



UPPSALA
UNIVERSITET

UPTEC W 15016

Examensarbete 30 hp
Juni 2015

Förhållandet mellan COD och TOC i skogsindustriella avlopp

The relationship between COD and TOC in
forest industrial wastewater

Johanna Frid

REFERAT

Förhållandet mellan COD och TOC i skogsindustriella avlopp

Johanna Frid

Under tillverkningsprocessen i massa- och pappersindustrin bildas avloppsflöden i flera olika steg. Ett av de miljöbelastande utsläppen utgörs av organiskt material. Organiskt material kan mätas som biokemisk syreförbrukning (BOD), kemisk syreförbrukning (COD) eller som totalt organiskt kol (TOC). Analys av COD inkluderar ofta miljöfarliga ämnen (till exempel kvicksilver). Naturvårdsverket har under flera år aviserat att analysen kan komma att förbjudas och därmed blir analys av TOC allt mer vanligt. EU:s referensgränsvärden anges dock i COD och design av reningsanläggningar utgår oftast från COD. Detta leder till att båda parametrarna kommer att fortsätta att vara aktuella.

Med syftet att förbättra kunskapen om sambanden mellan COD och TOC för olika typer av avlopp inom massa- och pappersindustrin samlades jämförande serier över COD och TOC in från olika svenska bruk. Serierna analyserades med hjälp av regressions- och korrelationsanalys, för att sedan jämföras med medelvärdet av brukens COD/TOC-faktorer (omvandlingsfaktorer). Studien innehöll även en del där information om analyser, förbehandlingar och övergången från COD till TOC samlades in genom intervjuer med personer ute på bruken. Som en avslutande del av projektet genomfördes ett laborativt arbete i mindre skala med främsta syfte att se hur konstant omvandlingsfaktorn var över tiden.

Resultaten visade att korrelationen mellan COD och TOC ofta var hög men att omvandlingsfaktorn var beroende av typ av tillverkningsprocess och rening. Värdet på omvandlingsfaktorn varierade därför mycket mellan olika bruk och delströmmar. Bruk med tillverkningsprocesser som använder få kemikalier hade en mer lika omvandlingsfaktor sinsemellan än bruk med kemikaliekrävande processer. Dessutom gav en högre reningsgrad en lägre omvandlingsfaktor. Omvandlingsfaktorn föreföll varken påverkas av halten suspenderat material eller vara årstidsberoende. Dessutom var den också relativt konstant över tiden.

Nyckelord: Massa- och pappersbruk, avloppsvatten, BOD, COD, TOC, kvicksilver, linjär regression, korrelation, omvandlingsfaktor.

*Institutionen för informationsteknologi, Uppsala Universitet
Box 337, SE 751 05 Uppsala
ISSN 1401-5765*

ABSTRACT

The relationship between COD and TOC in forest industrial wastewater

Johanna Frid

The industrial production of pulp and paper generates wastewater in several different steps in the production chain. Organic material from the wastewater will have an impact on the surrounding environment. Biological oxygen demand (BOD), chemical oxygen demand (COD) and total organic carbon (TOC) are three ways to measure organic material. When analyzing COD, harmful substances such as mercury are often used. The Swedish Environmental Agency has for several years forecasted that this analysis might be banned, and therefore analysis of TOC has become more and more common in Sweden. However, COD is often used as a design parameter when designing new waste water treatment plants and the European Union's reference values are given as COD. Hence, both parameters will continue to be used and both need to be taken into consideration.

With the aim to improve the knowledge of the relationship between COD and TOC, data series with TOC and COD were collected. The data originated from several different Swedish pulp and paper mills, as well as from different types of waste water streams within each mill. The data series were analyzed using linear regression and correlation analysis, and then compared with the companies' mean value of the ratio between COD and TOC (the conversion factor). Information about the shift from COD to TOC, and the analyzing methods and pretreatment methods was gathered by conducting interviews with employees at the different mills. The final part of the project was a laboratory study, with the main focus to examine if the conversion factor changed over time.

The results showed that the correlation between COD and TOC often was high, but that the conversion factor depended on type of manufacturing process and waste water treatment. Mills with a low use of chemicals had a more similar conversion factor than mills with a more chemical demanding process. Furthermore, a high degree of purification resulted in a lower conversion factor. The conversion factor did not seem to depend on neither the content of suspended solids nor the time of the year. Additionally, the conversion factor was relatively constant over time.

Keywords: Pulp and paper mills, wastewater, BOD, COD, TOC, mercury, linear regression, correlation, conversion factor.

*Department of Information Technology, Uppsala University
Box 337, SE 751 05 Uppsala
ISSN 1401-5765*

FÖRORD

Det här examensarbetet har genomförts som en avslutning på Civilingenjörsprogrammet i miljö- och vattenteknik på Uppsala universitet. Examensarbetet omfattar 30 högskolepoäng och har genomförts på sektionen för Environment på ÅF Industry i Solna.Handledare har varit Åsa Sivard på ÅF och ämnesgranskare har varit Bengt Carlsson, professor i reglerteknik vid Institutionen för informationsteknologi på Uppsala Universitet. Examinator för arbetet har varit Allan Rodhe, seniorprofessor i hydrologi vid Institutionen för geovetenskaper på Uppsala Universitet.

Många personer har involverats i projektet och jag vill säga stort tack till er alla, även ni som inte nämns vid namn nedan. Åsa Sivard förtjänar ett extra stort tack för sin roll som handledare. Tack för all hjälp och stöd under hela arbetets gång. Du har rätt ut många av mina frågetecken och ditt engagemang i projektet har gjort att jag känt mig motiverad även de gånger allt inte gått som jag har tänkt mig. Jag vill även tacka alla ni andra på sektionen och affärsområdet som har hjälpt till att svara på frågor, delat med er av era tankar och framförallt sett till att jag har tyckt det varit kul att ta pendeltåget till kontoret varje morgon.

Jag vill även passa på att tacka alla ni ute på de svenska massa- och pappersbruken som har hjälpt till att sammanställa data, delat med er av information, tagit er tid till intervjuer och hjälpt till med vattenprover. Ett särskilt tack till Caroline Rådberg för en intressant guidning på Hallsta pappersbruk och hjälp med referenslösningar. Vidare vill jag tacka Johan Berthage på BergmanLabora för genomgång av TOC-analysatorer, personalen på Uppsala Vattens vattenlaboratorium för genomgång av analyser av BOD, COD och TOC, min ämnesgranskare Bengt Carlsson för stöd under projektets gång och Niklas Klinga på ÅF för hjälp med diverse transporter. Slutligen ett särskilt tack till vänner och familj – för att ni är de ni är och för att ni finns!

Johanna Frid

Uppsala, maj 2015

Copyright © Johanna Frid och Institutionen för informationsteknologi, Uppsala Universitet.

UPTEC W 15016, ISSN 1401-5765

Publicerad digitalt vid Institutionen för geovetenskaper, Uppsala Universitet, Uppsala 2015.

POPULÄRVETENSKAPLIG SAMMANFATTNING

Förhållandet mellan COD och TOC i skogsindustriella avlopp

Johanna Frid

Vid industriella processer sker ofta stora utsläpp till vatten och luft. En vanlig typ av ämnen i avloppsvatten från massa- och pappersindustrin är organiska ämnen. Alla massa- och pappersbruk har villkor för hur mycket organiskt material som får släppas ut. Mätningar sker regelbundet för att kunna kontrollera att halterna inte överskrids. Dessa villkor finns för att miljön runt omkring bruken inte ska ta skada. Ett sätt att uppskatta hur mycket de organiska ämnena påverkar vattenmiljön är att mäta hur mycket syre som förbrukas vid oxidation. Ju mer syre som förbrukas desto större miljöpåverkan. Halten organiskt material mäts traditionellt som kemisk syreförbrukning. Alltså, hur mycket syre som förbrukas när vatten reagerar med ett kemiskt oxidationsmedel. Ofta behövs kvicksilver och dikromat vid denna analys. Kvicksilver och dikromat är båda miljöskadliga ämnen. Det finns dessutom sedan 2009 ett generellt förbud mot kvicksilver enligt svensk lag. Massa- och pappersindustrin har i olika omgångar dock fått dispens för att mäta kemisk syreförbrukning med den metod som involverar kvicksilver. Det finns en metod där kemisk syreförbrukning analyseras utan att detta miljöskadliga ämne används. Denna metod skulle kunna vara ett bra alternativ till analysen med kvicksilver. Tyvärr fungerar den inte på alla typer av avlopp.

Hur ska miljöbelastande ämnen så som organiskt material kunna mätas och kontrolleras utan att analysen i sig riskerar att skada miljön? Ett alternativ till att mäta kemisk syreförbrukning är att mäta totalt organiskt kol. Alltså, hur mycket kol som finns i organisk form. Studien visar att det i de flesta fall finns ett tydligt samband mellan kemisk syreförbrukning och totalt organiskt kol. I avloppsvatten utgående till recipienten är detta samband extra tydligt. Även i andra avloppsströmmar inom bruken är sambandet oftast tydligt. Sambanden har studerats med hjälp av regressions- och korrelationsanalys och baserats på data från 22 olika svenska massa- och pappersbruk.

Vissa bruk har valt att mäta totalt organiskt kol istället för kemisk syreförbrukning. I de fall bruken har bytt analysmetod har en omvandlingsfaktor tagits fram. Denna kan användas för att översätta totalt organiskt kol till kemisk syreförbrukning. I studien varierade omvandlingsfaktorn mellan olika bruk och avloppsströmmar. I avloppsvatten från processer där få eller inga kemikalier används var omvandlingsfaktorn generellt sett mer lika mellan olika bruk. Värdet på omvandlingsfaktorn låg då också lägre än vid kemikaliekrävande processer. I avloppsströmmar med ett högt innehåll av svårnedbrytbara ämnen och oxiderbara oorganiska ämnen blev värdet högt. Vidare gällde att ju mer fullständig rening, desto lägre värde på omvandlingsfaktorn. Dessutom verkade inte tiden på året eller hur mycket suspenderande ämnen som finns i vattnet påverka värdet.

Varför mäter då inte alla bruk sina utsläpp som totalt organiskt kol? Även om det finns en tydlig korrelation är det ingen självklarhet att ett bruk bör gå över till att mäta totalt organiskt kol. Kemisk syreförbrukning är ett mer direkt mått på hur recipienten kan påverkas än vad totalt organiskt kol är. För att förstå och påverka reningsprocessen underlättar det också att mäta kemisk syreförbrukning. Detta beror på att det finns mycket mätningar tillbaka i tiden som det går att referera till. En annan aspekt är att många av de referensvärden för utsläpp som finns, bland annat inom EU, är kopplade till kemisk syreförbrukning. Även design av reningsanläggningar utgår från denna parameter.

Svar från intervjuer med personer ute på bruken visade att totalt organiskt kol analyseras med något olika metoder. Alla metoder är dock godkända enligt Svensk standard och får relativt jämförbara resultat. Intervjuerna visade också att prover inte alltid förbehandlas på samma sätt på olika bruk. Det framkom även att det finns fler anledningar till att gå över till totalt organiskt kol än bara den juridiska och miljömässiga. Arbetsmiljö, ekonomi och rent praktiskt hur analyser går till angavs också som bidragande faktorer till en övergång.

Resultaten från arbetet bidrar med kunskap i frågan om förhållandet mellan kemisk syreförbrukning och totalt organiskt kol. Studien öppnar för vidare diskussion om hur problematiken bör hanteras. Hur uppskattas miljöbelastningens storlek bäst utan att riskera att andra miljögifter kommer i omlopp? För bruk som planerar att gå över till att mäta totalt organiskt kol kan studien även underlätta denna övergång. Till dess att det finns en fungerande kvicksilverfri metod att mäta kemisk syreförbrukning i avlopp från massa- och pappersbruk kommer diskussionen om en övergång till totalt organiskt kol fortsätta att vara aktuell.

ORDLISTA

ADt	Ton lufttorr massa vid 90 procent torrhalt.
BAT	Best Available Technique, bästa tillgängliga teknik.
BOD	Biological Oxygen Demand, den biokemiska syreförbrukningen anger hur mycket syre mikroorganismer förbrukar under givna förhållanden. BOD ₅ innebär en inkubationsperiod på fem dygn och BOD ₇ innebär en inkubationsperiod på sju dygn.
BREF	Best Available Techniques Reference Document, referensdokument för bästa tillgängliga teknik.
COD	Chemical Oxygen Demand, den kemiska syreförbrukningen anger hur stor mängd av ett specifikt oxidationsmedel som under givna förhållanden reagerar med ett vattenprov.
CMP	Chemimechanical Pulp, kemimekanisk massa, massa som framställs via mekanisk och kemisk behandling.
CTMP	Chemithermomechanical Pulp, kemitermomekanisk massa, framställs under tryck via mekanisk och kemisk behandling.
Delignifiering	Kemisk process för att avlägsna ligninet från pappersmassan.
DO	Dissolved Oxygen, halten löst syre.
ECF-blekning	Elemental Chlorine Free, blekning utan elementärt klor.
Extraktivämnen	Ämnen i ved som kan orsaka kletiga avsättningar i processen, till exempel fett- och hartssyror.
Fluting	En veckad typ av pappersprodukt som används vid tillverkning av wellpapp.
Högutbytesmassa	Pappersmassor som tillverkas med höga vedutbyten, det vill säga större delen av veden blir till massa.
IED	The Industrial Emission Directive, EU:s industriutsläppsdirektiv med syfte att minska miljöutsläppen från industrin.
Indunstning	Del av sulfatprocessens återvinningssystem där använd kok- och tvättvätska avdunstar.
Integrerat bruk	Tillverkar både massa och papper, utan mellanliggande torkning av massan före pappersmaskin.

Kausticering	Natriumkarbonat omvandlas till natriumhydroxid med hjälp av släckt kalk.
Lignin	Organisk polymer som håller samman fibrerna i veden.
Lump	Slitna och uttjänade textilier, kan användas till att göra pappersmassa.
Magnefitpappersmassa	Pappersmassa framtagen via en särskild typ av sulfitprocess.
NDIR-detektor	Non Dispersive InfraRed, spektroskopisk detektor som bland annat används för att bestämma gashalter.
NPOC	Non-Purgeable Organic Carbon, totalhalt icke flyktigt organiskt kol. Det organiska kol som återstår efter att oorganiskt kol drivits av genom surgörning och bubbling med syntetisk luft.
NSSC-massa	Neutral Sulphite Semi-Chemical pulp, massa med högt vedutbyte som framställs vanligen från lövträd via en halvkemisk och halvmekanisk process.
Ointegrerat bruk	Tillverkning av antingen enbart massa eller enbart papper.
Raffinör	Maskin som sönderdelar grövre slipmassa.
Raffinörmassa	Massa som tas fram genom att skivraffinörer maler sönder flis mellan två plattor, varav minst en roterar.
Slipmassa	Massa som tas fram genom att ved pressas mot en fuktad och roterande slipsten.
Stripper	Avskiljer lättflyktiga föreningar som till exempel svaveldioxid från avloppsvatten.
SÄ_{GF/A}	Halt suspenderad substans vid vakuumfiltrering genom ett glasfiberfilter.
SÄ₇₀	Halt suspenderad substans vid vakuumfiltrering genom en finmaskig viraduk, med masktäthet 70 mikrometer.
TC	Total Carbon, totalt kol ($TC = TIC + TOC$).
TCF-blekning	Total Chlorine Free, blekning helt utan klorhaltiga kemikalier.
TIC (även IC)	Total Inorganic Carbon, totalt oorganiskt kol.
TMP	Thermomechanical Pulp, termomekanisk massa, massa som framställs som raffinörmassa men under tryck.

TOC	Total Organic Carbon, totalt organiskt kol.
Utskott	Papper eller kartong som sorterats ut under processen, återanvändes oftast.
Ymp	Lösning som tillsätts vid BOD-analys för att få tillräckligt stor mängd bakterier i provlösningen.
Ytlimning	Papper eller kartong bestryks med stärkelselim för att öka ytstyrkan.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1.	INLEDNING	1
1.2	SYFTE OCH MÅL.....	1
2.	BAKGRUND OCH TEORI	2
2.1	MASSA- OCH PAPPERSINDUSTRIN	2
2.1.1	Tillverkningsprocess.....	2
2.1.2	Avlopp – flöden och rening.....	4
2.2	MÄTMETODER FÖR ORGANISK BELASTNING	5
2.1.3	Biokemisk syreförbrukning, BOD.....	5
2.1.4	Kemisk syreförbrukning, COD.....	6
2.1.5	Totalt organiskt kol, TOC.....	8
2.1.6	Teoretiskt förhållande mellan COD och TOC.....	9
2.1.7	Förbehandling.....	10
2.3	TIDIGARE UNDERSÖKNINGAR	11
2.4	LAGSTIFTNING	12
3.	METODER.....	13
3.1	INSAMLING AV DATA.....	13
3.2	STATISTISK ANALYS	14
3.3	INTERVJUER OCH METODIK FÖR OMVANDLING MELLAN COD OCH TOC	16
3.4	KOMPLETTERANDE MÄTNINGAR	16
4.	RESULTAT OCH OBSERVATIONER.....	17
4.1	STATISTISK ANALYS	17
4.1.1	Korrelation och signifikans	17
4.1.2	Utgående vatten till recipient.....	18
4.1.3	Inkommande avloppsvatten till reningsverk	21
4.1.4	Interna delströmmar.....	22
4.1.5	Förändring av omvandlingsfaktor mellan reningsstegen	24
4.1.6	Analys av årstidsvariationer	26
4.1.7	Inverkan av suspenderande ämnen på förhållandet COD till TOC.....	28
4.2	SAMMANFATTNING AV INTERVJUER	28
4.3	KOMPLETTERANDE MÄTNINGAR	31
5.	DISKUSSION	32
6.	SLUTSATSER	37

7. REFERENSER	39
7.1 LITTERATURKÄLLOR OCH INTERNETREFERENSER	39
7.2 MUNTliga KÄLLOR.....	41
BILAGOR	42
BILAGA A – TABELL MED DELSTRÖMMAR	42
BILAGA B – ANALYS AV COD _{Cr} MED AMPULLMETODEN	44
B.1 Kemi.....	44
B.2 Konservering.....	44
B.3 Spädning	44
B.4 Provberedning.....	44
B.5 Analys	45
B.6 Referenslösning	45
BILAGA C – ANALYS AV TOC MED ANALYSATOR	46
C.1 Kemi.....	46
C.2 Konservering.....	47
C.3 Spädning	47
C.4 Provberedning.....	47
C.5 Analys	47
C.6 Referenslösning	47
BILAGA D – TABELL ÖVER BAT-UTSLÄPP	48
BILAGA E – INTERVJUFRÅGOR	49
E.1 Frågor till bruk med utsläppsvillkor i TOC.....	49
E.2 Frågor till bruk med utsläppsvillkor i COD men som mäter i TOC	49
E.3 Frågor till bruk med utsläppsvillkor i COD men som har jämförande serier över COD och TOC.....	50
BILAGA F – TABELL ÖVER RESULTAT FRÅN STATISTISK ANALYS.....	52
BILAGA G – GRAFER ÖVER RESULTAT FRÅN STATISTISK ANALYS.....	60
BILAGA H – TABELL ÖVER ÅRSTIDSVARIATIONER.....	81
BILAGA I – GRAFER ÖVER ÅRSTIDSVARIATIONER.....	85
BILAGA J – SUSPENDERANDE ÄMNEN.....	100
BILAGA K – KOSTNADSANALYS.....	105
BILAGA L – METODJÄMFÖRELSE	109
L.1 Förutsättningar	109
L.2 Linjär regression.....	109

L.3 Summeringsmetoder	110
L.4 Jämförelse av linjär regression och summeringsmetoden.....	111
L.5 Simulering med vitt brus	112
L.6 Simulering med vitt brus och outlier.....	113
BILAGA M – METODIK FÖR OMVANDLING MELLAN COD OCH TOC	115
M.1 Mätningar	115
M.2 Hantering av data	115
M.3 Uppföljning	116

1. INLEDNING

I industriella processavlopp mäts organiskt material, ofta i både in- och utlopp i reningsanläggningens olika steg. Mätningen visar hur stor belastningen är in till reningsverket från industrin och hur väl reningen där fungerar. Genom att mäta det organiska materialet i utgående vatten går det att uppskatta den ökade syreförbrukningen som, till följd av utsläppen från industrin, sker i recipienten. Det organiska materialet kan mätas som BOD (biokemisk syreförbrukning), COD (kemisk syreförbrukning) eller TOC (totalt organiskt kol). BOD anger hur mycket organiskt material mikroorganismerna klarar av att bryta ned och är på så vis den parameter som tydligast skildrar vad som händer vid biologisk rening.

Inom den svenska skogsindustrin har COD länge använts som standardanalys, men på senare tid har det blivit allt mer vanligt att istället analysera TOC. Övergången beror bland annat på att analysmetoden för COD i vissa fall inkluderar kvicksilver. BOD mäts fortfarande då och då för att få en tydligare bild av hur reningen fungerar. Det räcker dock inte att mäta BOD som enskild parameter eftersom mätningen tar lång tid. Av samma anledning är BOD olämplig som driftparameter. De bruk som har gått över till att mäta TOC istället för COD har under en övergångsperiod mätt båda parametrarna och tagit fram en omvandlingsfaktor mellan dem. Förhållandet mellan COD och TOC varierar dock beroende på typ av bruk och delavlopp, därmed finns det fortfarande en stor osäkerhet gällande sambandet COD till TOC. Även förbehandlingen av proverna kan variera, framförallt mellan olika bruk. Olika förbehandling kan leda till varierande analysresultat och skillnader i behandlingsmetod är därmed en osäkerhet som måste tas i beaktande.

Vid design av reningsanläggningar och beräkning av syresättning och slamproduktionsfaktorer är det fortfarande vanligast att utgå från COD eller BOD. Dessutom utgår gränsvärden i referensdokument till Europeiska Unionens (EUs) industriutsläppsdirektiv (IED) gällande bästa möjliga teknik (BAT) från COD och inte från TOC. Då båda parametrarna kommer att fortsätta att vara aktuella finns det ett behov av att tydliggöra sambandet mellan COD och TOC.

1.2 SYFTE OCH MÅL

Det övergripande målet med examensarbetet var att förbättra kunskapen gällande sambanden mellan COD och TOC för olika typer av avlopp inom massa- och pappersindustrin. För att förbättra kunskapen syftade examensarbetet till att:

- Tydliggöra normala samband mellan COD och TOC för delavlopp i olika tillverkningsprocesser och från olika bruk med hjälp utav regressions- och korrelationsanalys.
- Studera eventuella årstidsvariationer och inverkan från suspenderande ämnen på förhållandet mellan COD och TOC.
- Undersöka vilka förbehandlingsmetoder och analyser som används idag, hur rapportering ser ut och hur en eventuell övergång från COD till TOC har sett ut.
- Ta fram en metodik för hur förhållandet mellan COD och TOC kan bestämmas.

2. BAKGRUND OCH TEORI

Avloppsflöden från massa- och pappersindustrin genereras vid olika steg i tillverkningsprocessen och vattnets innehåll varierar i delströmmarna. Vilken typ av reningsprocess som bruken använder vid rening av avloppsvattnet skiljer sig åt. Vanligtvis består reningsprocessen av en aktivslamprocess, luftade dammar eller någon annan typ av biologisk rening. Organiskt material analyseras som BOD, COD eller TOC; allt fler bruk mäter TOC till följd av juridiska aspekter. Vidare tyder tidigare studier på att korrelationen mellan COD och TOC ofta är hög.

2.1 MASSA- OCH PAPPERSINDUSTRIN

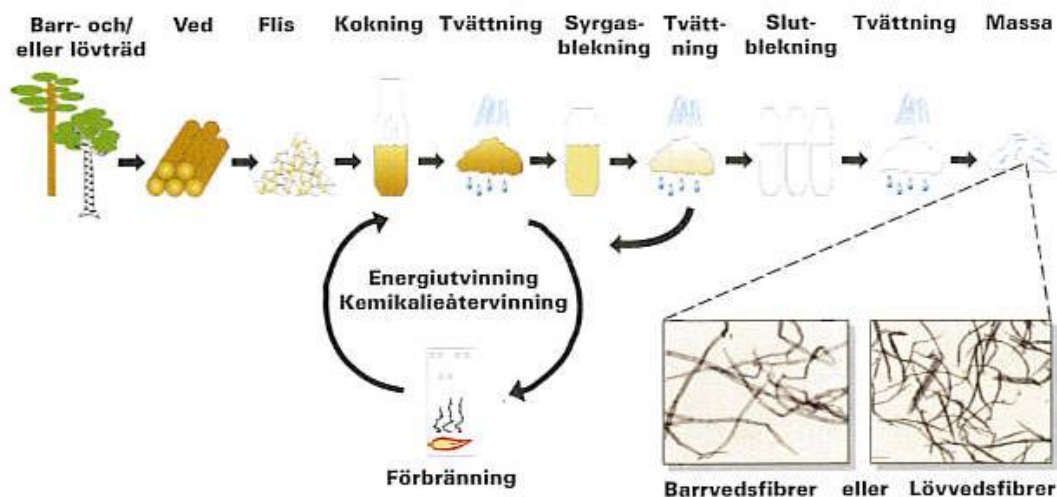
Det har länge funnits papperstillverkning i Sverige och tekniken har utvecklats över tiden. Idag framställs pappersmassa på antingen mekanisk eller kemisk väg. Till följd av de många arbetstillfällena branschen erbjuder och till följd av att exporten av produkter är stor utgör skogsindustrin en viktig del av Sveriges ekonomi. Liksom för alla typer av industrier genererar massa- och pappersindustrin avloppsflöden som måste renas.

2.1.1 Tillverkningsprocess

Om inte annat anges bygger hela detta kapitel på Hultman (1998). I Sverige började tillverkningen av papper under 1500-talet och efter att det första pappersbruket startade växte industrin successivt till. I början av 1800-talet fanns ett hundratal små bruk i hela Sverige. I och med industrialiseringen ökade efterfrågan på papper, vilket i sin tur drev på produktionen och teknikutvecklingen. Under 1900-talet lades en hel del bruk ned, men det skedde även en viss utbyggnad. Tidigare hade industrin varit mest inriktad på finpapper men nu började allt mer av produktionen inkludera kartong och tidningspapper. Till en början användes textiltfiber från lump som råvara men det kom sedan att ersättas av slipmassa från ved. Tillverkning av papper från dessa råvaror var ibland omständigt och bitvis olönsamt. Det fanns också ett behov av att ta fram massor med andra typer av kvalitéer. Till följd av detta utvecklades nya tekniker och massa började framställas även på kemisk väg. I Sverige tillverkas idag både mekanisk och kemisk massa, varav cirka dubbelt så mycket kemisk som mekanisk. Produktionen av massa sker i både integrerade och ointegrerade bruk. De integrerade bruken tillverkar både massa och papper medan de ointegrerade tillverkar antingen massa eller papper.

Mekanisk massa inkluderar både slipmassa och raffinörmassa. Framställningen innebär att ved sönderdelas så att träfibrerna kan friläggas och bearbetas mekaniskt. Slipmassa tas fram genom att veden pressas mot en fuktad och roterande slipsten. Raffinörmassa tas fram genom att skivraffinörer mal sönder flis mellan två plattor, varav minst en roterar. I båda processerna är det trycket och värmen från friktionen som bearbetar fibrerna. När mekanisk massa bleks tillsätts kemikalier som omformar ligninet i veden, så kallad ligninbevarande blekning. Kemikalierna löser alltså inte ut ligninet utan det blir kvar i massan (det är av denna anledning papper tillverkad av mekanisk massa gulnar vid solljus). Natriumditionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), väteperoxid (H_2O_2) och natriumhydroxid (NaOH) är vanliga blekmedel för att få ljusare mekanisk pappersmassa.

Vid kemisk massaframställning kokas vedflis under tryck tillsammans med en kemisk vätska. Kemikalierna frilägger fibrerna och löser ut ligninet i veden (figur 1). Sulfatmetoden och sulfatmetoden är de två vanligaste alternativen. I sulfatmetoden används en alkalisk vätska (natriumhydroxid) och metoden är den vanligaste idag. I sulfatmetoden, som var vanligast i början av teknikutvecklingen, används en sur eller neutral kokvätska (natriumsulfid, Na_2S). Vid blekning av kemisk massa tillsätts ligninborttagande ämnen, som klordioxid, syrgas och väteperoxid. I fabriker med sulfatmetoden används ofta först syrgas som delignifierar massan och sedan bleks massan i blekeriet i olika steg med mellanliggande tvättsteg. Samtliga bruk med tillverkning av blekt sulfatmassa i Sverige har ett syrgasdelignifieringssteg. En vanlig metod är blekning utan elementär klor (ECF-blekning) där klordioxid används för att bleka massan i växlande sura och alkaliska steg. Väteperoxid kan användas i ett eller flera steg av ECF-blekningen. Det är också möjligt att bleka helt utan klorhaltiga kemikalier (TCF-blekning). Blekning sker vanligtvis med natriumhydroxid, väteperoxid, syrgas och komplexbildare, men även ozonbehandling är möjligt.



Figur 1 Ett översiktligt exempel på tillverkningsprocessen för kemisk massa (Hultman, 1998, med tillstånd).

Det går också att framställa massa från returpapper. Insamlat papper och kartong löses upp i vatten och skärs sönder för att sedan tvättas med kemikalier så att gammal tryckfärg försvinner. Innan massan är färdig sker en slutrening där klister och dylikt tas bort. Returpappersmassa bleks med väteperoxid.

Från massan framställs sedan papper. Vilken typ av papper eller kartong som produceras avgör vilken massa som används i processen. Massan blandas med vatten och fyllnadskemikalier och sprids ut jämnt över en genomsläpplig plastduk. Massan avvattnas och pressas genom roterande valsar, för att sedan torkas över ångvärmda cylindrar. Eventuellt sker även någon form av ytbehandling innan pappret rullas upp på rullar.

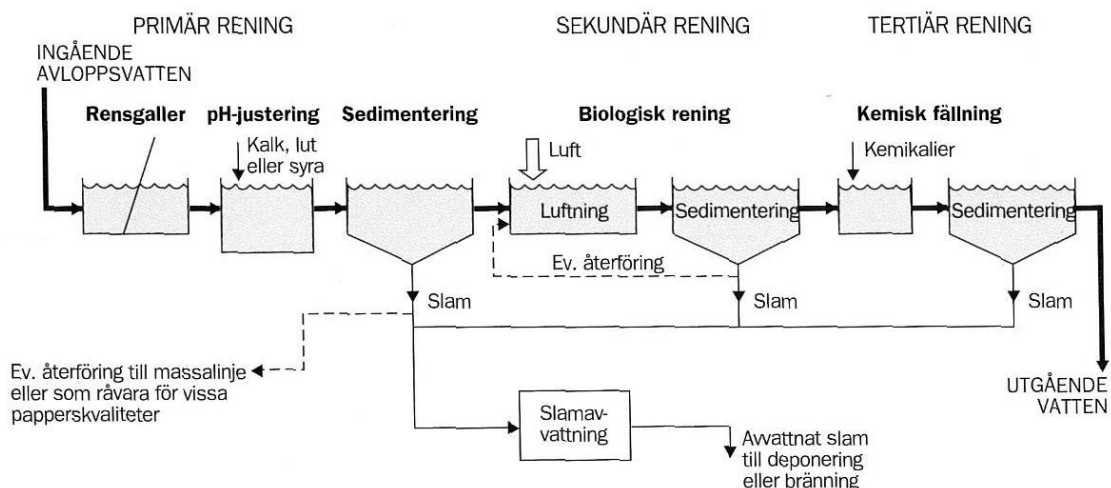
2.1.2 Avlopp – flöden och rening

Under tillverkning av massa och papper genereras avloppsvatten i flera steg i processen. Vilken typ av avloppsvatten som bildas beror på vad för process som används vid tillverkningen och vad som tillverkas (tabell A1 och figur A1, bilaga A).

Avloppsströmmar med olika slamtyper tillkommer även från reningsprocessen (Sivard och Ericsson, 2011).

Enligt Gilbert m.fl. (2003) består den stora delen av utsläppen från massa- och pappersindustrin av suspenderande ämnen, syreförbrukande ämnen, pH-förändrande ämnen, metaller, närsalter, klorerade organiska föreningar och klorat. Olika avlopp har olika andelar organiskt och oorganiskt material. När det gäller närsalter har processavloppen från skogsindustrin ofta låg andel närsalter jämfört med kol. För att underlätta den biologiska reningen är det därför vanligt att tillsätta kväve och fosfor. De utsläpp av kväve och fosfor som sedan sker till recipienten beror på att doseringen är svåroptimerad. Hultman (1998) anger att det mesta av det organiska materialet som släpps ut från de olika processtegen består av utlöst veds substans. Ämnena i veds substansen är syreförbrukande och för höga utsläpp till recipienten kan bland annat leda till övergödning, syrebrist och biologiska effekter på flora och fauna.

Följande stycken bygger på Gilbert m.fl. (2003) och behandlar reningens processen för avloppsvatten. Processerna i massa- och papperstillverkning använder mycket vatten och fokus har sedan länge legat på att rena vattnet direkt vid industrin. Reningen av avloppsvattnet sker oftast i ett externt reningsverk direkt vid bruket (figur 2).



Figur 2 Exempel på reningssteg vid extern rening av avloppsvatten från massa- och papperstillverkning, få reningsanläggningar involverar alla steg (Hultman, 1998, med tillstånd). Bilden är något modifierad jämfört med originalet.

Den primära reningen består av mekanisk rening med syfte att avskilja suspenderande ämnen. Vattnet passerar först ett rensgaller och ibland ett sandfång för att avskilja större partiklar. Sandfång är dock ovanliga inom massa- och pappersindustrin. De mindre suspenderande ämnena avskiljs sedan via sedimentation eller flotation. I det primära steget kan det finnas en kemisk fällning för att reducera svårnedbrytbara ämnen och för

att avtoxifiera vattnet. Den sekundära reningen består av ett biologiskt steg med syfte att reducera löst organiskt material och minska toxiciteten ytterligare. Den vanligaste typen av biologisk rening är någon variant av aktivslammetoden (som i figur 2). Den aeroba reningen består ibland av stora luftade dammar och ibland av mindre (mer kompakta) steg, ofta med bärrmaterial. I den biologiska reningen reduceras även vid rätt förhållanden klorat som bildas vid blekning med kloridoxid. Denna reduktion sker vid låga syrehalter. Tertiär rening nyttjas om den sekundära reningen inte är tillräcklig. Den kan ses som ett kompletterande steg till den sekundära reningen och reducerar de högmolekylära föreningarna som inte reduceras i det biologiska steget. Det tertiära steget består oftast av kemisk fällning med metallsalter, med syfte att reducera fosfor och organiskt material. De flockar som bildas resulterar efter avskiljning i en minskning av suspenderade ämnen, mindre partiklar i lösning och icke biologiskt nedbrytbart material. Membranrening är ett möjligt alternativ för att rena vissa delströmmar separat och för rening av vatten som återanvänds i tillverkningsprocessen.

2.2 MÄTMETODER FÖR ORGANISK BELASTNING

BOD, COD och TOC är tre vanliga sätt att ange föroreningsgraden av organiskt material i avloppsvatten och naturliga vatten. BOD visar tydligast hur väl den biologiska reningen fungerar men analysen tar lång tid. Analys av COD tar kortare tid och mäter liksom BOD oxiderbart material fast på kemisk väg. Analysmetoden som används för COD inkluderar dock ofta miljöfarliga ämnen. Analys av TOC tar kort tid och inkluderar inga miljöfarliga ämnen, men mäter organiskt kol istället för oxiderbart material.

2.1.3 Biokemisk syreförbrukning, BOD

Följande stycke om den biokemiska syreförbrukningen bygger på *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1999a). BOD anger hur mycket syre mikroorganismer förbrukar under givna förhållanden. Genom att mäta BOD går det att bestämma syreförbrukningen hos avloppsvatten och på så sätt uppskatta miljöbelastningen av utsläppen. Det är möjligt att erhålla BOD-värden för alla slags vatten, men förbehandling kan vara nödvändigt om störande ämnen finns i vattnet. Till exempel går det att förhindra att kväveförbrukning inkluderas i värdet för BOD genom att tillsätta en hämmande kemikalie.

Enligt SIS-Miljö och energi (1998) bestäms mängden BOD genom att halten löst syre (DO) mäts direkt innan och efter en inkubationsperiod. Mätningen görs med hjälp av en syremätare och skillnaden i DO motsvarar BOD-värdet. I Sverige är inkubationsperioden normalt sju dygn, därför anges BOD ofta som BOD₇. Under denna period hålls provets temperatur konstant på 20°C och eventuellt tillsätts saltsyra (HCl) eller natriumhydroxid (NaOH) innan inkubationen för att pH ska hamna mellan 6 och 8. Vid analys av BOD är det nödvändigt att det finns bakterier för att processen ska kunna ske. Ofta används kommunalt avloppsvatten som ymp för att få igång en snabb biokemisk oxidation. Det kommunala avloppsvattnet innehåller stora mängder bakterier och är relativt enkelt att få tag på.

Vidare anger SIS-Miljö och energi (1998) att noggrannhet och precision i analysen bland annat påverkas av andelen löst och partikulärt material, samt av hur mycket av det fasta materialet som flyter respektive sjunker. För att olika mätningar ska vara jämförbara är det nödvändigt att nyttja standardproceduren enligt Standardiseringskommissionen i Sverige. Standardprocedur finns för både bestämning av BOD och av DO. Analysen är användbar eftersom den går att tillämpa med hög precision även om störande ämnen är närvarande, förutsatt att förbehandlingen sker korrekt. Av BOD, COD och TOC är BOD den parameter som bäst beskriver hur väl den biologiska reningen fungerar. Nackdelen är att det tar lång tid att få fram resultaten och därför kan en reningsprocess inte styras direkt med avseende på BOD.

2.1.4 Kemisk syreförbrukning, COD

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1999b) förklarar den kemiska syreförbrukningen, COD. Värdet på COD anger hur stor mängd av ett specifikt oxidationsmedel som under givna förhållanden reagerar med ett vattenprov. Organiska föreningar oxideras till oorganiska slutprodukter och mängden oxideringsmedel som förbrukas anges i syreekvivalenter. Även oorganiska föreningar oxideras men ofta utgör inte dessa en lika stor andel som de organiska. Enligt van Haandel och van der Lubbe (2007) kan det teoretiska värdet för COD per massenhet för en organisk förening $C_nH_aO_b$ beräknas som

$$COD_t = \frac{8 \cdot (4 \cdot n + a - 2 \cdot b)}{(12 \cdot n + a + 16 \cdot b)} \quad (1)$$

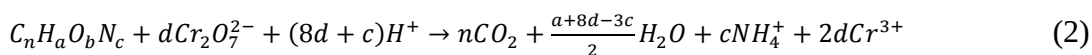
Ekvationen utgår från stökiometrin vid oxidering av organiskt material och molvikterna för kol och syre.

Enligt Metcalf och Eddy (2003) är COD och BOD liknande parametrar eftersom båda värdena anger hur mycket oxiderbart material som finns. I praktiken skiljer sig dock COD från BOD på grund av att biologiskt svåroxiderbara organiska föreningar (som till exempel lignin) och oorganiska föreningar kan oxideras vid kemisk men inte vid biologisk oxidation. På så vis kan COD visa högre värden än BOD. Dessutom kan det finnas ämnen med toxisk inverkan på de mikroorganismer som används vid mätning av BOD, vilket hämmar den biologiska men inte den kemiska oxidationen. Sker kemisk fällning innan den biologiska reningen kommer BOD och COD i det renade avloppsvattnet dock att vara ungefär lika stora. Enligt *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1999b) är en fördel med analys av COD jämfört med analys av BOD att resultaten erhålls inom några få timmar istället för efter flera dagar.

Av Kemiska vattenundersökningar (1991) framgår att hantering av prover, koncentration hos lösningar, mängd tillsatta kemikalier, oxidationstid och reaktionstemperatur är några exempel på faktorer som påverkar analysresultaten. För att olika mätningar ska vara jämförbara är det nödvändigt att nyttja standardproceduren enligt Standardiseringskommissionen i Sverige (liksom för BOD). För COD används två olika standardmetoder – oxidation med dikromat (COD_{Cr}) och oxidation med

permanganat (COD_{Mn}). COD_{Cr} används främst när vattnet innehåller höga koncentrationer av organiska föreningar. Enligt SIS standardiseringsgrupp (1981) används COD_{Mn} för mindre förorenade vatten, exempelvis vid recipientundersökningar. Detta eftersom permanganat är ett svagare oxidationsmedel än dikromat. För skogsindustrier och i fortsättningen i denna rapport (om inte annat nämns) syftar COD på COD_{Cr} .

Det idag vanligaste sättet att mäta COD är att använda enklare ampulltester med fördoserad reagens (bilaga B). Avloppsvattenprovet injiceras i en ampull som sedan kokas under två timmar. När provet har svalnat används spektrofotometri för att göra en kolorimetrisk mätning. Genom att jämföra med en kalibreringskurva visar analysen hur mycket oxidationsmedel som har förbrukats och därmed även det förbrukade syret. Ekvation (2) från Metcalf och Eddy (2003) illustrerar organiskt kväve som reduceras vid oxidation med dikromat.



där
$$d = \left(\frac{2n}{3} + \frac{a}{6} - \frac{b}{3} - \frac{c}{2} \right)$$

Ampullanalysen är godkänd som analysmetod. Den motsvarar standardproceduren men förprogrammerade kalibreringskurvor och program minskar arbetstiden (Hach Lange, 2006). Enligt *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1999b) står kloridjoner (Cl^-) för de främsta störningarna vid COD-analys. Genom att bilda fällningar med de tillsatta katalysatorerna begränsar kloridjoner den oxiderande förmågan hos oxidationsmedlet. Av denna anledning är det svårt att göra korrekta COD-analyser på vatten med hög salthalt. Andra halider kan ha motsvarande inverkan men är ofta mindre förekommande än klorider. Oxidation av oorganiskt material som till exempel nitrit och tvåvärt järn innebär också en störning vid mätning av COD. Vid många analyser av COD_{Cr} är det nödvändigt att tillsätta kvicksilversulfat för att hämma inverkan från kloridjoner. Kemikalieinspektionen (2014) anger att kvicksilver är ett miljögift och att det enligt svensk lag finns ett generellt förbud mot ämnet sedan 1 juni 2009. En dispens för användandet av kvicksilverföreningar i ampuller för COD-analys infördes dock i samband med förbudet och dispensen har förlängts sedan dess. I nuläget gäller den till och med den 31 december 2016. Enligt Sjöström (1975) innehåller dock en del skogsindustriella avlopp låga halter kloridjoner, vilket kan göra det möjligt att analysera COD_{Cr} med den kvicksilverfria metoden.

I början av 2015 startade Käppalaförbundet ett projekt där en innovationsupphandling utlystes. Projektet finansieras med bidrag från Vinnova. Målet är att utveckla en kvicksilverfri analysmetod för COD i avloppsvatten, som fungerar även vid höga kloridhalter. Metoden bör även vara dikromatfri och snabbt kunna tas i bruk efter upphandlingen. Slutrapporten är planerad till augusti 2015 (Vinnova, 2014). Går detta projekt som förväntat kommer det inom en snar framtid troligtvis att finnas fler kvicksilverfria alternativ till att analysera COD.

2.1.5 Totalt organiskt kol, TOC

I *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1999c) framgår att totalt organiskt kol, TOC, anger hur mycket organiskt kol ett vattenprov innehåller. Vid analys av TOC erhålls inga resultat av vad för typ av organiskt material som finns i vattnet, utan endast den totala halten löst och partikulärt organiskt material. För TOC har oxidationsstadiet hos ämnena i vattnet ingen inverkan. Det är inte heller någon risk att oorganiska ämnen eller andra organiskt bundna ämnen än kol mäts och på så vis inverkar på resultatet. Enligt van Haandel och van der Lubbe (2007) kan TOC per massenhet för en organisk förening $C_nH_aO_b$ teoretiskt beräknas som

$$TOC_t = \frac{12 \cdot n}{(12 \cdot n + a + 16 \cdot b)} \quad (3)$$

Ekvationen utgår från stökiometrin vid oxidering av organiskt material och molvikterna för kol och syre.

