要，尤其是對一天中或一星期中不同時間的水質不一樣的污水而言。排放者應訂

出採樣步驟，指明所聘用的機構，以及採樣的方法，以確保採集到的樣本有代表性。

3.1.2 採樣技術方法的詳細指引可參照多個已公布的方法(見參考刊物1及2)這些刊物刊載適當採樣安排的妥善設計的資料，例如採樣準則、配合的統計分析，以及可供選用的一系列技術，以確保從分布均勻及不均勻的排放中採得有代表性的樣本。以這些刊物為依據，應足以令作業者或其代表能夠建議出合適的採樣安排。

3.2 採樣安排—批准

建議的採樣安排必須事先獲排水事務監督批准，以確保採樣方法有效，然後才實行採樣安排。此外，於採樣安排進行時，排水事務監督可於任何時間到場實地視察，以証實排污者有遵照協定的採樣方案。於完成採樣工作後，排污者必須向排水事務監督証實在整個過程中均有採用協定的技術方法。一旦發現採樣工作沒有遵照獲批准的安排，所有先前的樣本及調查結果將會作廢。

3.3 採集樣本

3.3.1 採樣者須於排污處所的整段作業時間內多次採集單獨樣本，以計算在該期間內排出污水的化學需氧量平均濃度。每段24小時的期間須至少採集96個樣本，以確保能提交有代表性的混合樣本。若污水的流量穩定，單獨樣本可每隔15分鐘採集一次，採集同體積的水樣混合(見第5.1段)。不過，若流量變代不定，則須按適當流量計所顯示的不同流量時段按時採集水樣，在每段24小時的期間須至少採集96個樣本(如果每日的流量是 Xm^3 則每隔 $X/96m^3$ 的流量時段可採集一個樣本)。若流量變化不定，採樣相隔的時間可能比穩定流量指定的長或短很多。

3.3.2 若作業內含斷續工序，則污水斷續排出的時間可能相隔短至無法在24小時的期間採集到96個樣本。在這情況下，必須與排水事務監督協定特別安排，例如從總污水池採集樣本。然後才排放。

-
- 1 General Principles of Sampling and Accuracy of Results 1980—DoE Standing Committee of Analysis (Methods for the Examination of Waters and Associated Materials 1980), HMSO London ISBN 011 751491 8]
 - 2 Sampling of Oils, Fats, Waxes and Tars in Aqueous and Solid Systems 1983—DoE SCA, HMSO London ISBN 011 7519 561]

3.3.3 如不以人手採集樣本，可改由以流量計觸發的自動採樣器代替。自動採樣器的優點是它可自動採集在監測期內的按流量加權的混合樣本。不過，自動採樣對某類污水來說，並不適合，例如：

- 含有大量固體及/或油脂的污水；
- 工廠(例如紡織廠)排出可引致採樣設備纏擾或阻塞的污水。這類污水必須以人手採樣。

3.3.4 每個樣本必須分別以玻璃瓶採集，確保採得足夠的顆粒部分樣本、吸附減至最少，以及同體積的不同樣本混合時，所用的樣本部分有代表性。若這些樣本組分看來並不均勻，必須先混勻(攪拌)，然後才加以混合。所有樣本均須在採樣後的24小時內混合及分析(見第5部)。

3.3.5 每一獨立樣本至少抽取500ml，方有代表性，供最終合併之用。

3.3.6 此外，必須小心避免樣本受污染，及確保所取得的樣本具有其代表的污水的特性。須顧及的特別事項包括：

- 採樣設備必須潔淨，以免樣本受污染；
- 使用闊口的採樣玻璃瓶。這些玻璃瓶須先徹底清潔，以硫酸沖洗，除去一切有機物；
- 除非污水中有高濃度的油脂及固體存在，否則採樣前水樣瓶須在污水流中沖洗兩或三次；
- 採樣時須小心行事，以免樣本混有積附於污水渠或管道的固體。

