



Osaamista  
ja oivallusta  
tulevaisuuden  
tekemiseen

Eemeli Oksanen

# Entsyymitehtaan COD-päästölähteiden kartoitus ja todentaminen

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Bio- ja kemiantekniikka

Insinöörityö

7.5.2019

Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika	Eemeli Oksanen Entsyymitehtaan COD-päästölähteiden kartoitus ja todentaminen 30 sivua + 1 liitettä 7.5.2019
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma	Bio- ja kemiantekniikka
Ammatillinen pääaine	Bio- ja elintarviketekniikka
Ohjaajat	Jatkuvan parantamisen asiantuntija Sauli Toikka Lehtori Timo Seuranen
<p>Roal Oy:n entsyymitehtaalte tehtiin laajennus vuonna 2017. Laajennuksen seurauksena myös prosessissa tehtävien CIP-pesujen määrä kasvoi, mikä lisäsi syntyvän jäteveden määrää. Jäteveden sisältämät ei-toivotut COD-päästöt kasvoivat kuitenkin suhteessa jäteveden määrään odotettua enemmän. COD-pitoisuus kuvaa jäteveden sisältämän orgaanisen aineen määrää, jolle on ympäristöluvassa asetettu luparajat. Luparajojen ylityksestä seuraa yhtiölle sakkomaksu. Työn tarkoituksena oli näytteitä ottamalla kartoittaa, mitkä CIP-pesut aiheuttavat suurimmat COD-päästöt, ja todentaa niiden suuruus. Samalla pyrittiin selvittämään mahdollisen tuotehävikin määrää.</p> <p>Tarkasteltavat kohteet valittiin tutkimalla jäteveden COD-pitoisuutta mittaavalta anturilta aiemmin saatua mittaustietoa. Mittaustietojen perusteella kohteiksi valikoitui nestepakkauskone, painesuodattimet sekä puolivalmisteiden siirtolinjat. Kohteille laadittiin näytteenottosuunnitelma, jonka mukaan näytteet kerättiin. Näytteistä mitattiin COD-pitoisuus ja entsyymiaktiivisuus Roal Oy:n laadunvalvontalaboratoriossa. Mittaustulosten perusteella arvioitiin kohteen CIP-pesusta syntyvän orgaanisen päästön suuruus sekä tuotehävikin määrä. Lisäksi pyrittiin tutkimaan yhteyttä saatujen mittaustulosten ja anturien tulosten välillä.</p> <p>Saatujen tulosten perusteella nestepakkauskoneen CIP-pesujen COD-päästö kuukauden kohden on noin 430 kg, painesuodattimien noin 360 kg ja puolivalmisteen siirtolinjan noin 90 kg. Kohteiden yhteenlaskettu COD-päästö vastaa noin 10 %:a koko tehtaan kuukausittaisista päästöistä. Yksittäisenä aiheuttajana mikään valituista kohteista ei ole merkittävä. Kohteiden pesusta syntyvän tuotehävikin määrä kuukauden kohden on nestepakkauskoneella n. 580 l, painesuodattimilla n. 830 kg ja puolivalmisteen siirtolinjalla n. 290 kg. Tehtaan tuotantomäärää suhteutettuna kohteiden pesusta syntyvä tuotehävikki on häviävän pieni.</p> <p>Koska kohteista syntyvät COD-päästöt johtuvat pääasiassa linjoihin jäävästä tuotteesta, voitaisiin tehokkaammalla syrjäytyksellä vähentää kohteiden pesusta syntyvää COD-päästöä.</p>	
Avainsanat	COD, entsyymi, jätevesi, CIP

Author Title	Eemeli Oksanen COD sources of the enzyme production plant's wastewater
Number of Pages Date	30 pages + 1 appendices 7 May 2019
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Biotechnology and Chemical Engineering
Professional Major	Biotechnology and Food Engineering
Instructors	Sauli Toikka, Continuous Improvement Specialist Timo Seuranen, Senior Lecturer
<p>After the expansion of Roal Oy's enzyme production plant, the amount of CIP cleaning has increased. The increase in CIP cleaning also increases the amount of wastewater the plant produces. The COD concentration in the plant's wastewater has increased more than expected, with no clear root cause why. COD is a method for determining the amount of organic substances in wastewater. There is a limit in how much organic substances the plant's wastewater can contain, and if that limit is exceeded, the company must pay a fine. The aim of this work was to study which of the CIP cleaning procedures produce the most COD and verify the amount of COD produced. The amount of lost product from CIP cleaning was also measured.</p> <p>To determine which of the CIP cleaning procedures produce the most COD, the data of the sensor measuring plant's wastewater COD concentration was studied. On the basis of the sensor's measurement data, the liquid product packaging machine, the pressure filters and the enzyme concentrate transfer line were selected for further study. Samples for determining COD and enzyme activity were gathered from the objects of study. The total amount of COD and enzyme activity were analyzed from the samples at Roal Oy's quality control laboratory. The amount of COD discharge and lost enzyme product originating from CIP cleaning were evaluated on the basis of the analytical results.</p> <p>Using the data produced by the samples, it was calculated that the amount of COD produced are 430 kg/month from the liquid product packaging machine, 360 kg/month from the pressure filters and 90 kg/month from the enzyme concentrate transfer line. Their combined COD discharge is almost 10 % of the total amount of COD the plant produces in a month. The amount of lost product is 580 l/month from the liquid product packaging machine, 830 kg/month from the pressure filters and 290 kg/month from the enzyme concentrate transfer line. When compared to the amount of product produced in a month, the amount of lost product is almost nonexistent.</p> <p>The COD caused by the CIP cleaning procedures are mainly caused by the growth medium and enzyme concentrate leftovers in the pipelines, thus improving the flushing procedures before CIP will reduce the amount of COD caused by the CIP cleaning procedure.</p>	
Keywords	COD, enzyme, wastewater, CIP

## Sisällys

### Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Roal Oy	1
3	Entsyymien valmistusprosessi	2
3.1	Entsyymien teollinen valmistus	2
3.2	Entsyymien valmistus Roal Oy:llä	4
4	Tehtaan jätevesijärjestelmä	6
4.1	Jäteveden tulo tehtaan jätevesijärjestelmään	6
4.2	Päästösäiliön toiminta	7
4.3	Puskurisäiliö ja pH:n säätösäiliö	7
5	Orgaaninen aines jätevedessä	8
5.1	Kemiallinen hapen kulutus	8
5.2	Biologinen hapen kulutus	9
5.3	Orgaanisen hiilen kokonaismäärä	9
5.4	Orgaanisten halidien kokonaismäärä	10
6	Kohteiden kartoitus ja näytteenottosuunnitelma	10
6.1	Painesuodatin	10
6.2	Nestepakkauskone	11
6.3	Puolivalmistesäiliöiden siirtolinjasto	11
7	Näytteenotto	12
7.1	Painesuodattimet	12
7.2	Nestepakkauskone	13
7.3	Puolivalmisteen siirto säiliöstä toiseen	15
8	Laitteet ja menetelmät	16
8.1	COD:n määrittäminen	17

8.2	Entsyymiaktiivisuuden määrittäminen	18
9	Tulokset ja tulosten tarkastelu	19
9.1	COD-tulokset	19
9.1.1	Painesuodattimet	19
9.1.2	Nestepakkauskone	21
9.1.3	Puolivalmisteen siirto	22
9.2	Entsyymiaktiivisuusmittaukset	23
9.3	Kohteiden aiheuttaman COD-päästön ja tuotehävikin määrä kuukaudessa	24
10	Yhteenveto	25
	Lähteet	30
	Liitteet	
	Liite 1. COD-mittaustulokset	

## Lyhenteet

BOD	Biological oxygen demand, kuvaa sitä happimäärää, joka vaaditaan näytteen sisältämän orgaanisen aineen hapettamiseen biologisen toiminnan avulla.
CIP	Clean in place, prosessiteollisuudessa käytettävä pesutapa, jossa tuotteen kanssa kosketuksessa olevat pinnat pestään ilman, että laitteita tarvitsee purkaa osiin.
COD	Chemical oxygen demand, kuvaa sitä happimäärää, joka tarvitaan näytteessä olevan orgaanisen aineen hajottamiseen kemiallisesti.
TOC	Total organic carbon, mittaa sitä hiilen määrää, joka on sitoutunut kovalenttisesti vesinäytteen orgaanisiin yhdisteisiin.
TOX	Total organic halide, kuvaa veden sisältämän orgaanisten halidien määrää.

## 1 Johdanto

Roal Oy on Rajamäellä toimiva biotekniikan alan yritys, joka valmistaa entsyymejä elintarvike-, rehu- ja selluteollisuuden käyttöön. Prosessissa syntyvä jätevesi johdetaan Roal Oy:n ja Altia Oyj:n yhteisen jätevesiverkon kautta Klaukkalan jätevesipuhdistamolle. Jäteveden laadulle on asetettu luparajat, joiden ylityksestä seuraa Roal Oy:lle sakkomaksu. Yksi jäteveden laatuvaatimuksista on tarpeeksi pieni orgaanisen aineen määrä, jota mitataan COD-pitoisuutena (chemical oxygen demand). COD-pitoisuus kuvastaa sitä happimäärää, joka tarvitaan näytteen sisältämän orgaanisen aineen hapettamiseen kemiallisesti.

Roal Oy otti keväällä 2017 käyttöön tehdaslaajennuksen, joka lisäsi prosessissa tehtävien linja- ja säiliöpesujen määrää. Pesut vaikuttavat tehtaan jäteveden määrään ja COD-pitoisuuteen. Laajennuksen jälkeen jäteveden COD-pitoisuus on kuitenkin noussut huomattavasti oletettua enemmän, eikä varmaa juurisyytä ole tällä hetkellä tiedossa. COD-päästöt voivat johtua CIP-pesujen lisäksi puutteellisista syrjäytyksistä, jolloin tuotetta voi jäädä linjastoihin ja joutua viemäriin, kun linja pestään. Myös tuotesiiroista jää mahdollisesti tuotetta linjoihin. Linjoihin jäävä tuote aiheuttaa COD-päästöjen lisäksi tuotehävikkiä.

Tämän insinöörityön tarkoituksena on kartoittaa ja todentaa prosessin COD-päästölähteitä. Työn alussa kartoitetaan suurimmat mahdolliset COD-päästölähteet ja kohteille luodaan näytteenottosuunnitelma, jolla todennetaan kohteesta syntyvä COD-päästö. Samalla pyritään todentamaan kohteissa syntyvän mahdollisen tuotehävikin määrää.

## 2 Roal Oy

Roal Oy perustettiin, kun saksalainen Röhm GmbH sekä suomalainen valtion perustama Alko (nykyinen Altia Oyj) yhdistivät oman entsyymituotantonsa vuonna 1991. Alko oli tuottanut entsyymejä vuodesta 1954 alkaen omaa tislausprosessiaan varten, ja Röhm GmbH oli tuottanut entsyymejä ensin nahkateollisuudelle ja myöhemmin elintarviketeollisuudelle. Uusi tehdas perustettiin Rajamäelle Alkon tehtaan viereen.

Nykyään Roal Oy:n omistaa puoliksi brittiläinen Associated British Foods ja suomalainen Altia Oyj. (Yritysesittely 2018; Short introduction to Our company 2018.)

Roal Oy valmistaa erilaisia jauhemaisia ja nestemäisiä entsyymituotteita elintarvike-, rehu-, tekstiili- ja selluteollisuuden käyttöön. Entsyymit ovat biologisia katalyyttejä, jotka katalysoivat erilaisia kemiallisia reaktioita. Entsyymeillä on lukuisia erilaisia käyttösovelluksia teollisuudessa. Entsyymien avulla voidaan parantaa lopputuotteiden ominaisuuksia tai vähentää valmistusprosessin käyttämää energiaa. (Industrial uses of enzymes 2018.) Entsyymien avulla voidaan esimerkiksi käsitellä eläinten rehua siten, että viljojen fytaatiksi sitoutunut fosfaatti saadaan vapautettua eläinten käyttöön. Hajottamalla fytaatti saadaan parannettua rehun ravintoarvoa ja vähennettyä maataloudessa syntyviä ravinnepäästöjä. (Aittomäki ym. 2002: 115.) Roal Oy käyttää tuotantokantoinaan *Trichoderma*-, *Aspergillus*- ja *Bacillus*-kantoja, joiden avulla yritys valmistaa mm. ksylanaaseja, sellulaaseja, fytaaseja,  $\beta$ -glukanaaseja ja proteaaseja. Yrityksen tuotteista yli 90 % menee vientiin. Tilikaudella 2017–2018 Roal Oy:n liikevaihto oli n. 57 milj. € ja henkilöstön määrä oli elokuussa 2018 oli 155. (Yritysesittely 2018; Tuoteportfolio 2018.)