För att analytiskt bestämma halten TOC är det i enlighet med SIS-Miljö och energi (1997) nödvändigt att först eliminera det oorganiska kolet genom att omvandla det till koldioxid (CO_2). Detta uppnås genom att tillsätta syra i provet. När provet är fritt från oorganiskt kol oxideras det organiska kolet till koldioxid genom förbränning, ultraviolett strålning eller tillsats av oxidationsmedel. Koldioxiden kan sedan mätas med till exempel infraröd spektrometri, titrering eller koldioxidkänsliga elektroder. Denna metod kallas avdrivningsmetoden. Förbränning ger normalt sett något högre värden än strålning och tillsatts av oxidationsmedel. Detta beror på att svårnedbrytbara föreningar och partikulärt material når en fullständig förbränning men oftast inte en fullständig oxidation. En annan metod är differensmetoden vilken innebär att totalt kol (TC) och totalt oorganiskt kol (TIC) mäts i provet. TOC beräknas genom att ta skillnaden mellan TC och TIC.

Inom skogsindustrin är det vanligast att mäta TOC med hjälp av avdrivningsmetoden, antingen med ampulltester eller med TOC-analysatorer för kontinuerlig mätning. Vid analys med ampuller injiceras avloppsvattnet i en ampull med fördoserad reagens (Hach Lange, 2006). Provet placeras sedan i en spektrofotometer där det sker en kolorimetrisk mätning. Det erhållna värdet jämförs med en kalibreringskurva och den totala avdrivna koldioxiden motsvarar mängden organiskt kol i provet. Berthage (Muntlig kommunikation, 2015a) anger att avdrivningsmetoden är ett vanligt alternativ vid mätning av TOC med en TOC-analysator (bilaga C). Provet surgörs då först med saltsyra för att pH ska hamna under två och oorganiskt kol oxideras till koldioxid. I analysatorn bubblas sedan provet med syntetisk luft för att få bort oorganiskt material. Det kol som är kvar består av icke flyktigt organiskt kol (NPOC) vilket antas motsvara TOC. Till sist skickas provet till ett förbränningsrör där det organiska kolet förbränns och bildar koldioxid. Mängden koldioxid mäts i en IR-detektor och det slutliga värdet erhålls genom jämförelse med en kalibreringskurva. Med en TOC-analysator går det även att analysera TOC enligt differensmetoden. I detta fall analyseras TC och IC separat. TC bestäms genom att provet förbränns och koldioxiden som bildas mäts i en IR-detektor. IC analyseras genom att fosforsyra oxiderar det oorganiska kolet till

koldioxid. Koldioxiden mäts med en IR-detektor och motsvarar mängden IC. Både analys med ampuller och med TOC-analysatorer klassas som standardmetoder.

I *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1999c) framgår att vatten innehållande mycket partikulärt material kan behöva filtreras innan analys, annars finns det risk för att utrustningen tar skada. Filtrering är även nödvändigt i de fall som endast löst organiskt kol (DOC) ska mätas. Det är dock viktigt att vara medveten om att filtreringen i sig kan orsaka mätfel. Till vilken grad mätfelen påverkar resultatet beror på vad de organiska föreningarna i provet och filtermaterialet har för fysiska egenskaper. Vidare anger SIS-Miljö och energi (1997) att vatten med hög salthalt också kan orsaka problem. Analyser av saltvatten måste hanteras enligt särskilda procedurer så att mätfel undviks. En annan risk vid analys av TOC är att flyktiga organiska föreningar försvinner samtidigt som koldioxiden. Problemet kan undvikas genom att TOC mäts separat för dessa flyktiga substanser men ofta antas istället halten flyktiga ämnen vara försumbar.

Liksom för BOD och COD är det viktigt att nyttja en standardprocedur för bestämning av TOC, enligt Standardiseringskommissionen i Sverige. Enligt SIS-Miljö och energi (1997) är en nackdel att analysteknikerna för TOC varierar ganska mycket. En helt korrekt jämförelse av resultat kan ske först om bestämningen av TOC sker med samma sorts analys för alla prover. Fördelar med att mäta TOC är enligt *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1999c) att det går snabbt att få analysresultat och att det ger ett direkt värde på totalt organiskt innehåll i vattnet.

2.1.6 Teoretiskt förhållande mellan COD och TOC

Teoretiskt är det relativt enkelt att beräkna förhållandet mellan COD och TOC. Vid bestämning av COD undersöks hur mycket syre som förbrukas vid oxidation. TOC bestäms genom att ta reda på hur mycket organiskt kol som finns. Det teoretiskt framtagna förhållandet (K_t , kallad teoretisk omvandlingsfaktor) erhålls enligt van Haandel och van der Lubbe (2007) genom att kombinera ekvation 1 och ekvation 3.

$$K_t = \frac{2}{3} \cdot \left(4 + \frac{a-2 \cdot b}{n} \right) \quad (4)$$

Den enklaste beräkningen är baserad på reaktionen $C + O_2 \rightarrow CO_2$. Enligt ekvation (4) blir då K_t lika med 2,7, vilket också är det förhållande branschorganisationen Skogsindustrierna använder som referensfaktor vid omvandling mellan COD och TOC (Vemendo AB, 2013).

Av van Haandel och van der Lubbe (2007) framgår att två ämnen kan ha samma mängd organiskt kol utan att för den delen förbruka lika stor mängd syre vid oxidation. Ett exempel på detta är oxidation av etanol ($C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$) och oxidation av etandiol ($C_2H_6O_2 + 2,5O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$). Både etanol och etandiol innehåller två organiska kol, vilket innebär att TOC är lika i båda fallen. Etanol förbrukar dock tre syremolekyler per etanolmolekyl vid oxidation medan etandiol endast förbrukar två och en halv syremolekyler per etandiolmolekyl. COD kommer alltså att vara högre i

exemplet med etanol och därmed även faktorn COD till TOC. Enligt ekvation (4) blir faktorn för oxidation av etanol K_t lika med 4,0 och för etandiol blir faktorn på samma vis lika med 3,3. Från diskussioner på ÅF Industry (Muntlig kommunikation, 2015c) framgår att faktorn varierar beroende på vattnets innehåll men att den också kan påverkas av störande ämnen och föroreningar. Innehåller föreningen till exempel kväve blir faktorn större eftersom kväve oxideras men inte bidrar till det organiska kolet. I praktiken kommer det alltid att finnas oxiderbart material även om det inte finns något organiskt material.

Följande stycken är baserade på information som framkom under diskussioner på ÅF Industry (Muntlig kommunikation, 2015c). Olika avlopp har olika andelar organisk och oorganiskt material. TOC-analys mäter endast det organiska materialet medan COD-analys mäter både organiskt och oorganiskt material så länge som det är oxiderbart. Till exempel ger en produktion med mycket tillsatsmedel troligtvis ett högre värde på omvandlingsfaktorn eftersom medlen till stor del är oorganiska. Exempel på tillsatsmedel kan vara latex, mineraler och olika bindemedel.

Kvoten mellan COD och TOC före respektive efter ett reningssteg borde teoretiskt öka. Detta eftersom andelen lättnedbrytbart organiskt kol minskar i högre grad än det svårnedbrytbara organiska kolet och föreningar som tas i COD-analys, men inte i TOC-analys.

Svårnedbrytbart organiskt kol som till exempel lignin kräver mer oxidationsmedel vid analys av COD än till exempel kolhydrater. Vidare går oftast den biologiska reningen något bättre på sommaren än på vintern eftersom de mikrobiologiska processerna fungerar bäst när vattnet inte är allt för kallt. Omvandlingsfaktorn borde således vara något lägre på sommaren än på vintern, men eftersom både reduktionen av COD och av TOC ökar är det inte säkert att omvandlingsfaktorn påverkas. Det är inte heller i alla reningsverk vattnets temperatur ändras över året, utan ofta kan temperaturen hållas relativt konstant.

2.1.7 Förbehandling

De flesta prover som analyseras med avseende på BOD, COD och TOC genomgår någon form av förbehandling. Syftet med förbehandlingen är att avlägsna och mäta halten suspenderad substans i provet. På så vis skadas inte utrustningen vid senare vattenanalys och resultaten påverkas inte av det suspenderade materialet. En vanlig metod för att bestämma den suspenderade substansen i avloppsvatten som beskrivs av SIS-Miljö och energi (2005) är att med hjälp av vakuumsug filtrera provet genom ett glasfiberfilter. Halten av den suspenderade substansen bestäms sedan genom att subtrahera vikten för filtret från den totala vikten av det torkade provet och dividera med provvolymen. Halten suspenderande ämnen som analyserats med denna metod anges som $S\ddot{A}_{GF/A}$. I avloppsvatten med högre halter av grova partiklar och fibrer, som till exempel i massa- och pappersindustrin, tillämpas ibland en annan metod som beskrivs av Kemiska vattenundersökningar (1983). Enda skillnaden är att filtreringen sker med en finmaskig viraduk med masktäthet 70 mikrometer istället för med ett

glasfiberfilter. Halten suspenderande ämnen som analyserats med denna metod anges som $\text{S}\ddot{\text{A}}_{70}$. Enligt SIS-Miljö och energi (2005) påverkar omständigheter som bland annat lagringstid, transportsätt och pH halten suspenderad substans och bör beaktas vid bedömning av resultatet.

2.3 TIDIGARE UNDERSÖKNINGAR

Det finns ett fåtal publicerade studier med fokus på förhållandet mellan BOD, COD och TOC men antalet är relativt begränsat och forskningen på området är liten. I USA publicerade Hill och Stuart (1980) en studie där förhållandet mellan BOD, COD och TOC i avloppsvatten från ett stort antal olika industrier undersöktes. Inom pappersindustrin visade TOC och COD ett starkt linjärt samband med ett R^2 -värde på 0,99. Även sambandet mellan BOD och COD hade ett R^2 -värde på 0,99. Korrelationen mellan BOD och TOC var något lägre men ändå relativt hög. Studien har inte redovisat något förhållande mellan COD och TOC utan enbart undersökt parametrarnas korrelation.

På Irland genomförde Dubber och Gray (2010) en undersökning med prover från elva olika kommunala avloppsreningsverk. Proverna togs både vid inflöde till och utflöde från avloppsreningsverken och på avloppsreningsverk med olika typer av rening. Studien visade att det fanns ett signifikant linjärt förhållande mellan BOD_5 , COD och TOC i inflödet, men endast mellan COD och TOC i utflödet. Regressionsekvationen hade en lutningskoefficient med ett värde på $3,00 \pm 0,71$ i inflödet till avloppsreningsverken och med ett värde på $2,99 \pm 1,55$ i utflödet.

I Kina undersökte Shangchao m.fl. (2013) förhållandet i avloppsvatten på ett koksverk. Under 30 dagar togs 60 vattenprov som analyserades med avseende på både COD och TOC. Analysen visade en god linjär korrelation mellan COD och TOC. Regressionsekvationen hade en lutningskoefficient med ett värde på 5,66. Standardavvikelsen och variationskoefficienten för regressionslinjen var betydligt lägre än spridningsmått för mätningar av COD med samma analysinstrument.

Som en del av ett examensarbete av Carlström (2012), med fokus på hur karaktären på avloppsvatten vid mekanisk massatillverkning beror på graden av blekning, studerades hur COD och TOC kunde relateras till varandra i olika delströmmar på Hallsta pappersbruk i Sverige. För vissa delströmmar skilde det mycket mellan högsta och lägsta värde på kvoten mellan COD och TOC, medan det för andra delströmmar endast var en marginell skillnad. Medelvärdena av förhållandet mellan COD och TOC i de olika delströmmarna låg mellan 2,72 och 3,12. Slutsatser från ovan nämnda studier är att COD och TOC ofta visar en linjär korrelation men hur förhållandet ser ut beror på vilken typ av process och delström som studeras. Det går alltså inte att ta fram någon generell faktor mellan de båda parametrarna utan varje vatten där förhållandet är av intresse måste undersökas specifikt.

2.4 LAGSTIFTNING

Den svenska industrins miljöarbete har att förhålla sig till både de svenska miljölagarna och EU:s olika direktiv. I Sveriges Rikes Lag (1998) framgår att massa- och pappersindustrin är tillstånds- och anmälningspliktig enligt förordningen om miljöfarlig verksamhet och miljöskydd. Beroende på tillverkningens storlek är det antingen länsstyrelsen eller mark- och miljödomstolen som beslutar om tillstånd. För vissa mindre verksamheter räcker anmälan till den kommunala nämnden. Samma instanser som beslutar om tillstånd beslutar även om utsläppsrätter. I ett miljötillstånd finns föreskrifter om vilka utsläpp som är tillåtna. Villkoret formuleras enligt Svea Hovrätt (2015) i allmänhet som ett ”begränsningsvärde” som inte får överskridas. Det förekommer även provisoriska föreskrifter. Dessa gäller generellt under en bestämd tid, till exempel vid större förändringar i processen, för att utvärdera vilka slutliga villkor som bör gälla. Ett på månad provisoriskt beslutat begränsningsvärde kan tillåtas att överskridas två eller tre av årets månader, men månadsutsläppen måste ligga under begränsningsvärdet resten av året. Överskrider ett provisoriskt begränsningsvärde ska detta dock rapporteras till tillståndsmyndigheten och skyddsåtgärder ska vidtas. Tidigare har även riktvärde använts och flera bruk har fortfarande aktuella domar med värden givna som riktvärden. Om ett riktvärde överskrider har verksamhetsutövaren skyldighet att vidta åtgärder för att värdet inte ska överskridas igen.

Inom EU gäller det av Europeiska kommissionen (2014) utfärdade industriutsläppsdirektivet (IED) med bestämmelser om utsläpp från olika industrier. För varje industrisektor finns ett referensdokument för bästa tillgängliga teknik (BREF) som mer i detalj specificerar vad som gäller för just den sektorn. För massa- och papperstillverkningen finns ett BREF-dokument med slutsatser gällande bästa tillgängliga teknik (BAT). BAT innebär att utsläpp från massa- och pappersindustrin ska uppfylla de utsläppsnivåer som motsvarar bästa tillgängliga teknik. I referensdokumentet beskrivs tekniker för att minska användningen av råvatten, det totala flödet av avloppsvatten och den totala mängden av föroreningar. För respektive processteg i produktionen finns en redogörelse över vad som kan åtgärdas, optimeras och övervakas. När det gäller BAT för själva teknikerna i avloppsvattenreningen föreslås en fysikalisk rening som första steg, som till exempel sedimentering. Som andra steg rekommenderas en korrekt dimensionerad och väl fungerande aerob eller anaerob biologisk rening. Den aeroba reningen innebär antingen en aktiv slamprocess eller en biofilmreaktor och en kombination av dessa två är också möjlig. Den anaeroba reningen ses främst som en förbehandlingsmetod till den aeroba reningen. Även ett tredje steg i form av flockning och fällning kan förekomma. De tekniker som beskrivs i slutsatserna om BAT är rekommendationer av väl beprövade och robusta tekniker. Det finns dock inga krav på att de specifika tekniker som anges i slutsatserna måste vara de som används i den slutliga processen. Andra alternativ accepteras så länge som miljöskyddet kan anses likvärdigt.

I BAT slutsatserna utfärdade av Europeiska kommissionen (2014) anges ett antal parametrar som bör mätas för att säkerställa att utsläppen till vatten inte överskrider.

BOD bör alltid mätas, men det räcker att mäta antingen COD eller TOC. Referensvärdet för utsläpp till vatten för olika processer inom massa – och pappersindustrin anges i COD (bilaga D, tabell D1). Mäts istället TOC måste TOC och COD först korreleras för det specifika avloppsreningssteget och den specifika utsläppskällan.

3. METODER

Data med jämförande mätserier, med värden för både COD och TOC, och omvandlingsfaktorer samlades in från olika svenska bruk. Serierna analyserades med hjälp utav korrelation- och regressionsanalys. Intervjuer genomfördes för att få mer information om analyser av COD och TOC och om ett eventuellt byte av analysparameter. Dessutom genomfördes en laborativ undersökning för att ta reda på om omvandlingsfaktorn varierade över tiden.

3.1 INSAMLING AV DATA

Baserat på 2013 års data från skogsindustriernas miljödatas (Vemendo AB, 2013) gjordes en sammanställning över produktion och utsläpp till vatten för Sveriges massa- och pappersbruk. Från den totala listan togs först alla nedlagda bruk bort, sedan några riktigt små med liten produktion och några som leder sitt avlopp till kommunala reningsverk. Som komplement till data från Skogsindustrierna sammanställdes brukens utsläppsvillkor av organiskt material till vatten (denna sammanställning redovisas ej i rapporten). Utsläppsvillkoren för bruken erhöles från deras miljörapporter för 2013 och från lägesrapporter av domstolsbeslut. Slutligen skedde en kartläggning över vilka parametrar som utsläppsvillkoren gällde. Totalt hade 16 bruk miljödom för utsläpp kopplade till TOC och 27 bruk miljödom för utsläpp kopplade till COD. Några få bruk hade, utöver utsläppsvillkor för antingen COD eller TOC, utsläppsvillkor kopplade till BOD.

Jämförande mätserier med värden för både COD och TOC samlades in från 22 bruk, två bruk bidrog med omvandlingsfaktorer men inte jämförande mätserier. Eftersom fokus inte låg på vad enskilda bruk hade för utsläpp utan på de generella sambanden mellan COD och TOC avkodades bruken genom hela rapporten. De totalt 24 bruken är i rapporten benämnda A, B, C och så vidare. Det var främst de bruk med miljödom i TOC som tillfrågades och bidrog med data (bruk A till N har utsläppsvillkor i TOC). För att ta fram ett lämpligt utsläppsvillkor för TOC, vid övergång från miljödom i COD till miljödom i TOC, har det för dessa bruk varit nödvändigt att genomföra jämförande mätningar under en längre period. Även en del bruk med miljödom i COD bidrog med data. Av dessa bruk har de flesta gått över till att mäta TOC men räknar om värdena till COD (bruk O, P, T, och V räknar om från TOC till COD). Under övergångsperioden från att mäta i COD till att mäta i TOC har det varit nödvändigt att genomföra jämförande mätningar för att ta fram en lämplig omvandlingsfaktor. Några få av de bruk som deltog i studien mäter dock fortfarande både COD och TOC eller har tidigare genomfört jämförande mätningar (bruk Q, R, S, U, X och Y mäter COD). Studien begränsades till att undersöka förhållandet mellan COD och TOC i avloppsvatten från den svenska massa- och pappersindustrin. Endast massa- och pappersbruk som har

biologisk rening inkluderades. Analysen syftade till att ta fram förhållande mellan COD och TOC. Förhållande mellan BOD och COD, samt BOD och TOC studerades inte.

Analysen baserades på data som erhöles från de svenska massa- och pappersbruken men inkluderade även information som funnits tillgängligt hos ÅF. Många av bruken har tagit fram långa jämförande serier över COD och TOC. En del data som analyserades i detta examensarbete utgjorde endast ett utdrag ur dessa jämförande serier. När beslut om miljödomar och omvandlingsfaktorer har tagits kan det ha funnits mer underlag som legat till grund för utfallen. Skulle denna rapport visa på ett något avvikande värde än vad som rapporterats eller som kommits fram till tidigare beror det troligen på ovan nämnd anledning. Då studiens syfte var att undersöka de generella sambanden var detta av marginell betydelse.

3.2 STATISTISK ANALYS

Statistiska analyser genomfördes på de jämförande mätserierna som bruken bidrog med. Respektive mätserie med värden för både COD och TOC analyserades i Excel med hjälp av programmets analysverktyg för regression och korrelation. I Excel beräknades korrelationen enligt

$$r = \frac{\sum(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum(x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum(y_i - \bar{y})^2}} \quad (5)$$

där x_i , y_i och $\bar{x}$, $\bar{y}$ är mätvärden respektive medelvärden för TOC och COD.

Korrelationskoefficienten i ekvation (5) användes som en snabb indikation på hur kraftigt relaterade värdena för COD och TOC var och angavs i procent. Från Excel tutorial (2010) framgick att ett värde på exakt 100 innebar en perfekt korrelation och ett värde nära 100 innebar en stark relation. Ett värde lika med noll innebar att variablerna inte alls var korrelerade.

Ett sätt att beräkna COD utifrån TOC är att använda en linjär regressionsmodell

$$COD = a + K_{LS} \cdot TOC \quad (6)$$

Modellen i ekvation (6) benämns modell 1 och K_{LS} skattas med hjälp av minsta kvadratmetoden.

Regressionsanalys användes för att undersöka sambandet mellan COD och TOC mer utförligt. För att avgöra om koefficienterna a och K_{LS} i modell 1 var signifikanta granskades respektive signifikansvärde (p-värdet). Med ett konfidensintervall på 95 procent gällde att p-värdet behövde vara mindre än 0,05 för att koefficienten skulle vara signifikant. Var värdet signifikant innebar det att sambandet i minst 95 procent av fallen inte berodde på slumpen. Ifall koefficienten inte var signifikant innebar det att den i fler än fem procent av fallen berodde på slumpen. Även justerat R^2 -värde studerades.

I Excel beräknades justerat R^2 -värde som

$$R_{justerat}^2 = 1 - (1 - R^2) \cdot \left(\frac{n-1}{n-k-1} \right) \quad (7)$$

där n är det totala antalet mätvärden och k är antalet oberoende variabler. R^2 ges som $R^2 = 1 - \frac{\sum(y_i - f_i)^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2}$ där y_i och $\bar{y}$ är mätvärdena respektive medelvärden för COD och f_i är det förutsagda värdet från regressionslinjen.

Det justerade R^2 -värdet beräknat enligt ekvation (7) angav regressionens förklaringsgrad, det vill säga hur stor del av variationen i COD som kunde förklaras av variationen i TOC. Enligt Gunnarsson (2002) kan det justerade R^2 -värdet, tillsammans med korrelationskoefficienten beräknad enligt ekvation (5), ses som ett mått på hur starkt relaterade variablerna är till varandra.

Enligt Naturvårdsverket (2012) är den linjära regressionsanalysen brukbar om residualerna är jämnt fördelade längs med hela residualdiagrammets x-axel. Mätvärdena bör alltså vara normalfördelade. Det konfidensintervall och de regressionskoefficienter som erhålls vid en regressionsanalys kan då anses korrekta. För att bedöma regressionsanalysens riktighet studerades därför residualdiagrammen. Diagrammen redovisades dock inte i rapporten.

Ett specialfall av modell 1 är en rent proportionell modell

$$COD = K_S \cdot TOC \quad (8)$$

Modellen i ekvation (8) benämns modell 2. Även här kan K_S skattas enligt minsta kvadratmetoden. Massa- och pappersbruken har ofta använt en annan metod, summeringsmetoden i ekvation (9), för att skatta omvandlingsfaktorn K_S i modell 2. I bilaga L jämförs de båda skattningsmetoderna mer detaljerat och skillnaderna mellan dem beskrivs matematiskt. Vid benämning av K_S framöver avses skattning av en omvandlingsfaktor enligt summeringsmetoden

$$K_S = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{COD}{TOC}}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{x_i}}{n} \quad (9)$$

där n är antalet jämförande mätningar.

I den statistiska analysen jämfördes regressionslinjen med brukens omvandlingsfaktorer. I de fall det inte fanns en given omvandlingsfaktor beräknades den enligt ekvation (9). De jämförande mätserierna analyserades i sin helhet men också med fokus på årstidsvariationer. Perioden från och med maj till och med september klassades som sommar medan perioden oktober till och med april klassades som vinter. För att bedöma precisionen och noggrannheten i regressionsekvationen användes ett konfidensintervall på 95 procent för regressionslinjen. För de bruk där data över suspenderande ämnen erhållits studerades även sambandet mellan halten suspenderat material och kvoten mellan COD och TOC.

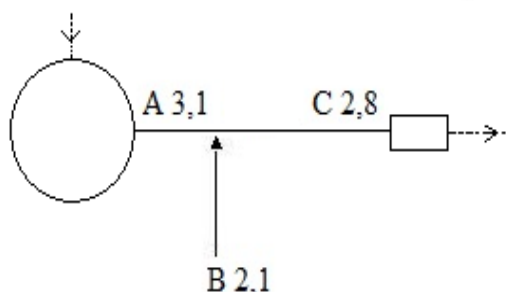
3.3 INTERVJUER OCH METODIK FÖR OMVANDLING MELLAN COD OCH TOC

Under projektets gång kontaktades 21 massa- och pappersbruk för en kortare intervju. I majoriteten av fallen genomfördes intervjun över telefon men i något enstaka fall besvarades frågorna via mejlkontakt. En person intervjuades vid besök på bruket. Syftet med intervjuerna var att få en tydligare bild av vilka analysinstrument som används ute på bruken, vilka delströmmar som analyseras samt hur en eventuell förbehandling av proverna sker. Intervjuerna var även en väg till att få viktig information om hur övergången mellan COD och TOC gått till och eventuella problem i samband med detta. Frågor som ställdes under intervjuerna presenteras i bilaga E.

En metodik med syfte att underlätta en eventuell övergång mellan COD och TOC togs också fram och presenteras i bilaga M. Metodiken diskuterar bland annat vilken typ av analyser som bör genomföras, hur många jämförande analyser som är nödvändiga och hur avvikande värden bör behandlas. Metodiken baserades på resultaten från intervjuerna, den statistiska analysen och metodjämförelsen i bilaga L.

3.4 KOMPLETTERANDE MÄTNINGAR

Som en avslutning och fördjupning av arbetet genomfördes en laborativ undersökning i mindre skala. Undersökningens syfte var att undersöka om omvandlingsfaktorer som tagits fram för några år sedan i delströmmar på ett bruk låg på samma värde idag, och att studera hur konfidensintervallet påverkades av en ökad mängd mätvärden.



Figur 3 Provpunkter för kompletterande mätningar:

A, provpunkt efter försedimentering med en faktor på 3,1.

B, provpunkt från blekeriavlopp med en faktor på 2,1.

C, provpunkt ingående till biologisk rening med en faktor på 2,8.

Kompletterande mätningar genomfördes på vatten från ett av bruken.

Omvandlingsfaktorn i de delströmmar som valdes ut för analys bestämdes 2011 baserat på jämförande serier av COD och TOC från flera års mätningar. Den data som analyserades för respektive avloppsström i det här projektet bestod dock av betydligt kortare jämförande serier. Avloppsvatten i tre avloppsströmmar analyserades i punkt A, B och C (figur 3). Provpunkt A ligger efter försedimentering och har en framtagen faktor på 3,1. Det avloppsvatten som går in till försedimentering är i princip totalavloppet förutom avlopp från blekeriet. Från blekeriet leds samlat avlopp in efter försedimentering. Provpunkt B är placerad i avloppsströmmen från blekeriet har en framtagen faktor på 2,1. Provpunkt C har en framtagen faktor på 2,8 och är placerad innan avloppet går in till den långtidsluftade aktivslamprocessen.

Under två veckor samlades avloppsvatten från de tre avloppsströmmarna i figur 3 in. Respektive prov analyserades på bruket med avseende på TOC enligt differensmetoden (bilaga C). Vattenprov taget vid samma tid och provpunkt som vatten till TOC-analys frystes och skickades för analys av COD på ÅF (bilaga B). Totalt analyserades 31 prover och två referenser.

4. RESULTAT OCH OBSERVATIONER

Resultaten visade att det fanns en hög korrelation mellan COD och TOC men att omvandlingsfaktorn varierade mellan olika delströmmar och bruk. Från intervjuerna framgick bland annat att den juridiska aspekten var en viktig orsak till att flera bruk övergått från att mäta COD till att mäta TOC men att det även fanns andra viktiga aspekter som har påverkat. Resultaten och observationerna användes för att ta fram metodiken som presenteras separat i bilaga M.

4.1 STATISTISK ANALYS

De statistiska analyserna fokuserade främst på en totalanalys av de jämförande serierna över COD och TOC för avloppsströmmar hos olika bruk, samt på en analys med fokus på årstidsvariationer. Ett mindre fokus lades på hur suspenderande ämnen inverkade på förhållandet COD till TOC. Som en förutsättning för regressionsanalys kan tilläggas att residualerna kunde betraktas som jämnt fördelade runt x-axel för i princip alla bruk. Därmed kunde de jämförande serierna anses ha varit lämpliga för regressionsanalys.

I figur 4 till 11 skedde grupperingen efter massa- och pappersbrukens huvudsakliga tillverknings- eller reningsprocess. Grupperingen baserades på information från avloppsscheman och kunskap om bruken. Delströmmarna i respektive grupp anses någorlunda jämförbara. Beroende på delprocesser före reningsverket och utformning av reningsanläggning kan skillnaden mellan dem ändå vara relativt stor. Grafer för respektive bruk och delström presenteras i figur G1 till G115 i bilaga G. Omvandlingsfaktorer för de delströmmar som inte kunde grupperas redovisas i tabell F1, bilaga F, där även samtliga analysresultat från regressionsanalysen presenteras.

Endast några enstaka delströmmar har analyserats på både filtrerade och ofiltrerade prov. Till följd av ett litet underlag var det svårt att göra en korrekt bedömning av hur förhållandet mellan COD och TOC påverkas av filtrering.

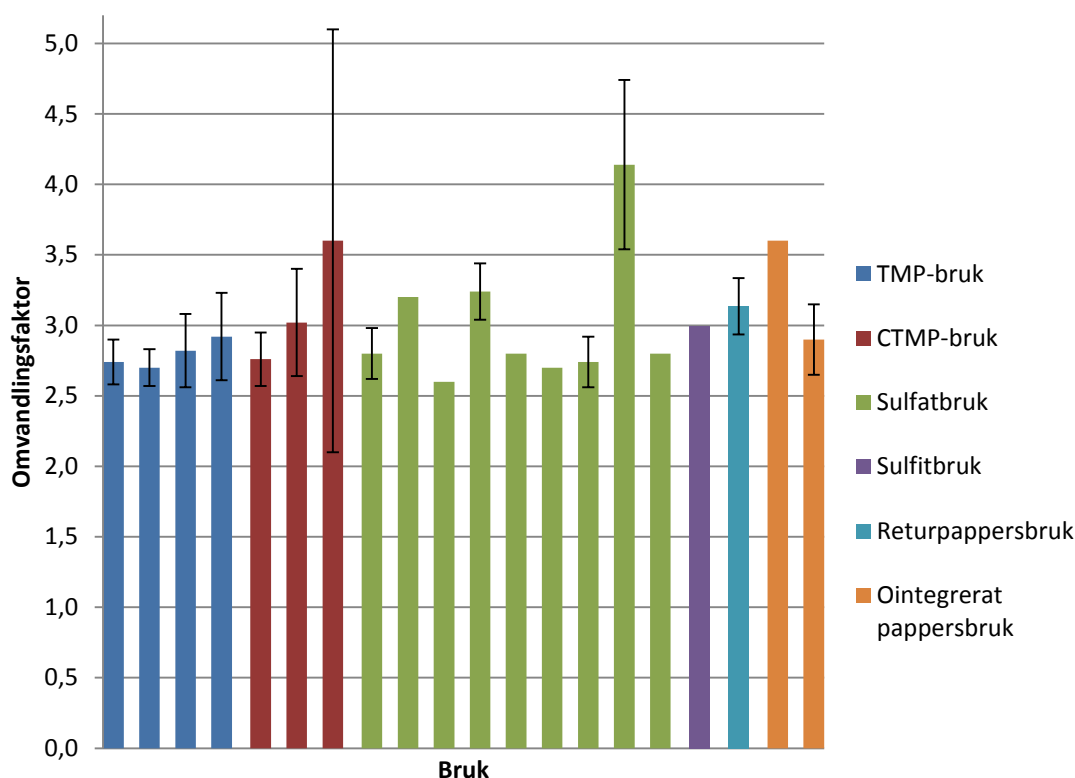
4.1.1 Korrelation och signifikans

Totalt analyserades 101 olika delströmmar, varav två analyserades både för filtrerat och ofiltrerat prov. Av dessa delströmmar hade 72 stycken ett R^2 -värde större än 0,8. Det fanns således en genomgående tydlig korrelation mellan COD och TOC, framförallt i utgående vatten till recipienten där R^2 -värdet i flera fall låg betydligt högre än 0,8. I några fall var korrelationen låg vid en första analys, men efter att enstaka avvikande värden exkluderats blev korrelationen hög. (Till exempel exkluderades avvikande värden som erhållits vid stopp i fabriken när data från bruk K analyserades.) I interna delströmmar var korrelationen mellan COD och TOC ofta lägre än i avlopp utgående till recipienten, framförallt hos de bruk som inte gått över till TOC. Den låga korrelationen

berodde på spridda värden, men där inga värden var tydligt avvikande. Fem delströmmar hade ett R^2 -värde lägre än 0,5 och för resterande 24 delströmmar låg R^2 -värdet mellan 0,5 och 0,8 (tabell F1, bilaga F). I samtliga regressionsanalyser var lutningen (K_{LS}) signifikant. När det gäller regressionslinjens skärningskoefficient (a) var den signifikant i två av tre fall. Standardavvikelsen var dock ofta relativt hög för skärningskoefficienten (tabell F1, bilaga F). I medeltal låg värdet K_S något högre än vad K_{LS} gjorde. Eftersom de bruk som tagit fram ett förhållande mellan COD och TOC oftast har använt modell 2 och summeringsmetoden är det omvandlingsfaktorn (K_S) som presenteras i grafer i följande stycken.

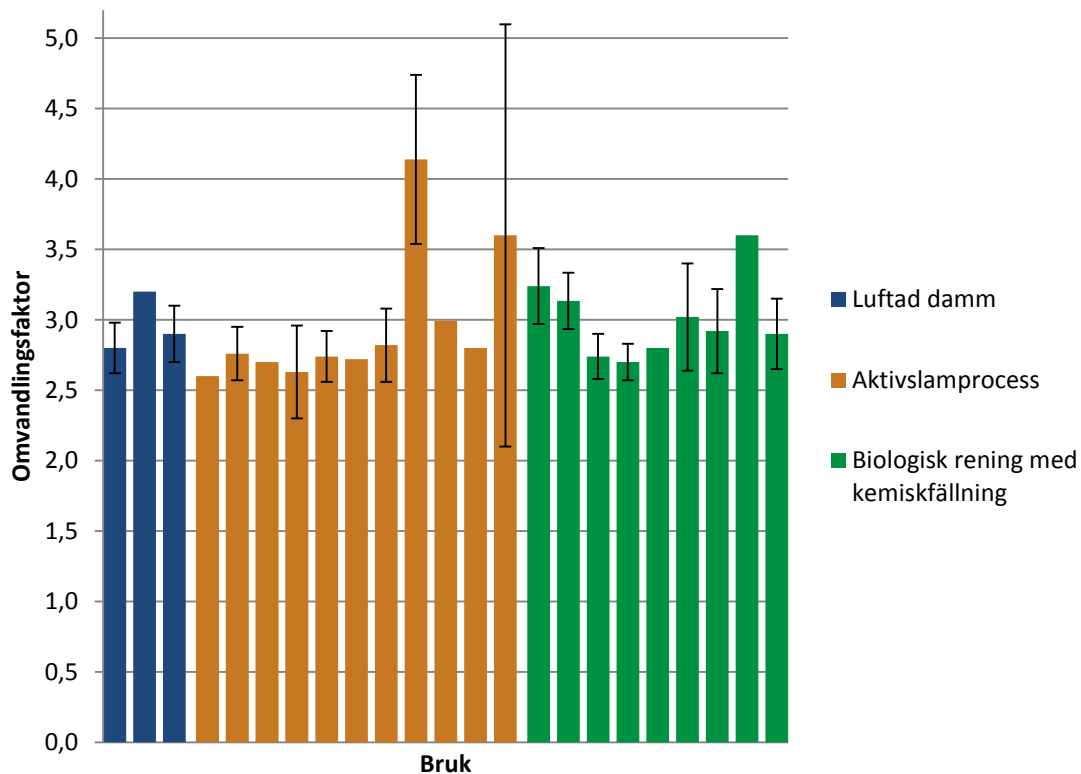
4.1.2 Utgående vatten till recipient

Värdet på omvandlingsfaktorn i vatten utgående till recipienten låg mellan 2,6 och 4,1. Hos bruk med produktion av TMP skiljde sig omvandlingsfaktorn endast något åt mellan olika bruk. För andra typer av bruk varierade omvandlingsfaktorn dock betydligt mer (figur 4).



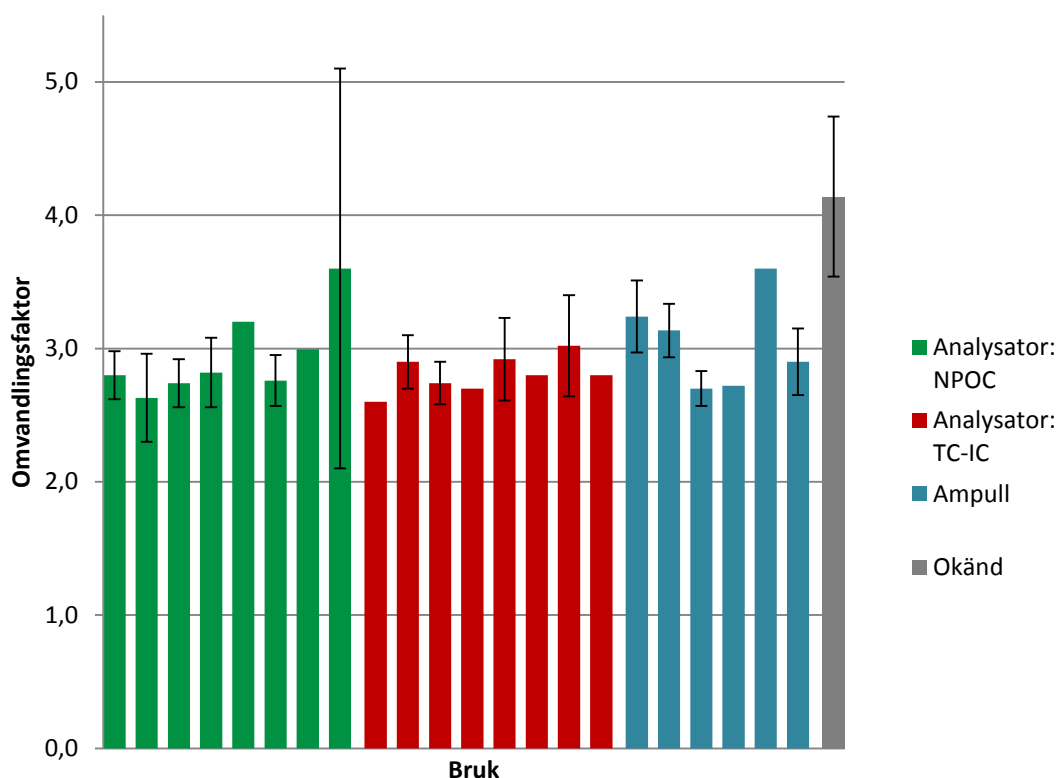
Figur 4 Omvandlingsfaktor i vatten utgående till recipienten för olika typer av massa- och pappersbruk. Svarta felstaplar anger standardavvikelsen i de fall den har gått att beräkna.

När omvandlingsfaktorn i vatten utgående till recipienten kopplades till vilken typ av rening som används på bruken fick grafen ett annat utseende (figur 5). Variationen var emellertid fortfarande stor. Vid rening med luftad damm låg omvandlingsfaktorn relativt samlad mellan 2,8 och 3,2. Omvandlingsfaktorn låg generellt sett lägre när reningen sker med någon typ av aktivslamprocess än när den sker med andra processer. Det fanns två undantag där omvandlingsfaktorn var betydligt mycket större, men dessa två hade också en hög standardavvikelse. För biologisk rening med efterföljande kemisk fällning var omvandlingsfaktorn jämnt utspridd mellan 2,7 och 3,6 (figur 5).



Figur 5 Omvandlingsfaktor i vatten utgående till recipienten efter olika typer av rening. Mörkblå staplar anger omvandlingsfaktorn i vatten med luftad damm som reningsprocess, orangea staplar innebär en aktivslamprocess och gröna staplar innebär biologisk rening med efterföljande kemisk fällning. Svarta felstaplar anger standardavvikelsen i de fall den har gått att beräkna.

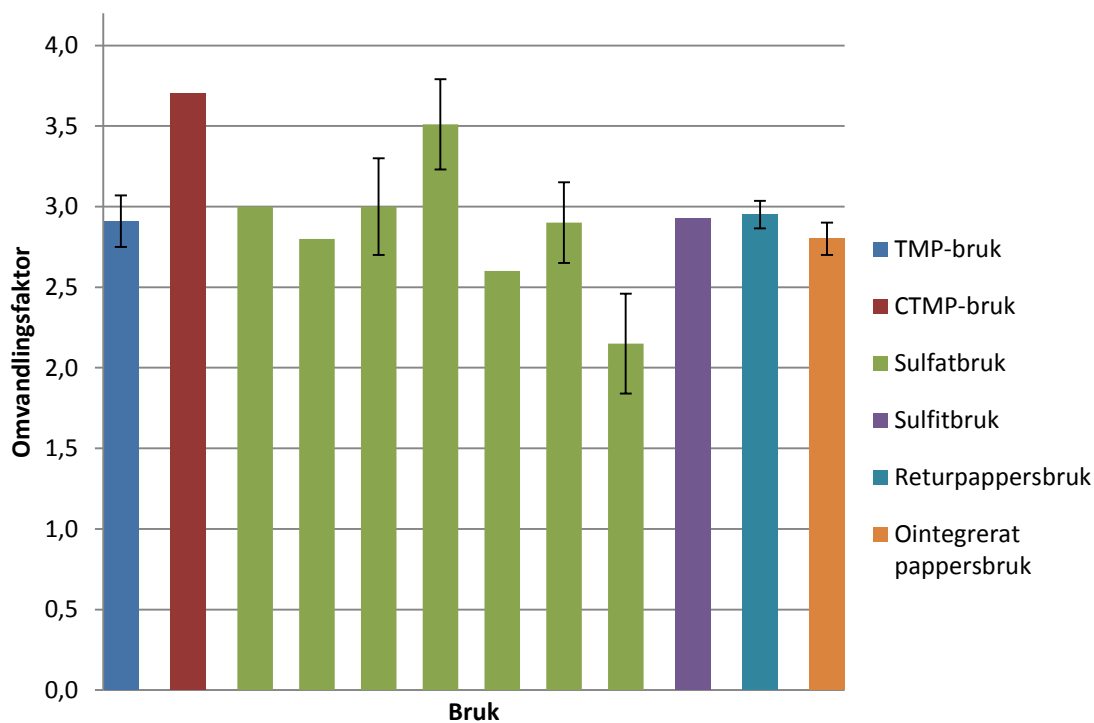
Det finns ett antal olika analysmetoder för TOC som alla är godkända standardmetoder. Resultatet från analys på samma prov men med olika metoder kan teoretiskt skilja något åt, men antas vara relativt likvärdigt. I figur 6 delas omvandlingsfaktorn i vatten utgående till recipienten in baserat på vilken typ av analysmetod som används. Det fanns ingen tydlig trend att den ena metoden skulle ge högre eller lägre omvandlingsfaktor än den andra metoden.



Figur 6 Omvandlingsfaktor i vatten utgående till recipienten. Omvandlingsfaktorn är uppdelade baserat på typ av analysmetod. Gröna staplar anger de fall där analysen av TOC har skett med en analysator och uppskattats som NPOC, röda staplar anger de fall där analysen har skett med en analysator men beräknats som TC-TIC, blåa staplar anger de fall där analys av TOC har skett med hjälp utav ampullmetoden, gråa staplar anger de fall där analysmetoden är okänd. Svarta felstaplar anger standardavvikelsen i de fall den har gått att beräkna.

4.1.3 Inkommande avloppsvatten till reningsverk

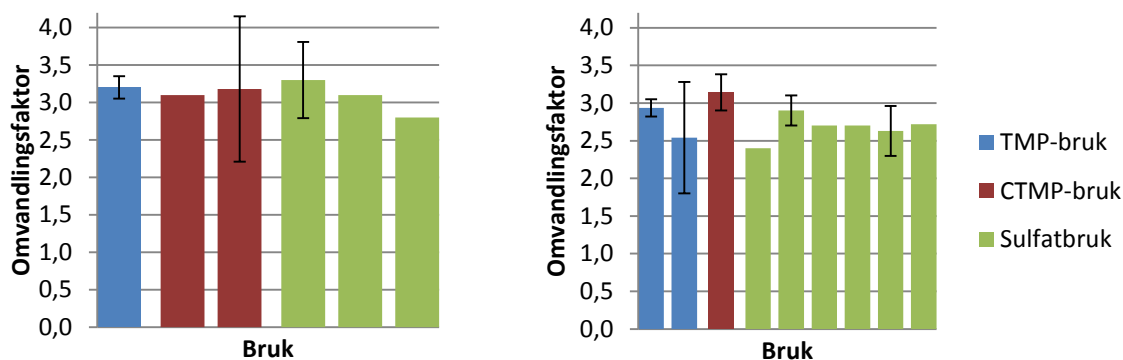
Omvandlingsfaktorn i totalt avloppsvatten inkommande till reningsverk låg mellan 2,2 och 3,7 (figur 7). Sju av tolv bruk hade ett värde på strax under tre och generellt sett låg omvandlingsfaktorn lägre i avloppsvattnet inkommande till reningsverket (figur 7) än i vattnet utgående till recipienten (figur 4). Skillnaden mellan brukens omvandlingsfaktorer var emellertid relativt stor.