3.4 採樣地點

3.4.1 採樣地點及設備的選擇，須以確保所採得的樣本有代表性為原則。這是很重要的。同樣重要的是，選擇採樣點時，須確保污水的所有組分，包括已溶解的組分、顆粒組分及不混和組分均獲採作樣本，因為最終分析測定化學需氧量時，可能用上其中的任何組分，甚或全部組分。

3.4.2 如用水泵傳送樣本，或使用自動採樣器，應選用功率夠大的水泵或採樣器，以免採樣管積附懸浮物質，而採樣器或水泵的採樣裝

置亦須指向污水的上游，以盡量減少污水流經採樣管而生的任何影響。採樣地點的水流必須維持在不停流動的情況 — 有時可能需要建造圍堰以保持水流流動。採樣地點的詳細指引及重要考慮因素見於參考刊物1及2。

3.4.3 為免採集到無代表性的樣本，以致產生異常的結果，有關作業者須清楚說明採樣的情況。此外，並須檢查污水的分布，以及排水渠的布置，以定出最有代表性的採樣地點。

3.4.4 若作業處所有超過一個排放點，應定出採樣地點，務求所有含工商業污水的排放物均會被收集，及在最後入流的距離夠遠的下游處採樣，以確保採集得到混和適度的樣本。另外，可選擇在各排放點採集不同的樣本，合成整個作業處所按流量加權混合樣本，才作分析。

3.4.5 於採樣時，須記錄污水流的深度及流量，以及採樣位置的深度，以顯示出所採得的樣本代表整條污水流的水質特性。這對有多個排放點的作業處所而言，尤為重要。

3.5 採樣的證明文件

為証實建議採樣安排是否適合，須向排水事務監督提交建議採樣安排的詳細資料。這些資料必須包括：

- 源於作業處所的排放點的數目；
- 顯示排放點及採樣點的繪圖；
- 污水流速資料；
- 採樣儀器的類別；
- 採樣時的污水流深度以及採集樣本的水深；
- 証實採樣者勝任的聲明，從而証明採得的樣本代表污水流的水質特性；
- 任何與採樣有關的不尋常情況的描述；
- 任何與採樣過程或排放有關的不尋常情況的描述。

3.6 採樣日數

3.6.1 正式檢查確定污水特性所需的採樣日數，決定於污水的水質。若作業處所的耗用水量及污水特性，以每週及每月來說，變化很大，作業者必須向排水事務監督建議有代表性的採樣時間表。

3.6.2 對於工作日的每日耗用水量及每日綜合污水水質的變化較小(變化不超過 $\pm 25\%$)的作業處所涉其所需的採樣日數載於下表。凡排水事務監督於2007年7月1日前接獲的正式申請，其採樣日數須根據表一釐訂。凡排水事務監督於2007年7月1日或以後接獲的正式申請，其採樣日數須根據表二釐訂。

表一

採樣日數

排放物的化學需氧量 (公斤/日)	採樣日數
0 – 100	3
101 – 300	4
301 – 600	5
> 601	6

表二

採樣日數

排放物的化學需氧量 (公斤/日)	採樣日數
0 – 50	2
51 – 100	3
101 – 300	4
301 – 600	5
> 601	6

3.6.3 採樣日數應以現時工商業污水附加費的排放物化學需氧量負荷的估計數字決定(即以最近一期水費單的水錶讀數；排放系數，如有的話；以及一般污水特性的化學需氧量濃度)。

3.6.4 最近一年的有關數據，以及作業處所所用可能影響污水水質的任何斷續工序的有關詳情必須連同建議採樣安排，提交排水事務監督。

3.6.5 每日採樣的按流量加權樣本的化學需氧量是根據第5及第6部測定，取其平均數值，按照第6.5段的方程式計算出工商業污水附加費計劃收費。

4. 樣本的運送及儲存

樣本應於採集後盡快送往實驗所分析，並必須於採集後立即冷藏於攝氏4度，或冰鎮。為盡量減少濃度可能起變化，或內含物質可能附吸於容器壁面，以致影響分析結果，樣本必須於採集後的24小時內分析。保留樣本超過24小時才分析的做法，只會在有關實驗所能向排水事務監督證明，令其信納樣本經過長時間存放仍會維持穩定的情況下，才會獲批准。含有大量油脂或油類的樣本，會很快變質，故須盡快分析。