### 3 Entsyymien valmistusprosessi

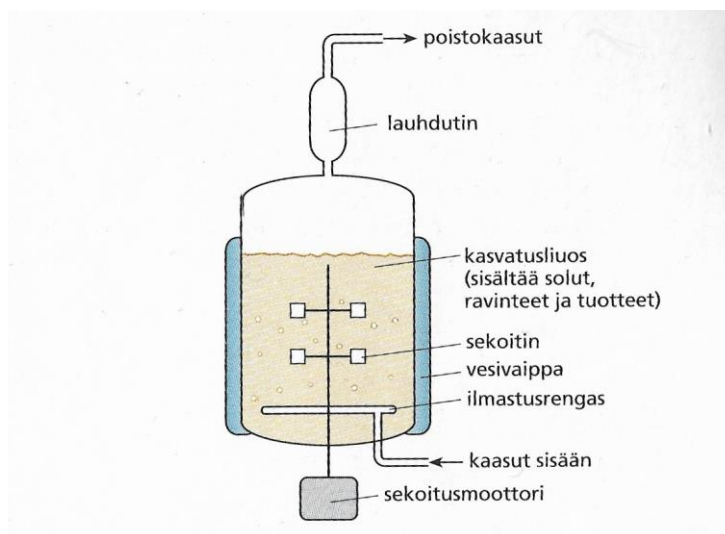
#### 3.1 Entsyymien teollinen valmistus

Entsyymien teollinen valmistus on biotekninen prosessi, jossa hyödynnetään mikrobien luontaista kykyä tuottaa entsyymejä. Mikrobeja kasvatetaan eli fermentoidaan hallituissa olosuhteissa fermentoreiksi kutsutuissa säiliöissä (kuva 1). Kasvatuksen jälkeen entsyymit kerätään talteen erilaisten jälkikäsittelyprosessien avulla. Jälkikäsittelyprosessit ovat yleensä erilaisia suodatus-, kiteytys- ja kuivausprosesseja. Entsyymilopputuote voi olla nestemäinen, jauhemainen tai kidemäinen.

Mikrobit tarvitsevat kasvamiseen hapen ja vedyn lisäksi pääasiassa hiiltä, typpeä ja erilaisia mineraaleja. Hiilenlähteenä voi toimia glukoosin ja sakkaroosin lisäksi myös erilaiset sokerisiirapit, kuten melassia, joka on sokeriteollisuuden sivutuote. Tärkkelystä ja selluloosaa voidaan myös käyttää hiilenlähteenä sellaisille mikrobeille, jotka pystyvät

muuttamaan sen glukoosiksi. Monet hiilenlähteinä käytettävät raaka-aineet sisältävät myös typpeä. Jos kasvatukseen tarvitaan lisätyppeä, sitä voidaan lisätä käyttämällä ammoniakkia tai ammoniumsuoloja, kuten ammoniumfosfaattia tai ammoniumsulfaattia. (Aittomäki ym. 2002: 123–124.) Mikrobin kasvattamiseen käytettävät raaka-aineet ovat yleensä edullisia, mutta fermentointiprosessin käyttöhyödykekustannukset ovat korkeat. Käyttöhyödykkeitä, kuten höyryä, jäähdytysvettä ja sähköä tarvitaan sterilointiin ja siihen, että fermentoinnin olosuhteet saadaan pidettyä optimaalisina koko fermentoinnin ajan.

Geenitekniikan kehittymisen myötä pystytään muokkaamaan tuotantokantojen ominaisuuksia ja kehittämään parempia tuotantokantoja entsyymien tuottamiseen. Geenitekniikan avulla voidaan saada mikrobit tuottamaan suurempia entsyymipitoisuuksia sekä sellaisia entsyymejä, mitä ne eivät luonnostaan tuota. Geenitekniikalla voidaan myös estää vaahtoamista aiheuttavien aineiden tai ei-toivottujen entsyymien tuotanto, mikä helpottaa prosessia. (Aittomäki ym. 2002: 112.)



Kuva 1. Sekoitusreaktori, joka on bioteknisissä prosesseissa yleisesti käytetty fermentorityyppi. (Aittomäki ym. 2002: 118.)

Suomessa on kaksi teollisuusentsyymien tuottajaa, Roal Oy Nurmijärvellä ja Genencor Hangossa. Suomi on ollut edelläkävijä uusien entsyymisovellusten tutkimisessa ja kehityksessä etenkin puunjalostus-, tekstiili- ja rehuteollisuuteen. (Aittomäki ym. 2002: 113–114.) Teollisesti tuotetut entsyymit ovat pääasiassa hydrolaaseja, jotka katalysoivat

veden additioreaktiota. Reaktiossa vesi reagoi kohdemolekyylin kanssa ja katkaisee siinä olevia kemiallisia sidoksia. Tämän seurauksena iso molekyyli hajoaa yleensä kahdeksi pienemmäksi molekyyliksi. (Sullivan 2019.) Hydrolaaseja käytetään teollisuudessa pilkkomaan mm. selluloosaa, pektiiniä, proteiineja, tärkkelystä, hemiselluloosaa, kitiiniä, laktoosia ja sakkaroosia (Aittomäki ym. 2002: 113–114).

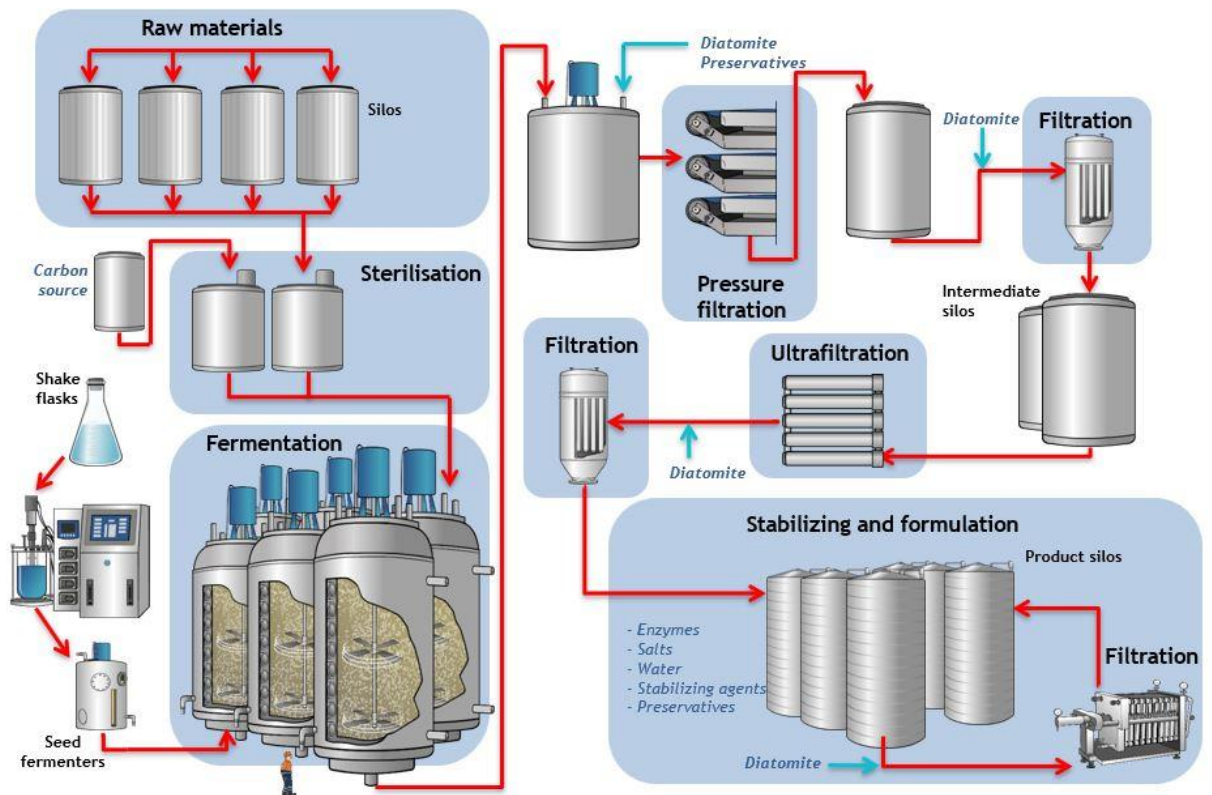
### 3.2 Entsyymien valmistus Roal Oy:llä

Ennen fermentointia tuotantokantana toimiva mikrobi täytyy valmistella fermentointia varten. Mikrobin valmistelu toteutetaan vaiheittain, jotta se aloittaisi entsyymien tuotannon tuotantofermentorissa mahdollisimman nopeasti. Mikrobia kasvatetaan ensin ravistelupullossa, josta mikrobibiomassa alustoiheen siirrostetaan pienen mittakaavan fermentoriin. Siirrostusvaiheita voi olla yksi tai useampia. Kun mikrobi on kasvanut pienessä fermentorissa tarpeeksi, se siirrostetaan varsinaiseen tuotantofermentoriin, jossa fermentointia jatketaan niin kauan kuin mikrobi tuottaa entsyymia tai saavutetaan haluttu kasvatusliuoksen entsyymipitoisuus. Fermentointiolosuhteet säädetään niin, että tuotantomikrobi vapauttaa tuotetun entsyymien kasvuympäristöönsä.

Roal Oy:llä fermentoinnit toteutetaan panossyöttöprosessina. Toisin kuin panosprosessissa, jossa kasvatus lopetetaan, kun mikrobi on käyttänyt kaikki ravinteet loppuun, panossyöttöprosessissa fermentoriin syötetään lisäravinteita, kun fermentointialustan ravinteet on käytetty loppuun. Tällä tavalla saadaan kasvatusta ja entsyymien tuotantoa jatkettua huomattavasti pidempään. (Aittomäki ym. 2002: 129.)