Figur 7 Omvandlingsfaktor i totalt avloppsvatten inkommande till reningsverk för olika typer av massa- och pappersbruk. Svarta felstaplar anger standardavvikelsen i de fall den har gått att beräkna.

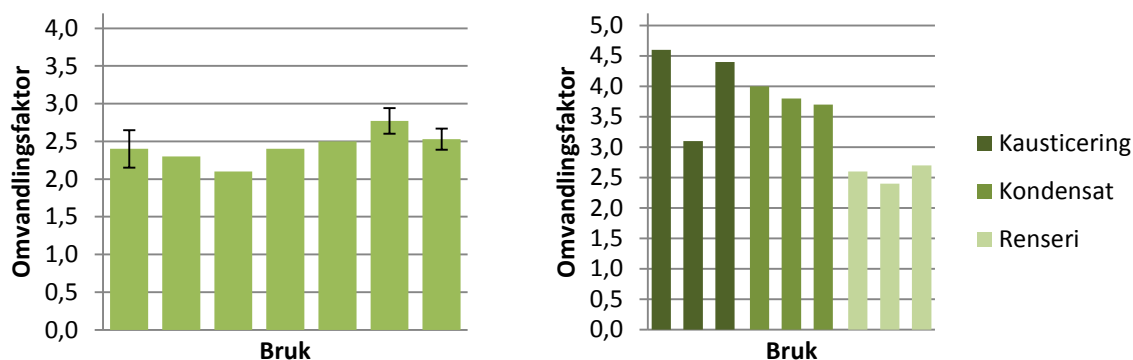
4.1.4 Interna delströmmar

I avloppsvatten efter försedimentering låg omvandlingsfaktorn förhållandevis samlat mellan 2,8 och 3,2 (figur 8, vänster graf). I avloppsvatten efter biologisk rening varierade omvandlingsfaktorn mellan 2,4 och 3,1 (figur 8, höger graf). För sulfatbruken var omvandlingsfaktorn i avloppsvatten efter biologisk rening ungefär lika stor hos alla bruk.



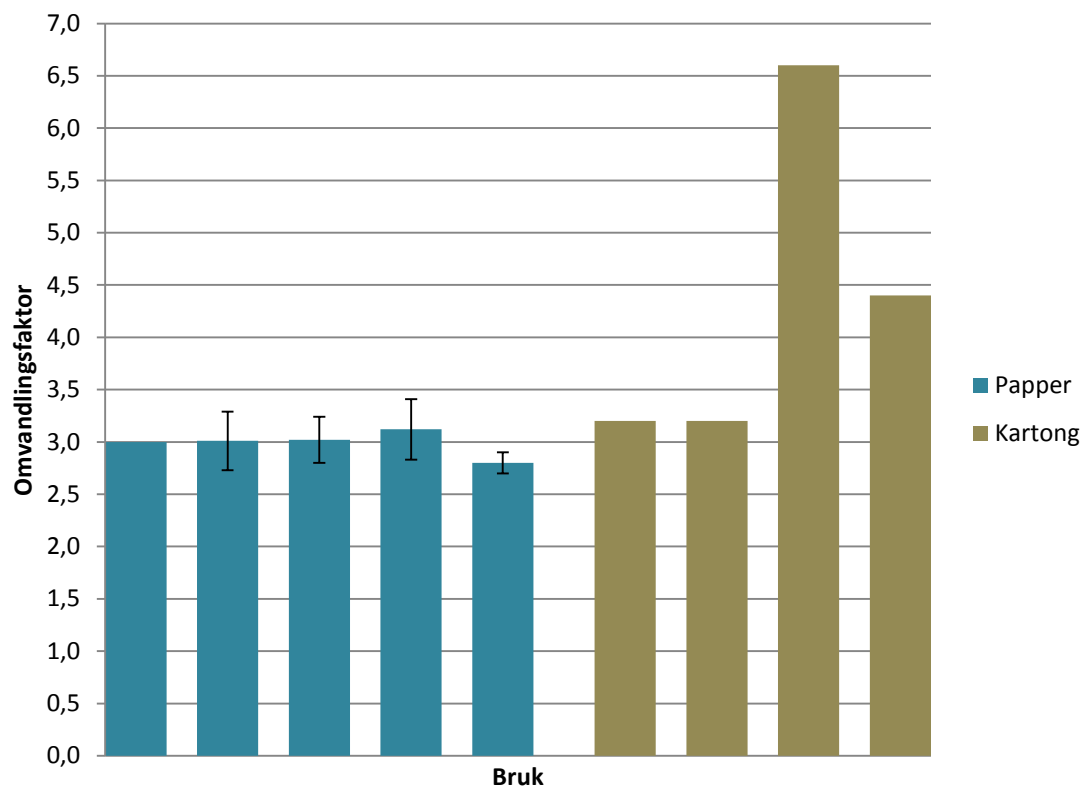
Figur 8 Omvandlingsfaktor i avloppsvatten efter försedimentering (till vänster) och efter den biologiska reningen (till höger) hos massa- och pappersbruk med produktion av TMP, CTMP och sulfatmassa. Svarta felstaplar anger standardavvikelsen i de fall den har gått att beräkna.

För sulfatmassabruken har omvandlingsfaktorn för några specifika delströmmar sammanställts i figur 9. I avloppsvatten utgående från blekeriet var omvandlingsfaktorn relativt låg – mellan 2,1 och 2,8 (figur 9, vänster graf). Även i avloppsvatten från renseriet var omvandlingsfaktorn låg och samlad. Omvandlingsfaktorn i kondensat var samlad men betydligt högre, den varierade mellan 3,7 och 4,0 (figur 9, höger graf). Hos avloppsvatten från kausticering varierade omvandlingsfaktorn mycket, den låg mellan 3,1 och 4,6.



Figur 9 Omvandlingsfaktor i avloppsvatten ut från blekeriet hos sulfatmassabruk (till vänster) och i avloppsvatten utgående från kausticering, renseri samt i kondensat hos sulfatmassabruk (till höger). Notera att axlarna i de två graferna har olika skala. Svarta felstaplar anger standardavvikelsen i de fall den har gått att beräkna.

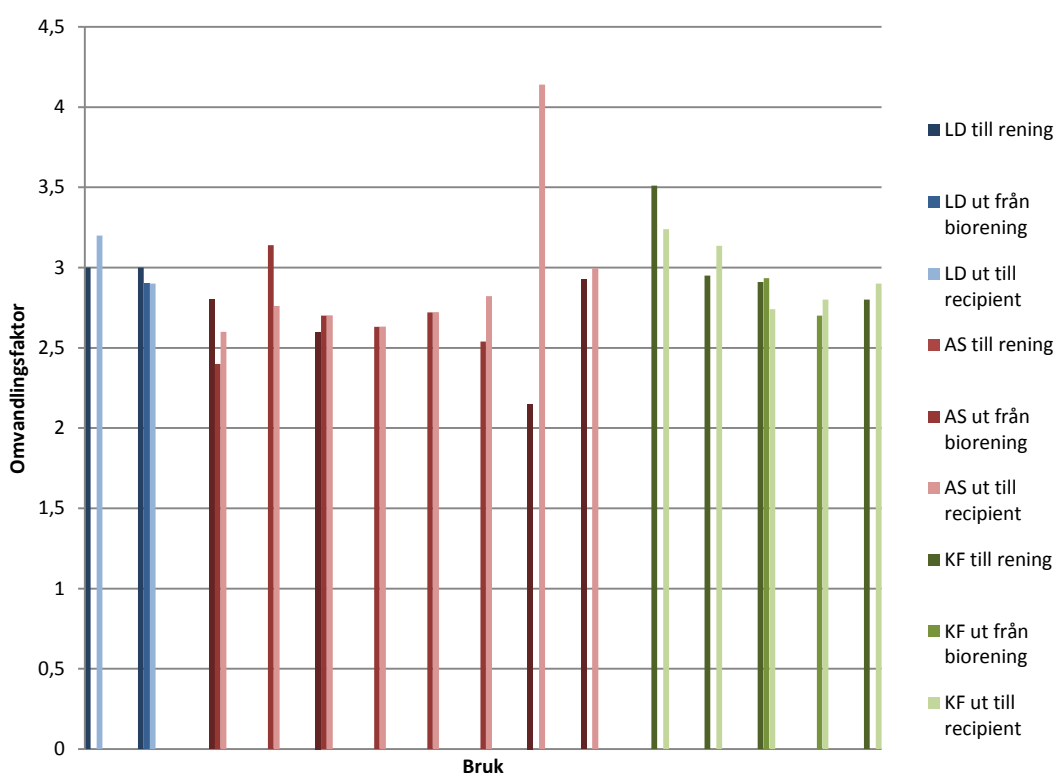
Vid tillverkningsprocesser av papper och kartong beror omvandlingsfaktorn på vilken produkt som framställs och hur produkten har behandlats. Avloppsvatten från kartongmaskiner hade i medeltal en betydligt högre omvandlingsfaktor än avloppsvatten från pappersmaskiner (figur 10). Värdet varierade dock mycket och några kartongmaskiner hade en omvandlingsfaktor mer lik den för pappersmaskiner. Hos pappersmaskiner var skillnaden mellan omvandlingsfaktorn i avloppsvatten från olika maskiner liten, den varierade mellan 2,8 och 3,1.



Figur 10 Omvandlingsfaktor i avloppsvatten utgående från pappersmaskiner och kartongmaskiner. Notera att skalan på y-axeln är betydligt högre än i tidigare grafer. Svarta felstaplar anger standardavvikelsen i de fall den har gått att beräkna.

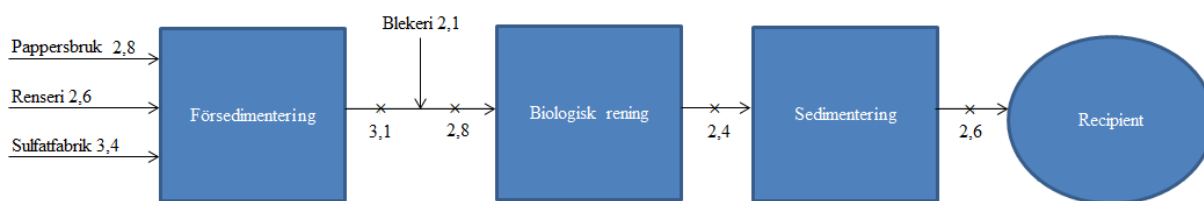
4.1.5 Förändring av omvandlingsfaktor mellan reningsstegen

Figur 11 illustrerar hur värdet på omvandlingsfaktorn förändrades från inkommande till biologisk rening till utgående från biologisk rening och utgående till recipienten. Över den biologiska reningen minskade förhållandet COD till TOC i två av fyra fall, i medeltal skedde en minskning på 3,2 procent. Den absoluta skillnaden på omvandlingsfaktorn före och efter biologisk rening låg i medel på 5,6 procent (när den procentuella skillnaden beräknades i absoluta tal). När det gällde hela steget från avloppsvatten inkommande till biologisk rening, till vatten utgående till recipienten, skedde i sex av tio fall en ökning av värdet på omvandlingsfaktorn. De kemiskt oxiderbara ämnena minskade alltså i lägre grad än det totala organiska kolet. I medeltal låg ökningen på 9,1 procent men den absoluta skillnaden i förhållandet låg i medel på 13,9 procent.



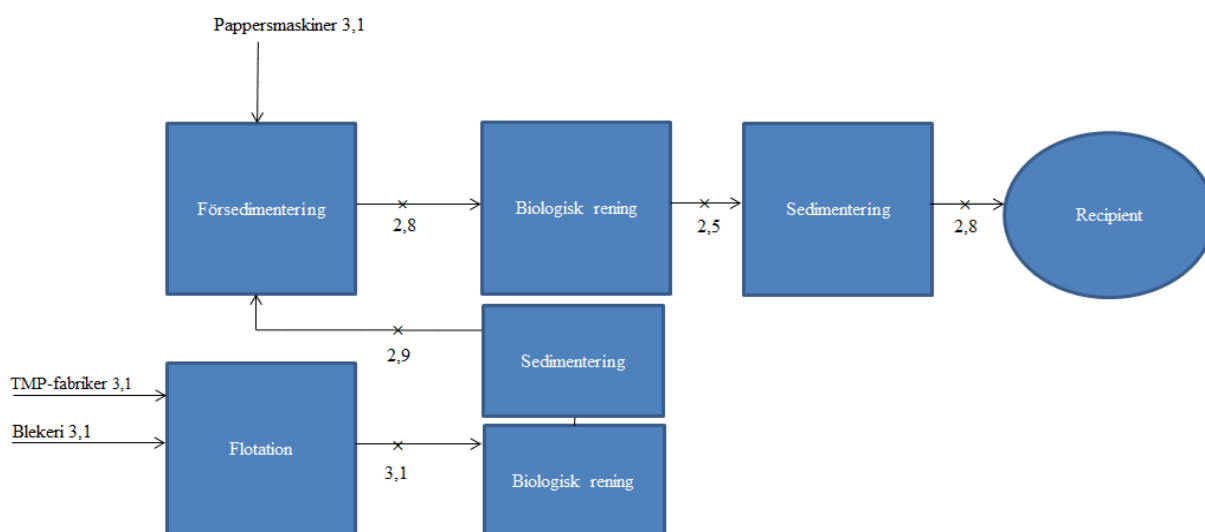
Figur 11 Förändring av omvandlingsfaktor mellan reningsstegen. Blå skala illustrerar förändringen mellan reningsstegen med luftad damm (LD), röd skala illustrerar förändringen mellan reningsstegen med någon typ av aktivslamprocess (AS) och grön skala illustrerar förändringen mellan reningsstegen vid biologisk rening med efterföljande kemisk fällning (KF).

Ett exempel på hur omvandlingsfaktorn kan förändras över reningsprocessen ges i figur 12. Figuren ger en förenklad bild av reningsstegen och illustrerar hur förhållandet mellan COD och TOC kan variera i ett integrerat sulfatbruk.



Figur 12 Exempel på hur förhållandet mellan COD och TOC, det vill säga omvandlingsfaktorn, kan förändras under reningsprocessen hos ett integrerat sulfatbruk. Omvandlingsfaktorn är given med en decimal vid respektive delström eller mätpunkt (markerad med ett kryss).

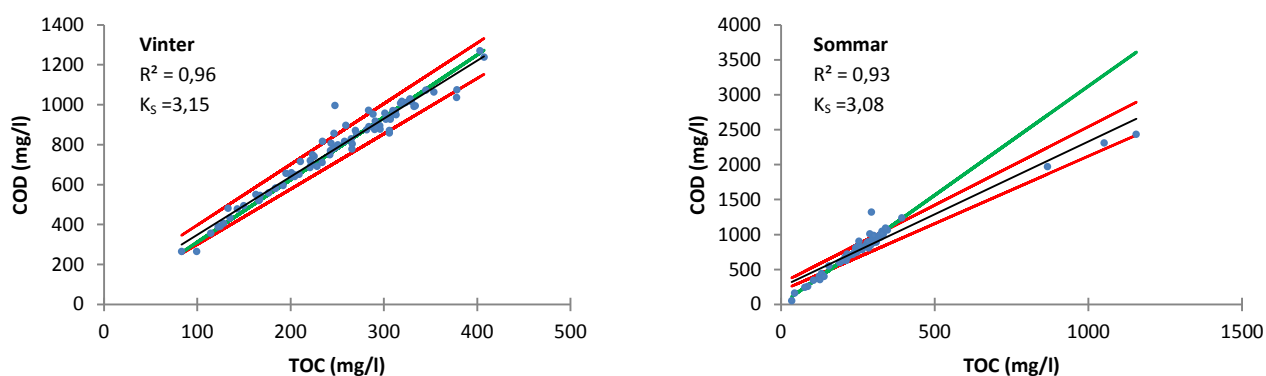
Ett annat exempel på hur omvandlingsfaktor kan förändras över reningsprocessen ges i figur 13. Figuren ger en förenklad bild av reningsstegen och illustrerar hur förhållandet mellan COD och TOC kan variera i ett integrerat bruk med produktion av TMP.



Figur 13 Exempel på hur förhållandet mellan COD och TOC, det vill säga omvandlingsfaktorn, kan förändras under reningsprocessen hos ett integrerat bruk med produktion av TMP. Omvandlingsfaktorn är given med en decimal vid respektive delström eller mätpunkt (markerad med ett kryss).

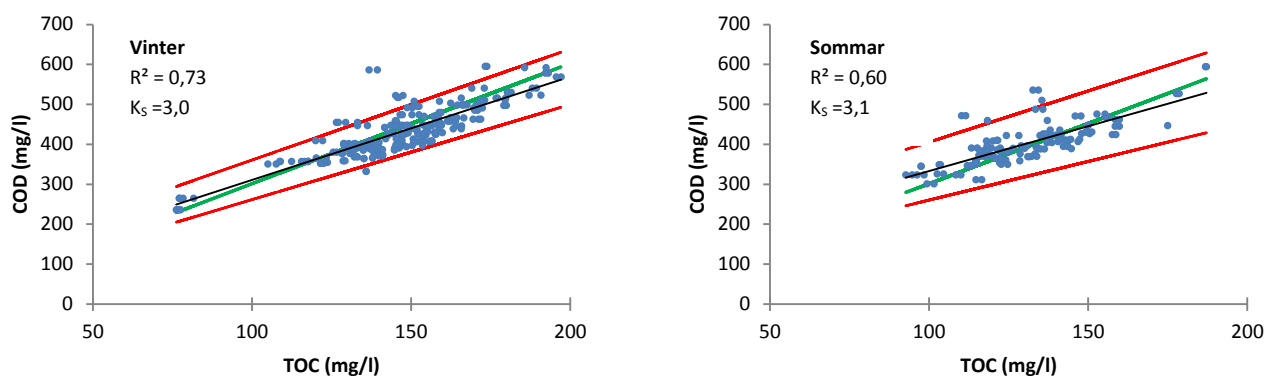
4.1.6 Analys av årstidsvariationer

Resultaten tydde inte på att det fanns någon generell trend gällande årstidsvariationer. Det fanns ungefär lika många olika avloppsströmmar där omvandlingsfaktorn var högre på vintern än på sommaren, som det fanns avloppsströmmar där omvandlingsfaktorn var lägre på vintern än på sommaren (bilaga H, tabell H1). Jämfördes bruk med kemisk massaframställning och bruk med mekanisk massaframställning gick det inte att se någon skillnad i årstidsvariation mellan bruken. Ungefär lika många bruk med kemisk massaproduktion som bruk med mekanisk massaproduktion hade en högre faktor på vintern och lägre på sommaren och vice versa. För alla analyserade avloppsströmmar var skillnaden mellan omvandlingsfaktorn på sommaren och vintern mindre än standardavvikelsen.



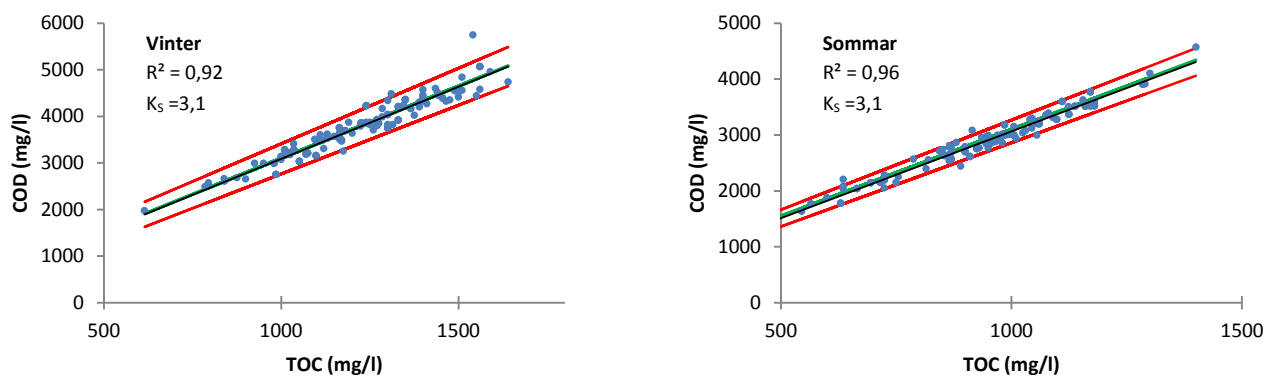
Figur 14 Analys av årstidsvariationer i avlopp från den tredje pappersmaskinen, bruk Q, vinterhalvår till vänster och sommarhalvår till höger. Blå punkter markerar analysvärden, röda linjer markerar ett nedre och övre 95-procentigt konfidensintervall, svart linje markerar trendlinjen från regressionsanalysen och grön linje markerar COD beräknat från TOC enligt ekvation (8). Grafernas skalor är olika men förhållandet mellan x- och y- axel lika för att de ska vara jämförbara. I detta fall var både omvandlingsfaktorn och korrelationen högre på vintern än på sommaren.

Av de totalt 42 olika avloppsströmmarna som analyserades uppdelade på vinter- och sommarhalvår hade 17 stycken en högre omvandlingsfaktor under vintern (figur 14) och 15 stycken en högre omvandlingsfaktor under sommaren (figur 15), tio avloppsströmmar hade en lika stor omvandlingsfaktor under sommaren som vintern (figur 16).



Figur 15 Analys av årstidsvariationer i avlopp ingående till luftad damm, bruk D, vinterhalvår till vänster och sommarhalvår till höger. Blå punkter markerar analysvärden, röda linjer markerar ett nedre och övre 95-procentigt konfidensintervall, svart linje markerar trendlinjen från regressionsanalysen och grön linje markerar COD beräknat från TOC enligt ekvation (8). I detta fall var omvandlingsfaktorn lägre, men korrelationen högre, på vintern än på sommaren.

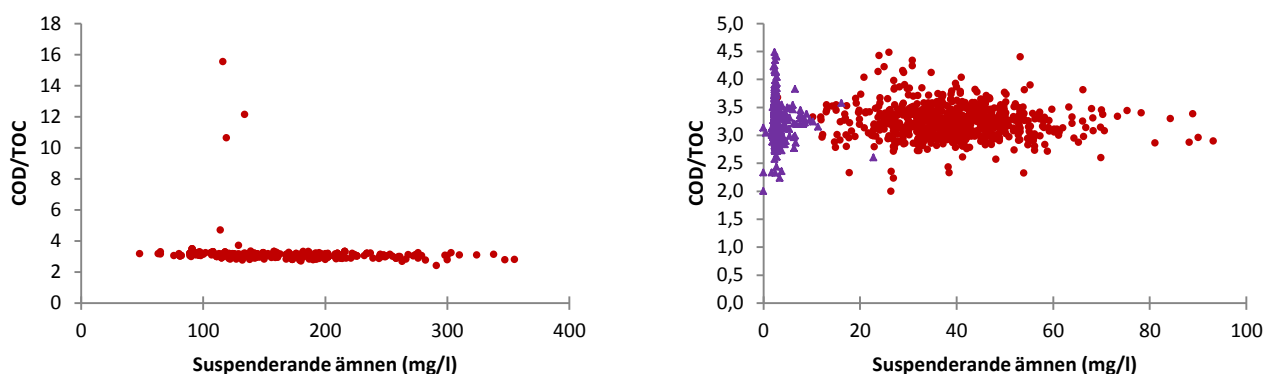
Inte heller när det gällde korrelationen visade resultaten någon generell trend. Av alla olika avloppsströmmar hade 20 stycken en högre korrelation mellan COD och TOC på vintern (figur 14 och 15), 19 stycken en högre korrelation på sommaren (figur 16) och tre avloppsströmmar en lika hög korrelation under vinter- och sommarhalvår. I bilaga I, figur I1 till I84, presenteras samtliga grafer över årstidsvariationerna.



Figur 16 Analys av årstidsvariationer i avlopp ingående till försedimentering, bruk H, vinterhalvår till vänster och sommarhalvår till höger. Blå punkter markerar analysvärden, röda linjer markerar ett nedre och övre 95-procentigt konfidensintervall, svart linje markerar trendlinjen från regressionsanalysen och grön linje markerar COD beräknat från TOC enligt ekvation (8). Grafernas skalor är olika men förhållandet mellan x- och y- axel lika för att de ska vara jämförbara. I detta fall är omvandlingsfaktorn lika stor på vintern som på sommaren, men korrelationen är högre på sommaren.

4.1.7 Inverkan av suspenderande ämnen på förhållandet COD till TOC

Kvoten COD till TOC var inte beroende av halten suspenderande ämnen. Ökade halten suspenderande ämnen var kvoten mellan COD och TOC ändå relativt konstant (se två exempel i figur 17). Kvoten COD till TOC kunde även variera trots att halten suspenderande ämnen var relativt konstant (figur 17, höger). I bilaga J, figur J1 till J23, presenteras samtliga grafer med jämförande serier över suspenderande ämnen och kvoten mellan COD och TOC.



Figur 17 Jämförande serier över suspenderande ämnen och kvoten mellan COD och TOC i avloppsvatten efter försedimentering hos bruk J (till vänster) och utgående från avloppsrening hos bruk B (till höger). Halten suspenderande ämnen är mätt med glasfiberfilter (röda punkter) respektive finmaskig viraduk (lila trianglar).

4.2 SAMMANFATTNING AV INTERVJUER

Totalt intervjuades personer på 21 olika bruk, varav tolv av bruken har utsläppsvillkor givna i TOC. Av de nio bruk som har villkor i COD översätter tre sina utsläppsvärden från TOC till COD. Resterande sex bruk med villkor i COD mäter antingen enbart COD eller både COD och TOC. Övergången från COD till TOC har för de flesta bruk skett under de senaste fem åren (efter det att beslutet om förbud mot kvicksilver infördes) men några få bruk gick över redan i början av 2000-talet. Jämförande mätningar har oftast skett under ett eller flera år. Vissa av de bruk som tidigt har sett en god korrelation har dock genomfört jämförande mätningar under endast en kortare period.

Analys av TOC sker i de flesta fall med en TOC-analysator, men i några fall används ampuller. Hos ungefär hälften av de bruk som använder en analysator mäts TOC som NPOC med hjälp utav avdrivningsmetoden. Hos den andra hälften analyseras TOC med hjälp av differensmetoden. Det är främst bruk som endast mäter TOC i avlopp utgående till recipienten som använder ampuller, detta på grund av ekonomiska skäl (bilaga K). Ampuller används även som reservmetod hos vissa bruk, som ersättare de gånger analysatorn inte fungerar. Majoriteten av bruken filtrerar inte prover för vatten utgående till recipienten. I fyra fall filtreras proven dock regelbundet med $\text{S}\ddot{\text{A}}_{70}$ eller $\text{S}\ddot{\text{A}}_{\text{GE/A}}$ - filter. I två andra fall sker en grövre filtrering eller filtreras om provet är grumligt. Homogenisering genom mixning av avloppsvattnet förekommer också i vissa fall. Vid analys av interna avloppsströmmar är det vanligast att filtrera proven. Orsaken är att

vattnet ofta innehåller fiberrikt material som annars skulle sätta igen apparaturen. Lite fler än hälften av bruken använder $\text{S}\ddot{\text{A}}_{\text{GF/A}}$ -filter medan strax under hälften av bruken använder $\text{S}\ddot{\text{A}}_{70}$ -filter för filtrering av de interna avloppsströmmarna.

Under övergångsperioden skedde analys av COD i samtliga fall med ampuller. Hos de bruk som idag mäter COD sker också samtliga analyser med ampullmetoden. Två av de intervjuade bruken använder kvicksilverfria ampuller medan resterande bruk har använt eller använder ampuller med kvicksilver. Majoriteten av de bruk som har gått över till att räkna om TOC till COD, eller som har fått villkor i TOC, mäter inte COD alls idag. Endast ett av bruken anger att regelbundna kontrollmätningar av COD sker. Det har emellertid hänt att vissa bruk mätt COD tillfälligt under en kortare period för att kontrollera faktorn. De flesta av de bruk som idag mäter TOC istället för COD filtrerade inte prov från vatten utgående till recipienten innan analys av COD. Några av bruken använde dock $\text{S}\ddot{\text{A}}_{70}$ -filter och en del analyserade COD både filtrerat och ofiltrerat. Även de interna avloppsströmmarna analyserades ofta ofiltrerade. $\text{S}\ddot{\text{A}}_{70}$ -filtrering innan analys var också vanligt. Endast något enstaka bruk använde $\text{S}\ddot{\text{A}}_{\text{GF/A}}$ -filter vid COD-analys. Liksom för analys av TOC förekom ibland homogenisering av proven innan analys. Hos de bruk som idag enbart mäter COD sker filtrering i motsvarande utsträckning som beskrivits ovan. Flera av bruken har angett att proven för analys av COD, vid framtagande av omvandlingsfaktor, förbehandlades på samma sätt som proven för analys av TOC. Detta görs även om prover till analys av COD tidigare inte hade förbehandlats.

I samband med övergång från COD till TOC har bruken tagit fram en omvandlingsfaktor baserat på förhållandet mellan de båda variabelerna. Omvandlingsfaktorn har antingen använts för att ta fram ett rimligt utsläppsvillkor av TOC, eller för att kontinuerligt omvandla värden i TOC till värden i COD. Efter metodvalidering och en längre period med parallella mätningar av COD och TOC har omvandlingsfaktorn för respektive avloppsström kunnat beräknas som medelvärdet av kvoterna COD till TOC för varje individuell mätning enligt ekvation (9). Korrelationsstudier har också genomförts som en del av brukens övergångsarbete. Vissa bruk har inte kunnat hitta en tillräckligt konstant omvandlingsfaktor och har därför valt att ännu inte gå över enbart till att mäta TOC. Några andra bruk som fortfarande mäter COD gör detta med kvicksilverfria ampuller. Dessa bruk ser därför inget behov av att byta till att analysera TOC istället för COD, åtminstone inte så länge som tillverkningsprocessen ser ut som den gör idag. För de flesta av de bruk som mäter TOC och översätter till COD är det i dagsläget inte aktuellt att ansöka om utsläppsvillkor i TOC istället för i COD. Vid en eventuell tillståndsprövning, eller produktionsökning som kräver nya villkor, skulle en ansökan kunna bli aktuell, men inte som enskild punkt. Anledningen är dels att en ansökan kostar, dels att det finns en viss risk för striktare utsläppsvillkor vid en omprövning av miljödom.

Rapportering av villkorsvärdet till tillsynsmyndighet sker månadsvis, kvartalsvis eller halvårsvis. Samtliga bruk rapporterar utsläpp i den årliga miljörapporten. I de löpande rapporteringarna under året anges som regel endast den parameter som utsläppsvillkoret

gäller. Översätts COD från TOC är det emellertid vanligt att rapportera både värdet på COD och TOC i den totala årsrapporten. Rapportering av utsläpp till andra instanser än tillsynsmyndigheten (till exempel till Skogsindustrierna) sker som COD. Vid denna typ av rapportering använder de bruk som idag mäter endast TOC antingen brukets egna framtagna omvandlingsfaktor eller Skogsindustriernas rekommenderade faktor på 2,7 vid omräkning.

Väldigt få bruk har villkor för utsläpp av BOD men de flesta analyserar BOD en gång i månaden som egenkontroll av reningsprocessen. Främst mäts BOD i avlopp utgående till recipienten, men även ingående till den biologiska reningen för att kunna beräkna reduktionsgraden. Avloppsvattnet skickas iväg och analyseras på externa laboratorier. Några bruk mäter inte BOD alls i dagsläget. Ungefär hälften av de bruk som mäter BOD rapporterar in nivåerna i samband med de regelbundna miljörapporterna under året. Den andra hälften använder BOD enbart som egenkontroll men rapporterar ibland nivåerna i årsrapporten.

Den vanligaste anledningen till att gå över från COD till TOC har varit juridiska skäl. I och med kvicksilverförbudet som kom 2009 kände många bruk sig tvungna att gå över. När dispensen för användandet av COD-ampuller gång på gång förlängts har vissa bruk avvaktat med en övergång. Andra bruk som var snabba på att gå över till TOC har idag vanan inne och tycker att TOC fungerar nog så bra som COD. En annan viktig faktor har varit miljöskäl. Det är också denna faktor som ligger till grund för beslutet om ett kvicksilverförbud. Ampullerna för analys av COD innehåller giftiga ämnen så som kvicksilversulfat och kaliumdikromat. Även om kemikalierna samlas in och inte kommer ut i miljön vill många bruk minska användningen för att inte bidra till att mer av dessa ämnen kommer i omlopp. Även arbetsmiljöskäl har angetts som en anledning till metodbyte. Några av bruken har haft ekonomiska skäl som en anledning till en övergång från COD till TOC (i bilaga K presenteras en enklare kostnadsanalys som belyser den ekonomiska aspekten). Två av bruken har också tagit upp skäl som att analys av TOC är smidigare, snabbare och säkrare än analys av COD. Detta går självklart att diskutera men troligt är att analys med en TOC-analysator innebär en lägre risk för handhavandefel än ampullanalys, till följd av färre delmoment.

Problem som har uppstått i samband med övergången handlar främst om varierande faktorer, men också om att det ibland har krävts en inväpningsperiod för att tänka i TOC istället för i COD. Många bruk hade vid övergången mätt både COD och TOC i flera år. För dessa bruk var övergången enkel och ingen inväpningsperiod var nödvändig. Varierade omvandlingsfaktorn mycket har bruken valt att fortsätta att mäta COD och att inte gå över till TOC. Ett av bruken hade en omvandlingsfaktor som var ostabil i början men som stabiliserades efter ett tag. Bruket kunde då gå över till TOC som planerat. Ett annat bruk hade en ostabil omvandlingsfaktor på ett av de mindre avloppen ut till recipienten, med låga COD- och TOC-halter. Anledningen till variationen var troligtvis att COD är svåranalyserat vid låga halter. På grund av de låga nivåerna ansågs en övergång möjlig trots en varierande omvandlingsfaktor. Några få bruk har testat kvicksilverfria ampuller som ett första alternativ. Till följd av höga

kloridhalter eller andra störande ämnen har denna metod dock inte visat sig fungera särskilt bra. Hos ett av de bruk som fortfarande mäter COD vore en övergång önskvärd från laboratoriets synvinkel. I och med att styrningen av brukets rening baseras på COD-värden är dock inte en övergång optimal ur driftsynpunkt.

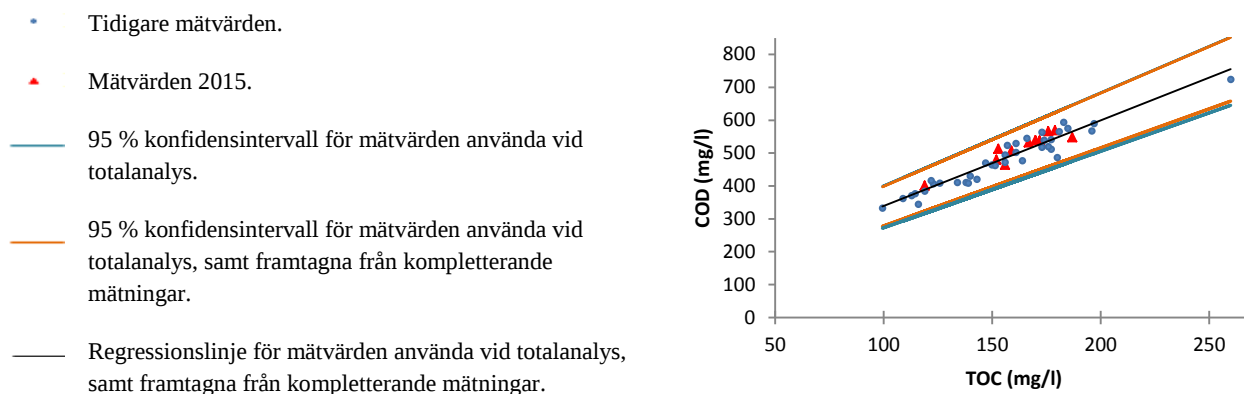
4.3 KOMPLETTERANDE MÄTNINGAR

Vid en jämförande mätning av förhållandet mellan COD och TOC i vatten från ett av bruken, fyra år efter att en omvandlingsfaktor tagits fram, låg omvandlingsfaktorn något högre än tidigare (tabell 1).

Tabell 1 Omvandlingsfaktor för delström A, B och C (mätpunkter, se figur 3 i kapitel 3.4) framtagen 2011 baserat på flera års mätningar och 2015 baserat på två veckors mätserier, samt omvandlingsfaktorns ökning mellan 2011 och 2015

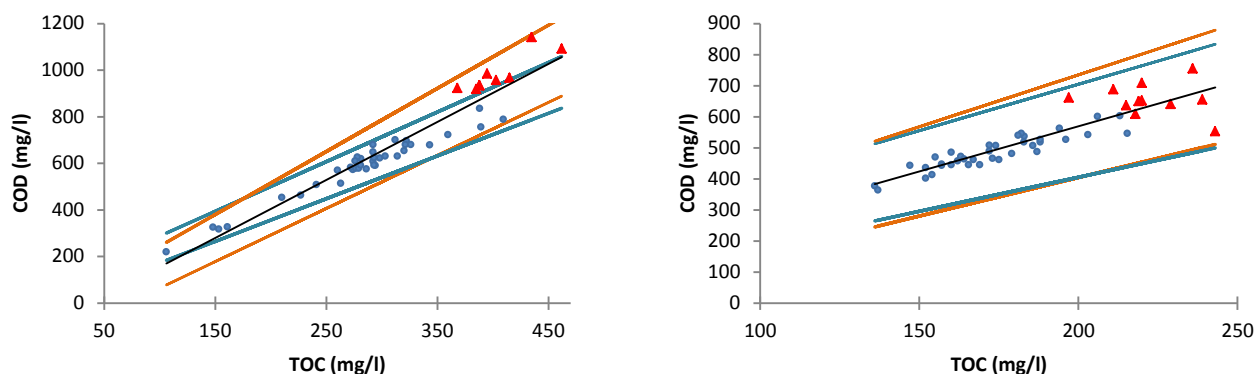
Delström	2011	2015	Ökning
A	3,1	3,2	0,1
B	2,1	2,4	0,3
C	2,8	3,0	0,2

I delström A (figur 18, höger) var ökningen marginell med ett värde på 0,1 och mätvärdena följde väl den tidigare trenden. I och med fler mätvärden blev spannet för det 95-procentiga konfidensintervallet något snävare än vid tidigare analys.



Figur 18 Jämförande serier över COD och TOC för avlopp utgående från försedimentering, delström A.

I delström B (figur 19, vänster) var omvandlingsfaktorns ökning högre än i delström A, värdet var 0,3 enheter högre än tidigare. I och med att värdena avvek från den tidigare trenden blir även spannet för det 95 procentiga konfidensintervallet större.



Figur 19 Jämförande serier över COD och TOC för blekeriavlopp, delström B (till vänster), och för avlopp ingående till biologisk rening, delström C (till höger). För teckenförklaring, se figur 18.

I delström C (figur 19, höger) var omvandlingsfaktorns ökning högre än i delström A men lägre än i delström B, värdet var 0,2 enheter högre än tidigare (tabell 1). De nya mätvärdena föll inom det 95-procentiga konfidensintervallet för de tidigare mätvärdena, men var relativt spridda. I och med att de nya värdena var spridda blev spannet för det 95-procentiga konfidensintervallet något större än tidigare, trots fler mätvärden.

5. DISKUSSION

Den främsta anledningen till att frånga mätningar av COD är att metoden inkluderar miljöfarliga ämnen som kvicksilver och dikromat. Ett alternativ skulle vara en analysmetod fri från dessa ämnen. Som ett första steg kan det vara relevant att undersöka möjligheten att mäta det aktuella vattnet med den kvicksilverfria COD-metoden. Den metod som finns idag förutsätter dock att kloridhalter är låga, annars störs analysen. Eftersom många bruk har höga kloridhalter i minst en delström (blekeriavloppet) är detta ofta inte ett fungerande alternativ. För vissa bruk har en skillnad mellan COD-analyserna noterats trots låga kloridhalter i vattnet. Kvicksilverfri analys har därmed inte heller i dessa fall varit ett alternativ. Det finns några bruk som använder den kvicksilverfria analysmetoden och där den typen av analys fungerar bra. Har vattnet låga kloridhalter kan alltså den kvicksilverfria analysmetoden som finns idag vara ett relevant alternativ, men en eventuell övergång kräver en utredning. I och med den av Käppalaförbundet utlysta innovationsupphandlingen kommer det framöver eventuellt finnas fler miljövänliga alternativ till analys av COD, där även analys av kloridhaltigt vatten är möjlig.

Det finns fler drivkrafter än enbart miljömässiga för att gå över till att mäta TOC istället för COD. Vilken som har varit den viktigaste drivkraften beror mycket på vem på bruket som besvarar frågan. Ur en laborativ synvinkel är en övergång ofta att föredra eftersom analysen är smidigare. Det är även både miljömässigt och arbetsmiljömässigt bättre då hanteringen av farliga ämnen minskar. Ur driftsynpunkt kan det dock vara besvärligare med en övergång eftersom det till en början är ovant att prata om värden i TOC. Dessutom kan styrningen ha anpassats efter mätning av COD vilket gör att en övergång blir omständigt. Generellt är en övergång mindre komplicerad om bruket endast mäter organiskt material i några få eller någon enstaka delström. Om det till exempel enbart är för vatten utgående till recipienten en omvandlingsfaktor ska beräknas, och inte för någon av de interna delströmmarna, är detta oftast relativt enkelt. En anledning är att korrelationen mellan COD och TOC ofta är högre i vatten utgående till recipienten än i de interna delströmmar. Överlag har den juridiska aspekten varit viktigast för att driva på en övergång, men ekonomiska och miljömässiga aspekter har också spelat in. Viktiga aspekter att tänka på vid en eventuell övergång presenteras i metodiken i bilaga M.

Korrelationen mellan COD och TOC var i den här studien ofta hög och TOC kan därför troligtvis användas som mätmetod för att uppskatta COD. Mellan olika bruk och olika delströmmar varierade omvandlingsfaktorn dock en hel del. Det var därför svårt och eventuellt felaktigt att dra några generella slutsatser om värdet på omvandlingsfaktorn. En del delströmmar hade låga R^2 -värden. Dessa återfanns främst hos de bruk som inte hade gått över till att mäta enbart TOC. Ett lågt R^2 -värde kunde tyda på att slumpmässiga variationer hade en stor inverkan eller på att förhållandet inte var linjärt. För delströmmar i massa- och pappersindustrin med ett lågt R^2 -värde är det mer troligt att det låga värdet beror på slumpmässiga variationer än på ett icke-linjärt förhållande.

Omvandlingsfaktorn i inkommande vatten till reningsverket varierade mycket även för bruk med likartad produktion. Detta beror antagligen på att produktionen ser olika ut i storlek och upplägg, och därmed avloppsvattnet, även om slutprodukten är densamma. Flöden utgående till recipienten är de delströmmar som visade högst korrelation mellan COD och TOC. Bruk med TMP-tillverkning hade relativt lika omvandlingsfaktorer i avloppsvatten utgående till recipienten, medan det för andra typer av bruk var en större variation. Detta beror troligtvis på att det används färre kemikalier vid produktion av TMP än vid övriga processer (kemikalier tillsätts vid en eventuell blekning). När få kemikalier tillsätts blir avloppsvattnet mer likt bruken emellan och därmed blir även omvandlingsfaktorn mer lika bruken emellan. Vid andra typer av produktion används olika mängder och typer av kemikalier vid till exempel massatillverkning och blekning. De olika mängderna kemikalier påverkar förhållandet mellan COD och TOC i avloppsvattnet.

Bruk med en aktivslamprocess hade generellt en lägre omvandlingsfaktor i vatten ut till recipienten än bruk med luftade dammar eller biologisk rening med efterföljande kemisk fällning. Omvandlingsfaktorn i vatten ut till recipienten varierade också mindre mellan olika typer av bruk om reningen bestod av en aktivslamprocess än om den

bestod av luftade dammar eller biologisk rening med efterföljande kemisk fällning. Detta kan troligtvis förklaras med att reningen blir mer fullständig med en väl fungerande aktivslamprocess än med övriga reningsmetoder. Efter försedimentering var variationen hos omvandlingsfaktorn mellan olika typer av bruk inte särskilt stor. Det skiljde mer mellan olika typer av sulfatbruk än mellan andra typer av bruk. Underlaget för denna delström var dock något begränsad eftersom få bruk har tagit fram jämförande serier i detta avloppsvatten. Efter den biologiska reningen ökade omvandlingsfaktorns variation mellan olika typer av bruk igen. Ökningen beror troligtvis på att olika bruk har olika typer av reningsprocesser.