5. 樣本的製備

5.1 混合樣本的製備

5.1.1 樣本必須於送達選定的實驗所後立即混勻及合併，或如排水事務監督事前同意，由採樣者在採樣現場就地混勻及合併。實驗所選用的混勻技術的性質將視乎樣本的性質而定。不過，所採用的方法必須事先獲排水事務監督同意。

5.1.2 接著的步驟是將各樣本取同體積合併，製出混合的24小時樣本，供最終的分析用。必須以同一方法視為24小時期間所採集的各樣本製備最少兩個1L混合樣本，第一個足夠最後分析用，而第二個則於排水事務監督認為有需要驗證分析結果時，交出作分析用。第二個樣本必須保存7個工作日。

5.1.3 供分析用的第一個樣本必須一分為二，以提供為符合工商業污水附加費計劃的規定而進行的兩個不同分析(化學需氧量(沉澱)及化學需氧量(總數))。未分析之前，必須依據參考刊物3所指示的方法，把樣本的溫度調至攝氏25度及將其pH值調至7。如有需要，應先把樣本混勻，才分為兩個體積各500ml的子樣本。

5.2 製備化學需氧量(總數)的測試樣本

3 Suspended Matter, Settleable and Dissolved solids in Waters and Effluents 1980—DoE SCA method—HMSO London ISBN 011 751957 X]

將其中一個500ml的子樣本混勻，並抽取一個適合的等分試樣(見第6部)，以測定原有樣本的化學需氧量(總數)。

5.3 製備化學需氧量(沉澱)的測試樣本

5.3.1 將餘下一個的子樣本置於攝氏25度沉澱一小時。在這段時間，沉降性固體將會沉降，而油類及油脂則會浮面。從樣本中間深度抽取分析用的樣本，切不可干擾沉澱層。所採用步驟的細節，見參考刊物3。

5.3.2 上述方法分隔沉降物應使用至少500ml的樣本，並至少抽取250ml的樣本，以進行沉降物化學需氧量分析。視乎技術方法的需要，實際的分析可能需要份量較細的等分試樣。

6. 分析方法

6.1 引言

6.1.1 工商業污水附加費計劃利用化學需氧量測試，以測出易受強化學氧化劑氧化的樣本的有機物質。為提供污水處理服務(工商業污水附加費)規例內所採用的兩個參數，即化學需氧量(沉澱)及化學需氧量(總數)，須如先前所述，製備兩個樣本，然後以指明的標準方法，加以分析。

6.1.2 為上述目的而進行的分析，須在已於香港實驗所認可計劃之下註冊作化學需氧量分析的實驗所進行。這可確保確定某一污水流特性的所有測試，所用分析方法有劃一的質素。與此有關的實驗所報告，必須包括進行這分析的實驗所的證明資料，連同質素控制的結果(第6.4段有所說明)，以便排水事務監督衡量有關申請提交的支持數據的質素。

6.2 測定方法

6.2.1 應使用開敞式回流化學需氧量測定法(APHA 5220 B)(參考刊物4)，測定樣本的化學需氧量濃度。這方法的優點是所用樣本只要夠大則保證有代表性的結果，不受揮發性的有機物影響。這些物質會在採樣時或回流時消失。