Kasvatuksen jälkeen kasvatusliuos siirretään harvesteriksi kutsuttuun säiliöön, josta se siirretään välisäiliöiden kautta painesuodattimille. Välisäiliöissä kasvatusliuokseen lisätään suodatusapuaineiksi piimaata ja flokkulanteja. Painesuodatuksessa kasvatusliuoksesta saadaan poistettua solumassa ja kiintoaineita. Painesuodatuksen jälkeen kasvatusliuos suodatetaan tuotantokannasta riippuen joko kynttiläsuodattimella tai levysuodattimella. Suodatettu liuos konsentroidaan ultrasuodattimella haluttuun tilavuuteen puolivalmisteeiksi. Konsentroidon jälkeen puolivalmiste voidaan tarvittaessa suodattaa vielä uudestaan levysuodattimella. Puolivalmiste voidaan jättää nestemäiseen muotoon tai se voidaan kuivata jauheeksi spray-kuivurilla. Fermentointi- ja

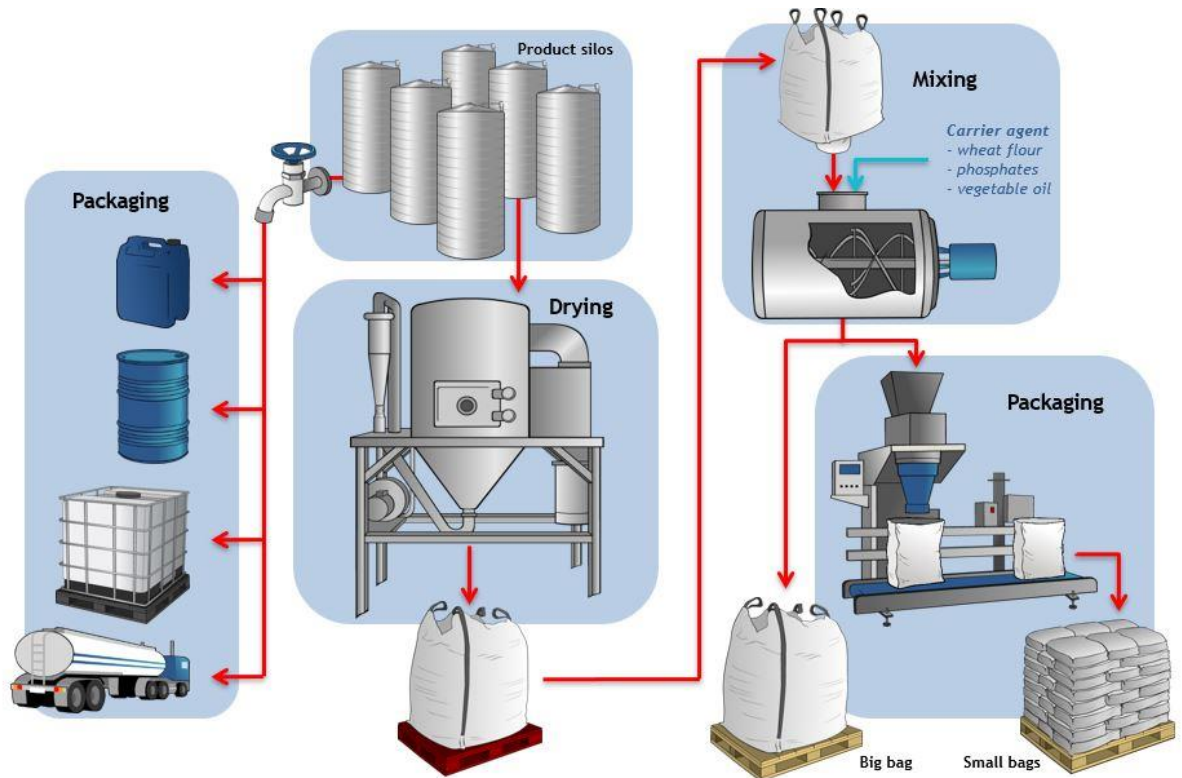
jälkikäsittelyprosessi on hahmoteltu kuvassa 2. (Short introduction to Our company 2018.)



Kuva 2. Roal Oy:n fermentointi- ja jälkikäsittelyprosessi. (Short introduction to Our company 2018.)

Lopputuotteet voivat olla joko nestemäisiä tai jauhemaisia. Nestemäiset lopputuotteet valmistetaan sekoittamalla puolivalmistetta, vettä, stabilointiaineita sekä suoloja ja suodattamalla liuos levysuodattimella. Nestemäiset lopputuotteet voidaan pakata joko erikokoisiin kanistereihin, IBC-kontteihin tai sitten suoraan säiliöautoon. (Short introduction to Our company 2018.)

Jauhemaiset lopputuotteet valmistetaan sekoittamalla jauhemaista puolivalmistetta, vehnäjauhoa, fosfaatteja ja kasviöljyä. Seos pakataan joko 25 kg:n säkkeihin tai vaihtoehtoisesti suursäkkeihin. Lopputuotteiden pakkaaminen on hahmoteltu kuvassa 3. (Short introduction to Our company 2018.)



Kuva 3. Roal Oy:n lopputuotteiden pakkaaminen. (Short introduction to Our company 2018.)

## 4 Tehtaan jätevesijärjestelmä

Tehtaan jätevesijärjestelmän tehtävänä on varmistaa, että kunnalliseen jätevesiverkkoon päätyvä jätevesi vastaa ympäristöluvan laatuvaatimuksia. Jätevesijärjestelmä tarkkailee antureilla jäteveden pH:ta ja COD-pitoisuutta. Jäteveden pH säädetään ennen sen päästämistä eteenpäin kunnalliseen jätevesiverkkoon ja jos jäteveden COD-pitoisuus on liian korkea, automaatiojärjestelmä ohjaa jäteveden päästösäiliöön. (Jätevesien hallinta (mittaus, keräys, lähetys, seuranta) 2018: 8.)

### 4.1 Jäteveden tulo tehtaan jätevesijärjestelmään

Kaikki tehtaan jätevedet ohjataan yhteen jätevesialtaaseen, josta ne pumpataan eteenpäin joko puskurisäiliöön tai päästösäiliöön. Jätevettä pumpataan normaalitilanteessa yhdellä pumpulla, mutta altaassa on varalta toinen pumppu, jos

yhden pumpun teho ei riitä. Altaan ylijouksun varalta voidaan jätevesi ohjata jätevesialtaasta suoraan kunnalliseen jätevesijärjestelmään. (Jätevesien hallinta (mittaus, keräys, lähetys, seuranta) 2018: 8.)

Jätevesialtaaseen tulevan jäteveden COD-pitoisuutta tarkkaillaan. Jos jäteveden COD-pitoisuus nousee liian korkeaksi, pumpataan jätevesi päästösäiliöön. Jäteveden COD-pitoisuuden ollessa asetetuissa rajoissa, pumpataan jätevesi puskurisäiliöön. (Jätevesien hallinta (mittaus, keräys, lähetys, seuranta) 2018: 8–9.)

#### 4.2 Päästösäiliön toiminta

Päästösäiliöön ohjataan jätevesi, jonka COD-pitoisuus on liian korkea kunnalliselle jätevesiverkolle. Päästösäiliö on suoja-altaan päällä, jotta säiliön ylijouksu ei päädy luontoon. (Jätevesien hallinta (mittaus, keräys, lähetys, seuranta) 2018: 10.)

Päästösäiliön sisältö voidaan pumpata puskurisäiliöön, permeaattisäiliöön tai suoraan tankkiautoon. Päästösäiliössä oleva jätevesi pyritään sekoittamaan puskurisäiliöön pulsseina siten, että puskurisäiliön sisältämän jäteveden COD-pitoisuus pysyy sopivana kunnalliselle jätevesiverkolle. (Jätevesien hallinta (mittaus, keräys, lähetys, seuranta) 2018: 10.)

#### 4.3 Puskurisäiliö ja pH:n säätösäiliö

Puskurisäiliön tarkoitus on tasata jäteveden pH ja ravinnekonsentraatiot. Puskurisäiliö mahdollistaa myös tasaisen jäteveden siirron pH-säätösäiliöön. Tavoite on, että jäteveden viipymäaika pH-säätösäiliössä on mahdollisimman tasainen. pH-säätösäiliössä jäteveden pH voidaan tarvittaessa säätää lipeällä tai rikkihapolla. Jätevesi poistuu pH-säätösäiliöstä kunnalliseen jätevesiverkkoon painovoiman avulla. Kunnalliseen jätevesiverkkoon lähtevän veden COD-pitoisuutta tarkkaillaan säännöllisellä näytteenotolla. (Jätevesien hallinta (mittaus, keräys, lähetys, seuranta) 2018: 11–12.)

## 5 Orgaaninen aines jätevedessä

Vedenpuhdistusprosessin yksi tärkeimmistä tavoitteista on orgaanisen aineen poistaminen vedestä. Orgaaninen aines vaikuttaa voimakkaasti veden laatuun, kuten väriin, makuun ja happamuuteen. Orgaaniset yhdisteet voivat myös muodostaa desinfiointiaineiden kanssa myrkyllisiä yhdisteitä. Veden mikrobit voivat käyttää orgaanista ainesta kasvamiseen, mikä kuluttaa veden happea ja voi johtaa vesistöissä pahimmillaan happikatoon. (Castrén & Poutanen 2014: 10.)

Orgaanisen aineen määrittäminen vedestä on hankalaa, koska orgaaninen aines esiintyy vedessä erilaisina kemiallisina yhdisteinä. Tämän takia kokonaiskuvaa veden orgaanisen aineen määrästä ja luonteesta ei voida saada yhdellä menetelmällä. Orgaanisen aineen määrittämiseen käytettäviä menetelmiä ovat COD (chemical oxygen demand), BOD (biochemical oxygen demand), TOC (total organic carbon) ja TXO (total organic halide). Näitä menetelmiä yhdistelemällä voidaan saada hyvä kokonaiskuva näytteen sisältämästä orgaanisesta aineesta. (Nollet 2007: 337–338.)

### 5.1 Kemiallinen hapen kulutus

COD-menetelmässä (chemical oxygen demand) näytteeseen lisätään ylenmäärin voimakasta hapetinta. Kun kaikki orgaaninen aines on varmasti hapettunut näytteestä, määritetään jäljelle jääneen hapettimen määrä. Kun tiedetään, kuinka paljon hapetinta lisättiin ja kuinka paljon hapetinta jäi jäljelle, voidaan laskea kuluneen hapettimen määrä ja sitä kautta orgaanisen aineen hapettamiseen tarvittava happimäärä eli COD. COD-menetelmän heikkous on se, että se ei kuvaa sitä, miten orgaaninen aines käyttäytyisi luonnossa. Voimakas hapetin hapettaa sellaisetkin yhdisteet, joita mikrobit eivät pysty hapettamaan luonnossa tai joiden hapettuminen luonnossa kestäisi hyvin pitkään. COD-menetelmän etuja ovat sen nopeus, luotettavuus sekä toistettavuus. COD-menetelmää käytetäänkin yleisesti veden laadun tarkkailuun laboratorioissa. (Nollet 2007: 338–342.)

## 5.2 Biologinen hapen kulutus

BOD-menetelmä (biological oxygen demand) mittaa sitä happimäärää, joka vaaditaan näytteen sisältämän orgaanisen aineen hapettamiseen biologisen toiminnan avulla standardoiduissa olosuhteissa. BOD:n heikkous on se, että koska menetelmä on biologinen, sen käyttö, tulosten tulkinta ja toistettavuus on usein haastavaa. (Nollet 2007: 338.)

Perinteisessä BOD-menetelmässä näyte laimennetaan ensin haluttuun tilavuuteen ja sitä ravistellaan, jotta näyte olisi kyllästynyt hapella. Nollanäytteenä toimiva vesinäyte käsitellään samalla tavalla kuin varsinainen näyte. Sekä näytteeseen että nollanäytteeseen siirrostetaan tunnettu mikrobimassa ja niistä määritetään liuenneen hapen määrä. Näytteitä inkuboidaan valolta suojattuna 20 °C:n lämpötilassa viisi vuorokautta, minkä jälkeen niistä määritetään liuenneen hapen määrä uudelleen. Käyttämällä näytteistä mitattuja liuenneen hapen arvoja voidaan laskea, kuinka paljon liuennutta happea näytteeseen siirrostettu mikrobi käytti näytteen sisältämän orgaanisen aineen hapettamiseen. Koska perinteinen BOD-menetelmä on työläs, sen rinnalle on kehitelty vaihtoehtoisia menetelmiä, kuten erilaisia biosensoreita. Uudet BOD-menetelmät eivät ole kuitenkaan pystyneet vielä korvaamaan perinteistä menetelmää. (Nollet 2007: 339–340.)

## 5.3 Orgaanisen hiilen kokonaismäärä

TOC-menetelmä (total organic carbon) mittaa sitä hiilen määrää, joka on sitoutunut kovalenttisesti vesinäytteen orgaanisiin yhdisteisiin. TOC-menetelmässä orgaaniset molekyylit hajotetaan yhden hiilen sisältäviksi yksiköiksi ja muutetaan sellaiseen muotoon, että niiden määrä voidaan mitata. Ennen TOC:n määrittystä näytteestä täytyy poistaa kaikki epäorgaaninen hiili. TOC-menetelmä antaa paremman kuvan näytteen sisältämän orgaanisen aineen kokonaismäärästä kuin COD- tai BOD-menetelmä. TOC-menetelmä ei kuitenkaan anna samanlaista tietoa orgaanisen aineen luonteesta kuin COD- tai BOD-menetelmä. (Nollet 2007: 349.)