När det gäller olika sulfatbruk var omvandlingsfaktorn relativt konstant efter den biologiska reningen. I avloppsvatten från kausticering och i kondensat var omvandlingsfaktorn hög till följd av hög andel oorganisk substans. Skumning i industningen kan orsaka överbäring till kondensatet. Halten kokkemikalier, organiskt material och oorganiskt material ökar då i kondensatet vilket även driver upp värdet på omvandlingsfaktorn. I avloppsvatten från blekeri och renseri var omvandlingsfaktorn låg. Andelen oorganisk substans i dessa avlopp är betydligt lägre än i avlopp från kausticering och kondensat. Jämförs avlopp från pappers- och kartongmaskiner var omvandlingsfaktorn betydligt högre i vissa delströmmar från kartongmaskiner än i andra. Variationen beror antagligen på vad för tillsatsmedel som används och om materialet bstryks. Hög andel oorganisk substans påverkar COD men ej TOC. Från kartongmaskiner med höga omvandlingsfaktorer kommer troligtvis större molekyler med i avloppsvattnet än vad det gör från papperstillverkning och kartongmaskiner med låga omvandlingsfaktorer. Avlopp från olika pappersmaskiner hade en relativt lika omvandlingsfaktor, vilket tyder på att processerna tillverkar snarlika papperstyper.

Det finns olika metoder och typer av analysatorer för att mäta TOC. Det är oklart hur stor skillnad det blir mellan resultaten beroende på vilken typ av analysator eller metod som används. Möjligtvis kan olika analysmetoder ge något olika förhållanden mellan COD och TOC, enbart till följd av skillnad i metod, trots likartat innehåll i avloppsvattnet. För ett enskilt bruk är detta av marginell betydelse så länge som omvandlingsfaktorn har tagits fram genom analys med den aktuella metoden och metoden inte förändras. Vid jämförelse mellan olika bruk med olika mätmetoder är detta dock en osäkerhet att beakta. Eftersom förhållandet mellan COD och TOC varierar något även för delströmmar med god korrelation är det rimligt att anta att den inbördes variationen och osäkerheten på omvandlingsfaktorn påverkar mer än osäkerheten mellan analysmetoderna. Figur 6 tyder också på att skillnaden mellan bruken påverkas mer av andra omständigheter än av olika analysmetoder.

Teoretiskt borde omvandlingsfaktorn öka mellan reningsstegen. Resultaten visade dock att mellan reningsstegen vid en biologisk rening minskade omvandlingsfaktorn i ungefär hälften av fallen, och ökade i hälften av fallen. Detta gällde både mellan inkommande avloppsvatten till reningsverket och avloppsvatten utgående från biologisk rening, och mellan inkommande avloppsvatten till reningsverket och vatten utgående till recipienten. Det gick således inte att säga något generellt om hur förändringen av

omvandlingsfaktorn mellan reningsstegen såg ut, utan det är olika från fall till fall. En trolig förklaring till att resultaten inte visade en tydligare ökning av värdet på omvandlingsfaktorn mellan reningsstegen är att halterna av lignin är relativt låga i förhållande till halterna av kolhydrater i avloppsvatten redan ingående till reningsanläggningen.

Vissa jämförande serier hade en stor spridning, vilket också ledde till att omvandlingsfaktorns standardavvikelse blev stor. I vissa fall kan den höga standardavvikelsen förklaras av att mängden tillgänglig data har varit liten. I bilaga M presenteras en metodik som bland annat belyser vikten av att använda tillräckligt många mätvärden vid analys. I andra fall varierar tillverkningsprocessen mycket, och därmed även omvandlingsfaktorn. Ett bruk kan växla mellan olika produkter med varierande behandlingsmetoder och material. Omvandlingsfaktorn kan då skifta mycket beroende på vilken vedråvara som används och vilken kvalitet och produkt som tillverkas.

Resultaten visade att det inte var någon signifikant skillnad mellan omvandlingsfaktorn på sommaren och på vintern. En förklaring till att resultaten inte indikerade ett tydligare samband mellan omvandlingsfaktor och årstid kan vara att det ofta är relativt lite lignin och extraktivämen i avloppsvatten inkommande till reningsverken (i förhållande till kolhydrater). Lignin utgör en stor del av det svårnedbrytbara organiska materialet vars oxidation påverkas först vid en försämrad process. Olika typer av kolhydrater är mer lättnedbrytbara och oxideras relativt bra även under de kalla månaderna. Korrelationen skiljde sig ibland åt mellan sommar och vinterhalvår. Den skillnad som kunde urskiljas berodde dock snarare på spridning i kvoterna mellan COD och TOC än på en faktisk årstidsvariation. Skillnaden i regressionslinjens utseende mellan halvåren berodde troligen på att vissa slumpvis avvikande värden inföll en specifik period. Dessa avvikande värden skulle lika väl ha kunnat inträffa när som helst på året.

Förbehandling av prover innan analys är olika på olika bruk. Vissa bruk analyserar COD och/eller TOC på filtrerade prover medan vissa analyserar på ofiltrerade prover. Detta är av marginell betydelse för ett enskilt bruk så länge som proven konstant förbehandlas på samma sätt. Vid jämförelse mellan olika bruk med olika förbehandlingsmetoder är detta dock en osäkerhet att beakta. I denna undersökning fanns det för lite underlag där vatten analyserats på både filtrerat och ofiltrerat prov i samma delström för att avgöra hur och i vilken grad filtrering påverkar förhållandet mellan COD och TOC. Vid filtrering avlägsnas suspenderade ämnen. Eftersom de suspenderade ämnena inte verkade påverka förhållandet mellan COD och TOC kan det antas att filtrering inte har någon större inverkan på omvandlingsfaktorn. Det är möjligt att det ändå sker en förändring av COD och TOC i vattnet när det filtreras till följd av interaktion med filtermaterialet. Eftersom frågan inte är helt utredd är det ett intressant område för eventuella vidare studier.

Ämnen som kan störa analysen av organiskt material skulle kunna vara en förklaring till att omvandlingsfaktorn varierar mycket. Nitrit, bromid och jodid är några exempel på ämnen som kan störa analyserna av organiskt material. Dessa ämnen är dock ovanliga i

avlopp från massa- och pappersindustrin. Även tvåvärt järn och sulfider kan påverka analyserna då dessa oxideras. Svavel är ett problem i vissa vatten men ofta strippas det innan det kommer till avloppsreningen, sulfidhalterna är därmed inte särskilt höga. Den bästa förklaringen till spridda faktorer i en och samma delström är troligtvis att sammansättningen i avloppsvattnet varierar, även vid en relativt konstant process. På samma sätt är den troligaste förklaringen till variationen i omvandlingsfaktor mellan delströmmar att avloppsvattnet skiljer sig åt i hög grad. När det kommer till analys av COD kan låga halter vara svåra att mäta, detta gäller inte TOC i samma utsträckning. Delströmmar med totalt sett låga halter av organiskt material tenderar därför att ha ett ostabilt förhållande mellan COD och TOC.

När det kommer till jämförelse mellan olika bruk finns det en osäkerhet även i grupperingen av olika delströmmar. Grupperingen har bland annat baserats på information från avlopps- och processscheman och erfarenheter från uppdrag vid olika bruk. Även bruk med samma typ av tillverkning och reningsprocess kan ha varierande fabriksupplägg och delsteg. Vidare finns det till exempel sulfatbruk som inte är rena sulfatbruk utan även producerar någon typ av högutbytesmassa som till exempel NSSC-massa eller mekanisk massa. Det kan alltså vara väsentliga skillnader på avloppsvattnet i delströmmar som har jämförts och hamnat i samma gruppering. Denna osäkerhet påverkar jämförelsen mellan olika bruk men inte analysen för varje individuellt bruk.

De kompletterande mätningarna gav en något högre omvandlingsfaktor än vad som tidigare tagits fram. Mätningarna genomfördes under en väldigt begränsad tid och COD analyserades efter att proven hade varit frysta. Det finns alltså en osäkerhet vid jämförelsen med den tidigare framtagna omvandlingsfaktorn för respektive delström. Detta eftersom de tidigare omvandlingsfaktorerna har baserats på betydligt längre jämförande serier och analyser av både COD och TOC har skett på färskare prov. Med alla osäkerheter i åtanke är det troligt att omvandlingsfaktorn är relativt konstant över tiden, förutsatt att inga större förändringar i processen eller analysmetod görs. Konfidensintervallet förväntades få ett mindre intervall vid fler mätvärden. Detta stämde bra om de ytterligare mätvärdena någorlunda följde trenden, som för delström A. Om värdena avvek eller var spridda ökade istället spannet för konfidensintervallet. Delström B hade relativt spridda värden, vilket troligtvis bidrog till spridda värden även i delström C, och därmed ett högre spann på konfidensintervallet än tidigare.

Det kan diskuteras vilken modell och skattningsmetod som är bäst lämpad för att ta beräkna COD från TOC (eller vice versa). Både summeringsmetoden och linjär regression är medelvärdesriktiga men både medelkvadratfelet och skattning av lutningskoefficienten skiljer sig åt beroende på antal mätvärden och brus. I både metodjämförelsen i bilaga L och i metodiken i bilaga M lyfts denna aspekt. Modell 2 tvingar linjen genom origo vilket är en förenkling av verkligheten. Skattning av omvandlingsfaktorn har genomförts på avloppsvatten där innehåll av COD och TOC ofta ligger betydligt högre än noll. Troligt är att ju högre halter av COD och TOC, desto mindre inverkan har denna förenkling på förhållandet mellan COD och TOC. Även om regressionslinjen teoretiskt borde skära y-axeln strax över nollpunkten har detta inte

kunnat påvisas analytiskt; slumpmässigheten i mätvärdena har troligtvis varit för stor. Vid regressionsanalyserna har skärningskoefficienten i ett stort antal fall inte varit signifikant. Vissa signifikanta värden är extremt stora eller negativa vilket tyder på att skärningskoefficienten inte är korrekt skattad även i de fall den är signifikant. Detta tyder också på att förenklingen i modell 2 inte påverkar resultatet i någon större utsträckning. Eftersom summeringsmetoden ofta skattar K_S något högre än vad linjär regression skattar K_{LS} kommer bruken ofta släppa ut något mindre COD än vad de beräknar med hjälp av TOC. Vid kontrollmätningar i samband med jämförande av BAT-villkoren skulle bruken alltså troligtvis ha marginalerna på sin sida.

Avslutningsvis är det viktigt att vara medveten om att en övergång från COD till TOC inte är självklar ens om det finns en stark korrelation. Det finns starka åsikter både för och emot en övergång och inget självklart svar på vad som är bäst. Ofta finns det mycket mätdata över COD bakåt i tiden och för olika processförändringar. Mätning av COD är därför att föredra vid analyser av processen, detta för att korrekt kunna relatera till tidigare data. Dessutom skildrar COD bättre utsläppens påverkan på recipienten, eftersom det främst är de syreförbrukande ämnena som är belastande. TOC däremot har fördelen att analysen inte inkluderar miljöfarliga ämnen. Denna rapport syftar inte till att besvara frågan om en övergång från COD till TOC bör genomföras, utan endast till att utreda förhållandet mellan COD och TOC. Att en övergång är möjlig innebär inte att den definitivt är nödvändig. Ett svar på detta kräver vidare utredningar och eventuell ny analysteknik.

6. SLUTSATSER

- Förhållandet mellan COD och TOC hade ofta en hög korrelation där en linjär trend och ibland en direkt proportionell modell kunde användas för att väl beskriva sambandet. Det är värt att notera att en del av de undersökta delströmmarna dock inte påvisade någon högre grad av korrelation.
- Värdet på omvandlingsfaktorn varierade mellan olika delströmmar och mellan olika bruk. Omvandlingsfaktorn var beroende av tillverkningsprocess och reningsmetod men varierade även för bruk med samma typ av produktion och för liknande delströmmar.
- Bruk med produktion av TMP hade relativt lika omvandlingsfaktorer i vatten utgående till recipienten.
- Vid rening med aktivslamprocess låg värdet på omvandlingsfaktorn något lägre än vid övriga typer av reningsprocesser.
- I avloppsvatten från kausticering och kondensat var omvandlingsfaktorn hög. I avloppsvatten från renseri och blekeri var omvandlingsfaktorn låg.
- Värdet på omvandlingsfaktorn i avloppsvatten från olika pappersmaskiner var relativt lika, men varierade mycket i avloppsvatten från olika kartongmaskiner.
- Årstidsvariationer hos omvandlingsfaktorn kunde förekomma men det fanns ingen generell trend för hur variationerna såg ut. Det var ungefär lika vanligt att

omvandlingsfaktorn var högre på sommaren som att den var högre på vintern, vilket även gällde för korrelationen.

- Det kunde inte påvisas att förhållandet mellan COD och TOC var beroende av halten suspenderade ämnen.
- Omvandlingsfaktorn var relativt konstant över tiden.
- En god korrelation mellan COD och TOC innebär inte nödvändigtvis att bästa lösningen är att gå över till att mäta TOC. Detta är en fråga det inte finns något säkert svar på och där svaret beror på vem som tillfrågas.

7. REFERENSER

Nedan presenteras de litteraturkällor, internetreferenser och muntliga källor som använts under arbetet.

7.1 LITTERATURKÄLLOR OCH INTERNETREFERENSER

- Carlström, J., 2012. Modellering av organiskt material i avloppsvatten vid mekanisk tillverkning av pappersmassa (Examensarbete No. W 12 026). Institutionen för informationsteknologi, Uppsala.
- Dubber, D., Gray, N., 2010. Replacement of chemical oxygen demand (COD) with total organic carbon (TOC) for monitoring wastewater treatment performance to minimize disposal of toxic analytical waste. J. Environ. Sci. Health Part A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng. doi:10.1080/10934529.2010.506116
- Europeiska kommissionen, 2014. Kommissionens Genomförandebeslut den 26 september 2014 om fastställande av BAT-slutsatser för produktion av massa, papper och kartong, i enlighet med Europaparlamentets och rådets direktiv 2010/75/EU. 2014/687/EU, Europeiska unionens officiella tidning 2014.
- Excel tutorial, 2010. Correlation [online]. Excel Easy. URL www.excel-easy.com/examples/correlation.html [hämtad 21:a januari 2015].
- Gillbert, L., Hansen, B., Karlsson, I., Nordström Enkel, A., Pålsson, A., 2003. Konsten att rena vatten. Kemira Kemwater, Helsingborg.
- Gunnarsson, R., 2002. Korrelation och regression [online]. infovoice. URL <http://www.infovoice.se/fou/> [hämtad 21:a januari 2015].
- Hach Lange, 2014. Grundläggande bruksanvisning till Hach Lange DR 1900. Sköndal.
- Hach Lange, 2006. Hach Lange Laboratorieanalys Katalog. Sköndal.
- Hill, D., Stuart, S., 1980. Characterization of Industrial Wastes by Evaluating BOD, COD, and TOC. Water Pollution Control Federation. No.11 Vol.52.
- Hultman, S., 1998. Yttre miljöskydd i massa- och pappersindustrin, 2nd ed. Skogsindustrins utbildning i Markaryd AB, Örnsköldsvik.
- Kemikalieinspektionen, 2014. Förlängda undantag från kvicksilverförbud [online]. KEMI Kem. URL <http://www.kemi.se/sv/Innehall/Nyheter/Forlangda-undantag-fran-kvicksilverforbud/> [hämtad 3:e februari 2015].
- Kemiska vattenundersökningar, SIS/TK 424, 1991. SS 028142, Vattenundersökningar - Bestämning av kemisk oxygenförbrukning hos vatten - CODCr oxidation med dikromat. STD-9620.
- Kemiska vattenundersökningar, SIS/TK 424, 1983. SS 028138, Vattenundersökningar - Bestämning av grova partiklar och fibrer i avloppsvattnet och deras glödningsrester. STD-5597.
- Ljung, B., 1976. Investeringsbedömningar. M & F Fackboksföretaget ab, Åkersberga.

- Metcalf, Eddy, 2003. Wastewater Engineering Treatment and Reuse, Fourth Edition. ed. McGraw - Hill, New York.
- Naturvårdsverket, 2012. Linjär regression [online]. Miljostatistik.se. URL <http://www.miljostatistik.se/lregression.html> [hämtad 21:a januari 2015].
- Shangchao, L., Gaifeng, X., Jingxuan, Z., 2013. Study on correlation between COD and TOC of industrial wastewater, in: Characterization of Minerals, Metals, and Materials. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), Somerset, NJ, USA.
- SIS-Miljö och energi, 2005. SS-EN 872:2005, Vattenundersökningar - Bestämning av suspenderade ämnen - Metod baserad på filtrering genom glasfiberfilter. STD-81451.
- SIS-Miljö och energi, 1998. SS-EN 1899-1, Vattenundersökningar - Bestämning av biokemisk syreförbrukning efter n dagar (BOD") - Del 1: Utspädningsmetod med tillsatts av allyltiourinämne. STD-23393.
- SIS-Miljö och energi, 1997. SS-EN 1484, Vattenundersökningar - Riktlinjer för bestämning av totalt organiskt kol (TOC) i vatten. STD-21578.
- SIS standardiseringsgrupp, 1981. SS 028118, Vattenundersökningar - Bestämning av kemisk oxygenförbrukning hos vatten - CODMn oxidation med permanganat.
- Sivard, Å., Ericsson, T., 2011. Processintegration av vattenreningsteknik - minskning av energi- och resursanvändningen i skogsindustrin (Projekt för Energimyndigheten nr. 32218-1). ÅF-Industry AB, Solna.
- Sjöström, L., 1975. Bestämning av kemisk oxygenförbrukning i skogsindustriella avloppsvatten (Nordmiljö 80 nr. 2B:13). Svenska Träforskningsinstitutet (STIF), Stockholm.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1999a. 5210 Biochemical oxygen demand (BOD). American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1999b. 5220 Chemical oxygen demand (COD). American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1999c. 5310 Total organic carbon (TOC). American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.
- Svea Hovrätt, 2015. Mark- och miljööverdomstolen [online]. www.markochmiljooverdomstolen.se. URL [hämtad 15:e januari 2015].
- Sveriges Rikes Lag, 1998. Miljöbalken (Svensk författningssamling SFS nr: 1998:808). Miljödepartementet, Regeringskansliet, Stockholm.

- Van Haandel, A., van der Lubbe, J., 2007. Handbook Biological Waste Water Treatment - Design and optimisation of activated sludge systems. Quist Publishing, Leidschendam, The Netherlands.
- Vemendo AB, 2013. Sammanställning 2013 [online]. Skogsindustrierna.org. URL <http://miljodatabas.skogsindustrierna.org/si/main/xreport/xreport.aspx?id=83> [hämtad 8:e januari 2015].
- Vinnova, 2014. Kvicksilverfri metod för att bestämma innehållet av organisk substans i avloppsvatten och restprodukter - Vinnova [online]. www.vinnova.se. URL <http://www.vinnova.se/sv/Resultat/Projekt/Effekta/2011-01793/Kvicksilverfri-metod-for-att-bestamma-innehallet-av-organisk-substans-i-avloppsvatten-och-restprodukter/> [hämtad 14:e april 2015].

7.2 MUNTliga KÄLLOR

- Berthag, Johan., 2015. Produktspecialist, BergmanLabora. Presentation av *Möjligheter med TOC/TN- Har du koll på ditt kol?* [Muntlig kommunikation, 2015a] (Personlig kontakt, 29 januari 2015).
- Carlsson, Bengt, 2015. Professor i reglerteknik vid Institutionen för informationsteknologi på Uppsala. [Muntlig kommunikation, 2015b] (Personlig kontakt under våren 2015).
- Personal på ÅF Industry, Solna, 2015. Diskussionsmöte om förhållandet mellan COD och TOC [Muntlig kommunikation, 2015c] (Personlig kontakt 17 april 2015)
- Rådberg, Caroline., 2015. Labtekniker, Holmen Paper AB. Studiebesök på Holmen Paper AB, Hallstavik bruk. [Muntlig kommunikation, 2015d] (Personlig kontakt, 23 februari 2015).
- Telefonintervjuer med personer på bruk A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, L, M, N, O, P, Q, R, S, T, U och V har ägt rum mellan 4:e februari och 12:e mars 2015.

BILAGOR

I bilagor presenteras tabeller med information om delströmmar och utsläppsvillkor, en noggrannare beskrivning av COD- och TOC- analys och sammanställning över all data. Dessutom presenteras en kostnadsanalys, metodjämförelse och sammanfattning av metodik vid övergång från COD till TOC.

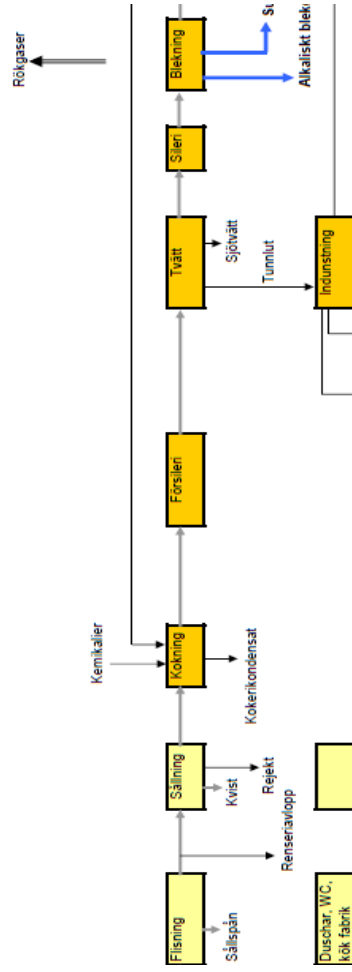
BILAGA A – TABELL MED DELSTRÖMMAR

I tabell A1 sammanställs de viktigaste avloppsströmmarna vid olika typer av produktion inom massa- och pappersindustrin. Delströmmarna är indelade efter i vilken del av tillverkningsprocessen som avloppsvattnet genereras och bygger på Sivard och Ericsson (2011).

Tabell A1 Sammanställning över viktiga delströmmar till avloppsvatten vid de olika processerna inom massa- och pappersindustrin, x innebär att processen genererar den aktuella typen av avloppsvatten. Viktigt att notera är att tabellen är en generalisering, varje enskilt bruk har sina specifika flöden och även för bruk med samma typ av produktion kan avloppsströmmarna variera

Delström	Mekanisk massa				Kemisk massa				Pappersbruk	
	TMP		CTMP	Returfiber	Sulfat		Sulfit			
	Oblekt	Blekt	blekt	oblekt	oblekt	ECF	TCF	oblekt		TCF
Renseri/Barkpressvatten	x	x	x		x	x	x	x	x	
Flistvättvatten	x	x	x							
Pluggskruvar	x	x	x							
Smutscondensat	x	x	x							
Klarfiltrat/bakvatten	x	x	x							
Blekerifiltrat	x	x	x							
Bioslam	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Kemslam		x	x	x	x	x	x	x	x	x
Avsvärtningsslam			x							
Flotationsslam				x						
Filtratströmmar				x						
Spill, brunt					x	x	x	x	x	
Indunstningscondensat				x	x	x	x	x		
Alkaliskt blekerifiltrat						x	x		x	
Surt blekerifiltrat							x	x		x
Utskott/bakvatten/filtrat									x	
Ytlimning/bestrykning rester										x

I figur A1 ges ett exempel på hur processen för massatillverkning med sulfatmetoden kan se ut. Figuren illustrerar processens olika steg och var avloppsflöden bildas.



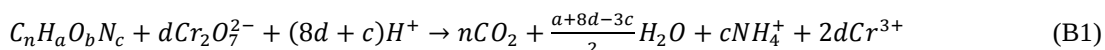
Figur A1 Processchema över massatillverkning med sulfatmetoden, ECF. Färsleri avser kvistavskiljning. Blocket tvätt avser systemet tvätt och syrgasdelignifiering samt eventuell öppen sjötvätt, sileriet kan vara placerat antingen före eller efter detta block. Tjockare pilar indikerar avloppsvattenflöden. (Sivard och Ericsson, 2011).

BILAGA B – ANALYS AV COD_{Cr} MED AMPULLMETODEN

I bilaga B beskrivs metoden för analys av COD_{Cr} enligt ampullmetoden mer detaljerat. Kemin bakom analysen, hur en eventuell konservering och spädning av provet går till samt procedur för provberedning och analys presenteras. Hur en referenslösning förbereds sammanfattas också i texten.

B.1 Kemi

Vid analys av COD_{Cr} oxideras de organiska ämnena med hjälp av dikromat enligt följande reaktionsformel från Metcalf och Eddy (2003)



där
$$d = \left(\frac{2n}{3} + \frac{a}{6} - \frac{b}{3} - \frac{c}{2} \right).$$

$Cr_2O_7^{2-}$ har en gul orange färg och Cr^{3+} har en grön färg och det är denna färgövergång som används för bestämning av COD. Spektrofotometrisk analys bestämmer indirekt halten COD genom att mäta hur grönt provet är, alltså hur mycket Cr^{3+} som har bildats enligt ekvation (B1). För att blockera störningar från kloridjoner vid analys av COD används enligt Kemiska vattenundersökningar (1991) ofta kvicksilversulfat. Kloridjonerna kan annars bilda fällningar med de tillsatta katalysatorerna och på så vis begränsa dikromatens oxiderande förmågan.

B.2 Konservering

Enligt Kemiska vattenundersökningar (1991) måste provet konserveras och hållas kylt vid fyra grader om det inte ska analyseras direkt. Provet kan även frysas. Konservering kan till exempel göras med 4 mol/l svavelsyra, H₂SO₄ (1 ml per 1000 ml prov).

B.3 Spädning

Om provet innehåller höga halter salt eller högre COD-värden än vad ampullen är avsedd för (det vill säga utanför analysgränsen) är det nödvändigt att späda provet. Eventuell spädning kan i vissa spektrofotometrar läggas in och tas med automatiskt i beräkningarna vid analysen (Hach Lange, 2014).

B.4 Provberedning

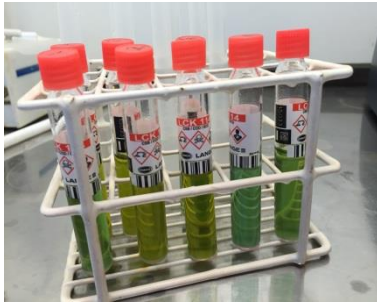
Två milliliter avloppsvattenprov tillsätts i en ampull (som redan innehåller reagens). Provet kokas i värmeblock (figur B1) under två timmar och i 148 °C. När två timmar har gått får provet svalna till rumstemperatur innan analys (Hach Lange, 2014).



Figur B1
Värmeblock. Foto:
Johanna Frid.

B.5 Analys

Ampullen (figur B2) sätts i en spektrofotometer (figur B3) som läser av provets färg. Resultatet jämförs med en kalibreringskurva (Hach Lange, 2014).



Figur B2 Ampuller efter tillsatts av avloppsvatten och kokning.
Foto: Johanna Frid.



Figur B3 Spektrofotometer (en mindre fältversion).
Foto: Johanna Frid.

B.6 Referenslösning

För att kontrollera mätningen utförs en referensanalys. Två milliliter av referenslösningen bereds och analyseras på samma sätt som vattenprovet. Enligt Rådberg (Muntlig kommunikation, 2015d) är en variant på referenslösning att blanda 0,4251 gram av torkad $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ i 1000 milliliter destillerat vatten. Färgen på denna lösning vid spektrofotometrisk analys motsvarar färgen på 500 milligram per liter COD.

BILAGA C – ANALYS AV TOC MED ANALYSATOR

I denna bilaga beskrivs metoden för analys av TOC med analysator mer detaljerat. Kemin bakom analysen, hur en eventuell konservering och spädning av provet går till samt procedur för provberedning och analys presenteras. Hur en referenslösning förbereds sammanfattas också i texten.

C.1 Kemi

Följande kapitel bygger på information om TOC-analysatorer från Berthage (Muntlig kommunikation, 2015a). TOC-analysatorerna bygger på avdrivning via förbränning och det finns två möjligheter att analysera halten TOC med en analysator (figur C1). Med

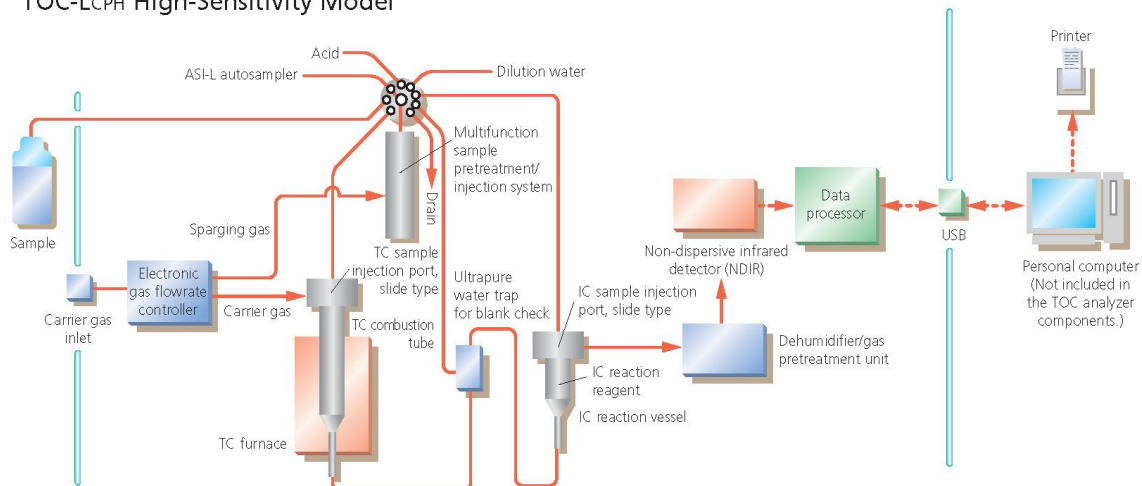


Figur C1 TOC-analysator med provväxlare. Foto: Johanna Frid.

differensmetoden analyseras totalt kol (TC) och oorganiskt kol (IC) separat med en tvåstegsinjektion där först TC och sedan IC mäts. TC bestäms genom att provet förbränns och koldioxiden som bildas mäts i en icke spridande infraröd detektor (NDIR-detektor). IC analyseras genom att fosforsyra oxiderar det oorganiska kolet till koldioxid. Koldioxiden mäts med en IR-detektor och motsvarar mängden IC (figur C2). När två stora mätvärden subtraheras innebär det en hög osäkerhet och differensmetoden är därför inte lämplig om det finns mycket oorganiskt kol närvarande.

Ett vanligt och rimligt antagande är att de flyktiga organiska ämnena är försumbara. TOC kan då mätas som endast det icke flyktiga organiska kolet, NPOC. Vid analys av NPOC tillsätts först saltsyra för att pH ska hamna under två. Det oorganiska kolet omvandlas då till koldioxid. När provet har surgjorts avlägsnas koldioxiden genom att syntetisk luft sprutas in. Samtidigt avgår eventuella små mängder av flyktiga organiska ämnen. Bubblandet måste hålla på längre tid om provet innehåller mycket kol än om det innehåller lite kol. Det kol som är kvar efter bubbling består av NPOC vilket antas motsvara halten TOC. När den oorganiska delen har drivits av skickas provet till ett förbränningsrör. Där hettas provet upp till 680 grader Celsius och det återstående organiska kolet förbränns. Koldioxiden som bildas vid förbränningen förs med hjälp av en bärgas till en NDIR-detektor (figur C2). På vägen kyls gasen av och avfuktas genom att passera en halogen skrubber (gasrenare). TOC värdet erhålls genom att signalen jämförs med en förprogrammerad kalibreringskurva.

TOC-LCPH High-Sensitivity Model



Figur C2 Schematisk översiktsbild av en TOC-analysator © Shimadzu Corporation, med tillstånd.

C.2 Konservering

Ska provet inte analyseras direkt måste det enligt SIS-Miljö och energi (1997) surgöras och hållas kylt vid fyra grader Celsius. Provet kan även frysas. Surgörning innebär att pH sänks till två, med hjälp av saltsyra (HCl) eller svavelsyra (H₂SO₄).

C.3 Spädning

Om provet innehåller högre TOC-värden än vad analysatorn är kalibrerad för (det vill säga utanför analysgränsen) är det nödvändigt att späda provet. Eventuell spädning läggs in och tas med i beräkningarna vid analysen. Analysatorn kan dessutom ofta ställas in på automatisk spädning (Berthage, Muntlig kommunikation, 2015a).

C.4 Provberedning

Rådberg (Muntlig kommunikation, 2015d) anger att vid provberedning mäts 30 milliliter av vattenprovet upp i ett provrör som skakas om. Innehåller provet mycket partikulärt material är homogenisering nödvändigt och eventuellt kan även filtrering vara aktuellt. Vid filtrering visar det erhållna resultatet dock enbart det lösta organiska materialet, inte det totala (eftersom det partikulära har tagits bort).

C.5 Analys

Vattenprovet och referensprovet placeras i provväxlaren och analysen sker sedan automatiskt (Rådberg, Muntlig kommunikation, 2015d).

C.6 Referenslösning

För att kontrollera mätningen utförs en referensanalys. 30 milliliter av referenslösningen bereds och analyseras på samma sätt som vattenprovet. Enligt Rådberg (Muntlig kommunikation, 2015d) är en variant på referenslösning att blanda 0,4251 gram av torkad KHC₈H₄O₄ i 1000 milliliter destillerat vatten. Färgen på denna lösning vid spektrofotometrisk analys motsvarar färgen på 200 milligram per liter TOC.

BILAGA D – TABELL ÖVER BAT-UTSLÄPP

I tabell D1 redovisas utsläppsvillkoren enligt BREF. Informationen är tagen från Europeiska kommissionen (2014). Årsmedelvärdet för utsläpp av COD har angetts för olika typer av produktion inom massa- och pappersindustrin. För alla typer av produktioner i tabell D1 förväntas BOD-koncentrationen i det renade avloppsvattnet att vara låg. Vid ett 24-timmars samlingsprov bör BOD ligga på runt 25 milligram per liter.

Tabell D1 Årsmedelvärde för utsläpp av COD enligt BAT, i kilogram per ton lufttork massa (kg/ADt). Gäller för avloppsvatten som släpps ut direkt till recipienten (Europeiska kommissionen, 2014)

Produktion	Årsmedelvärde av COD (kg/ADt)
Blekt sulfatmassa	7-20 ⁽¹⁾
Oblekt sulfatmassa	2,5-8 ⁽¹⁾
Blekt sulfitpappersmassa	10-30 ^{(2) (1)}
Magnefitpappersmassa	20-35 ⁽¹⁾
NSSC-massa från sulfitmassabruk	3,2-11 ⁽¹⁾
Papper och kartong från mekanisk massa som tillverkas på plats, integrerad produktion	0,9-4,5 ⁽³⁾
CTMP- eller CMP- massabruk	12-20
Papper och kartong från returfibermassa som tillverkas utan avsvärtning på plats, integrerad produktion	0,4-1,4 ⁽⁴⁾
Papper och kartong från returfibermassa som tillverkas med avsvärtning på plats, integrerad produktion	0,9-3,0 0,9-4,0 för mjukt papper
Papper och kartong (förutom specialpapper), ointegrerad produktion	0,15-1,5 ⁽⁵⁾
Specialpapper, ointegrerad produktion	0,3-5 ⁽⁶⁾

⁽¹⁾ Gäller produktion av massa i integrerade bruk, utsläppen från papperstillverkning är inte inkluderat.

⁽²⁾ Utsläppsnivåerna gäller inte varken vid produktion av massa för naturligt fettätt papper eller vid produktion av eukalyptusbaserad massa för papperstillverkning vid annat bruk.

⁽³⁾ Nivåer på upp till åtta kilo per ton kan förekomma vid produktion från högblekt mekanisk massa (70–100 % av fibrerna i det slutliga pappret).

⁽⁴⁾ Inga utsläpp av COD om helt slutet vattensystem.

⁽⁵⁾ Övre del av intervall gäller pappersbruk med tillverkning av grafiskt papper där stärkelse används i bstrykningsprocessen.

⁽⁶⁾ Övre del av intervall gäller pappersbruk som ofta byter papperskvalitet och pappersbruk som tillverkar papper med mycket finfördelade fibrer. Högre utsläpp än det högsta i intervallet kan förekomma hos pappersbruk som till exempel tillverkar lätta specialpapper eller ofta byter papperskvalitet.

BILAGA E – INTERVJUFRÅGOR

I denna bilaga redovisas vilka frågor som ställts i samband med intervjuer med personal på de deltagande massa- och pappersbruken.

E.1 Frågor till bruk med utsläppsvillkor i TOC

När gick ni över till att enbart mäta TOC?

Hur lång övergångsperiod hade ni då ni mätte både COD och TOC?

Vilken mätmetod använder ni för att mäta TOC?

Vilket analysinstrument används för att mäta TOC?

Förbehandlar ni proverna av TOC? I så fall hur sker detta?

I vilka delströmmar mäts TOC?

Vilken mätmetod användes för att mäta COD?

Vilket analysinstrument används för att mäta COD?

Gör ni fortfarande några mätningar av COD? I vilka delströmmar görs i så fall mätningarna? Hur ofta genomförs mätningarna?

Förbehandlas/förbehandlades proverna av COD? I så fall hur skedde detta?

Rapporterar ni utsläpp i COD trots att ni gått över till TOC, eller sker rapportering endast i TOC?

Hur ofta sker rapportering av TOC (och COD) till tillsynsmyndighet?

Vad använder ni för faktor/faktorer för att räkna om TOC till COD (i utloppet kopplat till dom, i andra delströmmar)?

För vilka delströmmar har en omvandlingsfaktor tagits fram?

Hur har faktorn tagits fram? (Hur beräknades den och hur noggrann är den?)

Gör ni några mätningar av BOD? I vilka delströmmar görs i så fall mätningarna? Hur ofta genomförs mätningarna?

Vilket analysinstrument används för att mäta BOD?

Rapporterar ni några värden i BOD? Hur ofta rapporteras BOD-värden?

Har ni stött på några problem vid övergången COD till TOC?

E.2 Frågor till bruk med utsläppsvillkor i COD men som mäter i TOC

När gick ni över till att enbart mäta TOC?

Hur lång övergångsperiod hade ni då ni mätte både COD och TOC?

Vilken mätmetod använder ni för att mäta TOC?

Vilket analysinstrument används för att mäta TOC?

Förbehandlar ni proverna av TOC? I så fall hur sker detta?

I vilka delströmmar mäts TOC?

Vilken mätmetod användes för att mäta COD?

Vilket analysinstrument användes för att mäta COD?

Gör ni fortfarande några mätningar av COD? I vilka delströmmar görs i så fall mätningarna? Hur ofta genomförs mätningarna?

Förbehandlas/förbehandlades proverna av COD? I så fall hur skedde detta?

Vad använder ni för faktor/faktorer för att räkna om TOC till COD (i utloppet kopplat till dom, i andra delströmmar)?

För vilka delströmmar har en omvandlingsfaktor tagits fram?

Hur har faktorn tagits fram? (Hur beräknades den och hur noggrann är den?)

Har ni ansökt eller planerar ni att ansöka om att få en dom i TOC istället för i COD?

Hur ofta sker rapportering av COD till tillsynsmyndighet?

Gör ni några mätningar av BOD? I vilka delströmmar görs i så fall mätningarna? Hur ofta genomförs mätningarna? Vilket analysinstrument?

Rapporterar ni några värden i BOD? Hur ofta rapporteras BOD-värden?

E.3 Frågor till bruk med utsläppsvillkor i COD men som har jämförande serier över COD och TOC

Vilken mätmetod använder ni för att mäta TOC?

Förbehandlar ni proverna av TOC? I så fall hur sker detta?

I vilka delströmmar mäts TOC?

Vilket analysinstrument används för att mäta TOC?

Vilken mätmetod används för att mäta COD?

Vilket analysinstrument används för att mäta COD?

Förbehandlas proverna av COD? I så fall hur sker detta?

I vilka delströmmar mäts COD?

Planerar ni att gå över från COD till TOC? I så fall när? (I vilka delströmmar mäter ni både COD och TOC?)

Har ni tagit fram någon/några omräkningsfaktor/faktorer mellan COD och TOC?

Hur har faktorn i så fall tagits fram? (Hur beräknades den och hur noggrann är den?)

Hur ofta sker rapportering av COD till tillsynsmyndighet?

Gör ni några mätningar av BOD? I vilka delströmmar görs i så fall mätningarna? Hur ofta genomförs mätningarna? Vilket analysinstrument används?

Rapporterar ni några värden i BOD? Hur ofta rapporteras BOD-värden?