6.2.2 若進行分析的實驗所認為有其他適合的化學需氧量的測定方法，應把詳情包括分析樣本的比較性能特點報知排水事務監督，由監督決定建議的取代方法是否可以接納。

6.3 干擾的可能成因

6.3.1 化學需氧量指定的分析方法可能會受多種干擾，以香港來說，最顯著的干擾是污水可能含鹽。以鹽份很重的污水而言，引據的方法內已說明對鹽度(以氯化物計)少於2000mg/L的樣本應提防的事項。對於氯化物濃度較高的樣本，應使用量度鹽水中化學需氧量的步驟(見參考刊物5)。實驗所應評估各種量度鹽水中的化學需氧量的方法，以確保選用量度樣本的方法不會影響報告結果的準確度—分析者應知道使用這些技術可能會引致結果有很大偏差。另一辦法是將樣本稀釋，從而將氯化物的濃度降至少於2000mg/L，條件是進行分析的實驗所能向排水事務監督證明，令其信納這做法不會影響分析結果的準確度。測得的化學需氧量必須再乘以適當的稀釋系數。

6.3.2 此外，引據的方法亦有談及其他潛在的干擾，如來自還原無機物質的干擾。

6.3.3 所有這些干擾均會令到化學需氧量的量度產生很大的偏差。進行分析的實驗所有責任向排水事務監督證明，令其信納分析結果因上述其中一項干擾而有很大偏差，否則分析結果將會被視為確能代表樣本的化學需氧量。

6.4 質素控制

4 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th edition: American Public Health Association, (1992)—ISBN 0 87553 207 1

5 消除氯化物干擾的步驟見：

- Correction for chloride interference in the chemical oxygen demand test: Burns, E.R. & C. Marshall, 1965, J. Water Pollut. Control Fed. 37:1716.
- Dichromate reflux chemical oxygen demand: A proposed method for chloride correction in highly saline waters: Baumann, F.I. 1974, Anal Chem. 46:1336.

引據的測定方法(見參考刊物4)已說明質素控制步驟。分析者必須使用這些步驟証實分析的準確度。有關的(已知濃度)標準溶液必須每日分析一次，並須將分析結果與有關實驗所持有，作為分析質素控制步驟其中所用的對照圖表互相比較。這標準測定方法的分析結果必須在認可的實驗所使用的對照圖表的變幅內一所獲得的標準差必須在所採用方法的性能特點範圍內。折合的數值必須連同樣本的分析結果一併報告，而樣本的分析結果只在折合數值符合這些限度才會被接納。

6.5 報告結果

6.5.1 於報告採樣的分析結果時，必須提供下述資料。其中的一些資料會由採樣者(不論是否實驗所的人員)直接提交實驗所，而其他數據，實驗所本身會在分析過程中獲知。

6.5.2 建議提交採樣安排及其妥善完成的附加報告資料，見於第3.5段。

6.5.3 所需的資料包括：

- 進行分析的實驗所的名稱及其獲認可的資格。
- 採樣的日期及時間，以及所採集到樣本的體積，實驗所收到樣本的日期和分析日期。
- 分析樣本是在冰鎮及完整情況下交到實驗所的實驗所證明。
- 採用的混勻技術以及所分析樣本的體積。
- 以mg/L為單位標示所有分析結果。
- 適用的質素控制的結果，以折合百分率標示。
- 污水流域及污水渠網絡的採樣地點。
- 採樣方式(如用按流量加權採樣器或人手混合樣本採樣等)。
- 對樣本情況的一般觀察所得。
- 流量估計及所用的估計方法(例如水錶讀數，深度/流速監察等)

6.5.4 每項分析結果必須於分析開展後三個工作日內報知排水事務監督。

6.5.5 實驗所繼而須計算採樣期內的按流量加權化學需氧量(總數)及化學需氧量(沉澱)的平均值及向排水事務監督提供這些資料，以支持重新評估的申請。計算這些數值所用的一般方程式如下：

化學需氧量(COD)平均濃度 =

$$\frac{[\text{COD}(\text{第1日}) \times \text{流量}(\text{第1日})] + [\text{COD}(\text{第2日}) \times \text{流量}(\text{第2日})] + \dots \text{等}}{\text{流量}(\text{第1日}) + \text{流量}(\text{第2日}) + \dots \text{等}}$$

6.5.6 上述任何(或其他有關)數據或步驟，排水事務監督可能要求負責提供這些資料的人士或機構核証資料，然後才接納分析結果。