## 5.4 Orgaanisten halidien kokonaismäärä

TOX-menetelmällä (total organic halide) määritetään veden sisältämän orgaanisten halidien määrää. Orgaanisia halideja syntyy, kun veteen lisättävä kloori reagoi veden sisältämän orgaanisten yhdisteiden kanssa. Osa näistä desinfektiosivutuotteista on myrkyllisiä, joten niiden määrää halutaan tarkkailla ja hallita. (Nollet 2007: 353.)

## 6 Kohteiden kartoitus ja näytteenottosuunnitelma

Koska mahdollisia päästölähteitä on lukuisia, haluttiin kartoittaa, mistä CIP-pesukohteista syntyy suurimmat mahdolliset COD-päästöt. Kohteiden kartoitus toteutettiin käymällä läpi automaatiojärjestelmän keräämää mittausdataa ajalta 1.9.–30.12.2018 sekä tarkastelemalla aiempia, alustavia selvityksiä. Tarkasteltavalta ajanjaksolta käytiin läpi COD-mittausanturin absorbanssilukemia. Tarkastelussa arvioitiin, mitkä CIP-pesut ovat päällä silloin, kun absorbanssi nousee voimakkaasti. COD-anturi mittaa tehtaalta jätevesialtaaseen virtaavan jäteveden absorbanssin, jonka suuruus on verrannollinen jäteveden COD-pitoisuuteen. Mittausdatan perusteella valittiin prosessista kolme kohdetta, joiden arvioitiin olevan suurimmat COD-päästöjen aiheuttajat. Kohteiksi valittiin painesuodatin, nestepakkaus kone ja puolivalmistesäiliöiden siirtolinjasto. Kohteille laadittiin näytteenottosuunnitelma, jonka avulla pyrittiin todentamaan kohteiden aiheuttaman COD-päästön suuruus.

### 6.1 Painesuodatin

Roal Oy:llä on käytössään painesuodattimia, joilla saadaan suodatettua entsyymiliuoksen kiintoaine ja solumassa pois. Ennen suodatusta entsyymiliuokseen lisätään erillisissä säiliöissä suodatusapuaineiksi piimaata ja flokkulanttia. Entsyymiliuoksen ja suodatusapuaineiden muodostama liete pumpataan painesuodattimeen, jossa se puristuu kangasta vasten. Entsyymi suodattuu kankaan läpi, kun taas solumassa ja suodatusapuaineet jäävät ”kakuksi” kankaalle. Kakkua puristetaan kovalla paineella suodatuksen tehostamiseksi. Kankaalle jäävä kakku kuivataan ja pudotetaan jätelavalle, josta se viedään kompostoitavaksi.

Painesuodattimen suodos pumpataan suodossäiliöön, josta se pumpataan eteenpäin jatkokäsittelyä varten.

Suodatuksen lopussa suodatusapuaineen lisäyssäiliöt, painesuodattimet ja suodossäiliöt syrjäytetään vedellä, jotta kaikki mahdollinen tuote saadaan linjoista talteen. Syrjäytyksestä huolimatta linjoihin ja suodattimiin jää jonkin verran entsyymiä, joka päätty CIP-pesussa viemäriin. Tästä syntyy COD-päästöjä.

## 6.2 Nestepakkauskone

Nestepakkauskoneella pakataan lopputuotteita kanistereihin ja IBC-kontteihin. Pakattava tuote on valmistettu tuotesäiliöön, josta se pumpataan edelleen välisäiliöön. Välisäiliöstä tuote pakataan joko kanisteriin tai IBC-konttiin. Kun tuotesäiliö tulee tyhjäksi, tuotesäiliön ja välisäiliön välinen linja syrjäytetään vedellä. Syrjäytysvesi työntää linjaan jäävän tuotteen välisäiliöön, mutta syrjäytys katkaistaan siten, että vettä ei pääse itse välisäiliöön. Näin estetään se, että syrjäytyksessä talteen saatu tuote ei laimene. Syrjäytettyä tuotetta pakataan niin kauan, että välisäiliö on lähes tyhjä. Nestepakkauskoneen rakenteen takia välisäiliö ei tule täysin tyhjäksi pakkaamisen loputtua. Pakkaamisen jälkeen nestepakkauskone pestään CIP-pesulla. Välisäiliöön jäävä lopputuote päätty pesussa viemäriin ja aiheuttaa COD-päästöjä.

## 6.3 Puolivalmistesäiliöiden siirtolinjasto

Suodatetut ja konsentroidut entsyymipuolivalmisteet siirretään konsentroidinnin jälkeen puolivalmistesäiliöihin myöhempää käyttöä varten. Puolivalmistetta voidaan siirtää siirtolinjoja pitkin säiliöstä toiseen lopputuotteiden valmistamista varten. Siirrettävän puolivalmisteen määrä riippuu valmistettavan lopputuotteen määrästä ja laadusta.

Kun puolivalmistetta siirretään, se kulkee puolivalmistesäiliön pohjalinjan kautta venttiilimatriisille ja siitä siirtolinjaa pitkin kohdesäiliöön. Kun haluttu määrä puolivalmistetta on siirtynyt, syrjäytetään siirtolinja vedellä. Syrjäytysvesi kulkee siirtolinjaa pitkin kohdesäiliöön, mutta puolivalmistesäiliön pohjalinja jää syrjäyttämättä kokonaan.

Osassa siirroista puolivalmistesäiliö tulee tyhjäksi, ja osassa siirroista puolivalmistesäiliöön jää jäljelle puolivalmistetta. Siirroissa, joissa puolivalmistesäiliö ei tule tyhjäksi, jää puolivalmistesäiliön pohjalinja täyteen puolivalmistetta. Kaikki pohjalinjaan jäävä puolivalmiste päättyy pohjalinjan CIP-pesussa viemäriin, aiheuttaen COD-päästöjä.

## 7 Näytteenotto

### 7.1 Painesuodattimet

Painesuodattimilta ja painesuodattimien välisäiliöistä otettiin näytteet kasvatusliuoksen suodatuksen jälkeen. Painesuodattimet, piimaan lisäyssäiliöt, flokkulantin lisäyssäiliöt ja suodossäiliöt olivat vedellä syrjäytettynä ja tilassa, missä ne olisivat ennen CIP-pesua. Näytteitä otettiin kahdelta eri painesuodattimelta. Painesuodattimilla on omat piimaan ja flokkulantin lisäyssäiliöt sekä omat suodossäiliöt. Näytteet pyrittiin ottamaan molemmilta painesuodattimilta ja niiden säiliöistä mahdollisimman samalla tavalla, jotta voidaan vertailla eri säiliöiden ja painesuodattimien tuloksia keskenään.

Näytteenotto suoritettiin ajamalla piimaan lisäyssäiliöön noin 1 500 l vettä, jonka annettiin sekoittua säiliössä. Näin varmistettiin, että kaikki säiliön seinille mahdollisesti jäävä kasvatusliuos saadaan sekoittumaan veteen. Piimaan lisäyssäiliöstä otettiin näyte COD:n määrittystä varten.

Kun piimaan lisäyssäiliöstä oli otettu näyte, kaikki säiliössä ollut neste pumpattiin flokkulantin lisäyssäiliöön, jossa sen annettiin sekoittua. Sekoittamisen jälkeen flokkulantin lisäyssäiliöstä otettiin näyte COD:n määrittystä varten. Flokkulantin lisäyssäiliön sisältö ajettiin painesuodattimen läpi suodossäiliöön. Ajamalla neste painesuodattimen läpi pyrittiin saamaan kerättyä nesteeseen mahdollisimman paljon painesuodattimeen jäänyttä kasvatusliuosta. Suodossäiliöstä otettiin näyte COD:n ja entsyymiaktiivisuuden määrittystä varten. Säiliöiden pinnanmittausta seurattiin veden ajamisen aikana, jotta tiedetään, kuinka paljon nestettä säiliössä on näytteenottohetkellä. Säiliöihin ajettujen nestetilavuudet on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Säiliöiden sisältämän nesteen tilavuudet.

Säiliö	Nesteen tilavuus pinnanmittauksen perusteella (l)
Painesuodatin 1: piimaan lisäyssäiliö	1 530
Painesuodatin 1: flokkulantin lisäyssäiliö	1 720
Painesuodatin 1: suodossäiliö	2 470
Painesuodatin 2: piimaan lisäyssäiliö	1 500
Painesuodatin 2: flokkulantin lisäyssäiliö	1 970
Painesuodatin 2: suodossäiliö	3 010

Kun tarkastellaan taulukkoa 1, nähdään, että nesteen määrä kasvaa, kun sitä siirretään säiliöstä toiseen. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että linjoihin jää syrjäytyksen jälkeen nestettä. Syrjäytyksessä nestettä pumppaava pumppu sammuu, kun nesteen virtaus laskee tarpeeksi matalaksi. Pumppu ei siis välttämättä pumpkaa koko linjaa tyhjäksi. Kun tässä työssä pumpattiin nestettä säiliöstä toiseen, pumppua pidettiin manuaalisesti pidempään päällä, jotta säiliö ja linja saadaan varmasti tyhjäksi.

Näytteenotto molemmilta painesuodatuslinjoilta toteutettiin samalla tavalla. Ainoana erona näytteenotossa oli se, että toiseen piimaan lisäyssäiliöön ajettiin vesi pesupallosta ja toiseen siten, että saatiin huuhdeltua harvesterin ja piimaan lisäyssäiliön välinen linja. Vesi ajettiin piimaan lisäyssäiliöihin eri kautta, jotta normaali tuotantoprosessi häiriintyisi mahdollisimman vähän näytteenoton seurauksena.

## 7.2 Nestepakkauskone

Näytteenotto nestepakkauskoneelta tapahtui normaalin tuotepakkaamisen jälkeen. Näytteenottohetkellä siirtolinja tuotesäiliöltä nestepakkauskoneelle ja itse nestepakkauskone välisäiliöineen oli siinä tilassa, missä se olisi ennen CIP-pesua.

Nestepakkauskoneelta haluttiin ottaa edustavia näytteitä, joiden avulla voidaan selvittää, millainen määrä COD-päästöjä nestepakkauskoneen CIP-pesusta syntyisi.

Nestepakkaamisen loputtua tuotesäiliö ja sen pohjalinja tuli täysin tyhjäksi. Näiden kohteiden osuus nestepakkauskoneen linjaston pesun aiheuttamaan COD-päästöön voidaan katsoa niin pieniksi, että ne jätettiin näytteenoton ulkopuolelle. Nestepakkauskoneen välisäiliöön oli jäänyt syrjäytyksen jälkeen tuotteen ja syrjäytysveden sekoitusta.

Nestepakkauskoneen välisäiliöön ajettiin siirtolinjan kautta vettä. Välisäiliössä oleva neste ajettiin nestepakkauskoneella tyhjään ja taarattuun IBC-konttiin. Konttiin ajetusta nesteestä otettiin näyte COD:n määrittystä varten.

Nestepakkauskone on suunniteltu niin, että välisäiliötä ei voi ajaa kokonaan tyhjäksi vaan siihen jää nestettä. Välisäiliöön ajettiin uudelleen vettä ja välisäiliön sisältö pakattiin samaan konttiin, joka taarattiin välissä.

Veden ajamista välisäiliöön ja siitä konttiin jatkettiin niin monta kertaa, että voitiin olla varmoja siitä, että konttiin tulee välisäiliöstä puhdasta vettä. Joka kerta kun välisäiliöstä ajettiin vettä konttiin, kontista otettiin näyte COD:n määrittystä varten. Kun vettä oli ajettu välisäiliön kautta konttiin neljä kertaa, voitiin välisäiliön näkölasista nähdä, että välisäiliö oli puhdas. Näin voitiin olla varmoja, että kaikki siirtolinjaan, välisäiliöön ja nestepakkauskoneeseen mahdollisesti jäävä tuote on saatu ajettua konttiin. Konttiin ajetut vesimäärät on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Välisäiliöstä konttiin ajetut vesimäärät.