BILAGA F – TABELL ÖVER RESULTAT FRÅN STATISTISK ANALYS

Tabell F1 Sammanställning av totalanalys. I tabellen redovisas resultat från korrelation- och regressionsanalys, omvandlingsfaktorn från summeringsmetoden presenteras (antingen som brukets omvandlingsfaktor eller som beräknad omvandlingsfaktori de fall bruket inte har angivit något specifikt värde) samt dess standardavvikelse, maximum- och minimivärde

Bruk	Delström	Antal mät- värden	Korrelations- koefficient, r (%)	Justerat R ² - värde	Ekvation ($COD=a+K_{LS}*TOC$)	Skärning (a) a ± std	p- värde ⁽¹⁾	Lutning, K_{LS} b ± std	p- värde ⁽¹⁾	Brukets omvandlings- faktor, K_S	Beräknad omvandlings- faktor, K_S	Standard- avvikelse	Max- värde	Min- värde	Figur i bilaga G
A	Utgående från försedimentering	1930	95	0,89	$COD=27,4+3,05*TOC$	$27,4 \pm 3,67$	0	$3,05 \pm 0,02$	0	3,3		0,51			G1
	Surt blekeriavlopp	1912	92	0,84	$COD=47,7+2,18*TOC$	$47,7 \pm 5,2$	0	$2,18 \pm 0,02$	0	2,4		0,25			G2
	Utgående till recipient från luftad damm	1935	94	0,89	$COD=8,3+2,72*TOC$	$8,3 \pm 2,43$	0,0006	$2,72 \pm 0,02$	0	2,8		0,18			G3
B	Utgående till recipienten	729	90	0,81	$COD=21,1+2,90*TOC$	$21,07 \pm 3,42$	0	$2,9 \pm 0,05$	0	3,2			5,7	1,8	G4
	Ingående till avloppsreningsverk	714	92	0,85	$COD=2,64+2,83*TOC$	$2,64 \pm 0,87$	0,003	$2,83 \pm 0,04$	0,003	3			5,3	1,7	G5
	Ingående till blekerirening	214	88	0,77	$COD=69,7+2,03*TOC$	$69,7 \pm 23,9$	0,004	$2,03 \pm 0,08$	0	2,3			3,7	1,9	G6
	Fiberrikt flöde utgående från den första och andra fiberlinjen	214	86	0,75	$COD=9,9+2,99*TOC$	$9,9 \pm 30,1$	0,7	$2,99 \pm 0,12$	0	3,1			4,6	1,7	G7
	Fiberrikt flöde utgående från den tredje fiberlinjen ⁽²⁾	213	99	0,98	$COD=-17,2+3,18*TOC$	$-17,2 \pm 11,8$	0,1	$3,18 \pm 0,03$	0	3,1			5,3	0,7	G8,G9
	Övrigt flöde utgående från den första och andra fiberlinjen	214	93	0,86	$COD=4,8+2,70*TOC$	$4,8 \pm 3,1$	0,1	$2,70 \pm 0,08$	0	2,8			6,2	0,4	G10
	Övrigt flöde utgående från den tredje fiberlinjen	214	89	0,79	$COD=-4,6+3,03*TOC$	$-4,6 \pm 2,4$	0,05	$3,03 \pm 0,11$	0	2,8			6,2	0,5	G11
	Utgående från kausticering och hartskokeri ⁽²⁾	211	97	0,95	$COD=6,0+4,32*TOC$	$6,0 \pm 8,4$	0,5	$4,32 \pm 0,07$	0	4,6			11,2	1,6	G12,G13
	Utgående från samlingstank	214	44	0,19	$COD=892,4+1,50*TOC$	$892,4 \pm 74,9$	0	$1,50 \pm 0,21$	0	4			8,7	3	G14

C	Sanitärt avlopp	214	97	0,94	COD=11,9+2,81*TOC	11,9 ± 2,8	0	2,81 ± 0,05	0	3,1	5	2,1	G15
	Utgående från sodapanna och indunstning ⁽²⁾	213	98	0,96	COD=-11,0+3,29*TOC	-11,0 ± 2,9	0,0002	3,29 ± 0,05	0	2,9	13,6	1,7	G16,G17
	Utgående från en andra sodapanna ⁽²⁾	213	73	0,53	COD=11,6+1,86*TOC	11,6 ± 2,1	0	1,86 ± 0,12	0	2,8	9,7	0,4	G18,G19
	Utgående från den första pappersmaskinen	214	86	0,73	COD=26,8+2,64*TOC	26,8 ± 5,4	0	2,64 ± 0,11	0	3,2	4,7	1,9	G20
	Utgående från den andra pappersmaskinen	214	76	0,57	COD=9,7+3,03*TOC	9,7 ± 11,0	0,4	3,03 ± 0,18	0	3,2	9,6	1	G21
	Utgående från den tredje pappersmaskinen	214	93	0,87	COD=9,8+2,73*TOC	9,8 ± 2,7	0,0005	2,73 ± 0,07	0	3	9,4	1	G22
	Övrigt flöde till huvudavlopp	214	93	0,87	COD=11,5+3,25*TOC	11,5 ± 6,7	0,09	3,25 ± 0,09	0	3,4	4,8	1,8	G23
	Fiberrikt flöde till huvudavlopp	214	92	0,85	COD=10,0+2,93*TOC	10,0 ± 9,0	0,3	2,93 ± 0,08	0	3	4,1	1,5	G24
	Utgående från sileriet	34	99	0,99	COD=-10,2+2,88*TOC	-10,2 ± 5,5	0,07	2,88 ± 0,03	0	2,8			G25
	Utgående från kokeriet	36	99	0,99	COD=-151,9+3,25*TOC	-151,9 ± 41,9	0,0009	3,25 ± 0,06	0	3,1			G26
	Efter massafabrik	29	99	0,98	COD=-21,6+2,95*TOC	-21,6 ± 7,1	0,005	2,95 ± 0,08	0	2,7			G27
	Utgående från stripper	11	98	0,95	COD=-86,3+4,92*TOC	86,3 ± -295,7	0,7	4,92 ± 0,36	0	5 till 6			G28
	Efter sulfatfabrik	33	96	0,91	COD=27,5+3,20*TOC	27,5 ± 18,1	0,1	3,20 ± 0,18	0	3,4			G29
	Utgående från renseri	29	99	0,99	COD=-13,0+2,62*TOC	-13,0 ± 27,0	0,6	2,62 ± 0,04	0	2,6			G30
	Från flutingfabrik	36	97	0,94	COD=-43,6+2,85*TOC	-43,6 ± 83,7	0,6	2,85 ± 0,12	0	2,8			G31
	Utgående från försedimenteringen	37	96	0,92	COD=78,7+2,58*TOC	78,7 ± 19,4	0,0003	2,58 ± 0,12	0	3,1			G32
	Utgående från blekeri	37	98	0,95	COD=32,7+1,98*TOC	32,7 ± 21,0	0,13	1,98 ± 0,07	0	2,1			G33
	Ingående till långtidsluftad aktivslamprocess	37	91	0,83	COD=37,2+2,59*TOC	37,2 ± 34,3	0,3	2,59 ± 0,20	0	2,8			G34
	Utgående från anoxisk bassäng	36	94	0,88	COD=70,7+2,30*TOC	70,7 ± 19,8	0,001	2,30 ± 0,14	0	2,8			G35
	Utgående från luftad bassäng	34	94	0,87	COD=8,8+2,29*TOC	8,8 ± 9,1	0,3	2,29 ± 0,15	0	2,4			G36
	Utgående från mellansedimenteringen	31	95	0,9	COD=-7,7+2,56*TOC	-7,7 ± 9,4	0,4	2,56 ± 0,15	0	2,4			G37

D	Ingående till eftersedimentering	37	94	0,88	COD=-6,4+2,54*TOC	-6,4 ± 9,6	0,5	2,54 ± 0,16	0	2,4						G38
	Utgående huvudavlopp till recipienten	36	94	0,88	COD=-6,1+2,67*TOC	-6,1 ± 11,4	0,6	2,67 ± 0,16	0	2,6						G39
	Utgående opåverkat, fiberfritt kyl- och tätningsvatten till recipienten									3						
	Ingående till luftad damm	379	84	0,7	COD=81,6+2,41*TOC	81,6 ± 11,5	0	2,41 ± 0,08	0	3		0,3				GF40
	Utgående från luftad damm	384	97	0,95	COD=8,2+2,81*TOC	8,2 ± 3,5	0,02	2,81 ± 0,03	0	2,9		0,2				G41
	Ingående till rening	31	96	0,92	COD=2,6+3,48*TOC	2,6 ± 12,4	0,8	3,48 ± 0,19	0		3,51	0,28	4,27	3,16		G42
	Renat industriavlopp	46	94	0,89	COD=4,2+3,03*TOC	4,2 ± 3,7	0,3	3,03 ± 0,16	0	3,13	3,24	0,27	4,02	2,71		G43
		59	96	0,92	COD=4,26+2,88*TOC	4,26 ± 1,14	0,0005	2,88 ± 0,11	0	3,57	3,46	0,53	5,05	1,97		G44
	Till recipienten (50% renat industriavlopp och 50% renat kyl- och sanitetsvatten)									3,33						
	Ingående till biologisk rening	195	99	0,98	COD=42,5+2,72*TOC	42,5 ± 5,8	0	2,72 ± 0,03	0		2,95	0,086	3,19	2,71		G45
F	Utgående från flotation, till recipient, SÅ _{GE/A} -filtrering	194	94	0,89	COD=13,1+2,66*TOC	13,1 ± 2,1	0	2,66 ± 0,07	0	3,09	3,12	0,22	3,73	2,47		G46
	Utgående från flotation, till recipient, SÅ ₇₀ -filtrering	193	96	0,92	COD=9,5+2,86*TOC	9,5 ± 2,1	0,00001	2,86 ± 0,06	0	3,09	3,15	0,18	3,64	2,67		G47
	Utgående från kemisk rening till recipient	398	93	0,87	COD=8,2+2,64*TOC	8,2 ± 4,8	0,09	2,64 ± 0,05	0	2,74		0,16				G48
	Utgående från sedimentering efter aktiv slamprocess för linje ett	300	91	0,83	COD=30,2+2,56*TOC	30,2 ± 5,8	0	2,56 ± 0,07	0	2,93		0,17				G49
G	Utgående från sedimentering efter aktiv slamprocess för linje två	299	93	0,86	COD=23,6+2,65*TOC	23,6 ± 5,4	0,00002	2,65 ± 0,06	0	2,94		0,059				G50
	Ingående till biologisk rening	304	90	0,81	COD=286,1+2,52*TOC	286,1 ± 51,7	0	2,52 ± 0,07	0	2,91		0,045				G51
	Utgående från bärarsteg för linje ett	210	96	0,92	COD=124,6+2,63*TOC	124,6 ± 18,8	0	2,63 ± 0,06	0	3,01		0,14				G52

H	Utgående till recipient	285	97	0,94	COD=6,6+2,63*TOC	6,6 ± 3,7	0,07	2,63 ± 0,04	0		2,7	0,13	3,7	2,4	G53
	Ingående till försedimentering	285	98	0,96	COD=-56,0+3,13*TOC	-56,0 ± 41,9	0,2	3,13 ± 0,04	0		3,1	0,13	3,7	2,7	G54
	Utgående från försedimentering	285	98	0,96	COD=31,3+3,15*TOC	31,3 ± 41,2	0,4	3,15 ± 0,04	0		3,2	0,15	3,9	2,7	G55
I	Utgående från den första kemfällningsbassängen										2,8				
	Utgående från den andra kemfällningsbassängen										2,8				
	Utgående från mixeriet										3,1				
	Utgående från lutblocket										3,1				
	Utgående från försedimentering, sulfatlinje										2,8				
	Utgående från försedimentering, CTMP-linje										3,1				
	Utgående från luftad damm										2,7				
	Ingående till luftad damm										2,9				
	Ingående till försedimentering, sulfatlinje										4,7				
	Utgående från oblekt fiberlinje										3,7				
	Blekeri golvkanal										5,1				
	Utgående från den första kartongmaskinen										6,6				
	Utgående från mälderi										6,1				
	Utgående från den andra kartongmaskinen										4,4				
	Utgående från renseri										2,4				
	Utgående blekerifiltrat										2,4				

	Ingående till försedimentering, CTMP-linje										3,7				
	Smetavlopp										3,1				
	Ingående kondensat										4,3				
	Utgående kondensat från stripper										3,8				
	CTMP										2,8				
	Oblekt sulfat,(långfiber)										2,9				
	Blekt sulfat, (långfiber)										2,1				
	Kortfiber, (blekt sulfat)										2,1				
J	Utgående från första aktivslamsteget ⁽²⁾	220	95	0,9	COD=21,2+2,97*TOC	21,2 ± 10,9	0,05	2,97 ± 0,07	0		3,11	0,23	3,99	1,91	G56,G57
	Utgående från sedimenteringsbassängen	221	83	0,69	COD=138,6+2,12*TOC	138,6 ± 13,9	0	2,12 ± 0,10	0		3,14	0,25	3,68	1,23	G58
	Utgående från försedimentering	321	88	0,78	COD=390,7+2,45*TOC	390,7 ± 45,0	0	2,45 ± 0,07	0		3,18	0,97	15,55	2,43	G59
	Utgående till recipienten	361	97	0,95	COD=21,8+2,61*TOC	21,8 ± 5,3	0,00005	2,61 ± 0,03	0	3	2,76	0,19	4,7	1,62	G60
K	Renvattenavlopp ⁽²⁾	1084	96	0,93	COD=2,3+3,23*TOC	2,3 ± 0,5	0	3,23 ± 0,03	0	3,7					G61,G62
	Utgående från biologisk rening, till recipient	1084	97	0,94	COD=-29,1+2,77*TOC	-29,1 ± 5,2	0	2,77 ± 0,02	0	2,7					G63
	Utgående fiberfattigt avlopp från blekerier	489	84	0,7	COD=289,9+1,94*TOC	289,9 ± 26,8	0	1,94 ± 0,06	0	2,5					G64
	Blekerivatten från komplexbildarsteg ⁽²⁾	461	91	0,82	COD=445,2+2,00*TOC	445,2 ± 60,9	0	2,00 ± 0,04	0	2,3					G65,G66
	Utgående från fibersedimentering	492	87	0,76	cod=110,9+2,38*toc	110,9 ± 31,6	0,0005	2,38 ± 0,06	0	2,7					G67
	Alkaliskt avlopp utgående från mixeri	486	91	0,84	COD=131,4+3,25*TOC	131,4 ± 33,5	0,0001	3,25 ± 0,07	0	4,4					G68,G69
	Alkaliskt avlopp utgående från återvinning ⁽²⁾	479	99	0,98	COD=-95,8+3,19*TOC	-95,8 ± 36,9	0,01	3,19 ± 0,02	0	3,3					G70,G71
	Kondensatavlopp ⁽²⁾	488	98	0,96	COD=147,3+2,80*TOC	147,3 ± 10,1	0	2,80 ± 0,03	0	3,7					G72,G73
	Ingående till biologisk rening ⁽²⁾	501	99	0,98	COD=-111,1+2,97*TOC	-111,1 ± 12,0	0	2,97 ± 0,02	0	2,6					G74,G75

	Utgående från renseri, efter sedimentering	450	96	0,93	COD=83,6+2,82*TOC	83,6 ± 10,8	0	2,82 ± 0,04	0	2,7					G76
	Utgående från syrgasförstärkt peroxidsteg	27	93	0,87	COD=122,4+2,33*TOC	122,4 ± 273,1	0,7	2,33 ± 0,18	0		2,4	0,2	2,8	1,8	G77
	Ingående till ett mottagningsfilter i blekeri	339	92	0,84	COD=15,6+2,87*TOC	15,6 ± 2,47	0	2,87 ± 0,07	0		3,4	0,4	6,4	2,2	G78
	Ingående till ett andra mottagningsfilter i blekeri	326	96	0,92	COD=17,4+2,37*TOC	17,4 ± 3,0	0	2,37 ± 0,04	0		2,7	0,3	4,3	1	G79
	Ingående till ett tredje mottagningsfilter i blekeri	330	91	0,83	COD=18,6+2,68*TOC	18,6 ± 2,3	0	2,68 ± 0,07	0		3,3	0,5	6,7	1,6	G80
	Utgående från barktippen	129	87	0,75	COD=103,6+2,50*TOC	103,6 ± 43,9	0,02	2,50 ± 0,13	0		3	1,2	9	0,9	G81
L	Ingående till långtidsluftad aktiv slamprocess	365	92	0,84	COD=199,8+2,23*TOC	199,8 ± 16,7	0	2,23 ± 0,05	0		2,9	0,25	3,71	1,13	G82
M	Ingående till kyltorn (innan biologisk rening)	32	95	0,91	COD=189,8+2,42*TOC	189,8 ± 79,5	0,02	2,42 ± 0,14	0	2,77		0,17			G83
	Utgående från biologisk rening	30	64	0,39	COD=12,4+2,57*TOC	12,4 ± 108,9	0,9	2,57 ± 0,58	0,0001	2,63		0,33			G84
N	Utgående från blekeri	80								2,53		0,14			
	Utgående från pappsal och golvavlopp från blekeri	50								2,58		0,2			
	Golvavlopp från övriga fabriken	78								2,47		0,55			
	Golvavlopp från syrreblekeri	80								3,13		0,46			
	Ingående till sedimenteringsbassäng	78								2,63		0,19			
	Utgående till recipient	80								2,74		0,18			
O	Utgående från biologisk rening			0,92	COD=7,6+2,72*TOC					2,72					
	Utgående från			0,72	COD=5,5+2,72*TOC					2,72					

	fibersedimentering															
P	Utgående från industriavlopp			0,6	COD=8,3+2,45*TOC					2,45						
	Utgående till recipienten (2)	622	90	0,81	COD=84,0+2,57*TOC	84,0 ± 10,4	0	2,57 ± 0,05	0	3	3,02	0,38	5,87	1,23	G85,G86	
Q	Fiberrikt avlopp från den första pappersmaskinen	140	89	0,78	COD=110,3+2,53*TOC	110,3 ± 27,5	0,0001	2,53 ± 0,11	0		3,01	0,28	5,37	2,37	G87	
	Fiberrikt avlopp från den andra pappersmaskinen	141	96	0,92	COD=157,5+2,68*TOC	157,5 ± 4,5	0	2,68 ± 0,07	0		3,02	0,22	3,66	1,79	G88	
	Fiberrikt avlopp från den tredje pappersmaskinen	137	96	0,92	COD=222,4+2,21*TOC	222,4 ± 16,7	0	2,21 ± 0,06	0		3,12	0,29	3,12	4,48	G89	
	Fiberrikt avlopp från första reaktorn med produktion av hydrosulfitblekt TMP, inklusive klarfiltrat	140	93	0,86	COD=422,8+2,68*TOC	422,8 ± 84,3	0	2,68 ± 0,09	0		3,25	0,87	12,54	2,25	G90	
	Fiberrikt avlopp från andra och tredje TMP-reaktorn, hydrosulfitblekt respektive peroxidblekt massa, inklusive skivfiltrat från båda reaktorerna. (2)	163	95	0,9	COD=543,7+2,62*TOC	543,7 ± 93,9	0	2,62 ± 0,07	0		3,05	0,39	6,1	0,65	G91,G92	
	Pressfiltrat från blekeri, efter peroxidblekning	42	98	0,95	COD=519,6+2,81*TOC	519,6 ± 214,6	0,02	2,81 ± 0,10	0		3,09	0,27	4,22	2,62	G93	
	Hydroblekt skivfiltrat från den första TMP-reaktorn	128	81	0,66	COD=1058,2+2,30*TOC	2058,2 ± 187,3	0	2,30 ± 0,15	0		3,19	0,64	9,89	2,45	G94	
	Hydroblekt skivfiltrat från den andra TMP-reaktorn(2)	127	82	0,67	COD=1002,4+2,39*TOC	1002,4 ± 195,5	0	2,39 ± 0,15	0		3,22	0,8	9,96	0,64	G95,G96	
	Peroxidblekt skivfiltrat från den tredje TMP-reaktorn (2)	136	78	0,6	COD=2238,3+1,91*TOC	2238,3 ± 308,4	0	1,91 ± 0,13	0		3,03	1,15	14,04	0,74	G97,G98	
	Ingående till den första biologiska reningen,	637	66	0,44	COD=2331,6+1,20*TOC	2331,6 ± 82,3	0	1,20 ± 0,05	0		3,13	1,63	25,28	0,69	G99	

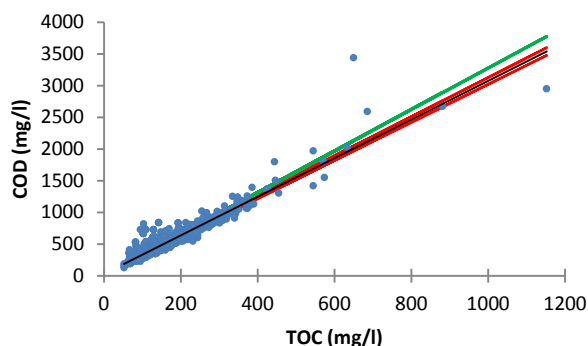
	efter mikroflotation														
	Utgående från den första biologiska reningen, efter sedimentering	635	81	0,66	COD=451,5+1,68*TOC	451,5 ± 25,1	0	1,68 ± 0,05	0		2,9	1,44	24,67	0,67	G100
	Ingående till den andra biologiska reningen, efter försedimentering	634	84	0,7	COD=547,4+1,84*TOC	547,4 ± 31,4	0	1,84 ± 0,05	0		2,75	0,65	17,86	0,99	G101
	Utgående från den andra biologiska reningen, efter sedimentering	633	58	0,34	COD=227,9+1,04*TOC	227,9 ± 10,5	0	1,04 ± 0,06	0		2,54	0,74	16,56	0,57	G102
	Utgående till recipienten	679	97	0,95	COD=4,5+2,78*TOC	4,5 ± 5,1	0,4	2,78 ± 0,02	0		2,82	0,26	4	1,52	G103
R	Utgående till recipienten	1810	84	0,71	COD=46,0+2,06*TOC	46,0 ± 1,8	0	2,06 ± 0,03	0		2,92	0,31	4,16	1,39	G104
S	Ingående till biologisk rening	99	72	0,52	COD= 530,6+1,63*TOC	530,6 ± 168,0	0,002	1,63 ± 0,16	0		2,15	0,31	3,2	1,13	G105
	Utgående till recipienten	19	86	0,73	COD=53,6+2,65*TOC	53,6 ± 15,0	0,002	2,65 ± 0,38	0		4,14	0,6	5,49	3,26	G106
T	Ingående till aktiv slamprocessen, ofiltrerat prov	330	88	0,77	COD=134,3+2,74*TOC	134,3 ± 59,8	0,03	2,74 ± 0,08	0	2,924					G107
	Ingående till aktiv slamprocessen, filtrerat prov	329	75	0,56	COD=524,5+2,04*TOC	525,5 ± 62,3	0	2,04 ± 0,10	0	2,924					G108
	Utgående till recipienten	457	92	0,85	COD=39,0+2,74*TOC	39,0 ± 8,0	0	2,74 ± 0,05	0	2,994					G109
U	Utgående till recipienten	140	93	0,86	COD= -11,2+3,34*TOC	-11,2 ± 8,2	0,17	3,34 ± 0,12	0	3,6	3,23	0,59	5,34	2,26	G110
V	Utgående till recipienten	645	95	0,9	COD=8,5+2,84*TOC	8,5 ± 2,4	0,0004	2,84 ± 0,038	0	2,8	2,99	0,24	3,87	1,71	G111
X	Utgående till recipienten	58	70	0,49	COD=3582,5+1,94*TOC	3582,5 ± 654,0	0	1,94 ± 0,26	0		3,6	1,5	14,1	1,5	G112
Y	Ingående till avloppsreningsverk	20	99	0,98	COD=27,9+2,69*TOC	27,9 ± 20,9	0,2	2,69 ± 0,08	0	2,8		0,1			G113
	Utgående till recipienten, ofiltrerat	24	99	0,98	COD=-0,5+3,00*TOC	-0,5 ± 4,2	0,9	3,00 ± 0,08	0	3		0,3			G114
	Utgående till recipienten, filtrerat	25	99,6	0,99	COD=-4,0+2,91*TOC	-4,0 ± 2,7	0,2	2,91 ± 0,06	0	2,8		0,2			G115

⁽¹⁾ Värden mindre än 0,00001 anges som 0. ⁽²⁾ Outlier har tagits bort vid analys.

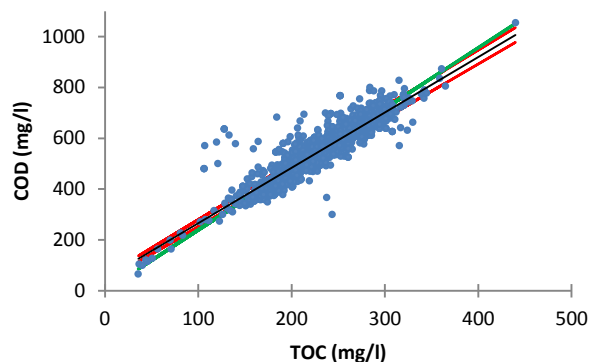
BILAGA G – GRAFER ÖVER RESULTAT FRÅN STATISTISK ANALYS

Nedan redovisas grafer över jämförande serier för COD och TOC från olika delströmmar och massa- och pappersbruk. Specifika värden för omvandlingsfaktorer, regressionsekvationer och konfidensintervall redovisas i bilaga F, tabell F1. Notera att för de axlar där skalorna är olika vid analys med respektive utan outlier är ändå förhållandet mellan x- och y-axel lika.

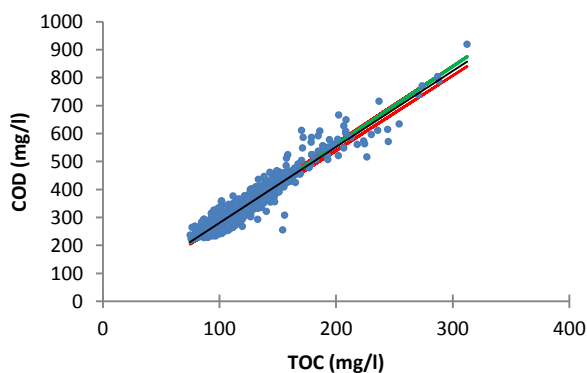
- Mätvärden för de jämförande serierna över COD och TOC.
- Övre och nedre 95 procents konfidensintervall.
- COD beräknat med hjälp av ekvation (8).
- Regressionslinje för jämförande serierna övre COD och TOC.



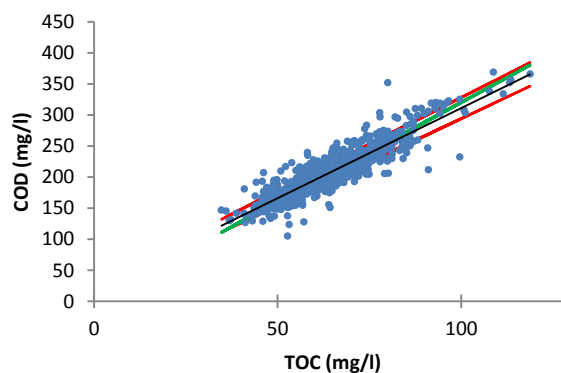
Figur G1 Jämförande serier över COD och TOC för alkaliskt fiberförande huvudavlopp utgående från försedimentering, bruk A.



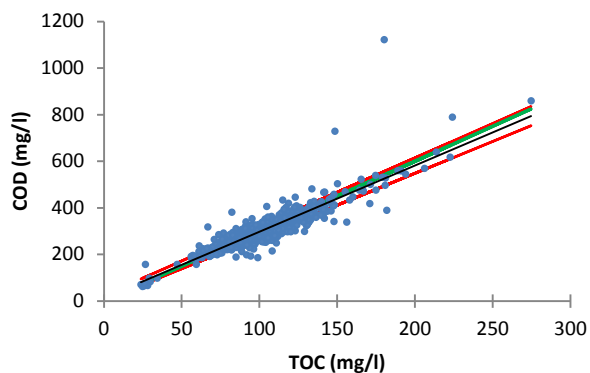
Figur G2 Jämförande serier över COD och TOC för surt blekeriavlopp, bruk A.



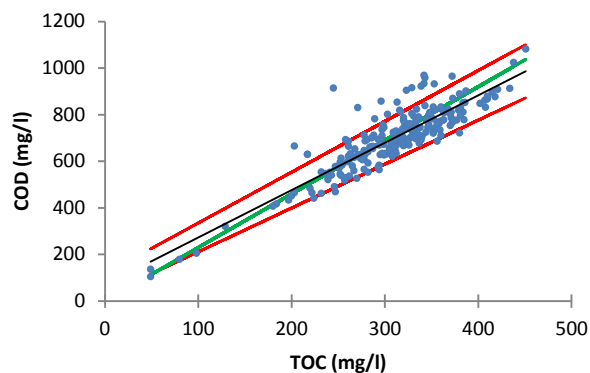
Figur G3 Jämförande serier över COD och TOC för huvudavlopp utgående till recipienten från luftad damm, bruk A.



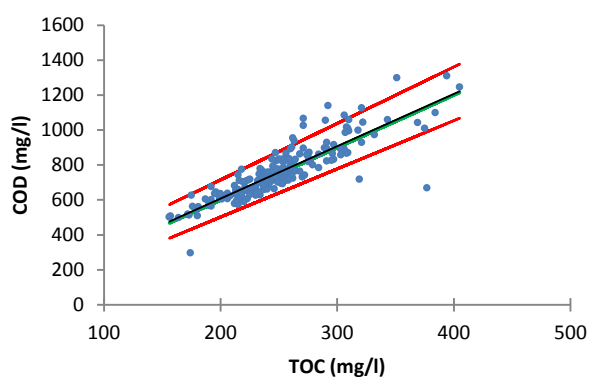
Figur G4 Jämförande serier över COD och TOC för vatten utgående till recipienten, bruk B.



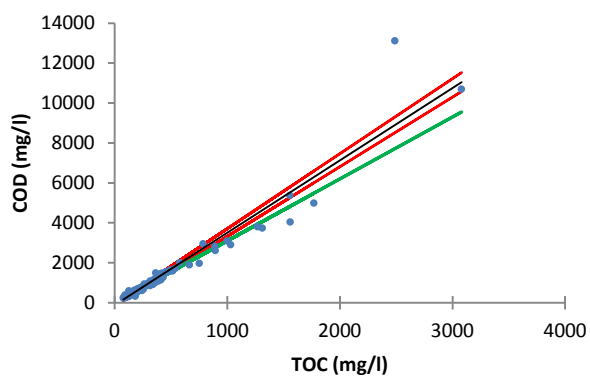
Figur G5 Jämförande serier över COD och TOC för avlopp ingående till reningsverk, bruk B.



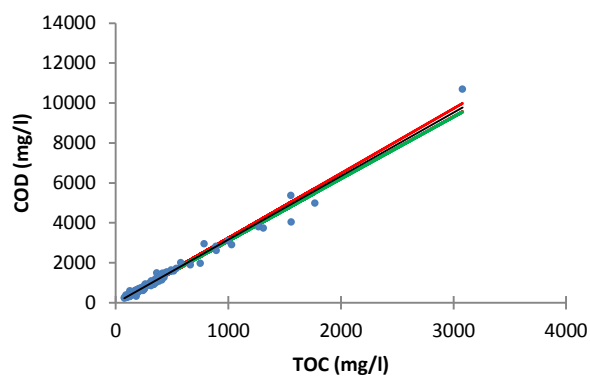
Figur G6 Jämförande serier över COD och TOC för avlopp ingående till blekerirening, bruk B.



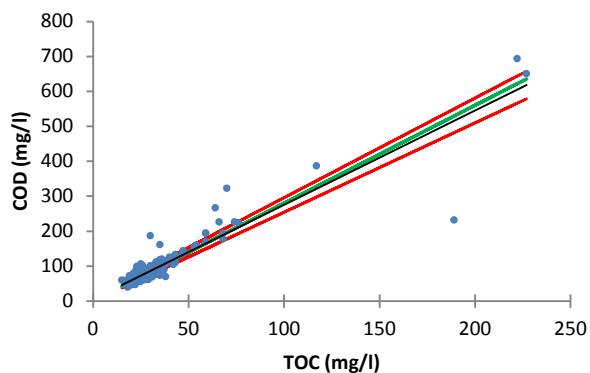
Figur G7 Jämförande serier över COD och TOC för fiberrikt avlopp från den första och andra fiberlinjen, bruk B.



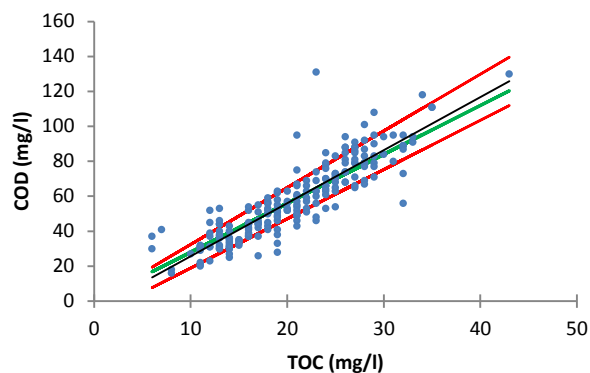
Figur G8 Jämförande serier över COD och TOC för fiberrikt avlopp från den tredje fiberlinjen, bruk B, med outlier.



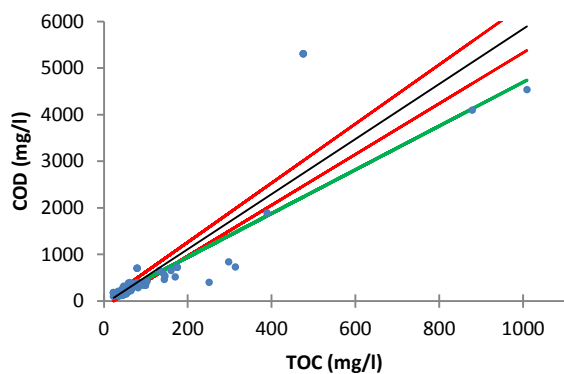
Figur G9 Jämförande serier över COD och TOC för fiberrikt avlopp från den tredje fiberlinjen, bruk B, outlier borttagen.



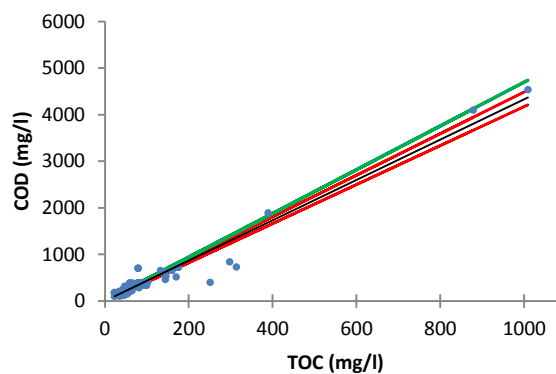
Figur G10 Jämförande serier över COD och TOC för övrigt avlopp från den första och andra fiberlinjen, bruk B.



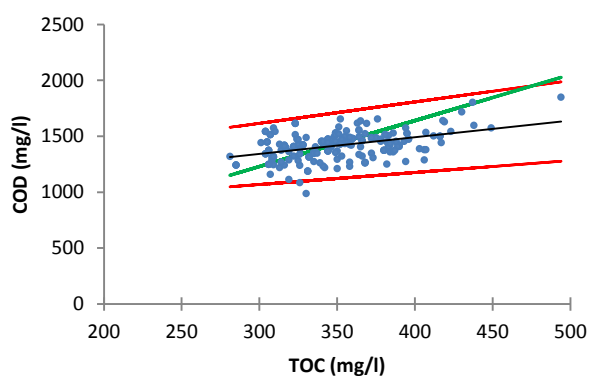
Figur G11 Jämförande serier över COD och TOC för övrigt avlopp från den tredje fiberlinjen, bruk B.



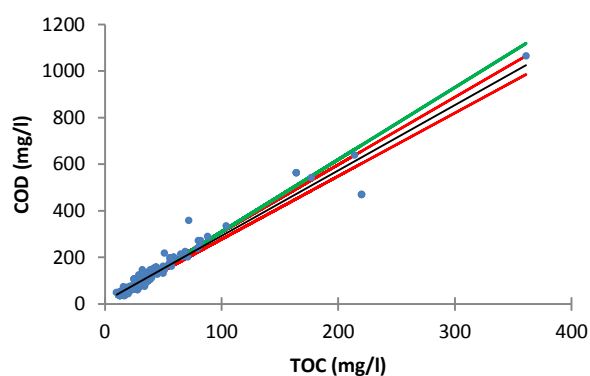
Figur G12 Jämförande serier över COD och TOC för avlopp från kausticering och hartskokeri, bruk B, med outlier.



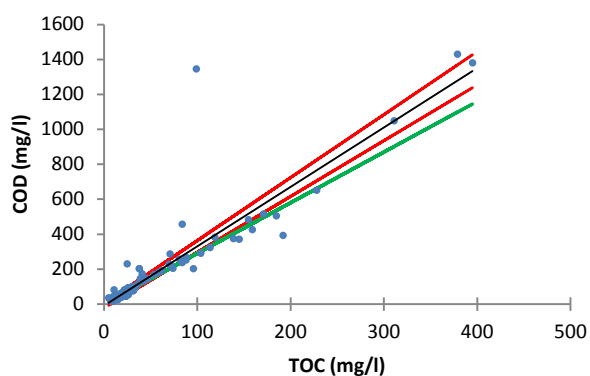
Figur G13 Jämförande serier över COD och TOC för avlopp från kausticering och hartskokeri, bruk B, outlier borttagen.



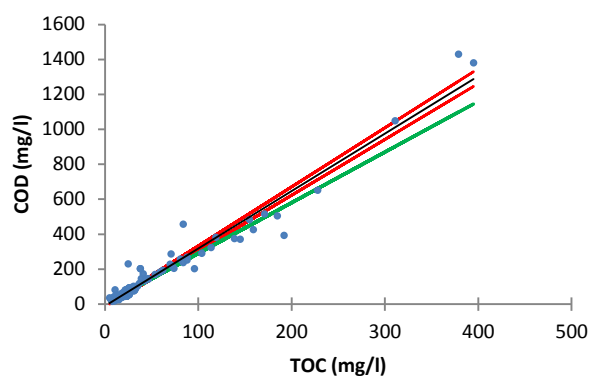
Figur G14 Jämförande serier över COD och TOC för avlopp från samlingstank, bruk B.



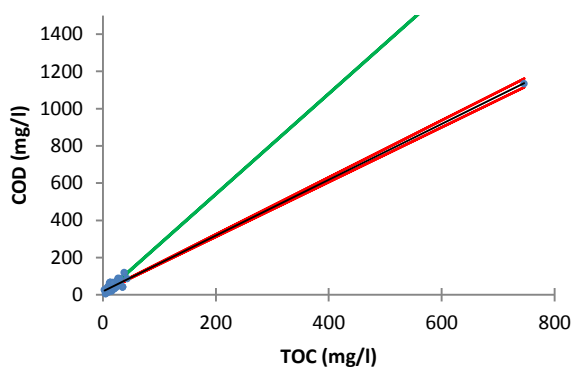
Figur G15 Jämförande serier över COD och TOC sanitärt avlopp, bruk B.



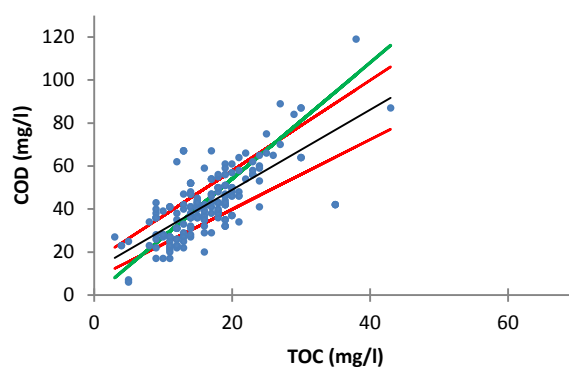
Figur G16 Jämförande serier över COD och TOC för avlopp från sodapanna och indunstning, bruk B, med outlier.



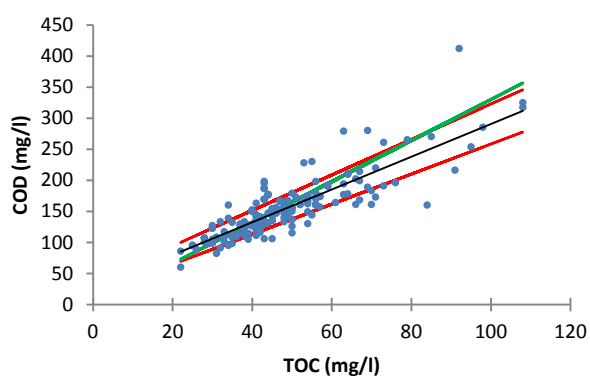
Figur G17 Jämförande serier över COD och TOC för avlopp från sodapanna och indunstning, bruk B, outlier borttagen.



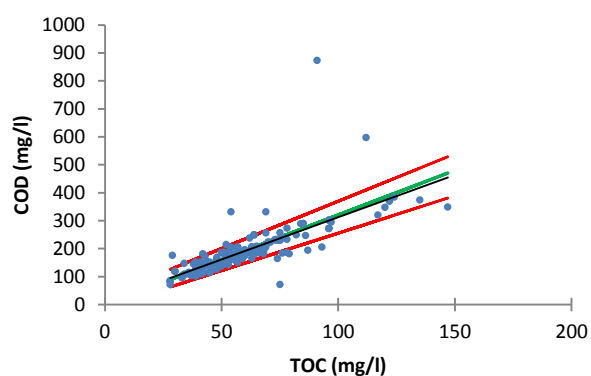
Figur G18 Jämförande serier över COD och TOC för avlopp från en andra sodapanna, bruk B, med outlier.



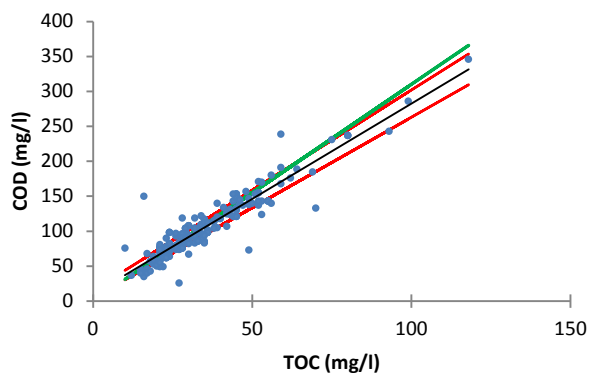
Figur G19 Jämförande serier över COD och TOC för avlopp från en andra sodapanna, bruk B, outlier borttagen.



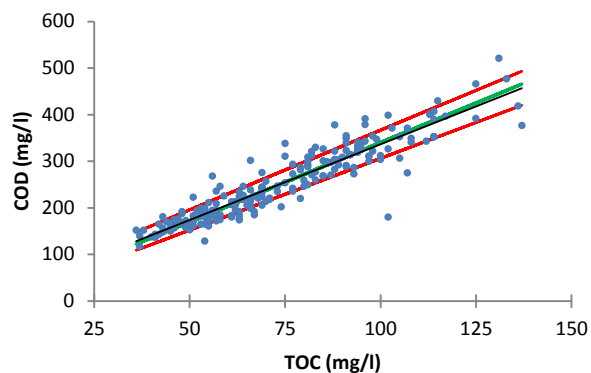
Figur G20 Jämförande serier över COD och TOC för avlopp från den första pappersmaskinen, bruk B.



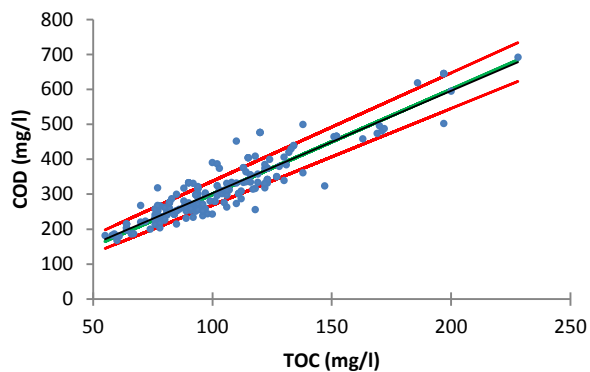
Figur G21 Jämförande serier över COD och TOC för avlopp från den andra pappersmaskinen, bruk B



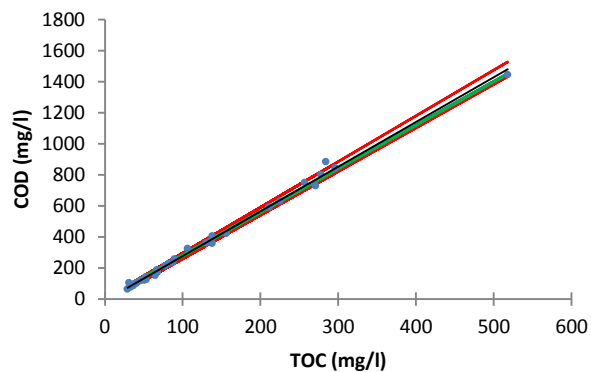
Figur G22 Jämförande serier över COD och TOC för avlopp från den tredje pappersmaskinen, bruk B.



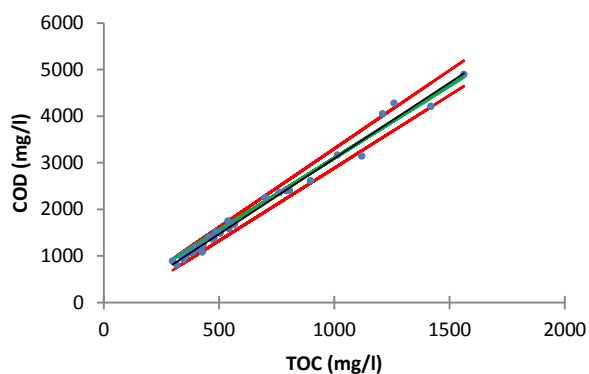
Figur G23 Jämförande serier över COD och TOC för övrigt avloppsflöde till huvudavlopp, bruk B.



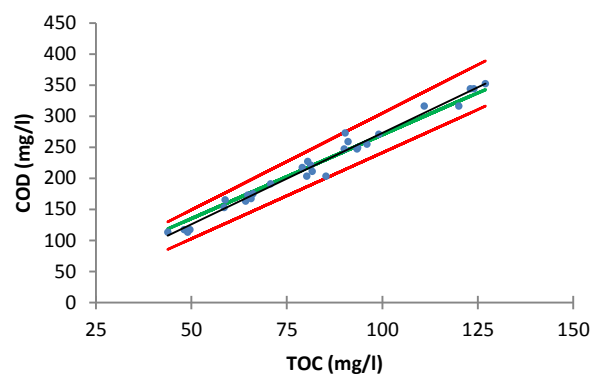
Figur G24 Jämförande serier över COD och TOC för fiberrikt avloppsflöde till huvudavlopp, bruk B.



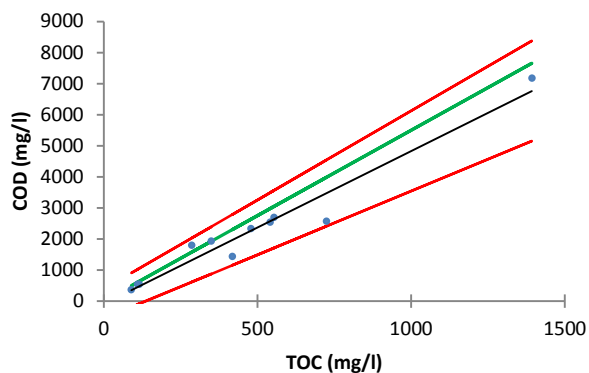
Figur G25 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från sileri, bruk C.



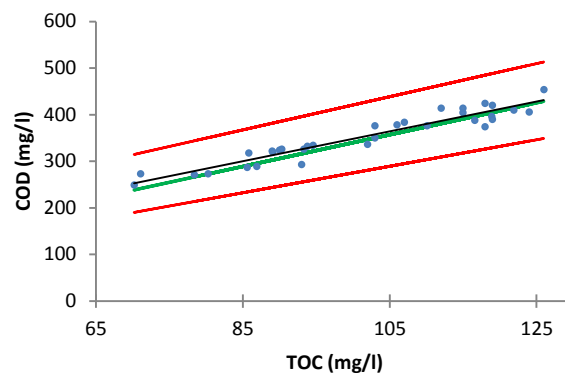
Figur G26 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från kokeri, bruk C.