Ajokerta	Ajetun veden määrä (kg)
1.	66
2.	80,5
3.	81
4.	81

### 7.3 Puolivalmisteen siirto säiliöstä toiseen

Näytteenotto siirtolinjasta tapahtui sen jälkeen, kun puolivalmistetta oli siirretty puolivalmistesäiliöstä toiseen säiliöön lopputuotteen valmistamista varten. Puolivalmistesäiliö ei tullut tyhjäksi siirron seurauksena. Siirto tapahtui siirtolinjaa pitkin, joka syrjäytettiin siirron jälkeen vedellä. Syrjäytysvesi ei kulje puolivalmistesäiliön pohjalinnan kautta, joten pohjalinja jää täyteen puolivalmistetta.

Jotta saataisiin selville pohjalinjaan jäävän puolivalmisteen määrä, pohjalinja täytyi saada valutettua tyhjäksi. Pohjalinja valutettiin tyhjäksi ohjaamalla pohjalinnan sisältö venttiileitä avaamalla venttiilimatriisille. Venttiilimatriisilta poistuvaan putkeen oli liitetty letku, jota kautta pohjalinnan ja siirtolinjan sisältö pystyttiin pakkaamaan kanistereihin tai IBC-konttiin. Putkessa ennen letkua on käsiventtiili, jota avaamalla ja sulkemalla pystyttiin hallitsemaan nesteen virtausta. Linjasto pohjalinjalta letkulle oli pesty ja valutettu tyhjäksi ennen kuin pohjalinnan sisältöä päästettiin linjoihin. Näin varmistuttiin siitä, että pohjalinnan sisältöön ei sekoitu muuta nestettä.

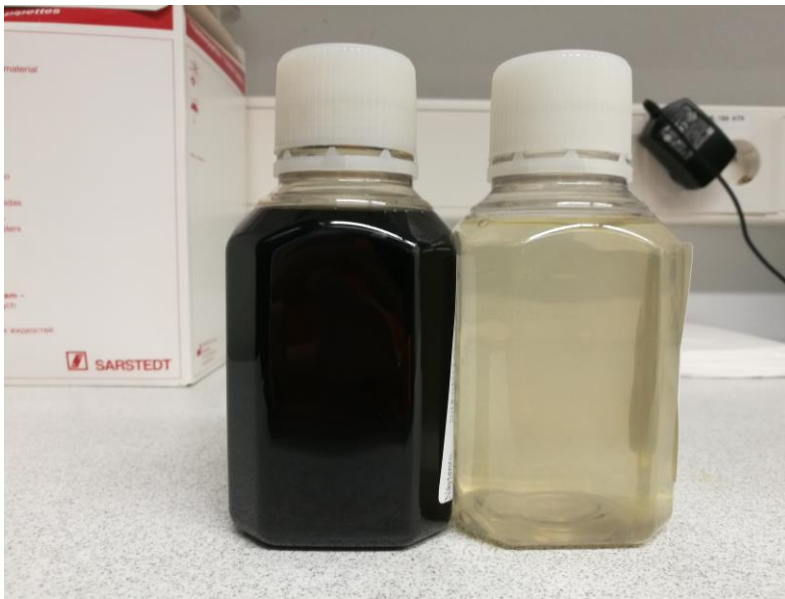
Koska puolivalmistesäiliö ja sen pohjalinja olivat ylemmässä kerroksessa venttiilimatriisiin nähden, pohjalinja saatiin tyhjennettyä yksin painovoiman avulla. Pohjalinnan sisältö valutettiin 10 l:n kanistereihin, joita tarvittiin yhteensä 5, jotta saatiin kaikki pohjalinnan sisältö kanistereihin. Kanisterin sisältämän puolivalmisteen massa saatiin vähentämällä kanisterin kokonaispainosta tyhjän kanisterin paino. Kanistereiden sisältämän puolivalmisteen massat on esitelty taulukossa 3. Kanisterista numero 3 otettiin näytteet COD:n ja entsyymiaktiivisuuden määrittystä varten.

Taulukko 3. Kanistereiden sisältämän puolivalmisteen massa.

Kanisteri	Kanisterin sisältämän puolivalmisteen massa (kg)
1.	10,82
2.	11,67
3.	11,83
4.	10,21
5.	2,68

Kun puolivalmistesäiliön pohjalinja saatiin valutettua tyhjäksi, siirtolinjan sisältö ohjattiin venttiilimatriisille ja sitä kautta letkun välityksellä tyhjään pestyyn IBC-konttiin. Siirtolinja

puolivalmistesäiliöltä kohdesäiliölle kulki venttiilimatriisia nähdessä ylemmässä kerroksessa, joten kun kohdesäiliön luota avattiin venttiili, korvausilmaa saatiin linjaan ja siirtolinjan sisältö valui näin painovoimaisesti matriisille ja sitä kautta IBC-konttiin. Konttiin valuva neste oli aluksi tummaa. Hetken päästä konttiin alkoi kuitenkin valua lähes kirkasta nestettä. Tämä viittaisi siihen, että tumma neste oli linjaan jäänyttä pohjalinjan sisältöä ja sen jälkeen tuleva kirkkaampi neste on peräisin siirtolinjasta. Kuvasta 4 nähdään pohjalinjasta ja siirtolinjasta tulleiden nesteiden väriero. Kun kaikki siirtolinjan sisältö oli valutettu konttiin, kontti punnittiin. Kun kontin painosta vähennetään tyhjän kontin paino, kontin sisällön massaksi saadaan 222 kg. Kontissa olevasta nesteestä otettiin näytteet COD:n ja entsyymiaktiivisuuden määrittystä varten.



Kuva 4. Pohjalinjasta ja siirtolinjasta otetut näytteet. Pohjalinjasta otettu näyte vasemmalla ja siirtolinjasta otettu näyte oikealla.

## 8 Laitteet ja menetelmät

Jokaisesta kohteesta otetusta näytteestä määritettiin COD. Osasta otetuista näytteistä määritettiin COD:n lisäksi myös entsyymiaktiivisuus. COD ja entsyymiaktiivisuus määritettiin Roal Oy:n laadunvalvontalaboratoriossa. Jokaisesta kohteesta lähetettiin näyte myös Altia Oyj:n laboratorioon COD:n määrittystä varten. Vertaamalla molempia COD-tuloksia saadaan parempi varmuus COD-tulosten paikkansapitävyydestä.

## 8.1 COD:n määrittäminen

Näytteistä määritettiin COD käyttämällä Merck'in Spectroquant® -testipakettia. Testipaketti sisältää lasiputket, joihin on valmiiksi pipetoitu analyysissä tarvittavat kemikaalit. Testipaketeilla on omat määrittämisrajansa ja käytettävä testipaketti valitaan mittavan näytteen ominaisuuksien perusteella. Tässä työssä käytettiin kahta eri testipakettia, joista toisen määrittämisalue on 25–1 500 mg/l ja toisen 500–10 000 mg/l. Testipaketin lasiputkien lisäksi analyysissä käytettiin Spectroquant® TR 420 -lämpöhaudetta (kuva 5) ja Spectroquant® NOVA 60 -spektrofotometriä.

Testipaketti toimii siten, että nestemäistä näytettä pipetoidaan (1 ml tai 3 ml, riippuen testipaketin mittaamisalueesta) testipaketin lasiputkeen. Näytettä sekoitetaan lasiputkessa vorteksoimalla jonka jälkeen putkea pidetään 148 °C:n lämpötilassa 120 minuuttia. Tällöin lasiputken sisältämä rikkipitoinen natriumdikromaattiliuos hapettaa näytteessä olevan orgaanisen aineen. Lasiputken annetaan jäähtyä huoneenlämpöön ja hapetusreaktiossa syntyneiden  $\text{Cr}^{3+}$ -ionien pitoisuus mitataan spektrofotometrillä. Spectroquant® NOVA 60 -spektrofotometri on ohjelmoitu siten, että se ilmoittaa tuloksen suoraan COD-pitoisuutena. Lisäksi laite ilmoittaa, jos näytteen COD-pitoisuus on yli tai alle määrittämisrajan ja antaa arvion näytteen COD-pitoisuudesta. Arvio on suuntaa antava ja auttaa näytteen oikean laimennossuhteen löytämisessä. (Spectroquant® COD Cell Test 2016.)



Kuva 5. Näytteitä Spectroquant® TR 420 -lämpöhauteessa.

## 8.2 Entsyymiaktiivisuuden määrittäminen

Koska näytteiden sisältämä entsyymiaktiivisuus kuvastaa näytteen sisältämän entsyymin määrää, entsyymiaktiivisuuden perusteella voidaan arvioida mahdollista tuotehävikkiä. Tästä syystä osasta näytteistä määritetään ksylanaasiaktiivisuus. Määrittämenetelmässä näytteen sisältämä ksylanaasi hajottaa substraattina toimivaa ksylaania ja reaktiossa syntyneet pelkistävät yhdisteet määritetään käyttäen dinitrosalisyylihappo-reagenssia. Määrittäminen suoritetaan Tecan Freedom EVO-pipetointirobotilla, joka hoitaa pipetoinnin ja lämpöhaudekäsittelyn. (Ksylaasiaktiivisuuden määrittäminen 2018.)

Ennen määrittäystä näytteet esikäsitellään punnitsemalla 0,25–0,5 g näytettä 25 ml:n mittapulloon ja täyttämällä pullo merkkiin sitraattipurkurilla. Kahteen koeputkeen pipetoidaan substraattia ja toinen koeputkista laitetaan temperoitumaan 50 °C:n

lämpöhauteeseen viideksi minuutiksi. Temperoimaton koeputki toimii nollanäytteenä. Temperoituun koeputkeen pipetoidaan esikäsiteltyä entsyymiliuosta ja koeputkea sekoitetaan koeputkiravistelijassa. Molemmat koeputket laitetaan 50 °C:n lämpöhauteeseen, jossa niitä inkuboidaan tasan viisi minuuttia. Inkuboinnin jälkeen molempiin koeputkiin lisätään dinitrosalisyylihapporeagenssia ja putket sekoitetaan huolellisesti. Nollanäytteeseen lisätään esikäsiteltyä entsyymiliuosta ja molemmat koeputket laitetaan kiehuvaan vesihauteeseen tasan viideksi minuutiksi. Koeputkien annetaan temperoitua 21 °C:n vesihauteessa viisi minuuttia. Entsyymireaktiossa muodostunut väri mitataan nollanäytettä vastaan spektrofotometrillä aallonpituudella 540 nm. (Ksylanaasiaktiivisuuden määrittäminen 2018.)

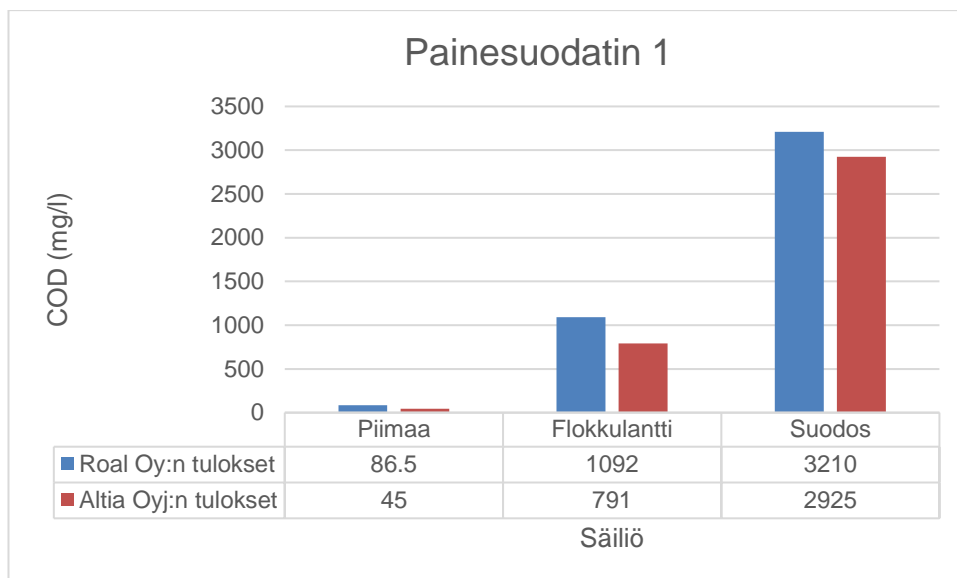
## 9 Tulokset ja tulosten tarkastelu

### 9.1 COD-tulokset

Näytteistä mitattiin COD-pitoisuus sekä Roal Oy:n laboratoriossa että Altia Oyj:n laboratoriossa. Seuraavissa kappaleissa on koosteet jokaisen näytteenottokohteen COD-pitoisuuksista. COD-pitoisuudet on ilmoitettu mittausten keskiarvoina. Kun verrataan Roal Oy:n ja Altia Oyj:n tuloksia keskenään, nähdään, että vaikka tulosten välillä on pientä eroa, ne ovat silti samaa suuruusluokkaa. Osasta Altia Oyj:lle lähetetyistä näytteistä ei saatu luotettavaa tulosta, sillä näytteen COD-pitoisuus meni yli menetelmän määrittämissä rajoissa. Koosteesta on jätetty pois kaikki mittaustulokset, jotka menivät yli määrittämissä rajoissa.