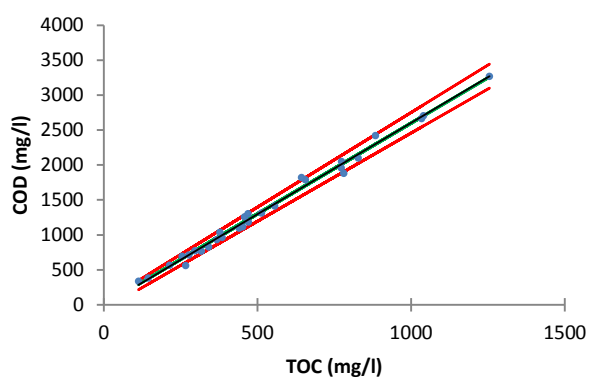
Figur G27 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp efter massfabrik, bruk C.



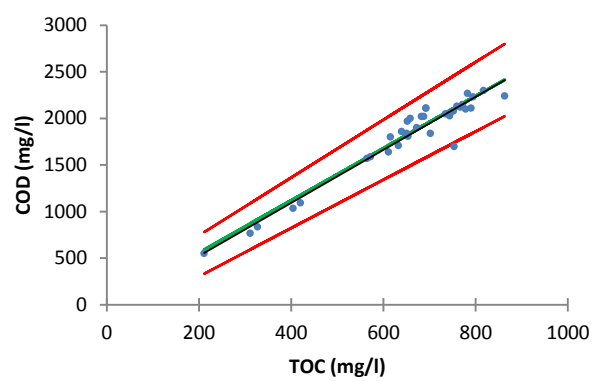
Figur G28 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp från stripper, bruk C.



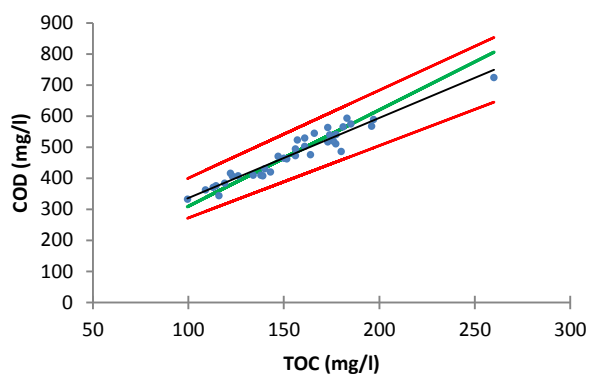
Figur G29 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp efter sulfatfabrik, bruk C.



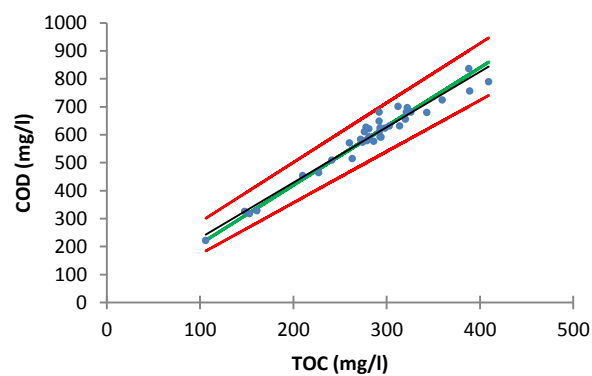
Figur G30 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från renseri, bruk C.



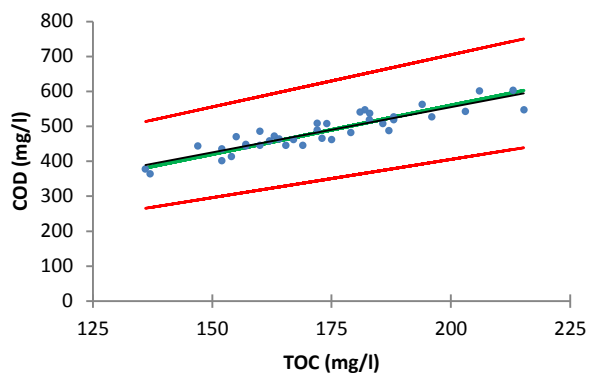
Figur G31 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp från flutingfabrik, bruk C.



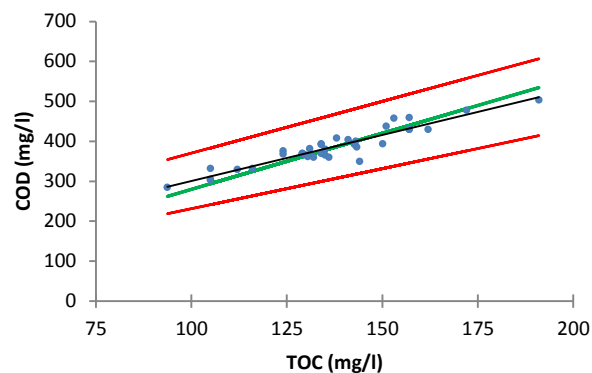
Figur G32 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från försedimentering, bruk C.



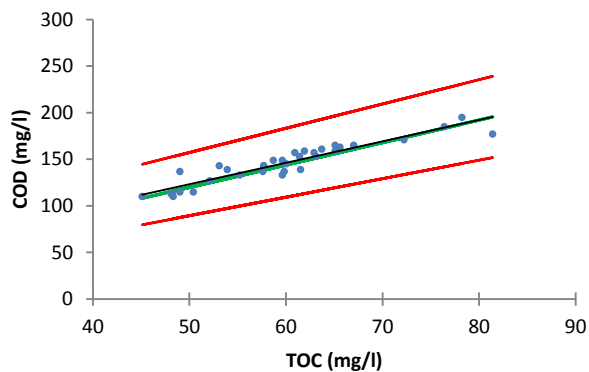
Figur G33 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från blekeri, bruk C.



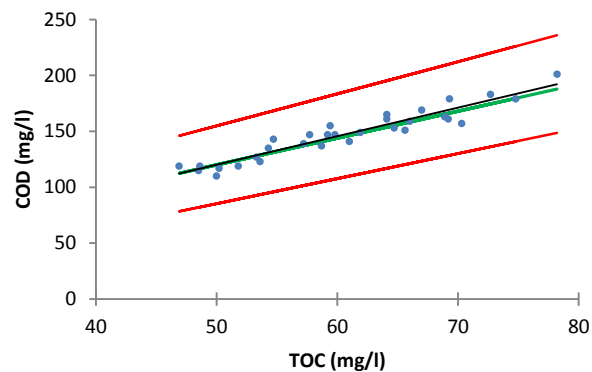
Figur G34 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp ingående till biologisk rening, bruk C.



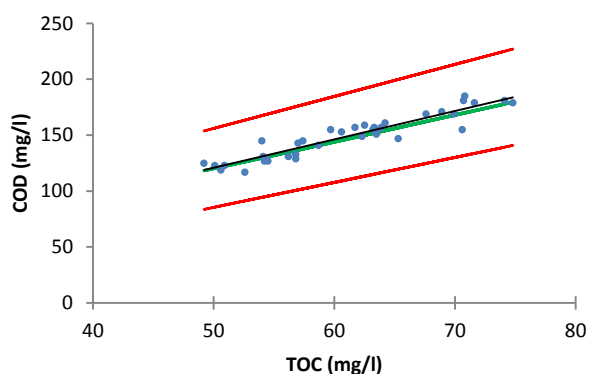
Figur G35 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från anoxisk bassäng, bruk C.



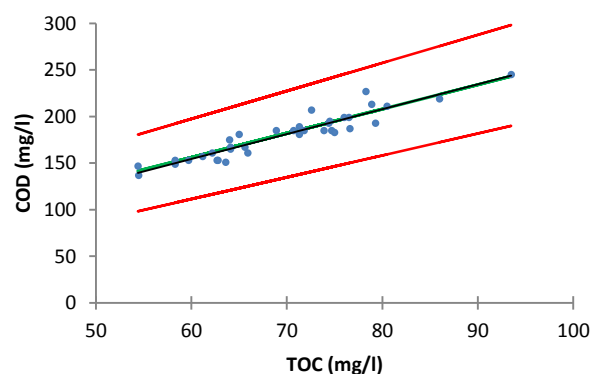
Figur G36 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från luftad bassäng, bruk C.



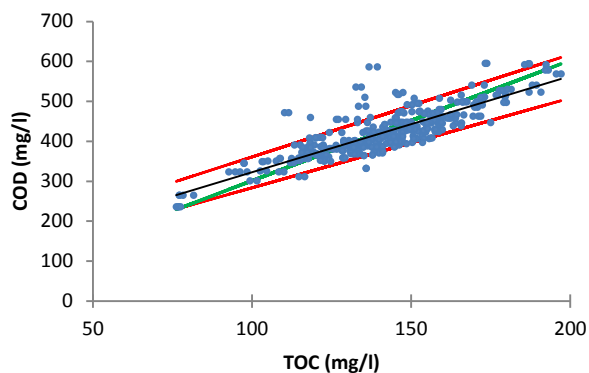
Figur G37 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från mellansedimentering, bruk C.



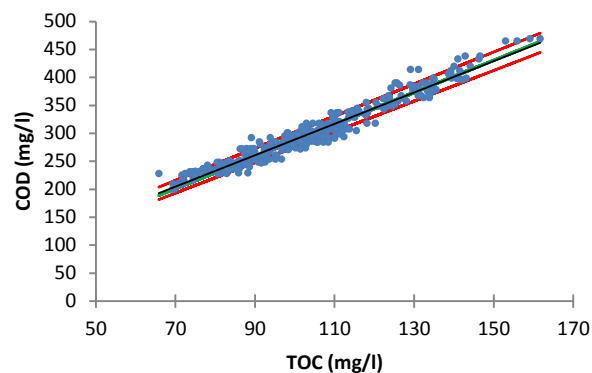
Figur G38 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp ingående till eftersedimentering, bruk C.



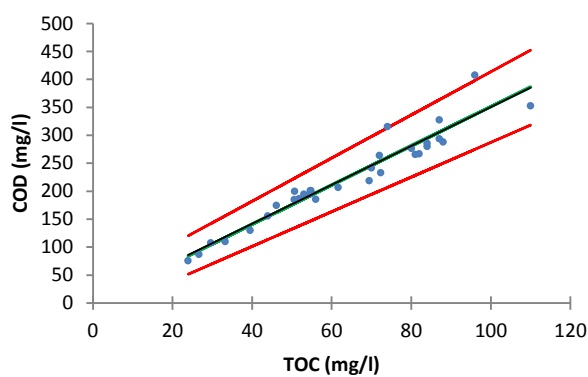
Figur G39 Jämförande serier över COD och TOC i huvudavlopp utgående till recipienten, bruk C.



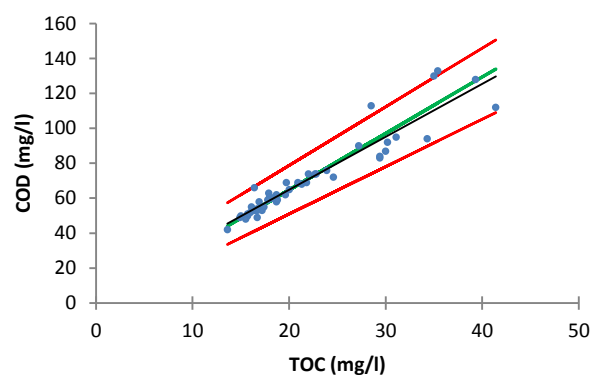
Figur G40 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp ingående till luftad damm, bruk D.



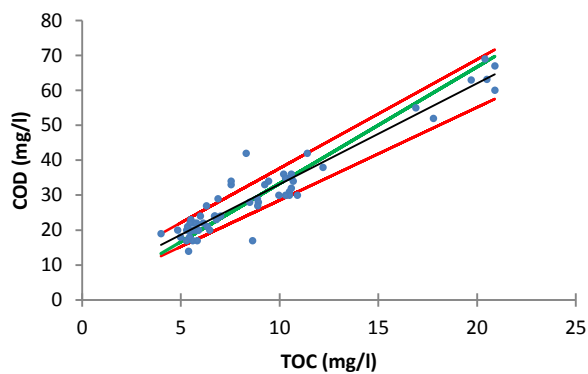
Figur G41 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från luftad damm, bruk D.



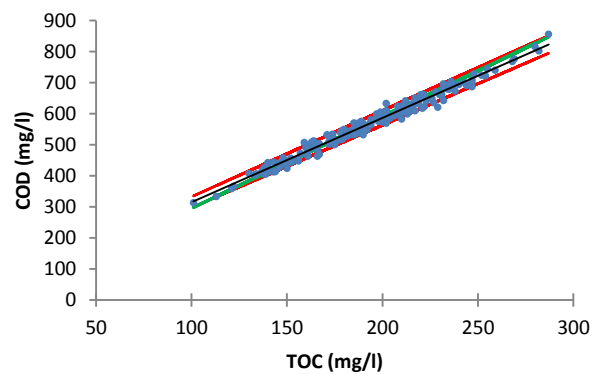
Figur G42 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp inkommande till reningsverk, filtrerat prov, bruk E.



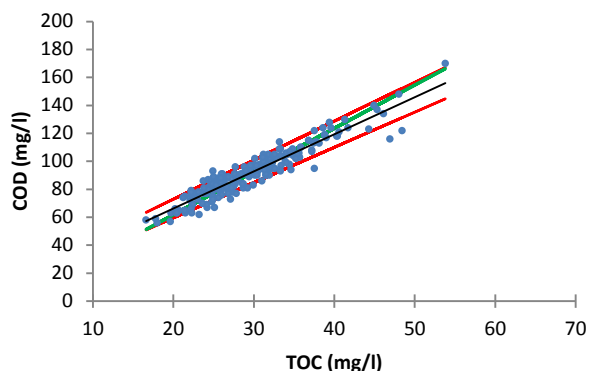
Figur G43 Jämförande serier över COD och TOC i renat industriavlopp, bruk E.



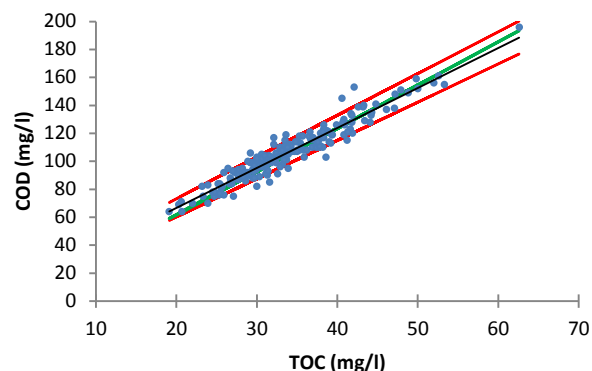
Figur G44 Jämförande serier över COD och TOC i renat kyl- och sanitetsvatten, bruk E.



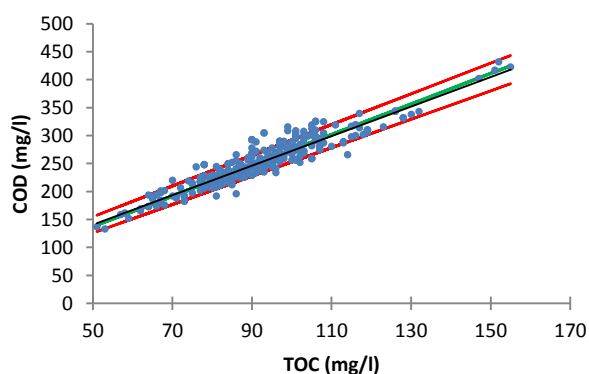
Figur G45 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp ingående till biologisk rening, bruk F



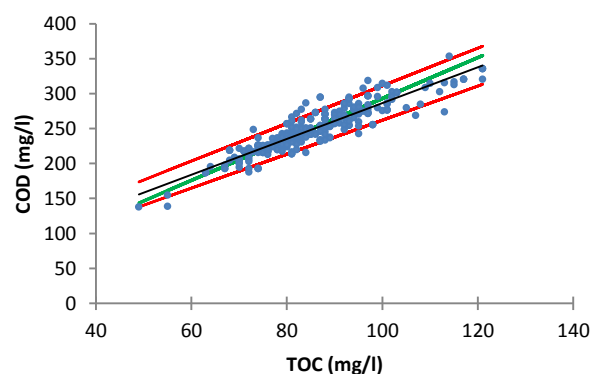
Figur G46 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående från flotation till recipienten, bruk F, SÄ_{GF/A}-filtrering av COD och TOC prover.



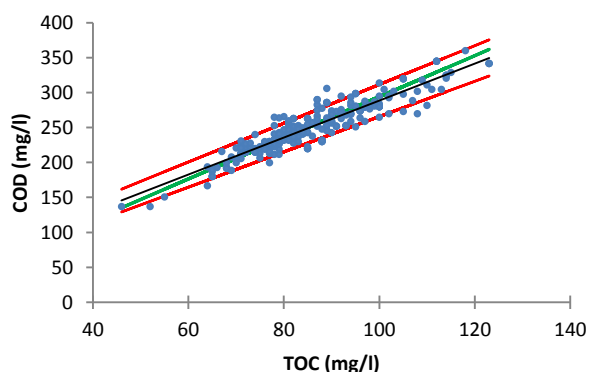
Figur G47 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående från flotation till recipienten, bruk F, SÄ₇₀-filtrering av COD prov.



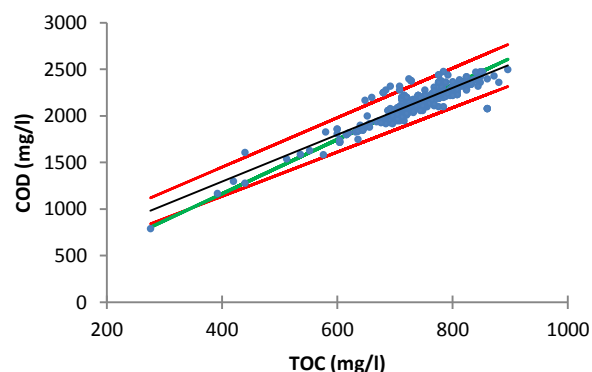
Figur G48 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående från kemisk rening till recipienten, bruk G.



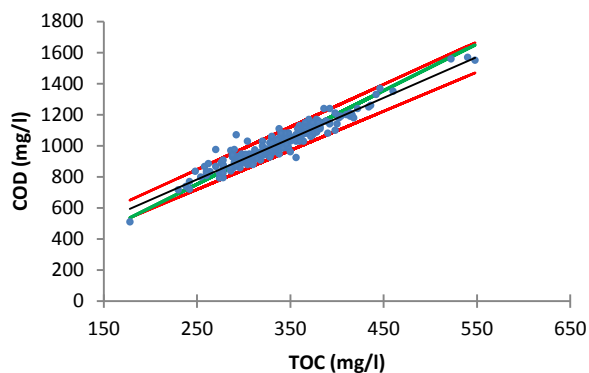
Figur G49 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från sedimentering efter aktiv slamprocess för linje ett, bruk G.



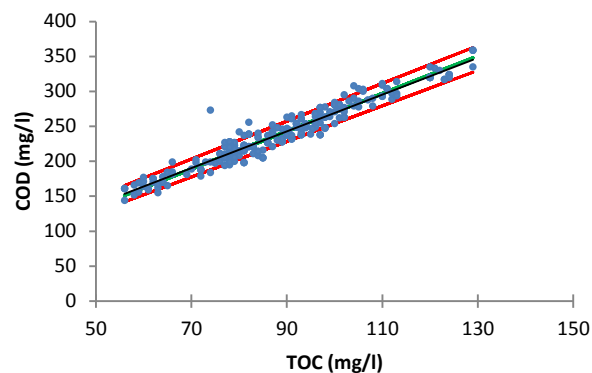
Figur G50 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från sedimentering efter aktiv slamprocess för linje två, bruk G.



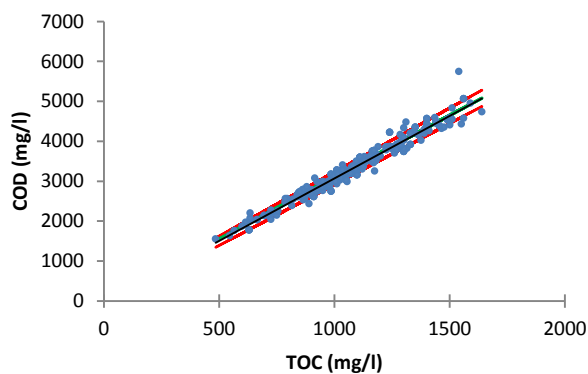
Figur G51 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp ingående till biologisk rening, bruk G.



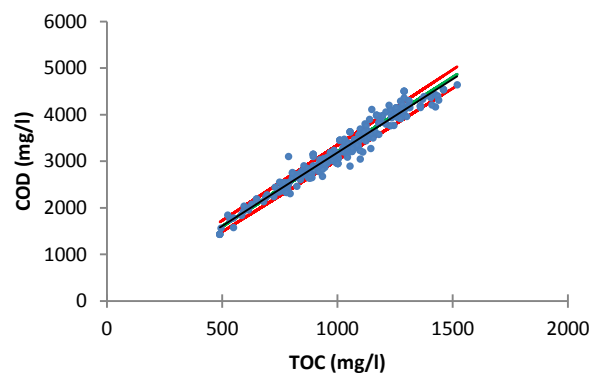
Figur G52 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från bärarsteg för linje ett, bruk G.



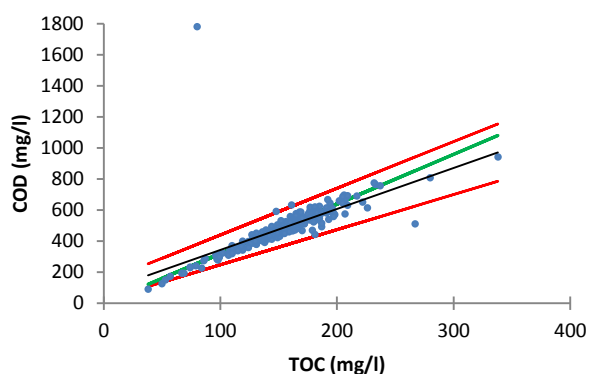
Figur G53 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående till recipienten, bruk H.



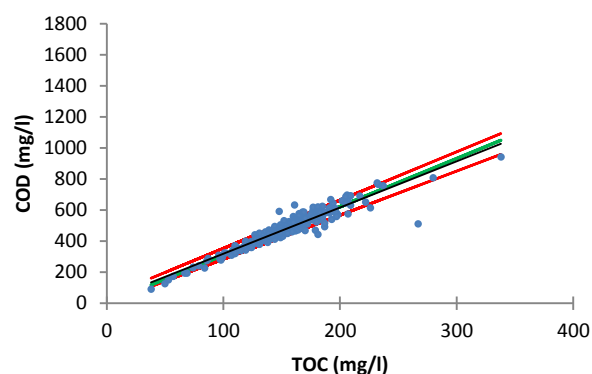
Figur G54 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp ingående till försedimentering, bruk H.



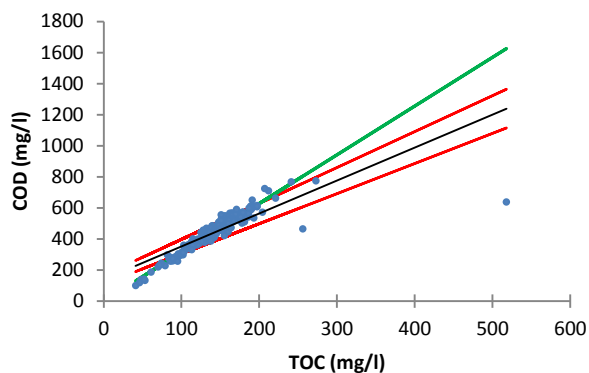
Figur G55 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från försedimentering, bruk H.



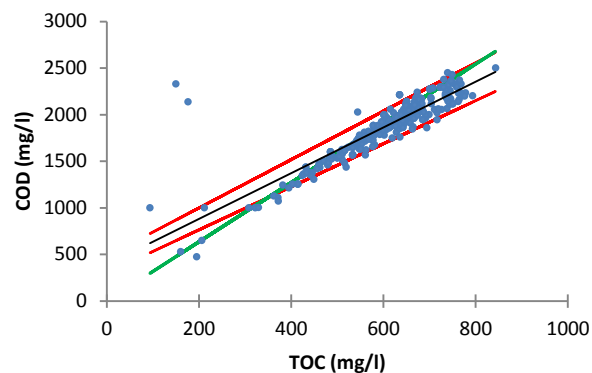
Figur G56 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från första aktivslamsteget, bruk J, med outlier.



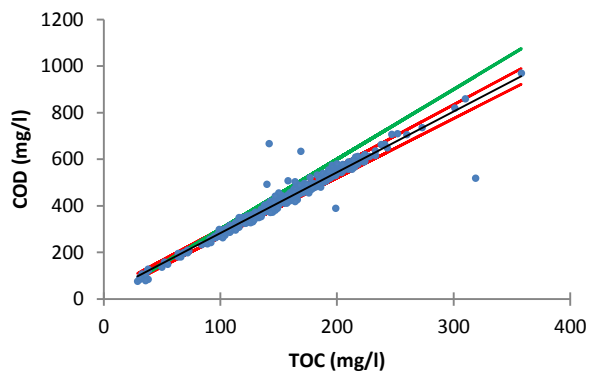
Figur G57 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från första aktivslamsteget, bruk J, outlier borttagen.



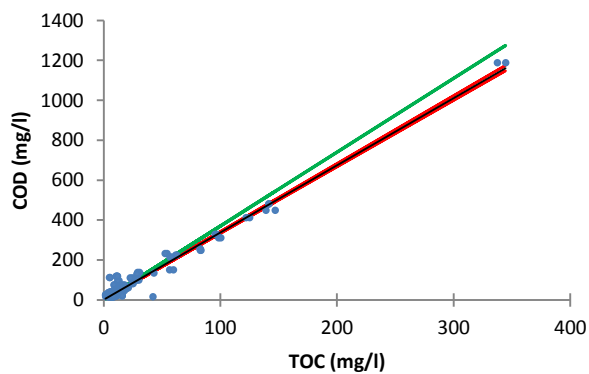
Figur G58 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från sedimenteringsbassängen, bruk J.



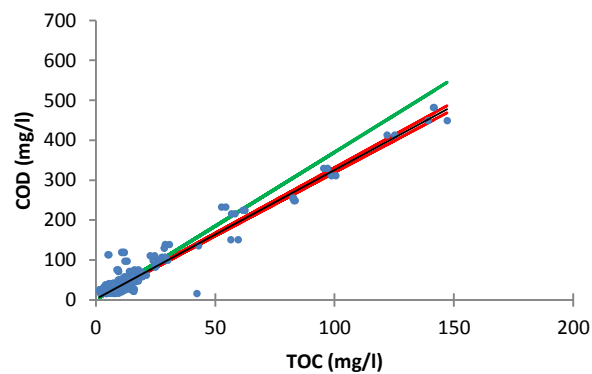
Figur G59 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från försedimentering, bruk J.



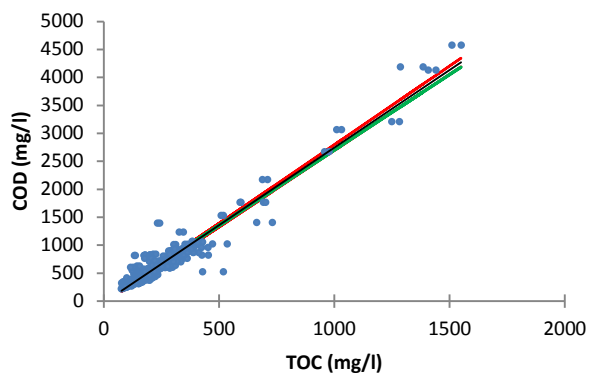
Figur G60 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående till recipienten, bruk J.



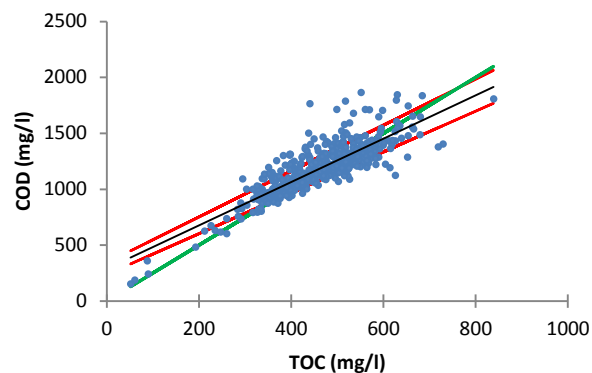
Figur G61 Jämförande serier över COD och TOC i renvattenavlopp, bruk K, med outlier.



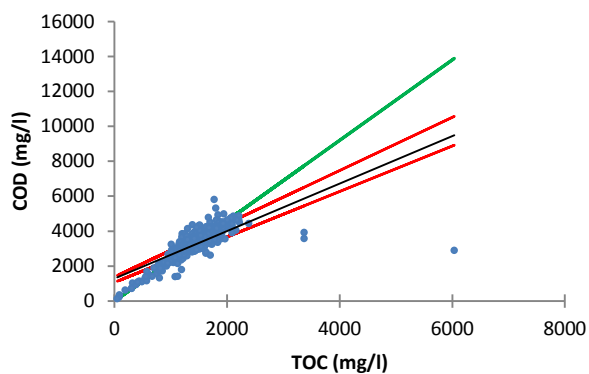
Figur G62 Jämförande serier över COD och TOC i renvattenavlopp, bruk K, outlier borttagen.



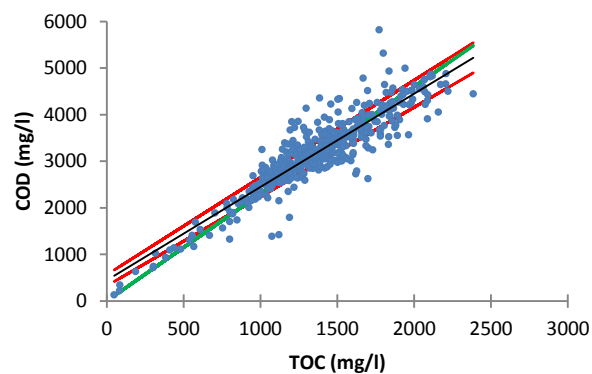
Figur G63 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående från biologisk rening, till recipienten, bruk K.



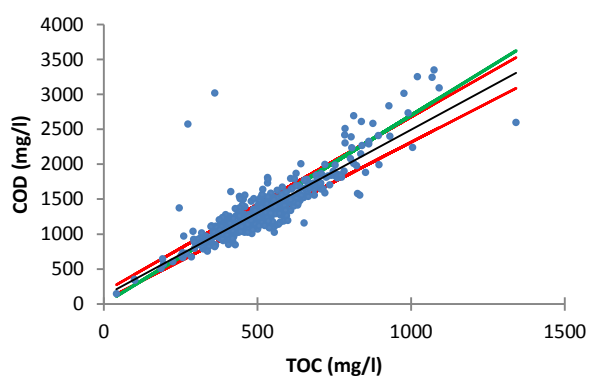
Figur G64 Jämförande serier över COD och TOC i utgående fiberfattigt avlopp från blekerier, bruk K.



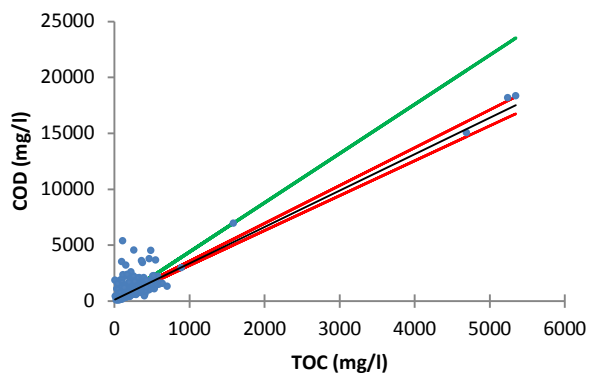
Figur G65 Jämförande serier över COD och TOC i blekerivatten från komplexbildarsteg, bruk K, med outlier.



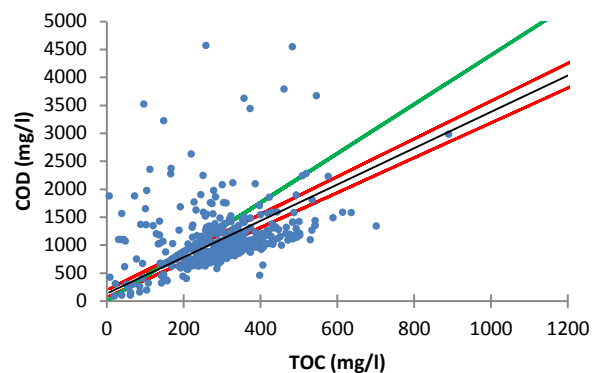
Figur G66 Jämförande serier över COD och TOC i blekerivatten från komplexbildarsteg, bruk K, outlier borttagen.



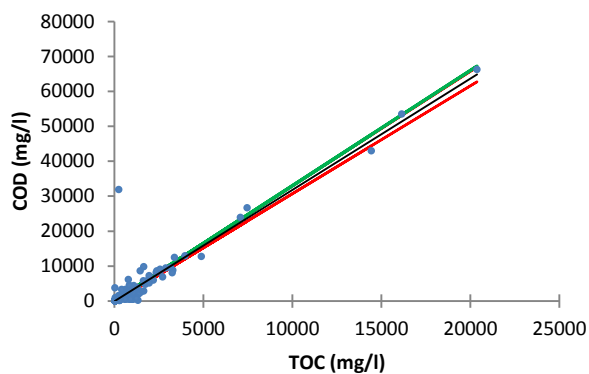
Figur G67 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från fibersedimentering, bruk K.



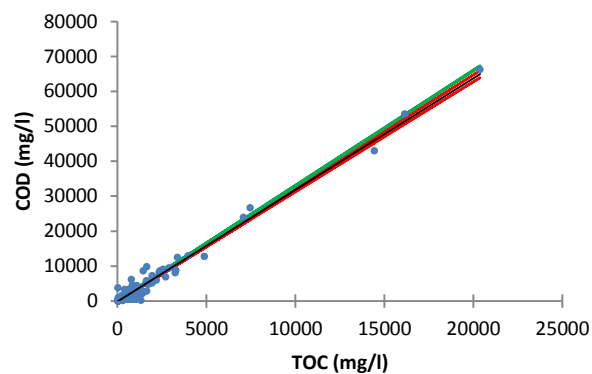
Figur G68 Jämförande serier över COD och TOC i alkaliskt avlopp utgående från mixeri, bruk K.



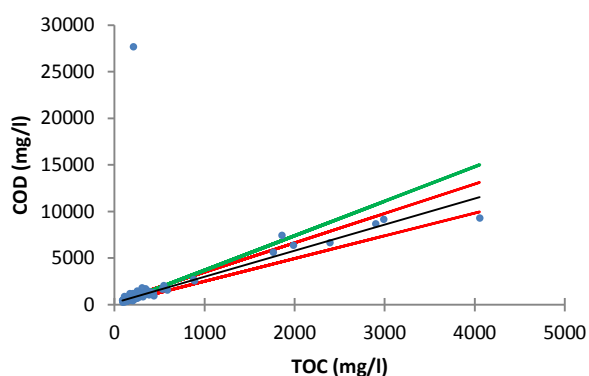
Figur G69 Jämförande serier över COD och TOC i alkaliskt avlopp utgående från mixeri, bruk K, in zoomad bild.



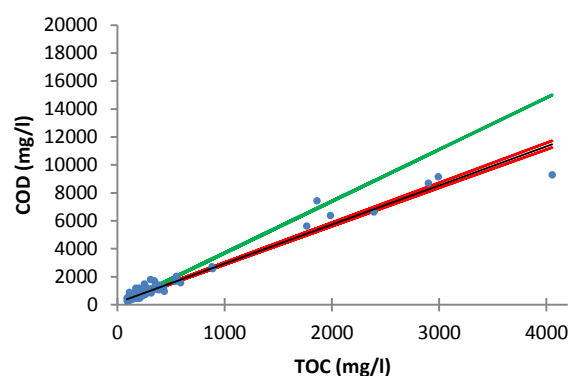
Figur G70 Jämförande serier över COD och TOC i alkaliskt avlopp utgående från återvinning, bruk K, med outlier.



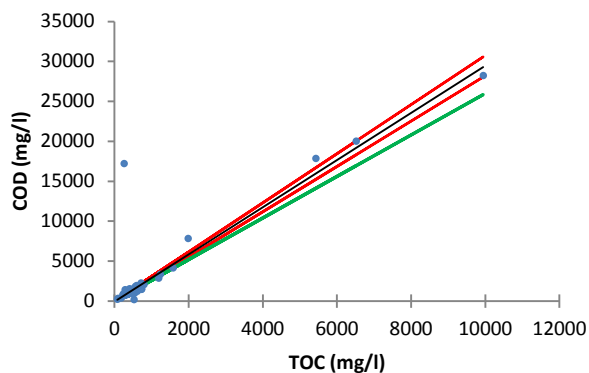
Figur G71 Jämförande serier över COD och TOC i alkaliskt avlopp utgående från återvinning, bruk K, outlier borttagen.



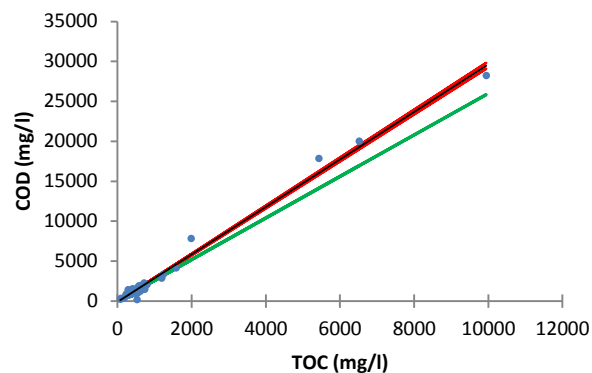
Figur G72 Jämförande serier över COD och TOC i kondensatavlopp, bruk K, med outlier.



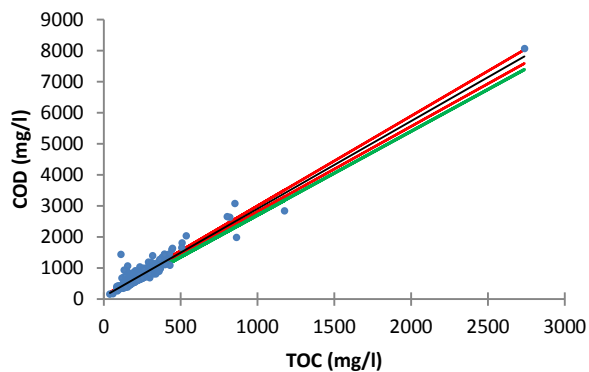
Figur G73 Jämförande serier över COD och TOC i kondensatavlopp, bruk K, outlier borttagen.



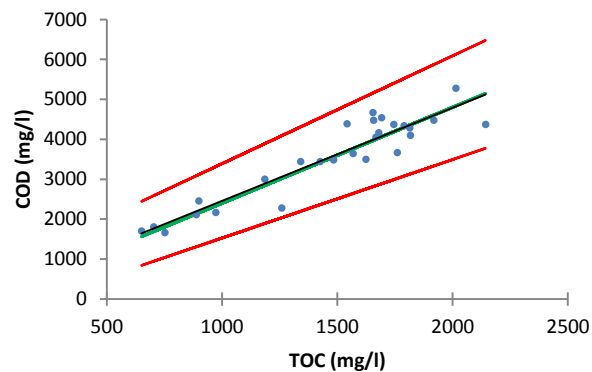
Figur G74 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp ingående till biologisk rening, bruk K, med outlier.



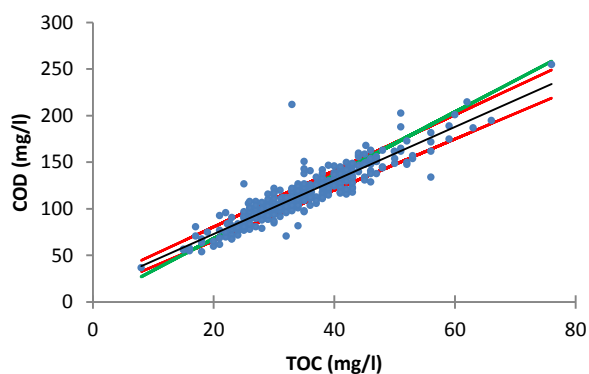
Figur G75 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp ingående till biologisk rening, bruk K, outlier borttagen.



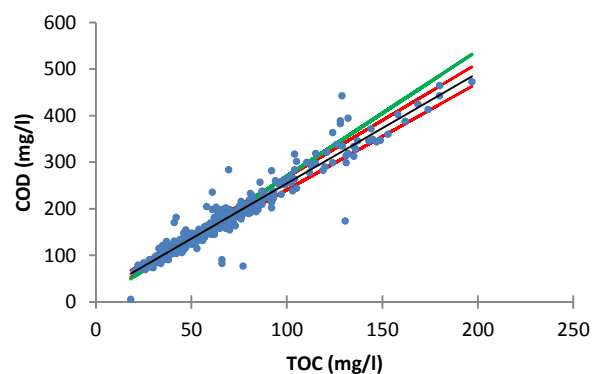
Figur G76 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från renseri, efter sedimentering, bruk K.



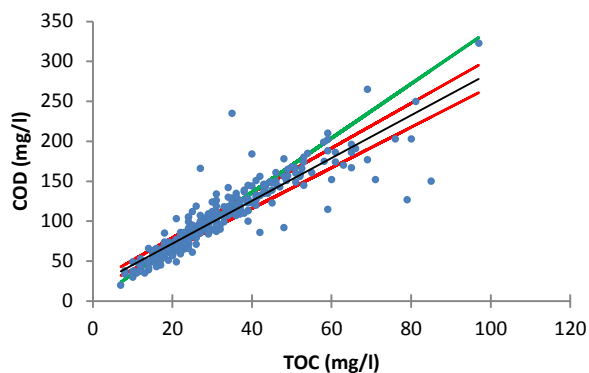
Figur G77 Jämförande serier över COD och TOC i blekerivatten utgående från syrgasförstärkt peroxidsteg, bruk K.



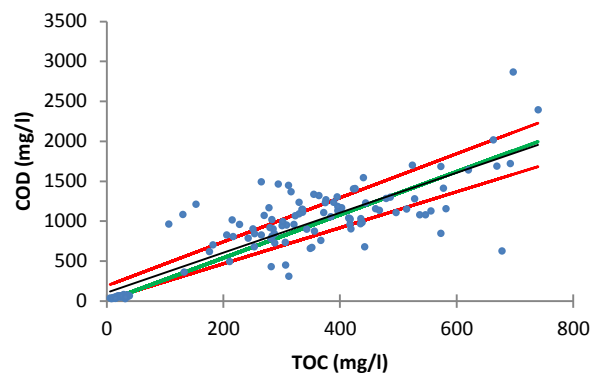
Figur G78 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp ingående till ett mottagningsfilter i blekeri, bruk K.



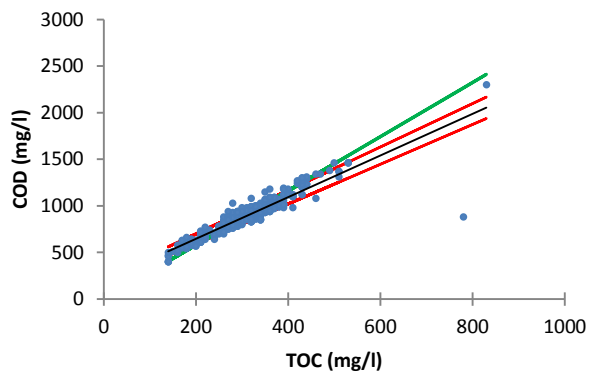
Figur G79 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp ingående till ett andra mottagningsfilter i blekeri, bruk K.



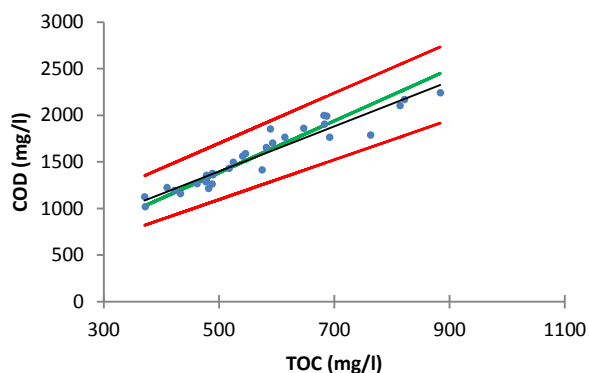
Figur G80 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp ingående till ett tredje mottagningsfilter i blekeri, bruk K.



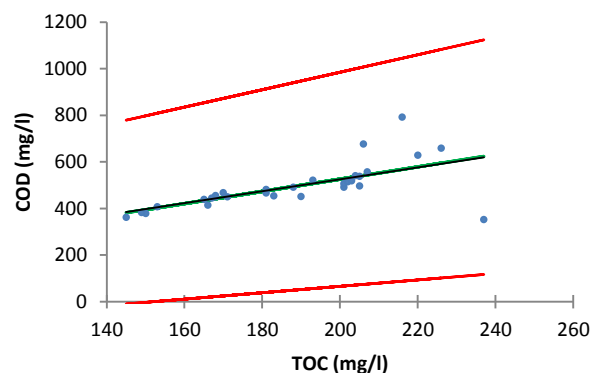
Figur G81 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från barktippen, bruk K.



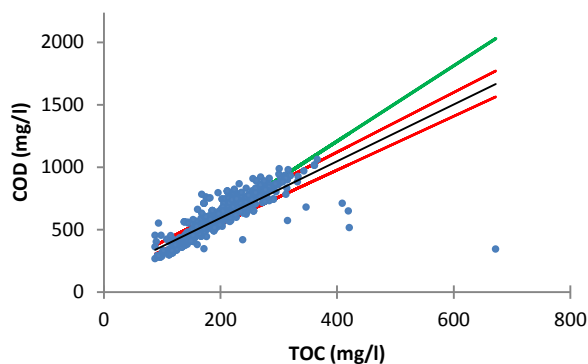
Figur G82 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp ingående till långtidsluftad aktivslamanläggning, bruk L.



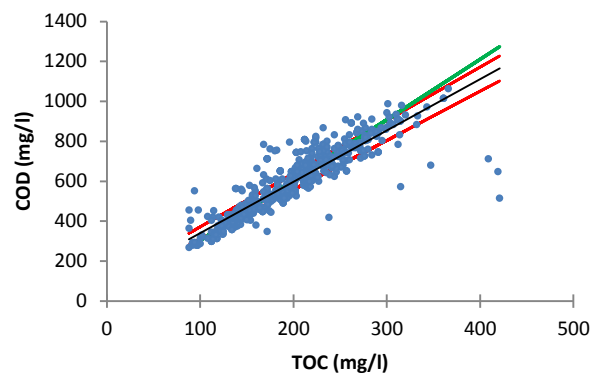
Figur G83 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp ingående till kyltorn innan biologisk rening, bruk M.



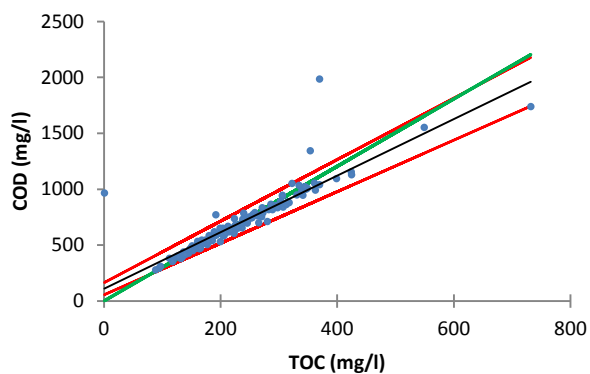
Figur G84 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från biologisk rening, bruk M.



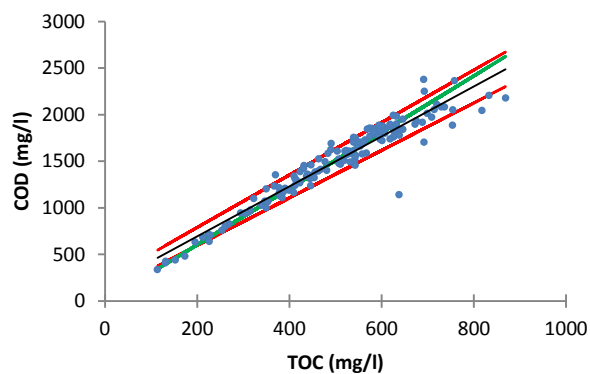
Figur G85 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående till recipienten, bruk P, med outlier.



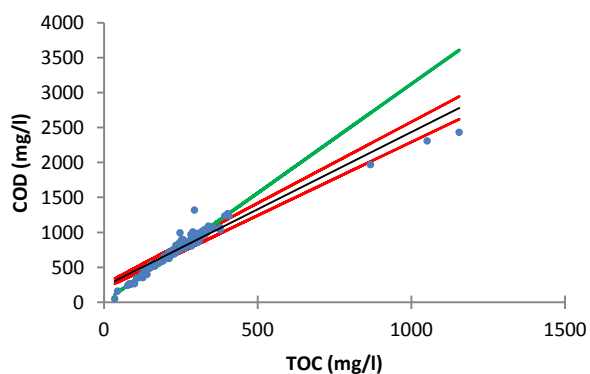
Figur G86 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående till recipienten, bruk P, outlier borttagen.



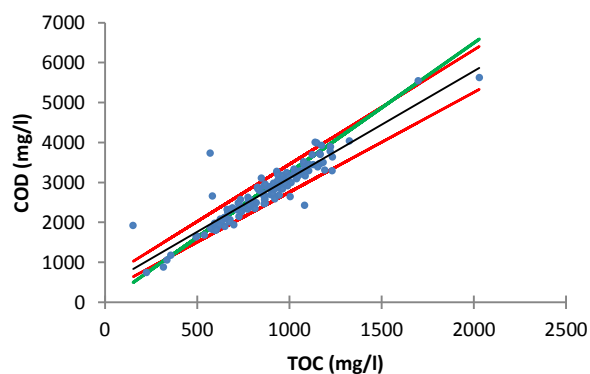
Figur G87 Jämförande serier över COD och TOC i fiberrikt avlopp från den första pappersmaskinen, bruk Q.



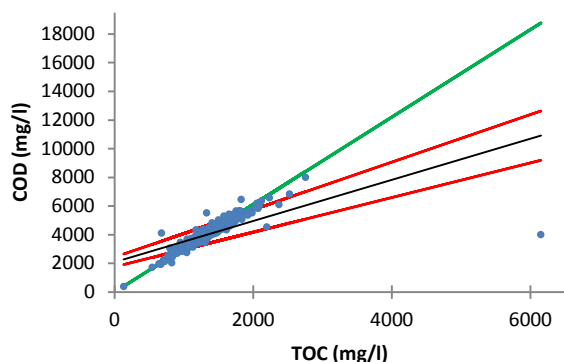
Figur G88 Jämförande serier över COD och TOC i fiberrikt avlopp från den andra pappersmaskinen, bruk Q.



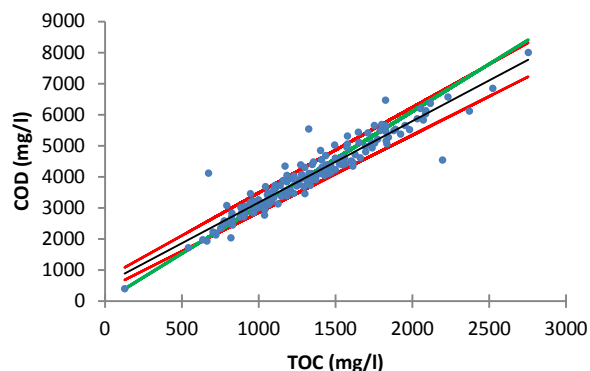
Figur G89 Jämförande serier över COD och TOC i fiberrikt avlopp från den tredje pappersmaskinen, bruk Q.



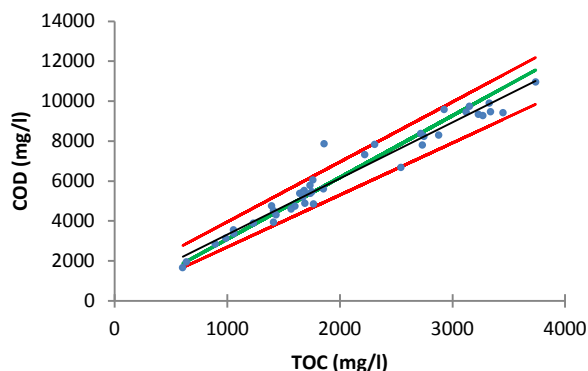
Figur G90 Jämförande serier över COD och TOC i fiberrikt avlopp från första reaktorn med produktion av hydrosulfitblekt TMP, inklusive klarfiltrat, bruk Q.



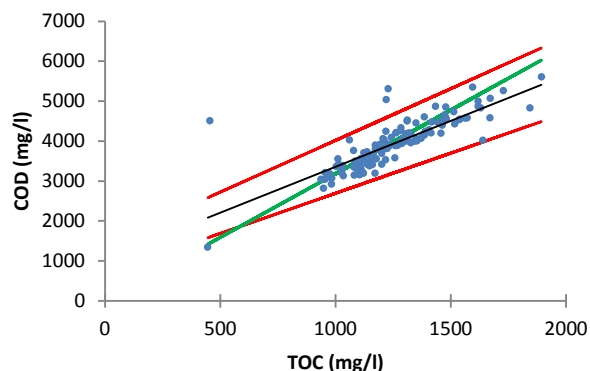
Figur G91 Jämförande serier över COD och TOC i fiberrikt avlopp från den andra och tredje TMP-reaktorn, hydrosulfitblekt respektive peroxidblekt massa, inklusive skivfiltrat från båda reaktorerna, bruk Q, med outlier.



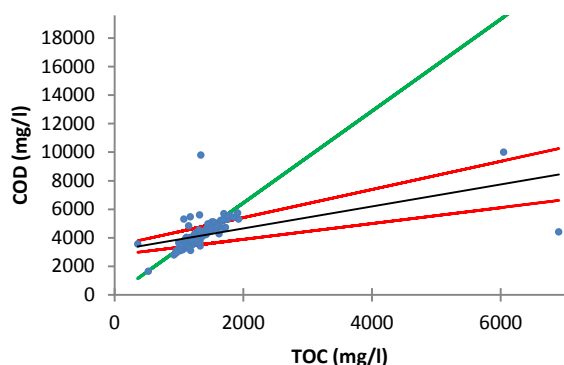
Figur G92 Jämförande serier över COD och TOC i fiberrikt avlopp från den andra och tredje TMP-reaktorn, hydrosulfitblekt respektive peroxidblekt massa, inklusive skivfiltrat från båda reaktorerna, bruk Q, outlier borttagen.



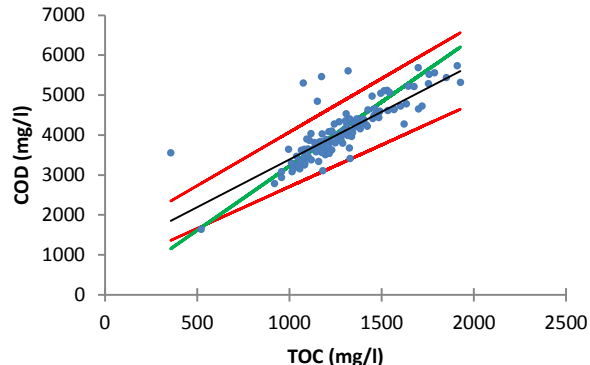
Figur G93 Jämförande serier över COD och TOC i pressfiltrat från blekeri, efter peroxidblekning, bruk Q.



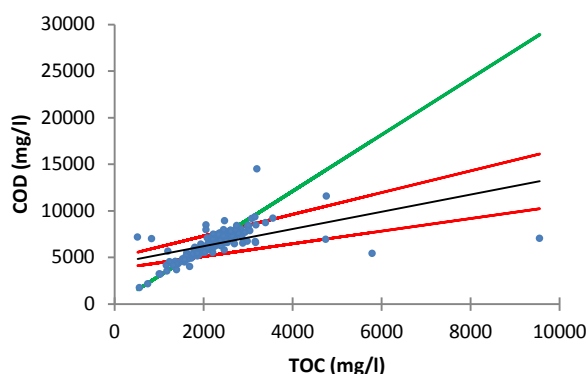
Figur G94 Jämförande serier över COD och TOC i hydroblekt skivfiltrat från den första TMP-reaktorn, bruk Q.



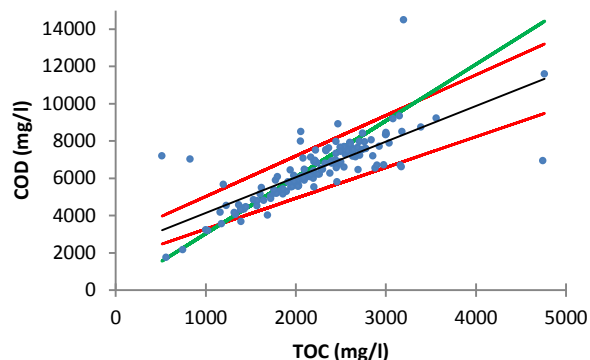
Figur G95 Jämförande serier över COD och TOC i hydroblekt skivfiltrat från den andra TMP-reaktorn, bruk Q, med outlier.



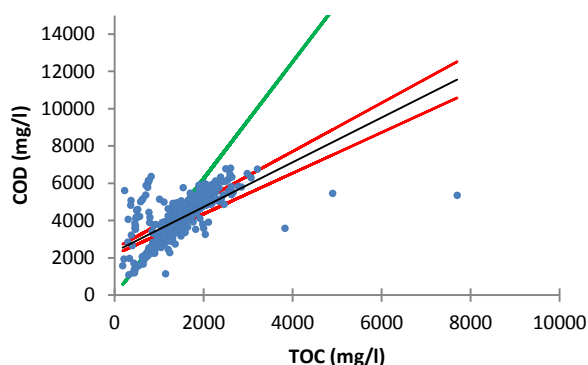
Figur G96 Jämförande serier över COD och TOC i hydroblekt skivfiltrat från den andra TMP-reaktorn, bruk Q, outlier borttagen.



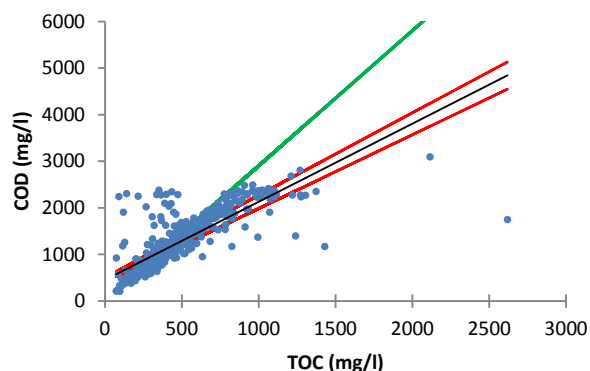
Figur G97 Jämförande serier över COD och TOC i peroxidblekt skivfiltrat från den tredje TMP-reaktorn, bruk Q, med outlier.



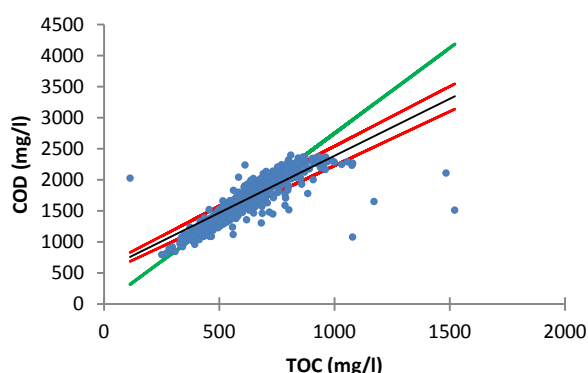
Figur G98 Jämförande serier över COD och TOC i peroxidblekt skivfiltrat från den tredje TMP-reaktorn, bruk Q, outlier borttagen.



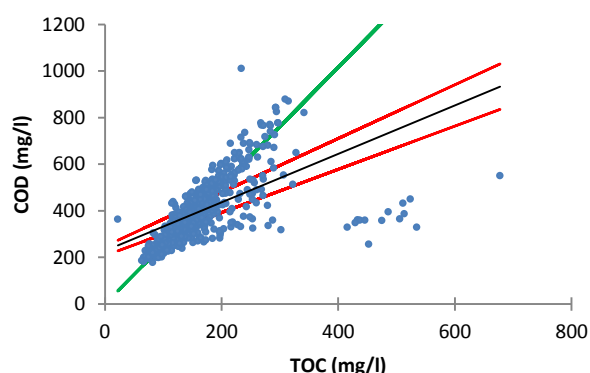
Figur G99 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp ingående till den första biologiska reningen, efter mikroflotation, bruk Q.



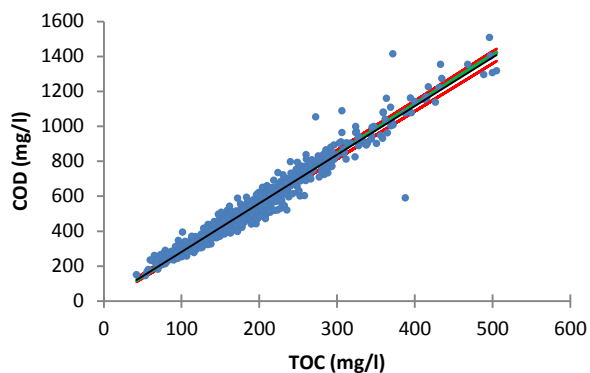
Figur G100 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från den första biologiska reningen, efter sedimentering, bruk Q.



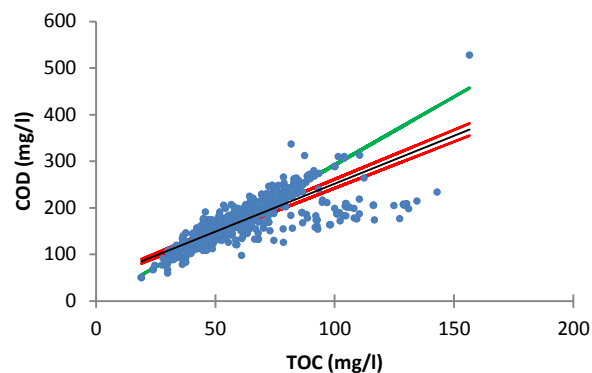
Figur G101 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp ingående till den andra biologiska reningen, efter försedimentering, bruk Q.



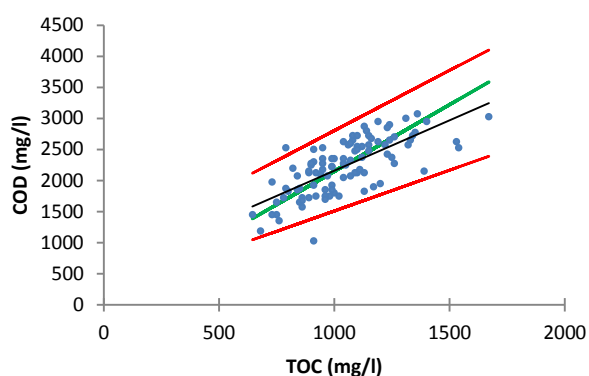
Figur G102 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från den andra biologiska reningen, efter sedimentering, bruk Q.



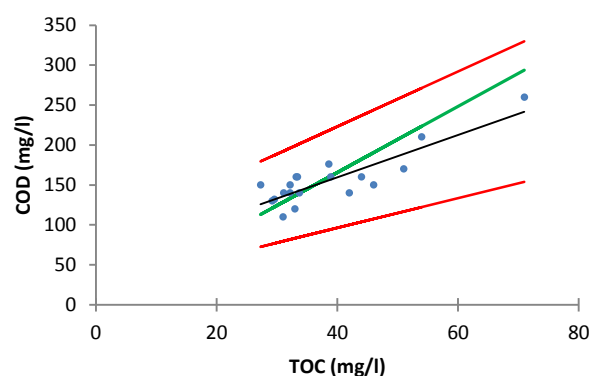
Figur G103 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående till recipienten, bruk Q.



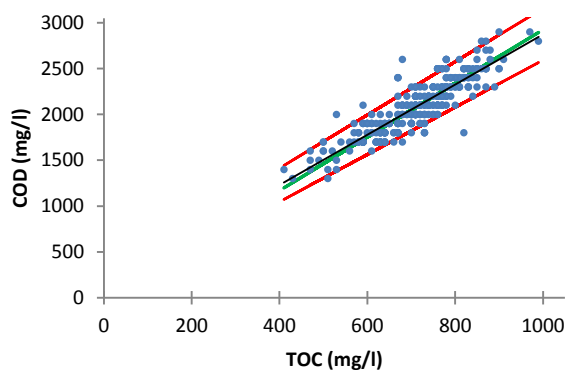
Figur G104 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående till recipienten, bruk R.



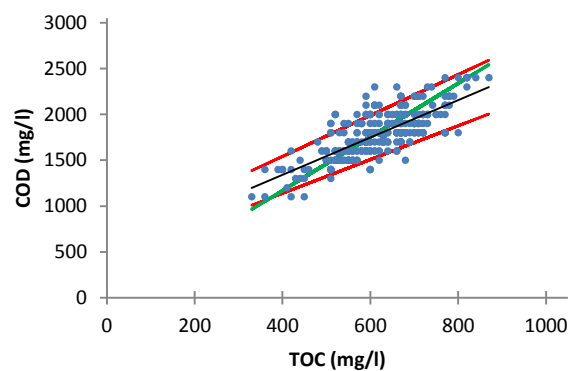
Figur G105 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp ingående till biologisk rening, bruk S.



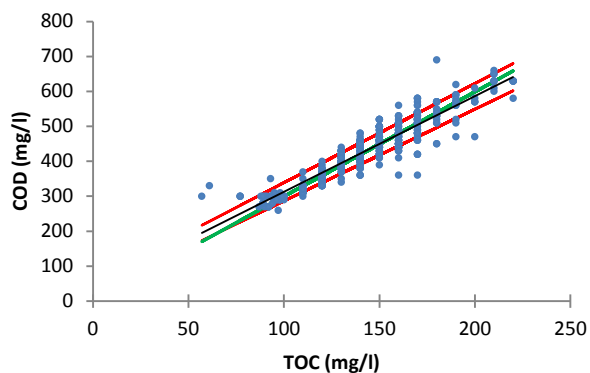
Figur G106 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående till recipienten, bruk S.



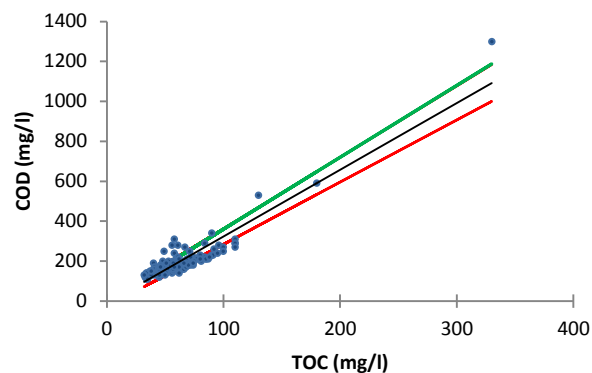
Figur G107 Jämförande serier över COD och TOC för avlopp ingående till aktiv slamprocessen, ofiltrerat, bruk T.



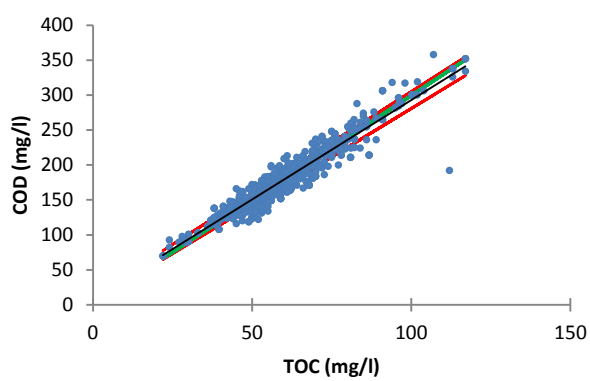
Figur G108 Jämförande serier över COD och TOC för avlopp ingående till aktiv slamprocessen, filtrerat, bruk T.



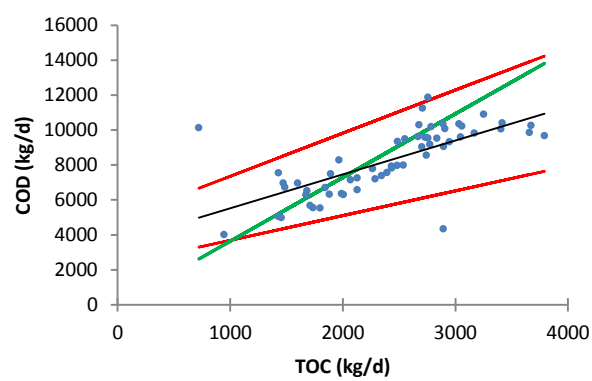
Figur G109 Jämförande serier över COD och TOC för vatten utgående till recipienten, bruk T.



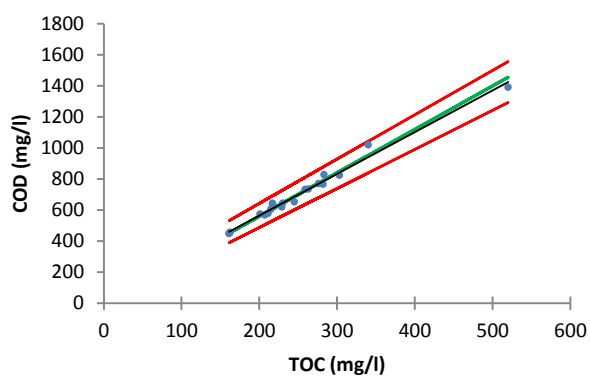
Figur G110 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående till recipienten, bruk U.



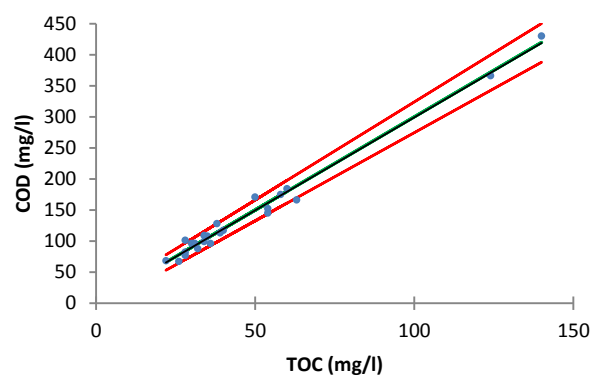
Figur G111 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående till recipienten, bruk V.



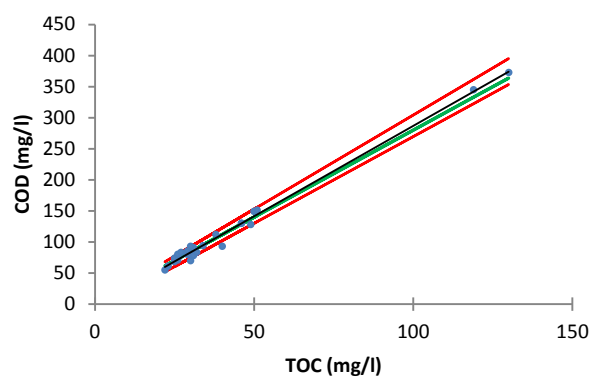
Figur G112 Jämförande serier över COD och TOC för huvudavlopp utgående till recipienten, bruk X.



Figur G113 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp ingående till reningsverk, filtrerat, bruk Y.



Figur G114 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående till recipienten, ofiltrerat, bruk Y.



Figur G115 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående till recipienten, bruk Y, filtrerat.

BILAGA H – TABELL ÖVER ÅRSTIDSVARIATIONER

Tabell H1 Sammanställning av analys över årstidsvariationer. I tabellen redovisas resultat från korrelation- och regressionsanalys, omvandlingsfaktorn från summeringsmetoden presenteras för totala året samt för respektive årstid. Standardavvikelsen gäller omvandlingsfaktor för respektive årstid

Bruk	Delström	Årstid	Antal mätvärden	Korrelations- Koefficient, r (%)	Justerat R ² - värde	Ekvation (COD=a+K _{LS} *TOC)	Skärning (a)		Lutning, K _{LS}		Omvandlings- faktor, K _S (total för alla årstider)	Omvandlings- faktor, K _S (för respektive årstid)	Standard- avvikelse	Figur i bilaga I
							a ± std	P- värde ⁽¹⁾	K _{LS} ± std	P- värde ⁽¹⁾				
A	Utgående från försedimentering	Vinter	1134	95	0,9	COD=13,5+3,11*TOC	13,5 ± 4,6	0,004	3,11 ± 0,03	0	3,28	3,23	0,44	I1
		Sommar	791	94	0,89	COD=39,7+3,01*TOC	39,7 ± 5,9	0	3,01 ± 0,04	0	3,28	3,36	0,59	I2
	Surt blekeriavlopp	Vinter	1140	90	0,8	COD=51,9+2,15*TOC	51,9 ± 7,3	0	2,15 ± 0,03	0	2,39	2,39	0,28	I3
		Sommar	772	93	0,87	COD=50,5+2,18*TOC	50,5 ± 7,5	0	2,18 ± 0,03	0	2,39	2,39	0,2	I4
	Utgående till recipienten från luftad damm	Vinter	1143	92	0,84	COD=15,4+2,65*TOC	15,4 ± 3,8	0,00005	2,65 ± 0,03	0	2,8	2,8	0,17	I5
		Sommar	792	96	0,91	COD=5,7+2,75*TOC	5,7 ± 3,5	0,1	2,75 ± 0,03	0	2,8	2,8	0,2	I6
D	Ingående till luftad damm	Vinter	242	85	0,73	COD=53,0+2,58*TOC	53,0 ± 15,0	0,0005	2,58 ± 0,10	0	3	3	0,25	I7
		Sommar	137	77	0,6	COD=108,2+2,25*TOC	108,2 ± 20,9	0	2,25 ± 0,16	0	3	3,1	0,29	I8
	Utgående från luftad damm	Vinter	245	98	0,95	COD=0,6+2,86*TOC	0,6 ± 4,4	0,9	2,86 ± 0,04	0	2,9	2,9	0,13	I9
		Sommar	139	97	0,94	COD=23,2+2,68*TOC	23,2 ± 5,6	0,00006	2,68 ± 0,06	0	2,9	2,9	0,1	I10
F	Ingående till biologisk rening	Vinter	88	99	0,98	COD=37,2+2,74*TOC	37,2 ± 9,1	0,0001	2,74 ± 0,05	0	2,95	2,94	0,09	I11
		Sommar	107	99	0,98	COD=46,6+2,71*TOC	46,6 ± 7,4	0	2,71 ± 0,04	0	2,95	2,96	0,09	I12
	Utgående från flotation till recipient, SÄ _{GF/A} - filtrering	Vinter	89	96	0,92	COD=13,9+2,67*TOC	13,9 ± 2,6	0	2,67 ± 0,08	0	3,12	3,16	0,21	I13
		Sommar	105	92	0,84	COD=14,0+2,59*TOC	14,0 ± 3,3	0,00005	2,59 ± 0,11	0	3,12	3,08	0,22	I14
	Utgående från flotation till recipient, SÄ ₇₀ - filtrering	Vinter	89	98	0,95	COD=10,4+2,85*TOC	10,4 ± 2,32	0,00002	2,85 ± 0,07	0	3,15	3,17	0,16	I15
		Sommar	104	93	0,86	COD=8,7+2,87*TOC	8,7 ± 3,8	0,03	2,87 ± 0,11	0	3,15	3,14	0,2	I16
G	Utgående från kemisk rening	Vinter	213	96	0,93	COD=8,7+2,60*TOC	8,7 ± 4,6	0,06	2,60 ± 0,05	0	2,74	2,7	0,12	I17
		Sommar	185	90	0,81	COD=16,2+2,60*TOC	16,2 ± 8,9	0,07	2,60 ± 0,09	0	2,74	2,78	0,19	I18
	Utgående från sedimentering efter aktiv slamprocess för linje ett	Vinter	174	93	0,87	COD=25,4+2,62*TOC	25,4 ± 6,6	0,0002	2,62 ± 0,08	0	2,93	2,93	0,2	I19
		Sommar	126	84	0,7	COD=46,0+2,38*TOC	46,0 ± 12,1	0,0002	2,38 ± 0,14	0	2,93	2,93	0,21	I20

	Utgående från sedimentering efter aktiv slamprocess för linje två	Vinter	175	95	0,9	COD=18,2+2,71*TOC	18,2 ± 5,9	0,002	2,71 ± 0,07	0	2,94	2,93	0,15	I21
		Sommar	124	84	0,7	COD=44,3+2,40*TOC	44,3 ± 12,2	0,0004	2,40 ± 0,14	0	2,94	2,93	0,16	I22
	Ingående till biologisk rening	Vinter	177	93	0,86	COD=199,1+2,64*TOC	199,1 ± 62,2	0,002	2,64 ± 0,08	0	2,91	2,91	0,11	I23
		Sommar	127	80	0,63	COD=573,8+2,09*TOC	573,8 ± 99,2	0	2,09 ± 0,14	0	2,91	2,91	0,17	I24
	Utgående från bärarsteg för linje ett	Vinter	127	96	0,92	COD=122,4+2,66*TOC	122,4 ± 23,2	0	2,66 ± 0,07	0	3,01	3,03	0,14	I25
		Sommar	83	95	0,9	COD=150,9+2,52*TOC	150,9 ± 31,3	0	2,52 ± 0,09	0	3,01	2,99	0,14	I26
H	Utgående till recipienten	Vinter	153	97	0,94	COD=18,5+2,54*TOC	18,5 ± 4,9	0,0003	2,54 ± 0,05	0	2,7	2,8	0,14	I27
		Sommar	132	98	0,96	COD=-2,4+2,67*TOC	-2,4 ± 4,4	0,6	2,67±0,04	0	2,7	2,6	0,11	I28
	Ingående till försedimentering	Vinter	153	96	0,92	COD=-9,0+3,10*TOC	-9,0 ± 90,6	0,9	3,10 ± 0,07	0	3,1	3,1	0,14	I29
		Sommar	132	98	0,96	COD=-39,1+3,10*TOC	-39,1 ± 50,2	0,4	3,10 ± 0,05	0	3,1	3,1	0,12	I30
	Utgående från försedimentering	Vinter	153	96	0,92	COD=106,0+3,12*TOC	106,0 ± 82,5	0,2	3,11 ± 0,07	0	3,2	3,2	0,15	I31
		Sommar	132	98	0,96	COD=171,7+2,95*TOC	171,7 ± 48,7	0,0006	2,95 ± 0,05	0	3,2	3,2	0,14	I32
J	Utgående från första aktivslamsteget	Vinter	130	56	0,3	COD=134,5+2,26*TOC	134,5 ± 46,6	0,005	2,26 ± 0,30	0	3,19	3,23	1,69	I33
		Sommar	91	98	0,96	COD=-26,8+3,32*TOC	-26,8 ± 11,4	0,02	3,32 ± 0,07	0	3,19	3,13	0,18	I34
	Utgående från sedimenteringsbassängen	Vinter	131	78	0,6	COD=192,5+1,67*TOC	192,5 ± 17,3	0	1,67 ± 0,12	0	3,14	3,11	0,29	I35
		Sommar	90	99	0,97	COD=-21,1+3,35*TOC	-21,1 ± 8,4	0,01	3,35 ± 0,06	0	3,14	3,18	0,18	I36
	Utgående från försedimentering	Vinter	187	83	0,68	COD=488,5 ± 2,29*TOC	488,5 ± 72,9	0	2,29 ± 0,11	0	3,18	3,16	1,14	I37
		Sommar	134	97	0,94	COD=212,4+2,77*TOC	212,4 ± 36,4	0	2,77 ± 0,06	0	3,18	3,2	0,67	I38
	Utgående till recipienten	Vinter	209	95	0,91	COD=39,9+2,50*TOC	39,9 ± 8,4	0	2,50 ± 0,05	0	2,76	2,8	0,23	I39
		Sommar	152	99	0,99	COD=-9,8+2,78*TOC	-9,8 ± 3,7	0,009	2,78 ± 0,02	0	2,76	2,71	0,09	I40
L	Ingående till långtidsluftad aktiv slamprocess	Vinter	213	92	0,84	COD=213,6+2,22*TOC	213,6 ± 21,5	0	2,22 ± 0,07	0	2,9	2,96	0,27	I41
		Sommar	152	92	0,84	COD=147,8+2,35*TOC	147,8 ± 26,8	0	2,35 ± 0,08	0	2,9	2,82	0,17	I42
P	Utgående till recipienten	Vinter	362	92	0,85	COD=69,1+2,63*TOC	69,1 ± 12,3	0	2,62 ± 0,06	0	3	3	0,37	I43

Q		Sommar	261	66	0,43	COD=248,5+1,67*TOC	248,5 ± 22,9	0	1,67 ± 0,12	0	3	3,06	0,41	I44
	Fiberrikt avlopp från den första pappersmaskinen	Vinter	83	91	0,82	COD=1,3+3,03*TOC	1,3 ± 35,0	1	3,03 ± 0,15	0	3,01	3,04	0,32	I45
		Sommar	57	88	0,76	COD=207,3+2,15*TOC	207,3 ± 43,1	0,00001	2,15 ± 0,16	0	3,01	2,95	0,22	I46
	Fiberrikt avlopp från den andra pappersmaskinen	Vinter	82	97	0,94	COD=121,8+2,74*TOC	121,8 ± 0,07	0,002	2,74 ± 0,07	0	3,02	3	0,18	I47
		Sommar	59	94	0,88	COD=216,5+2,59*TOC	216,6 ± 66,7	0,002	2,59 ± 0,13	0	3,02	3,04	0,27	I48
	Fiberrikt avlopp från den tredje pappersmaskinen	Vinter	82	98	0,96	COD=58,3+2,91*TOC	58,3 ± 17,6	0,001	2,91 ± 0,07	0	3,12	3,15	0,18	I49
		Sommar	55	96	0,93	COD=245,2+2,09*TOC	245,2 ± 27,0	0	2,09 ± 0,08	0	3,12	3,08	0,4	I50
	Fiberrikt avlopp från den första reaktorn med produktion av hydrosulfitblekt TMP, inklusive klarfiltrat	Vinter	80	95	0,9	COD=392,8+2,69*TOC	392,8 ± 90,6	0,00004	2,69 ± 0,10	0	3,25	3,25	1,06	I51
		Sommar	60	89	0,78	COD=461,3+2,67*TOC	461,3 ± 163,8	0,007	2,67 ± 0,18	0	3,25	3,24	0,51	I52
	Fiberrikt avlopp från den andra och tredje TMP-reaktorn, hydrosulfitblekt respektive peroxidblekt massa, inklusive skivfiltrat från båda reaktorena.	Vinter	96	97	0,95	COD=449,0+2,70*TOC	449,0 ± 97,3	0,00001	2,70 ± 0,07	0	3,05	3,04	0,22	I53
		Sommar	68	49	0,23	COD=2850,7+0,71*TOC	2850,7 ± 226,2	0	0,71 ± 0,15	0,00002	3,05	3,07	0,55	I54
	Hydroblekt skivfiltrat från den första TMP-reaktorn	Vinter	76	92	0,84	COD=418,7+2,80*TOC	418,7 ± 181,2	0,02	2,80 ± 0,14	0	3,19	3,04	0,21	I55
		Sommar	52	63	0,39	COD=1931,8+1,58*TOC	1931,8 ± 339,2	0	1,58 ± 0,27	0	3,19	3,07	0,96	I56
	Hydroblekt skivfiltrat från den andra TMP-reaktorn	Vinter	76	50	0,24	COD=3358,1+0,67*TOC	3358,1 ± 228,0	0	0,67 ± 0,13	0	3,22	3,13	0,63	I57
		Sommar	54	69	0,46	COD=1415,5+2,07*TOC	1415,5 ± 369,5	0,0003	2,07 ± 0,30	0	3,22	3,35	0,98	I58
	Peroxidblekt skivfiltrat från den tredje TMP-reaktorn,	Vinter	82	49	0,23	COD=4931,7+0,69*TOC	4937,7 ± 358,7	0	0,69 ± 0,14	0	3,03	3,06	1,31	I59
		Sommar	56	69	0,47	COD=2615,0+1,68*TOC	2615,0 ± 558,3	0,00002	1,68 ± 0,24	0	3,03	3	0,87	I60
	Ingående till den första biologiska reningen, efter mikrofotation	Vinter	378	63	0,4	COD=2525,6+1,18*TOC	2525,6 ± 116,2	0	1,18 ± 0,07	0	3,13	3,12	1,48	I61
		Sommar	260	68	0,46	COD=2185,6+1,13*TOC	2185,6 ± 112,5	0	1,13 ± 0,08	0	3,13	3,14	1,96	I62
	Utgående från den första	Vinter	375	82	0,66	COD=443,4+1,73*TOC	443,4 ±	0	1,73 ± 0,06	0	2,9	2,98	1,42	I63

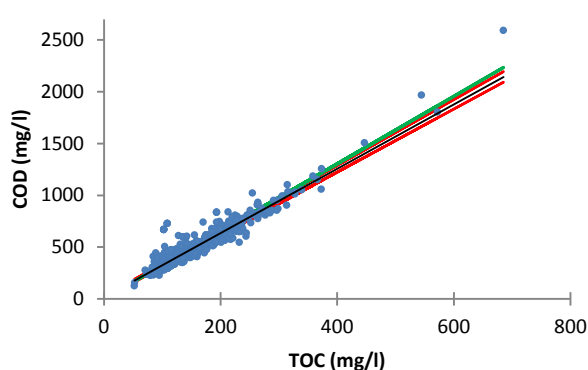
	biologiska reningen, efter sedimentering	Sommar	260	82	0,67	COD=451,8+1,62*TOC	32,4 451,8 ± 40,0	0	1,62 ± 0,07	0	2,9	2,78	1,46	I64
	Ingående till den andra biologiska reningen, efter försedimentering	Vinter	374	84	0,7	COD=623,1+1,78*TOC	41,6 623,1 ± 48,6	0	1,78 ± 0,06	0	2,75	2,76	0,82	I65
		Sommar	260	79	0,63	COD=577,9+1,69*TOC	12,3 577,9 ± 48,6	0	1,69 ± 0,08	0	2,75	2,73	0,27	I66
	Utgående från den andra biologiska reningen, efter sedimentering	Vinter	373	53	0,28	COD=270,2+0,82*TOC	12,3 270,2 ± 12,3	0	0,82 ± 0,07	0	2,54	2,6	0,87	I67
		Sommar	260	66	0,43	COD=164,4+1,38*TOC	18,0 164,4 ± 18,0	0	1,38 ± 0,10	0	2,54	2,45	0,48	I68
	Utgående till recipienten	Vinter	373	97	0,95	COD=-11,4+2,84*TOC	-11,4 ± 7,7	0,1	2,84 ± 0,03	0	2,82	2,78	0,26	I69
		Sommar	306	98	0,96	COD=30,8+2,66*TOC	30,8 ± 6,2	0	2,66 ± 0,03	0	2,82	2,86	0,25	I70
R	Utgående till recipienten	Vinter	1050	83	0,69	COD=49,5+1,99*TOC	49,5 ± 2,5	0	1,99 ± 0,04	0	2,92	2,92	0,34	I71
		Sommar	760	88	0,77	COD=35,6+2,26*TOC	35,6 ± 2,5	0	2,26 ± 0,04	0	2,92	2,93	0,26	I72
T	Ingående till aktiv slamprocessen, ofiltrerat prov	Vinter	184	87	0,75	COD=59,8+2,87*TOC	59,8 ± 86,3	0,5	2,87 ± 0,12	0	2,924	3	0,23	I73
		Sommar	146	89	0,8	COD=173,9+2,66*TOC	81,5 173,9 ± 81,5	0,03	2,66 ± 0,11	0	2,924	2,9	0,19	I74
	Ingående till aktiv slamprocessen, filtrerat prov	Vinter	183	71	0,5	COD=527,0+2,08*TOC	94,1 527,0 ± 94,1	0	2,08 ± 0,15	0	2,924	3	0,33	I75
		Sommar	146	83	0,68	COD=430,4+2,14*TOC	77,8 430,4 ± 77,8	0	2,14 ± 0,12	0	2,924	2,8	0,25	I76
	Utgående till recipienten	Vinter	282	94	0,88	COD=31,0+2,78*TOC	31,0 ± 8,9	0,0006	2,78 ± 0,06	0	2,994	3	0,3	I77
		Sommar	175	81	0,65	COD=93,2+2,39*TOC	93,2 ± 19,9	0	2,39 ± 0,13	0	2,994	3	0,2	I78
U	Utgående till recipienten	Vinter	45	77	0,58	COD=68,7+1,97*TOC	68,7 ± 11,8	0	1,97 ± 0,25	0	3,6	3,5	0,4	I79
		Sommar	95	93	0,87	COD=-32,8+3,54*TOC	11,3 -32,8 ± 11,3	0,005	3,54 ± 0,14	0	3,6	3,11	0,63	I80
V	Utgående till recipienten	Vinter	338	93	0,87	COD=2,3+2,90*TOC	5,3 ± 4,2	0,2	2,90 ± 0,06	0	3	3	0,23	I81
		Sommar	307	96	0,91	COD=13,6+2,74*TOC	13,6 ± 2,7	0	2,74 ± 0,05	0	3	3	0,24	I82
X	Utgående till recipienten	Vinter	33	82	0,67	COD=2507,1+2,49*TOC	742,3 2507,1 ± 742,3	0,002	2,49 ± 0,31	0	3,64	3,63	0,55	I83
		Sommar	25	63	0,37	COD=4096,6+1,62*TOC	1079,6 4096,6 ± 1079,6	0,0009	1,62 ± 0,42	0,0008	3,64	3,67	2,18	I84

⁽¹⁾ värden mindre än 0,00001 anges som 0.