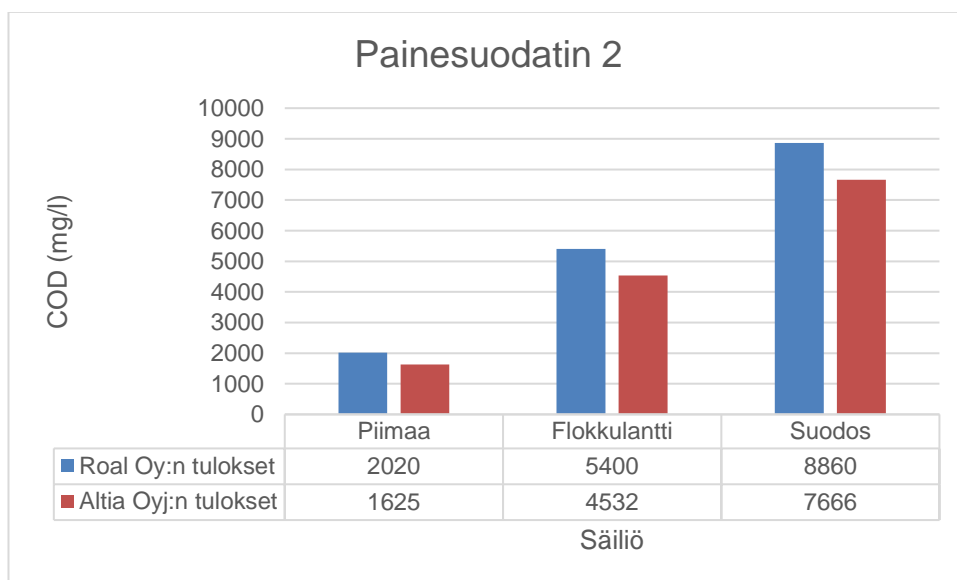
#### 9.1.1 Painesuodattimet

Kuvassa 6 nähdään, miten painesuodatuslinjan läpi ajettavan veden COD-pitoisuus kasvaa siirryttäessä painesuodatussäiliöstä toiseen. Piimaan lisäyssäiliössä COD-pitoisuus on suhteellisen matala, sillä vesi ajettiin piimaan lisäyssäiliöön suoraan pesupalloista. Tämän johdosta harvesterin ja piimaan lisäyssäiliön välisen linjan sisältämä COD jäi pois näytteestä.



Kuva 6. Painesuodatin 1:n COD-tulokset

Kun verrataan kuvia 6 ja 7, nähdään, miten painesuodatin 2:n näytteet sisältävät huomattavasti enemmän COD:tä. Vaikka näytteenotossa oli eroa siinä, mitä kautta vesi ajettiin kunkin painesuodattimen piimaan lisäyssäiliöön, se ei riitä selittämään tulosten välisiä eroja. Painesuodatin 2:n COD-pitoisuus nousee rajummin kuin painesuodatin 1:n COD-pitoisuus kun siirrytään painesuodatussäiliöstä toiseen.



Kuva 7. Painesuodatin 2:n COD-tulokset

Kun tarkastellaan painesuodattimien säiliöistä otettujen näytteiden COD-pitoisuuksia kuvista 6 ja 7 sekä säiliöiden nestemääriä taulukosta 1, voidaan laskea COD:n määrä kaavalla 1. Säiliöiden sisältämät COD-määrät ovat koottuna taulukossa 4.

$$COD = c \times V, \quad (1)$$

jossa COD on näytteen sisältämän COD:n määrä (mg)

c on näytteen COD-pitoisuus (mg/l)

V on tilavuus (l).

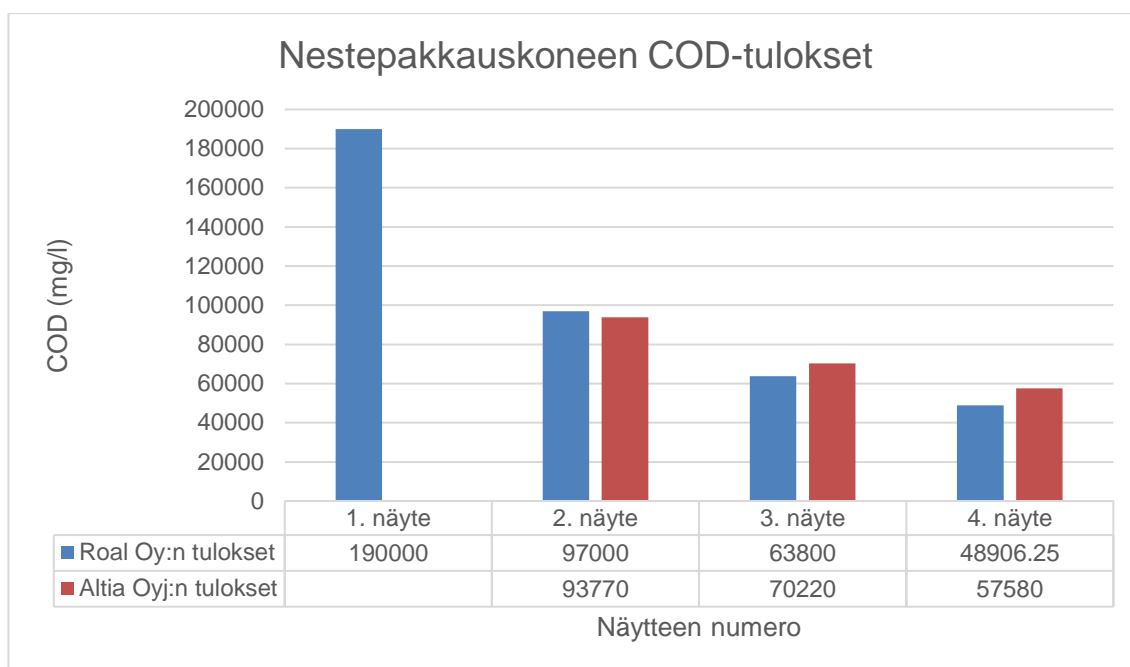
Taulukko 4. Säiliöiden sisältämä COD-määrä

Säiliö	Nestemäärä pinnanmittauksen mukaan (l)	COD-pitoisuus (mg/l)	COD-määrä (kg)
Painesuodatin 1: piimaan lisäyssäiliö	1 530	87	0,13
Painesuodatin 1: flokkulantin lisäyssäiliö	1 720	1 092	2
Painesuodatin 1: suodossäiliö	2 470	3 210	8
Painesuodatin 2: piimaan lisäyssäiliö	1 500	2 020	3
Painesuodatin 2: flokkulantin lisäyssäiliö	1 970	5 400	11
Painesuodatin 2: suodossäiliö	3 010	8 860	27

Painesuodattimien suodossäiliöissä on kaikki se COD, joka on irronnut, kun vesi virtasi painesuodattimien säiliöiden ja itse painesuodattimen läpi. Suodossäiliön sisältämä COD-määrä kuvastaa siis sitä COD-määrää, joka päätyisi viemäriin, kun painesuodatin ja sen linjasto pestään. Taulukosta 4 nähdään, että painesuodatin 1:n pesusta syntyisi n. 8 kg ja painesuodatin 2:n pesusta n. 27 kg COD:tä. Tämän kokeen perusteella painesuodattimien pesujen yhteinen COD-päästö on siis n. 35 kg.

#### 9.1.2 Nestepakkauskone

Kuvassa 8 nähdään, miten kontissa olevan veden COD-pitoisuus laskee sitä mukaa, kun vettä ajetaan konttiin lisää. Vaikka 1. näytteen COD-pitoisuus on korkein, niin otettaessa huomioon ajetun veden määrä (taulukko 2) huomataan, että näyte 4 sisältää eniten COD:tä ja edustaa sitä kokonais-COD-kuormaa, joka nestepakkauskoneen pesusta syntyisi.

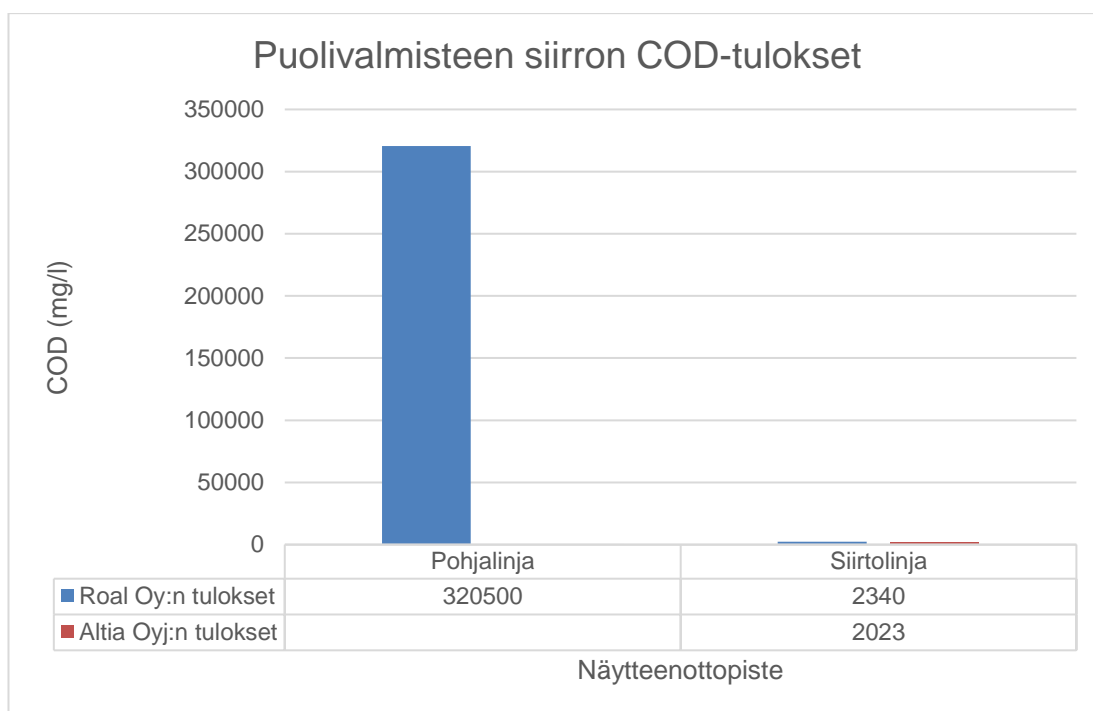


Kuva 8. Kooste nestepakkauskoneen näytteiden COD-pitoisuuksista.

Kun tarkastellaan nestepakkauskoneen näytteiden COD-pitoisuutta kuvasta 8 ja konttiin ajetun veden määrää taulukosta 2, voidaan laskea, kuinka monta kilogrammaa COD:tä nestepakkauskoneelle jäi syrjäytyksen jälkeen. Nestepakkauskoneelta otetuista näytteistä näyte 4:n pitoisuus edustaa koko konttiin ajetun vesimassan COD-pitoisuutta. Kun konttiin ajetun veden kokonaismassa on 308,5 kg ja 1 l näytettä sisältää 48 906 mg COD:tä, se tarkoittaa, että koko kontin sisältö sisältää n. 15 kg COD:tä.

### 9.1.3 Puolivalmisteen siirto

Kuvassa 9 nähdään, miten pieni COD-pitoisuus on siirtolinjaan jääneellä nesteellä verrattuna pohjalinjaan jääneellä nesteellä. Ero syntyy siitä, että pohjalinjassa on pelkkää puolivalmistetta ja siirtolinjassa taas laimeaa puolivalmisteen ja veden seosta.



Kuva 9. Kooste puolivalmisteen siirron jälkeen otettujen näytteiden COD-pitoisuuksista.

Kuvassa 9 esitettyjen COD-pitoisuustulosten ja taulukossa 3 esitettyjen kanistereihin valutettujen nestemassojen avulla voidaan laskea pohjalinjaan jääneen puolivalmisteen aiheuttaman COD-päästön suuruus. Koska pohjalinjan sisältö on selvästi puhdasta puolivalmistetta, COD-päästön laskemiseen voidaan käyttää puolivalmisteen tiheyttä ja näin saadaan COD-päästön suuruudeksi n. 14 kg. Siirtolinjasta valutetun nesteen aiheuttaman COD-päästön suuruus on laskennallisesti n. 0,5 kg.

## 9.2 Entsyymiaktiivisuusmittaukset

Entsyymiaktiivisuus määritettiin painesuodattimien suodossäiliöstä, sekä puolivalmisteen siirrosta otetuista näytteistä. Koska kaikki näytteiden sisältämä aktiivisuus on peräisin linjoihin jääneestä puolivalmisteesta ja kasvatusliuoksesta, entsyymiaktiivisuustuloksia voidaan verrata siirrossa olleen puhtaan puolivalmisteen ja painesuodatetun kasvatusliuoskonsentraatin entsyymiaktiivisuustuloksiin. Vertaamalla tuloksia keskenään voidaan laskea, kuinka monta kilogrammaa puolivalmistetta menee hukkaan kohteiden CIP-pesuissa. Näytteiden entsyymiaktiivisuustulokset ja niiden avulla lasketut tuotehävikit on koottu taulukkoon 5.

Taulukko 5. Entsyymiaktiivisuustulokset koottuna taulukkoon

Näyte	Entsyymiaktiivisuus (aktiivisuus/g)	Hukatun puolivalmisteen massa (kg)
Painesuodatin 1: suodossäiliö	943	19
Painesuodatin 2: suodossäiliö	2 480	60
Pohjalinja	146 000	49
Siirtolinja	963	1,5

### 9.3 Kohteiden aiheuttaman COD-päästön ja tuotehävikin määrä kuukaudessa

Näytteiden avulla saatiin määritettyä, kuinka paljon COD:tä ja tuotetta päätyy viemäriin kun painesuodattimet, nestepakkauskone ja puolivalmistesäiliön pohjalinja pestään. Analyysitulosten avulla voidaan arvioida kohteiden pesujen aiheuttamaa COD-päästöä kuukausittaisella tasolla. Koska eri kasvatusliuosten, puolivalmisteiden ja lopputuotteiden COD-pitoisuuksista ei ole mittaustietoa, ei voida olla varmoja, onko COD-pitoisuudessa tuotekohtaisia eroja. Kun arvioidaan kohteiden kuukausittaisen COD-päästön suuruutta, oletetaan, että eri puolivalmisteiden, kasvatusliuosten ja lopputuotteiden COD-pitoisuudessa ei ole suurta eroa. Taulukkoon 6 on koottu arviot kohteiden aiheuttamasta COD-päästöstä kuukaudessa ja siitä, mikä sen osuus on koko tehtaan kuukaudessa syntyneestä COD-päästöstä. Samalla on laskettu kohteista syntyvän tuotehävikin määrä kuukaudessa.

Taulukko 6. Kohteiden kuukaudessa aiheuttamat COD-päästöt ja tuotehävikit.

Kohde	Kohteen aiheuttama keskimääräinen COD-päästö (kg/kk)	Osuus koko tehtaan kuukauden COD-määrästä (%)	Tuotehävikki (kg/kk)
Painesuodatin 1	85	1	202
Painesuodatin 2	280	3	632
Nestepakkauskone	434	5	575 (l/kk)
Pohjalinja	87	1	283
Siirtolinja	3	0,03	9
Kaikki kohteet yhteensä	889	10	1 126 (nestepakkauskoneen osuus jätetty pois)

Nestepakkaus koneen kuukausittainen tuotehävikki on muihin tuloksiin verrattuna hyvin karkea arvio, koska nestepakkaus koneelta ei saatu näytettä, jonka perusteella voitaisiin laskea, kuinka paljon puhdasta tuotetta jäi nestepakkaus koneen välisäiliöön. Tästä johtuen nestepakkaus koneen tuotehävikki on jätetty pois kohteiden yhteisestä tuotehävikistä.

## 10 Yhteenveto

Tässä työssä haluttiin löytää ja todentaa prosessin suurimmat mahdolliset COD-päästölähteet. Suurin osa prosessissa syntyvästä COD-päästöstä syntyy prosessin CIP-pesuista, joten suurimpia päästölähteitä lähdettiin kartoittamaan tarkastelemalla, minkä kohteen CIP-pesu näyttäisi nostavan tehtaalta poistuvan jäteveden COD-pitoisuutta eniten. Tehtaan jäteveden COD-pitoisuutta mittaa anturi, jonka mittausdataa käytiin läpi ajalta 1.9.–30.12.2018. Mittausdatan avulla valittiin kolme kohdetta, joista kerättiin näytteitä COD-määrittystä varten: nestepakkaus kone, painesuodattimet ja puolivalmisteen siirto. Näytteistä mitattiin myös entsyymiaktiivisuuden määrä, jotta saataisiin selvitettyä myös pesuissa syntyvän mahdollisen tuotehävikin suuruus.

Työssä laadittu näytteenottosuunnitelma toimi hyvin, ja sen avulla saatiin kerättyä kohteista edustavia näytteitä. Kohteista kerättyistä näytteistä mitattiin COD-pitoisuus ja entsyymiaktiivisuuden määrä Roal Oy:n laadunvalvontalaboratoriossa. Lisäksi kohteista lähetettiin näytteet Altia Oyj:n laboratorioon COD-analyysia varten. Rinnakkaisten mittaustulosten avulla saatiin lisävarmuutta tulosten paikkansapitävyydelle. Jokaisesta Roal Oy:n laadunvalvontalaboratoriossa mitatusta COD-näytteestä mitattiin aina kaksi rinnakkaista näytettä. Rinnakkaisten mittaustulosten välillä ei ollut suurta hajontaa, ja kaikki mittaustulokset olivat hyvin johdonmukaisia.

Mittausten avulla saatiin selville, kuinka paljon kohteen pesusta päätyisi COD:tä jäteveeseen. Mitattu COD-määrä oli nestepakkaus koneelta n. 15 kg, painesuodattimilta yhteensä n. 35 kg ja puolivalmisteen siirrosta n. 14 kg. Kuukaudessa tämä tarkoittaa jäteveeseen päätyvää COD:tä nestepakkaus koneelta n. 434 kg/kk, painesuodattimilta n. 365 kg/kk ja puolivalmisteen siirrosta n. 90 kg/kk.

Tuotehävikkiä syntyy hukatun puolivalmisteen muodossa painesuodattimilta yhteensä n. 79 kg , puolivalmisteen siirrossa yhteensä n. 50 kg, ja hyvin karkean arvion perusteella nestepakkauskoneella n. 20 l. Kuukaudessa tuotehävikkiä syntyy painesuodattimilta n. 834 kg/kk, puolivalmisteen siirrosta n. 292 kg/kk ja nestepakkauskoneelta n. 575 l/kk.

Kun tuloksia verrataan koko tehtaalla syntyvään kuukausittaiseen COD-päästöön, huomataan, että valittujen kohteiden yhteenlaskettu päästö kattaa n. 10 % kokonaispäästöistä. Kun otetaan huomioon, että tehtaalla on kymmeniä erilaisia CIP-pesuja, joista tähän työhön valitut kolme kohdetta aiheuttavat lähes 10 % kaikesta tehtaan COD-päästöstä, koko tehtaan COD-päästön pienentäminen on hyvä aloittaa juuri näistä valituista kohteista.

Painesuodattimien aiheuttama COD-päästö johtuu pääasiassa siitä, että painesuodattimiin, piimaan lisäyssäiliöihin, flokkulantin lisäyssäiliöihin ja linjastoon jää kasvatusliuosta. Vaikka painesuodatuksen lopussa painesuodattimet, säiliöt ja linjasto syrjäytetään, vaikuttaa siltä, että syrjäytysveden määrää ei ole riittävä. Tässä työssä säiliöiden, linjaston ja painesuodattimien läpi ajettiin n. 1 500 l vettä, jolla saatiin huuhdeltua linjoihin ja säiliöihin jäävää kasvatusliuosta. On kuitenkin hyvin mahdollista, että ajetun veden määrä ei ollut riittävä huuhtelemaan kaikkea sitä kasvatusliuosta, mikä päätyisi pesun mukana viemäriin, ja että painesuodattimien pesusta aiheutuva COD-päästö on todellisuudessa suurempi. Kun verrataan painesuodatin 1:n ja painesuodatin 2:n COD-päästöjä keskenään, nähdään, että painesuodatin 2:n pesusta syntyy suurempi COD-päästö. Koska molemmat painesuodattimet syrjäytetään samalla tavalla, ero johtuu todennäköisesti siitä, että painesuodatin 2:n linjasto on huomattavasti pidempi ja siitä johtuen linjastoon jää enemmän kasvatusliuosta.

Tuotehävikkiä syntyy painesuodattimilta tämän työn tulosten perusteella n. 834 kg/kk. Yhdestä painesuodatuksesta saadaan suodatetun kasvatusliuoksen konsentroidin jälkeen kasvatuksesta riippuen useaa kertaluokkaa enemmän puolivalmistetta. Tuotantovolyyymiin suhteutettuna kuukausittainen tuotehävikki ei ole suuri. Koska tavoite kuitenkin on, että tuotehävikkiä ja COD-päästöä syntyisi mahdollisimman vähän, painesuodattimien syrjäytystä kannattaa tehostaa lisäämällä syrjäytyksessä käytettävän veden määrää. Syrjäytysveden määrää lisäämällä voidaan vähentää painesuodattimien pesusta syntyvää COD-päästöä ja tuotehävikkiä. Toisaalta kaikki

ylimääräinen syrjäytysvesi joudutaan konsentroimaan kasvatusliuoksesta pois, mikä taas pidentää sitä aikaa, mikä kuluu kasvatusliuoksen konsentsointiin. Tästä johtuen oikean syrjäytysvesimäärän arvioimisessa tulee ottaa huomioon lisääntyvä työmäärä.

Nestepakkauskoneen COD-päästö johtuu pääasiassa siitä, että nestepakkauskone syrjäytetään siten, että syrjäytysvesi ei pääse nestepakkauskoneen välisäiliölle asti laimentamaan pakattavaa tuotetta. Jos syrjäytysvesi pääsisi välisäiliölle asti laimentamaan tuotetta, asiakkaalle voisi päätyä laimeaa tuotetta, mikä voi johtaa asiakasvalituksiin. Nestepakkauskoneen pumppu ei jaksa pumpata välisäiliötä täysin tyhjäksi vaan säiliöön jää tuotetta. Kun nestepakkauskone pestään, kaikki välisäiliöön jäänyt tuote päättyy pesussa viemäriin, aiheuttaen COD-päästöjä.

Nestepakkauskoneella pakataan kuukaudessa useita erilaista tuotetta. Jokaisen erän välissä kone pestään. Koska lopputuote sisältää stabilointiaineita, sen COD-pitoisuus on huomattavasti korkeampi kuin puolivalmisteeseen. Vaikka nestepakkauskoneen tuotehävikki ei tuotantomääriin suhteutettuna ole suuri, se kuitenkin nostaa viemäriin päätyvän COD:n määrää kuukausitasolla merkittävästi. Tämä olisi mahdollista estää joko vaihtamalla nestepakkauskoneen pumppu tehokkaampaan tai sitten huuhtomalla välisäiliön sisältö erilliseen jätekonttiin, joka lähetettäisiin hävitettäväksi. Jos nestepakkauskoneen pumppu vaihdetaan tehokkaampaan, täytyy varmistaa, että tehokkaampi pumppu ei lisää riskiä pakattavan lopputuotteen laimenemisella. Jos välisäiliöön jäävä tuote lähetetään hävitettäväksi, syntyy ylimääräisiä logistiikka- ja jätteenkäsittelykustannuksia. Tämän takia täytyy tehdä laskelmia, kumpi vaihtoehtoista tulee lopulta kannattavammaksi.

Puolivalmiste on konsentroitua kasvatusliuosta, joka siirretään konsentroidin jälkeen puolivalmistesäiliöihin. Puolivalmistetta siirretään puolivalmistesäiliöstä aina tarvittava määrä säiliöstä toiseen lopputuotteita valmistettaessa. Siirrettävä määrä vaihtelee, eikä puolivalmistesäiliö aina tule tyhjäksi yhden siirron jälkeen. Jos puolivalmisteen siirto ei tyhjennä puolivalmistesäiliötä, puolivalmistesäiliön pohjalinja jää täyteen puolivalmistetta. Siirron päätyttyä säiliöiden välinen siirtolinja syrjäytetään vedellä, mutta syrjäytysvesi ei kulje lähtösäiliön pohjalinjan kautta. Pohjalinjaan jäävä puolivalmiste päättyy sellaisenaan viemäriin, kun pohjalinja pestään. Tämä aiheuttaa COD-päästöjä ja tuotehävikkiä. Jos syrjäytysvesi ajettaisiin siten, että se kulkisi pohjalinjan kautta,

voitaisiin tuotehävikkiä ja COD-päästöjä vähentää. Jotta syrjäytysvesi saadaan ajettua myös pohjalinjan kautta, vaatii se muutoksia automaatioon ja joudutaan mahdollisesti asentamaan uusia putkia pohjalinjojen yhteyteen.

Tehtaalta poistuvan jäteveden COD-pitoisuutta mittaavan anturin mittausdataa käytettiin tässä työssä suurimpien COD-päästölähteiden kartoittamiseen. Anturin mittausdata ei kuitenkaan antanut mitään johdonmukaista tietoa siitä, minkä kokoinen absorbanssiপিikki esimerkiksi nestepakkauskoneen pesusta syntyisi vastaavanlaisen tuotteen jäljiltä. Joissakin tapauksissa pesusta näyttäisi syntyvän suuri piikki ja joissakin tapauksissa absorbanssi ei muutu ollenkaan. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että pesusta syntyvä COD-sekoittuu muuhun jäteveteen. Kun yksittäisestä pesusta syntyvä COD-kuorma pääsee mittausanturille asti, niin sen alkuperää ja määrää ei voida enää selvittää. Tämän takia anturin mittausdataa ei voida käyttää pesusta syntyvien COD-määrien arvioimiseen. Kyseistä dataa voidaan kuitenkin käyttää isojen päästökohteiden merkittävyyden arvioinnissa.

Koska tämän työn kaltaista yksittäisten kohteiden COD-päästön todentamista ei ole aikaisemmin tehty Roal Oy:llä, ei ole olemassa tietoa eri puolivalmisteiden, kasvatusliuosten ja lopputuotteiden COD-pitoisuudesta. Tämän työn mittaustulokset antavat tiedon vain ennen näytteenottoa ajetun tuotteen, kasvatusliuoksen tai puolivalmisteen aiheuttamasta COD määrästä. Kohteiden aiheuttaman kuukausittaisen COD-päästön arvioimiseksi on jouduttu tekemään olettaimus, jonka mukaan eri puolivalmisteiden, kasvatusliuosten ja lopputuotteiden välillä ei ole suurta vaihtelua COD-pitoisuudessa. Todellisuudessa ainakin lopputuotteiden COD-pitoisuus vaihtelee tuotteittain sen mukaan, kuinka paljon niissä on stabilointiaineita. Tulevaisuutta varten olisi hyvä mitata jokaisesta lopputuotteesta, kasvatusliuoksesta ja puolivalmisteesta COD-pitoisuus, jotta voidaan entistä tarkemmin arvoida kohteista syntyvää COD-päästöä.

Työn tulokset osoittavat Roal Oy:n prosessista parannettavia kohteita, joilla on suuri merkitys sekä päästöjen rajoittamiseen että tuotehävikin pienentämiseen. Kartoitushetki osoittautui hyväksi tavaksi tutkia päästölähteitä ja toimii pohjana mahdollisille jatkotutkimuksille. Työssä käytetyt menetelmät kohteiden arvioinnista näytteenottosuunnitelmaan voidaan sovittaa hyvinkin erilaisten kohteiden COD-päästön

todentamiseksi. Koska prosessissa syntyvä COD on pääasiassa peräisin viemäriin päätyvästä kasvatusliuoksesta, puolivalmisteesta tai lopputuotteesta, COD-päästöjen kartoituksella voidaan päästä selville myös prosessissa syntyvästä tuotehävikistä. Tätä työtä varten laadittu näytteenottosuunnitelma, mittaustulokset sekä tulosten laskemisessa ja mittausdatan läpikäynnissä käytetyt Excel-taulukot jäävät Roal Oy:n käyttöön. Näiden, tässä työssä tehtyjen työkalujen avulla Roal Oy pystyy jatkossa etsimään uusia kohteita COD-päästöjen pienentämiseen.

## Lähteet

Aittomäki, Esa; Eerikäinen, Tero; Leisola, Matti; Ojamo, Heikki; Suominen, Ilari & Weymarn, von Niklas. 2002. BIOprosessitekniikka. Porvoo: WS Bookwell Oy.

Castrén, Johanna; Poutanen, Heikki. 2014. Päijänteen veden orgaanisen aineksen muutokset ja niiden vaikutus vedenkäsittelyyn. Verkkoaineisto. Vesitalous. <[http://vesitalous.fi/wp-content/uploads/2014/12/Vesitalous\\_1406\\_netti.pdf](http://vesitalous.fi/wp-content/uploads/2014/12/Vesitalous_1406_netti.pdf)>. Luettu 12.4.2019.

Industrial uses of enzymes. 2018. Verkkoaineisto. Sepmag. <<https://www.sepmag.eu/blog/industrial-uses-of-enzymes>>. 7.6.2018. Luettu 5.4.2019.

Jätevesien hallinta (mittaus, keräys, lähetys, seuranta). 2018. Yrityksen sisäinen dokumentti. Roal Oy.

Ksylanaasiaktiivisuuden määrittäminen. 2018. Yrityksen sisäinen dokumentti. Roal Oy.

Nollet, M.L. Leo. 2007. Handbook of water analysis second edition. Boca Raton: CRC Press.

Short introduction to Our company. 2018. Yrityksen sisäinen dokumentti. Roal Oy.

Spectroquant® COD Cell Test. 2016. Käyttöohje. Merck.

Sullivan, Dan M. 2019. Hydrolase. Verkkoaineisto. <<http://www.chemistryexplained.com/Ge-Hy/Hydrolase.html>>. Luettu 5.4.2019.

Tuoteportfolio. 2018. Verkkoaineisto. Roal Oy. <<https://www.roal.fi/tuoteportfolio/>>. Luettu 5.4.2019.

Yritysesittely. 2018. Verkkoaineisto. Roal Oy. <<https://www.roal.fi/yritysesittely/>>. Luettu 15.3.2019.

**COD-mittaustulokset**

Ensimmäinen mittaussarja				
Näyte	laimenno skerroin	mittarin antama COD-tulos (mg/l)	Mittarin antama arvio jos näyte ei määrittysrajalla.	COD-tulos huomioon (mg/l) kun otetaan laimennoskerroin
Kontrollinäyte	1	1010		1010
Kontrollinäyte	1	1000		1000
Nestepakkauskone näyte 1	5	yli määrittysrajan	liian suuri arvioitavaksi	liian suuri
Nestepakkauskone näyte 1	5	yli määrittysrajan	liian suuri arvioitavaksi	liian suuri
Nestepakkauskone näyte 2	5	yli määrittysrajan	12120	60600
Nestepakkauskone näyte 2	5	yli määrittysrajan	liian suuri arvioitavaksi	liian suuri
Nestepakkauskone näyte 3	5	yli määrittysrajan	11195	55975
Nestepakkauskone näyte 3	5	yli määrittysrajan	11430	57150
Nestepakkauskone näyte 4	5	9360		46800
Nestepakkauskone näyte 4	5	9995		49975
Painesuodatin 1:sen piimaan lisäyssäiliö	1	alle määrittysrajan	65	65
Painesuodatin 1:sen piimaan lisäyssäiliö	1	alle määrittysrajan	20	20
Painesuodatin 2:sen piimaan lisäyssäiliö	2	1015		2030
Painesuodatin 2:sen piimaan lisäyssäiliö	2	1005		2010
Painesuodatin 1:sen flokkulantin lisäyssäiliö	2	alle määrittysrajan	475	950
Painesuodatin 1:sen flokkulantin lisäyssäiliö	2	555		1110
Painesuodatin 2:sen flokkulantin lisäyssäiliö	2	2725		5450
Painesuodatin 2:sen flokkulantin lisäyssäiliö	2	2675		5350
Painesuodatin 2:sen suodossäiliö	2	4495		8990

2 (3)

Painesuodatin 2:sen suodossäiliö	2	4365		8730
Painesuodatin 1:sen suodossäiliö	2	1585		3170
Painesuodatin 1:sen suodossäiliö	2	1625		3250
<b>Toinen mittaussarja</b>				
<b>Näyte</b>	<b>laimenno skerroin</b>	<b>mittarin antama COD-tulos (mg/l)</b>	<b>Mittarin antama arvio jos näyte ei määritysrajalla.</b>	<b>COD-tulos huomioon (mg/l) kun otetaan laimennoskerroin</b>
Kontrollinäyte	1	980		980
Kontrollinäyte	1	1045		1045
Kontrollinäyte	1	1120		1120
Kontrollinäyte	1	1090		1090
Nestepakkauskone näyte 1	10	yli määritysrajan	11830	118300
Nestepakkauskone näyte 1	10	yli määritysrajan	11600	116000
Nestepakkauskone näyte 1	20	9455		189100
Nestepakkauskone näyte 1	20	9545		190900
Nestepakkauskone näyte 2	10	9575		95750
Nestepakkauskone näyte 2	10	9825		98250
Nestepakkauskone näyte 3	10	6270		62700
Nestepakkauskone näyte 3	10	6490		64900
Nestepakkauskone näyte 4	10	4865		48650
Nestepakkauskone näyte 4	10	5020		50200
Painesuodatin 1:sen piimaan lisäyssäiliö (mitattu pienemmän pitoisuuden kitillä)	1	78		78
Painesuodatin 1:sen piimaan lisäyssäiliö (mitattu pienemmän pitoisuuden kitillä)	1	95		95
Painesuodatin 1:sen flokkulantin lisäyssäiliö (mitattu pienemmän pitoisuuden kitillä)	1	1078		1078
Painesuodatin 1:sen flokkulantin lisäyssäiliö (mitattu pienemmän pitoisuuden kitillä)	1	1088		1088

3 (3)

Kontrollinäyte (mitattu pienemmän pitoisuuden kitillä)	1	1059		1059
Kontrollinäyte (mitattu pienemmän pitoisuuden kitillä)	1	1046		1046
<b>Kolmas mittaussarja</b>				
<b>Näyte</b>	<b>Laimenno skerroin</b>	<b>Mittarin antama COD-tulos (mg/l)</b>	<b>Mittarin antama arvio jos näyte ei määrittäysrajalla.</b>	<b>COD-tulos huomioon (mg/l)</b> <b>kun otetaan laimennoskerroin</b>
Kontrollinäyte	1	1180		1180
Kontrollinäyte	1	1025		1025
Pohjalinja	100	3235		323500
Pohjalinja	100	3175		317500
Siirtolinja	2	1145		2290
Siirtolinja	2	1195		2390