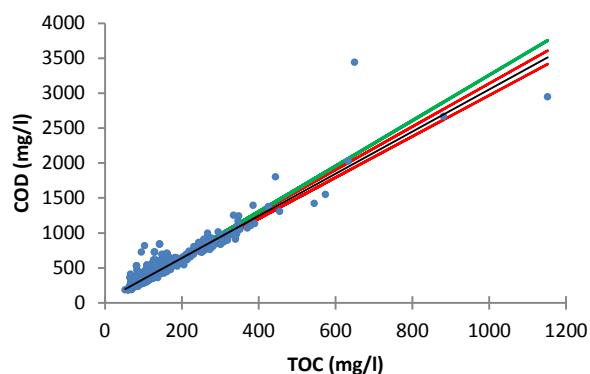
BILAGA I – GRAFER ÖVER ÅRSTIDSVARIATIONER

Nedan redovisas grafer med årstidsvariationer över jämförande serier för COD och TOC från olika delströmmar och massa-och pappersbruk. Mätvärden från och med oktober till och med april har räknats till vinterperioden. Mätvärden från och med maj till och med september har inkluderats i sommarperioden. Specifika värden för omvandlingsfaktorer, regressionsekvationer och konfidensintervall redovisas under resultat i bilaga H, tabell H1. Notera att för de axlar där skalorna för data från sommar och vinter i samma delström är olika är ändå förhållandet mellan x- och y- axel lika. Avvikande värden har inte exkluderats i analysen.

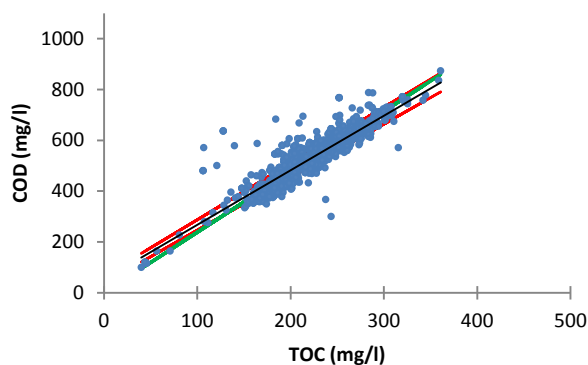
- Mätvärden för de jämförande serierna över COD och TOC.
- Övre och nedre 95 procents konfidensintervall.
- COD beräknat med hjälp utav ekvation (8).
- Regressionslinje för jämförande serierna övre COD och TOC.



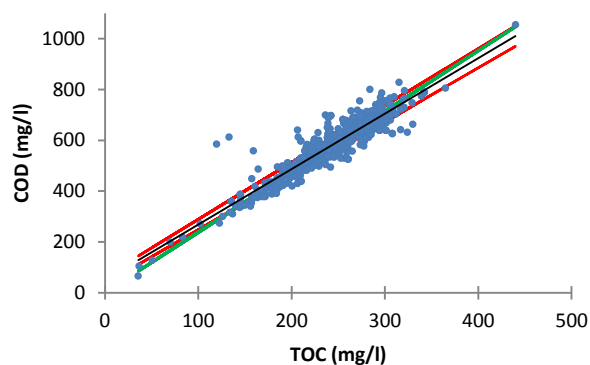
Figur I1 Jämförande serier över COD och TOC alkaliskt fiberförande huvudavlopp utgående från försedimentering, bruk A, vinter.



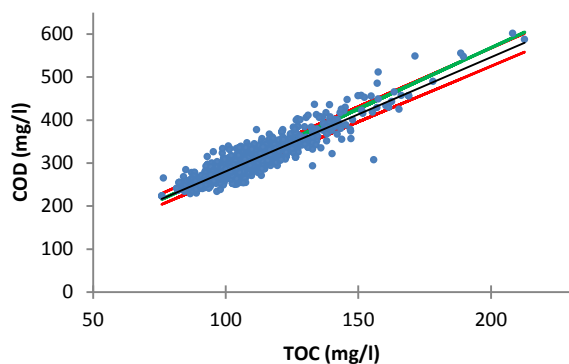
Figur I2 Jämförande serier över COD och TOC för alkaliskt fiberförande huvudavlopp utgående från försedimentering, bruk A, sommar.



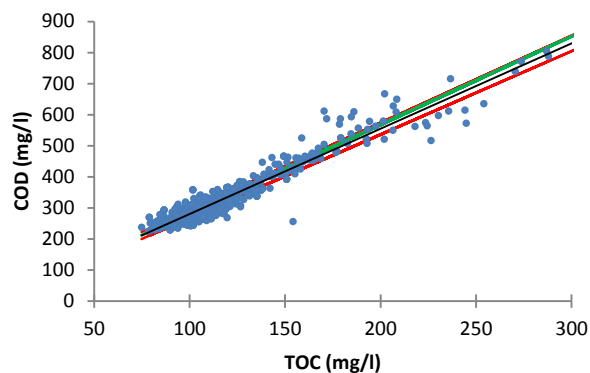
Figur I3 Jämförande serier över COD och TOC för surt blekeriavlopp, bruk A, vinter.



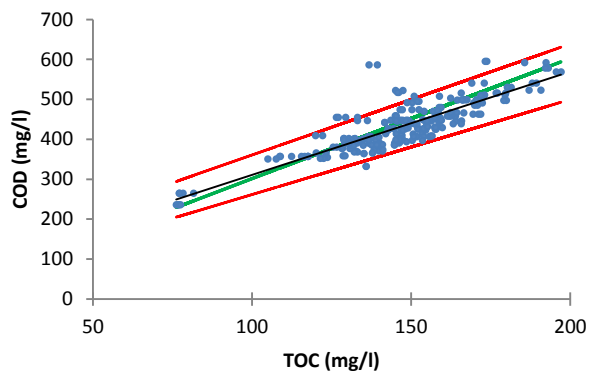
Figur I4 Jämförande serier över COD och TOC för surt blekeriavlopp, bruk A, sommar.



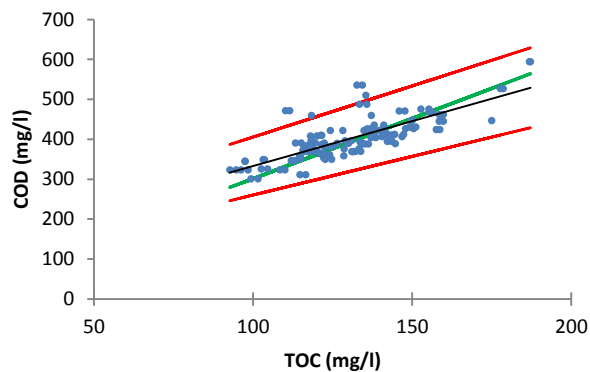
Figur I5 Jämförande serier över COD och TOC för huvudavlopp utgående till recipienten från luftad damm, bruk A, vinter.



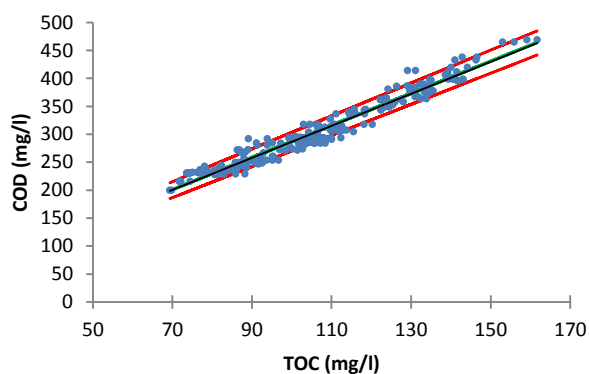
Figur I6 Jämförande serier över COD och TOC för huvudavlopp utgående till recipienten från luftad damm, bruk A, sommar.



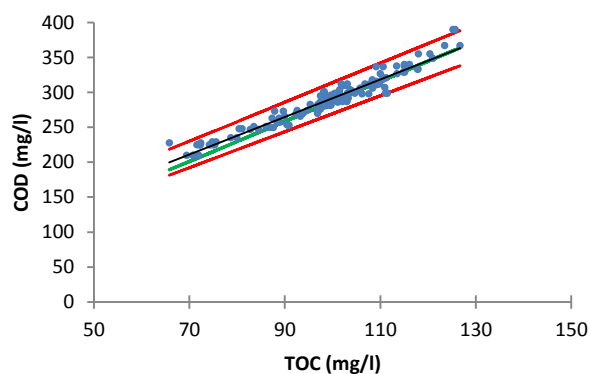
Figur I7 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp ingående till luftad damm, bruk D, vinter.



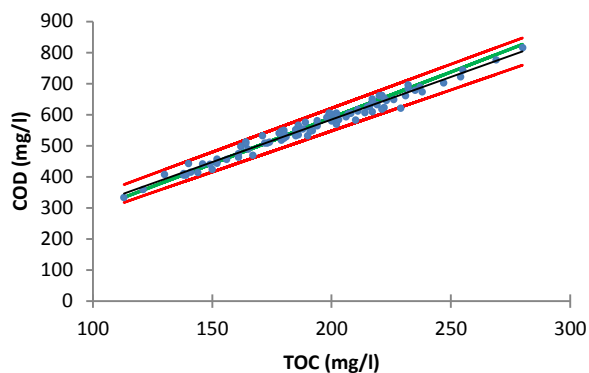
Figur I8 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp ingående till luftad damm, bruk D, sommar.



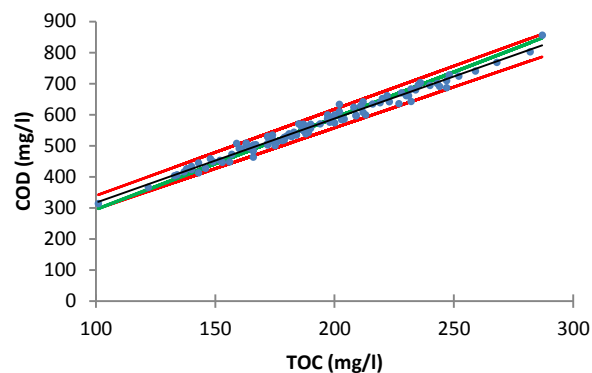
Figur I9 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från luftad damm, bruk D, vinter.



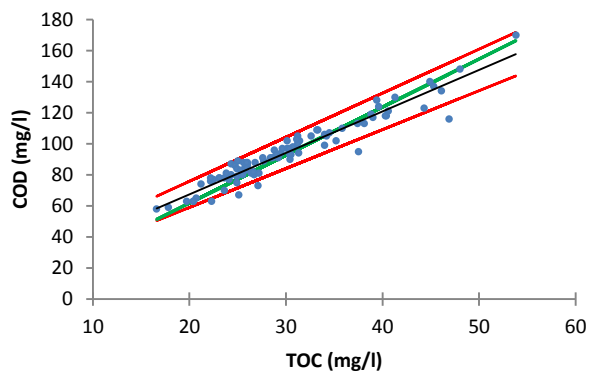
Figur I10 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från luftad damm, bruk D, sommar.



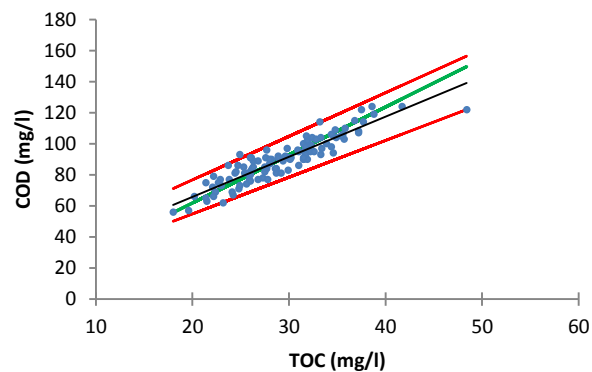
Figur I11 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp ingående till biologisk rening, bruk F, vinter.



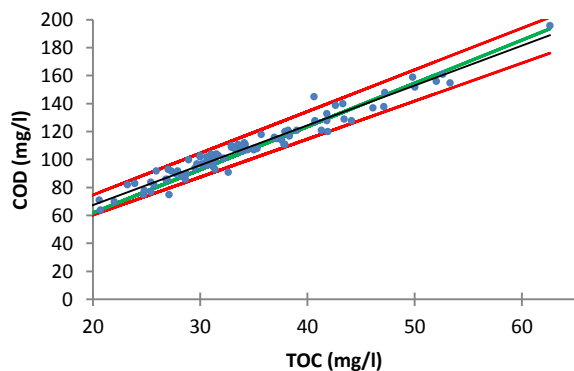
Figur I12 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp ingående till biologisk rening, bruk F, sommar.



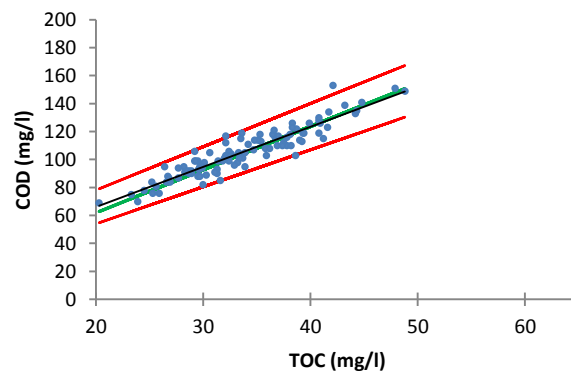
Figur I13 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående från flotation till recipienten, bruk F, SÄ_{GF/A}-filtrering av COD och TOC prover, vinter.



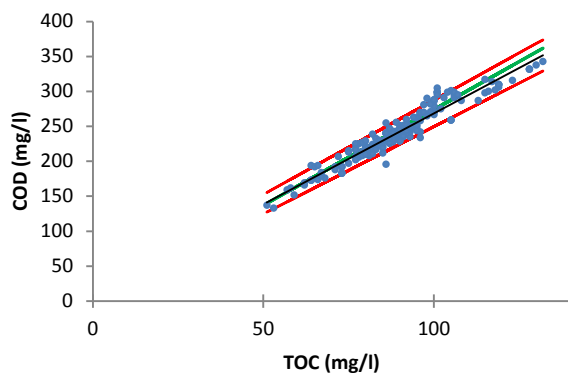
Figur I14 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående från flotation till recipienten, bruk F, SÄ_{GF/A}-filtrering av COD och TOC prover, sommar.



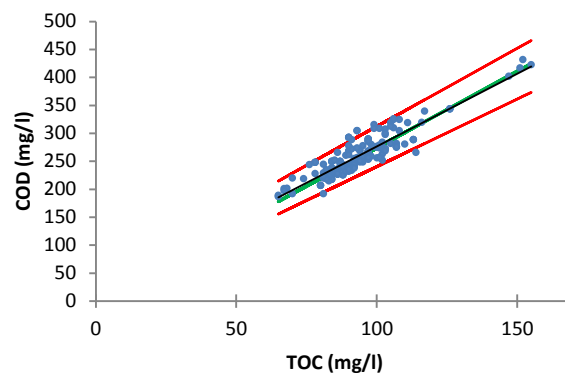
Figur I15 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående från flotation till recipienten, bruk F, SÄ₇₀-filtrering av COD prov, vinter.



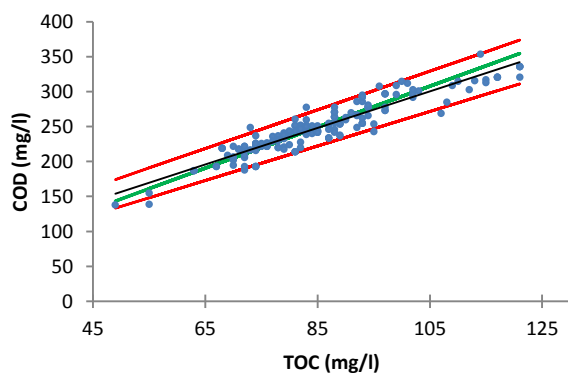
Figur I16 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående från flotation till recipienten, bruk F, SÄ₇₀-filtrering av COD prov, sommar.



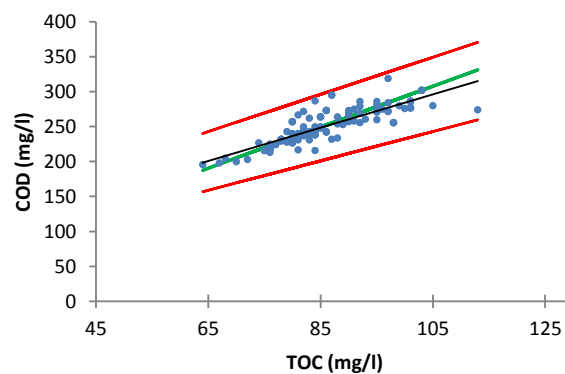
Figur I17 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående från kemisk rening till recipienten, bruk G, vinter.



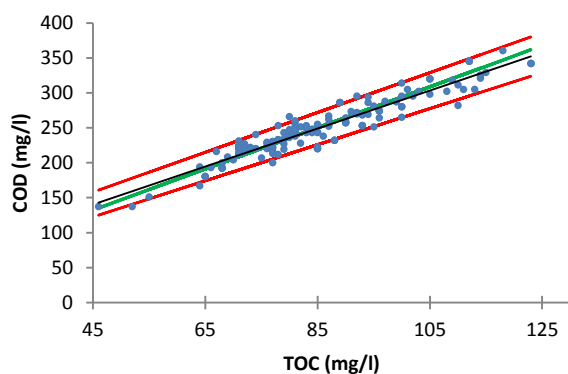
Figur I18 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående från kemisk rening till recipienten, bruk G, sommar.



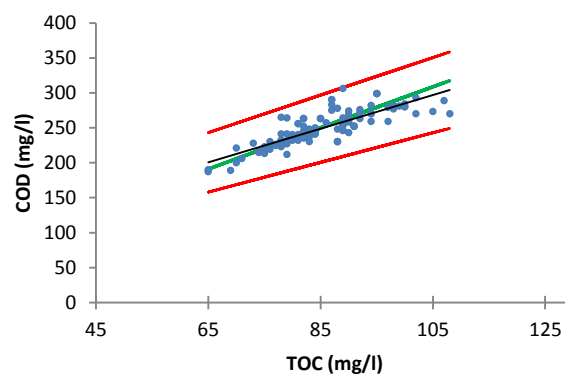
Figur I19 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från sedimentering efter aktiv slamprocess för linje ett, bruk G, vinter.



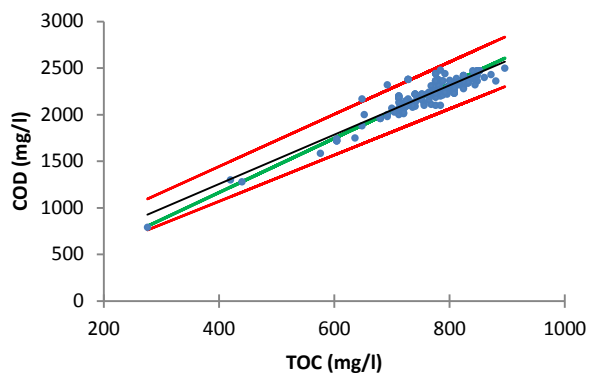
Figur I20 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från sedimentering efter aktiv slamprocess för linje ett, bruk G, sommar.



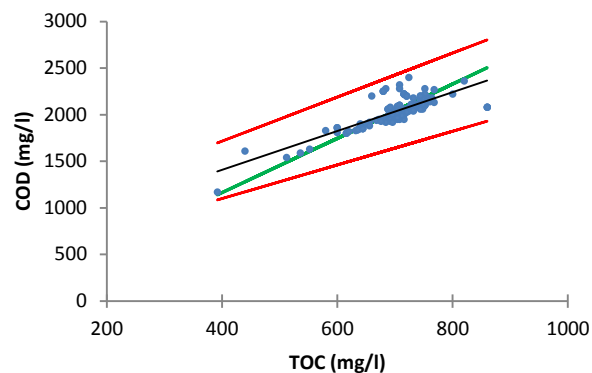
Figur I21 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från sedimentering efter aktiv slamprocess för linje två, bruk G, vinter.



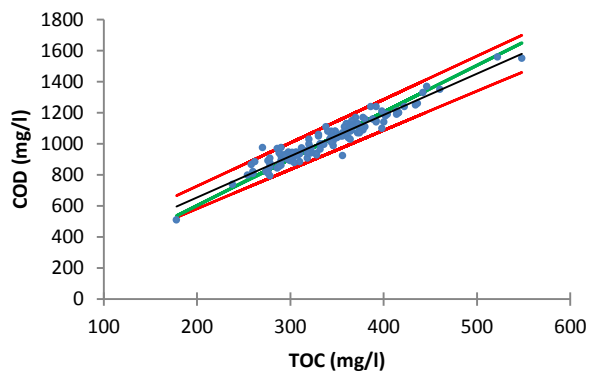
Figur I22 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från sedimentering efter aktiv slamprocess för linje två, bruk G, sommar.



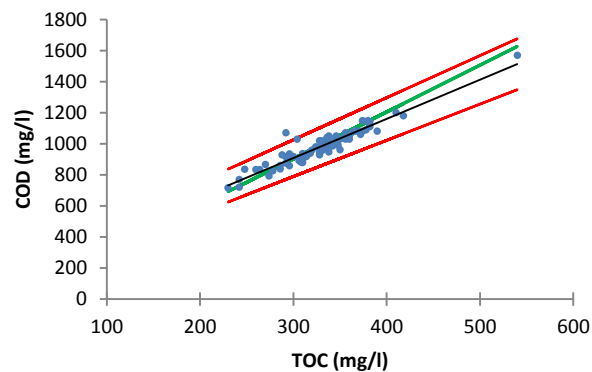
Figur I23 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp ingående till biologisk rening, bruk G, vinter.



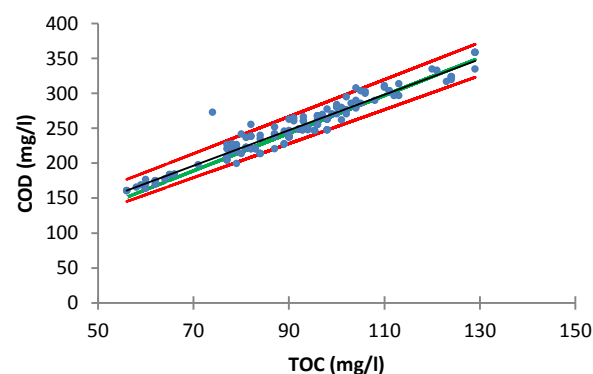
Figur I24 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp ingående till biologisk rening, bruk G, sommar.



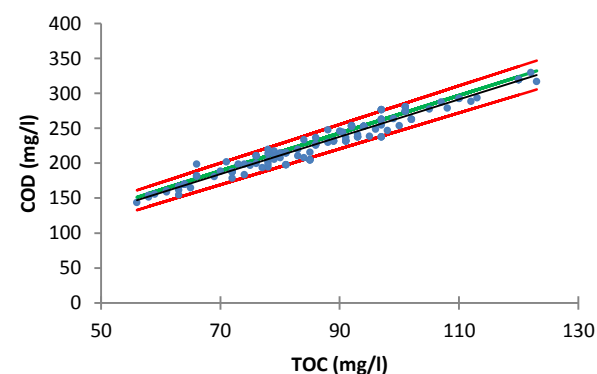
Figur I25 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från bärarsteg för linje ett, bruk G, vinter.



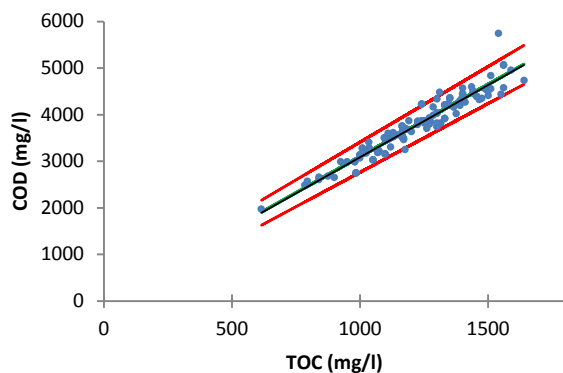
Figur I26 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från bärarsteg för linje ett, bruk G, sommar.



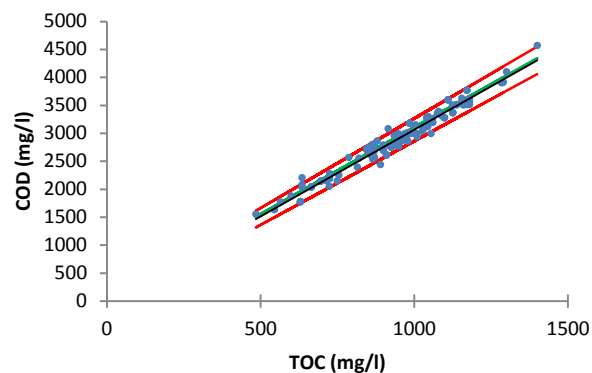
Figur I27 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående till recipienten, bruk H, vinter.



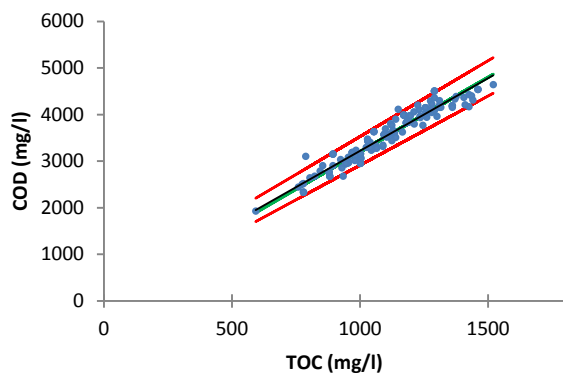
Figur I28 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående till recipienten, bruk H, sommar.



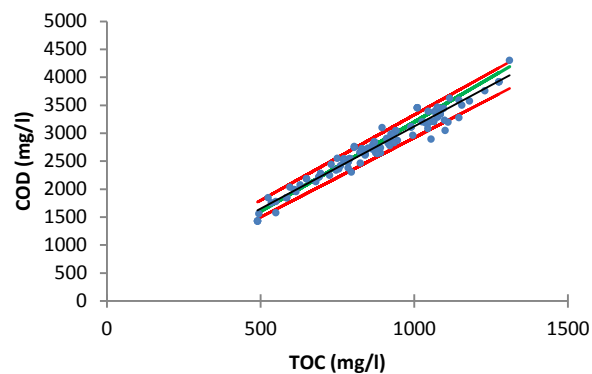
Figur I29 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp ingående till försedimentering, bruk H, vinter.



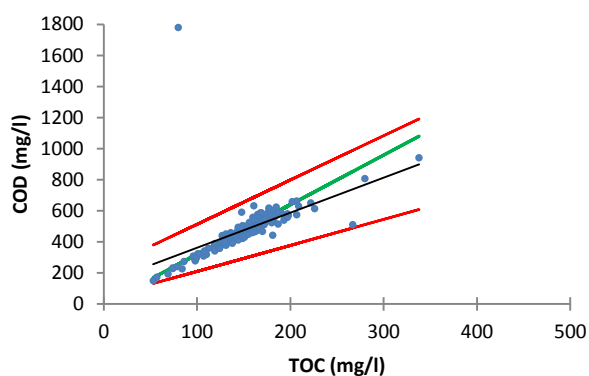
Figur I30 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp ingående till försedimentering, bruk H, sommar.



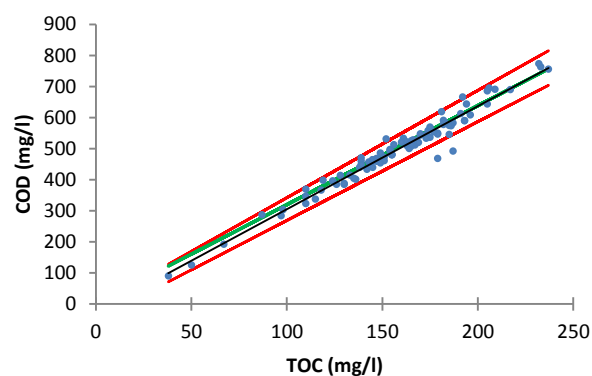
Figur I31 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från försedimentering, bruk H, vinter.



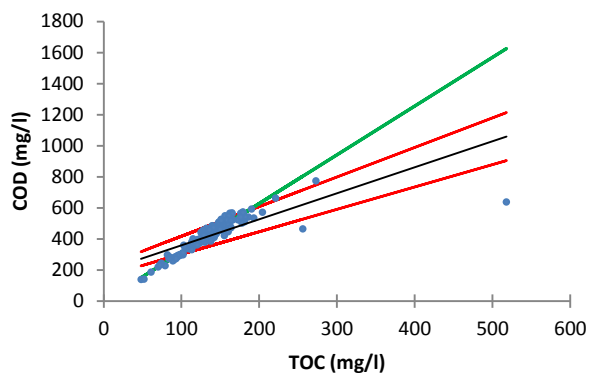
Figur I32 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från försedimentering, bruk H, sommar.



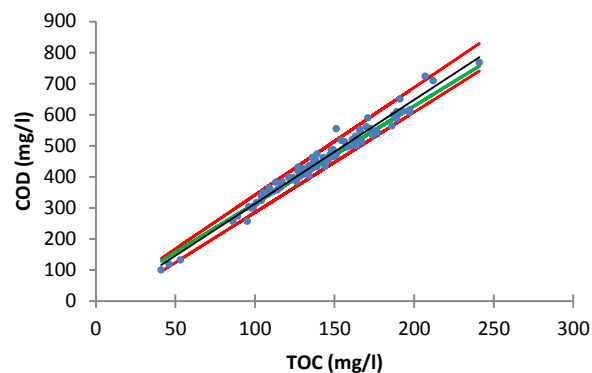
Figur I33 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från första aktivslamsteget, bruk J, vinter.



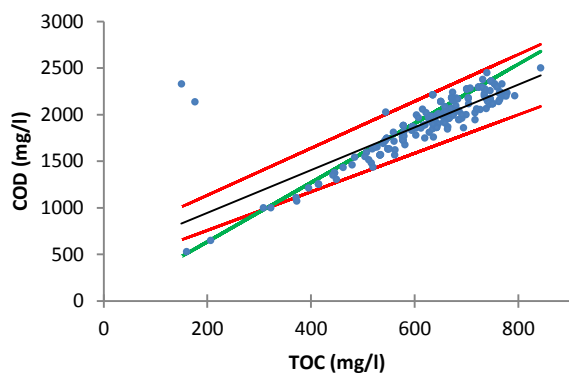
Figur I34 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från första aktivslamsteget, bruk J, sommar.



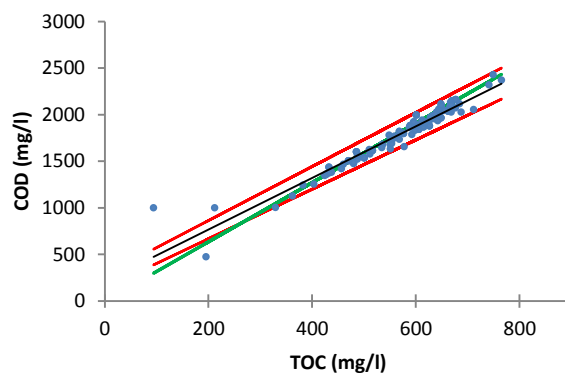
Figur I35 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från sedimenteringsbassäng, bruk J, vinter.



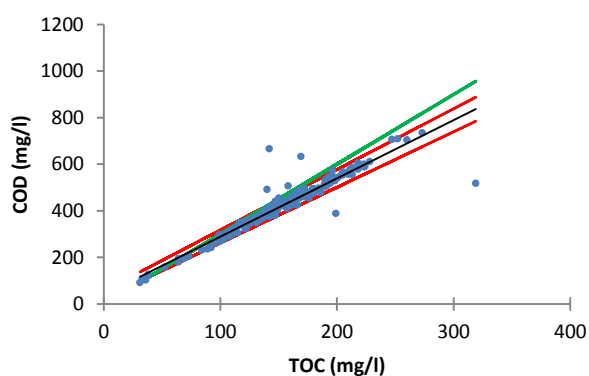
Figur I36 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från sedimenteringsbassäng, bruk J, sommar.



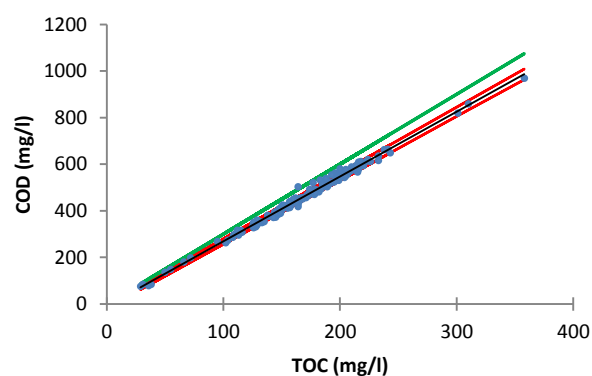
Figur I37 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från försedimentering, bruk J, vinter.



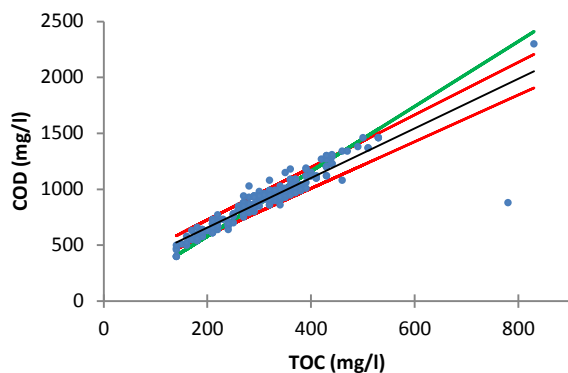
Figur I38 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från försedimentering, bruk J, sommar.



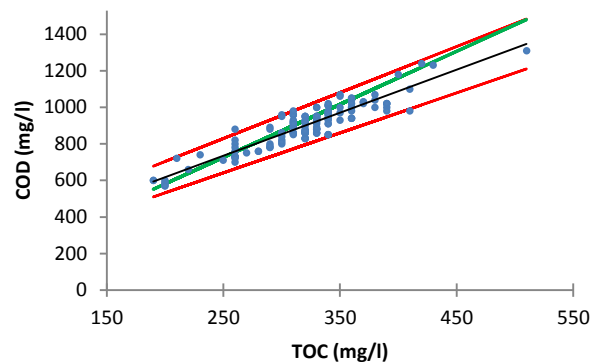
Figur I39 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående till recipienten, bruk J, vinter.



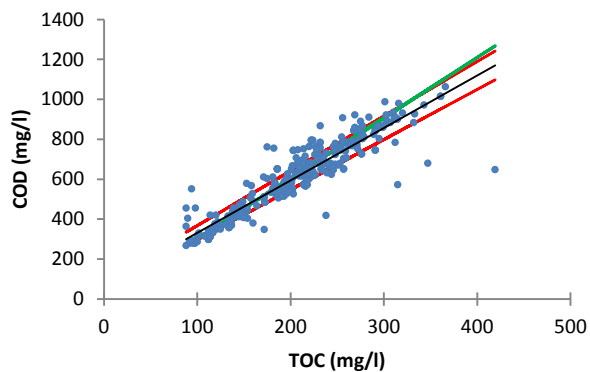
Figur I40 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående till recipienten, bruk J, sommar.



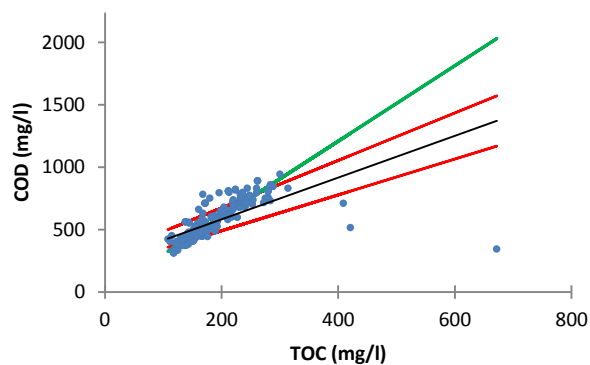
Figur I41 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp ingående till långtidsluftad aktivslamanläggning, bruk L, vinter.



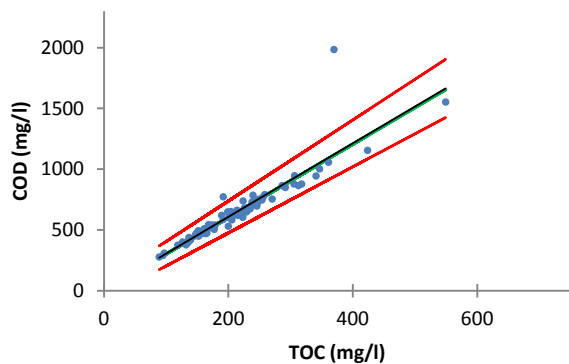
Figur I42 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp ingående till långtidsluftad aktivslamanläggning, bruk L, sommar.



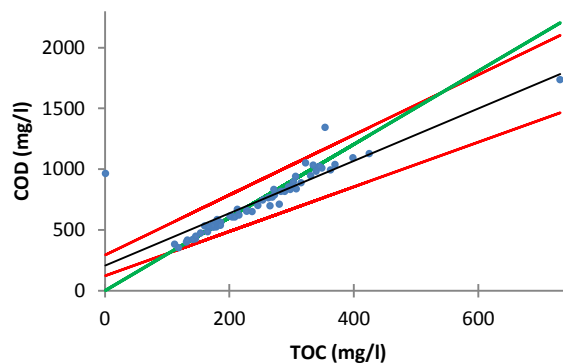
Figur I43 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående till recipienten, bruk P, vinter.



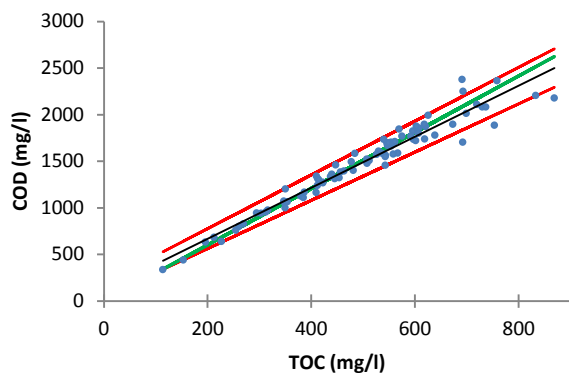
Figur I44 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående till recipienten, bruk P, sommar.



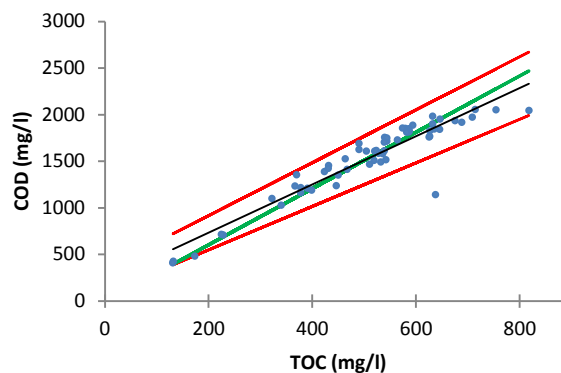
Figur I45 Jämförande serier över COD och TOC i fiberrikt avlopp från den första pappersmaskinen, bruk Q, vinter.



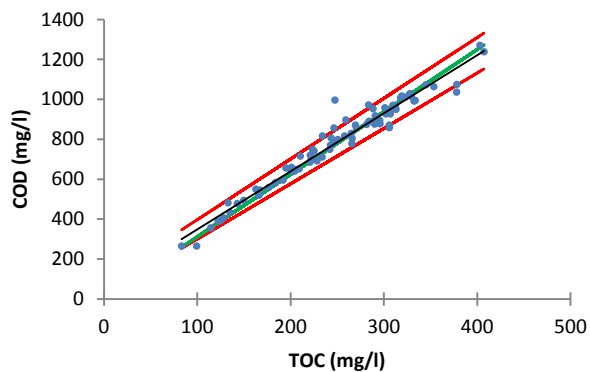
Figur I46 Jämförande serier över COD och TOC i fiberrikt avlopp från den första pappersmaskin, bruk Q, sommar.



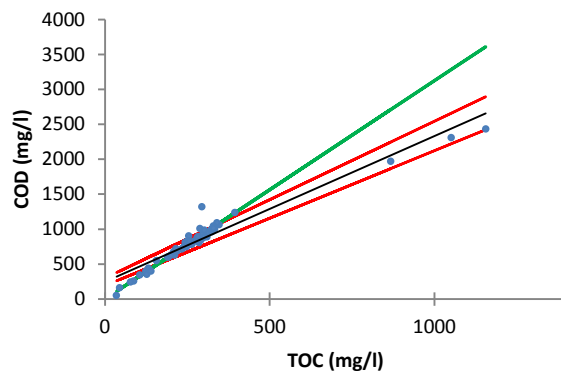
Figur I47 Jämförande serier över COD och TOC i fiberrikt avlopp från den andra pappersmaskinen, bruk Q, vinter.



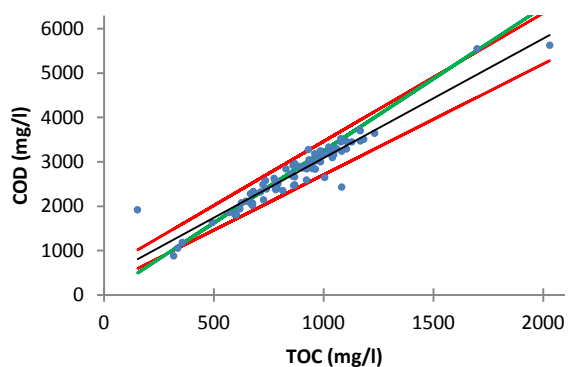
Figur I48 Jämförande serier över COD och TOC i fiberrikt avlopp från den andra pappersmaskinen, bruk Q, sommar.



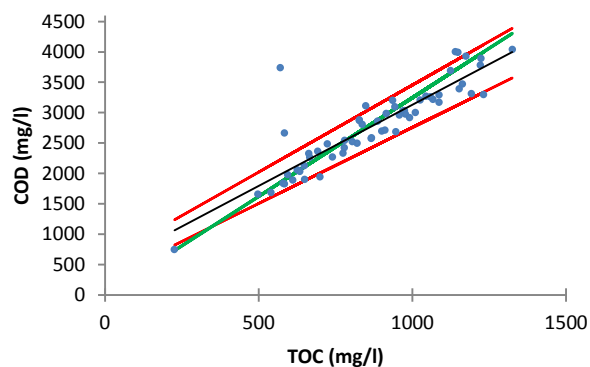
Figur I49 Jämförande serier över COD och TOC i fiberrikt avlopp från den tredje pappersmaskinen, bruk Q, vinter.



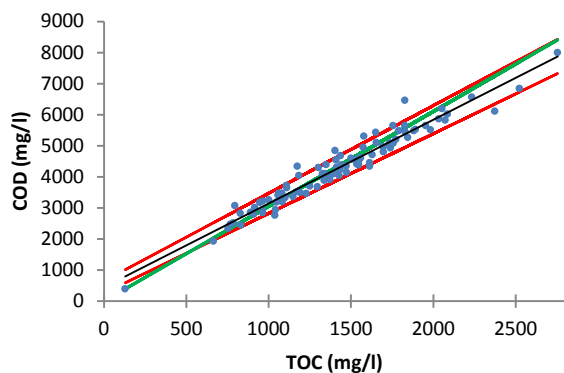
Figur I50 Jämförande serier över COD och TOC i fiberrikt avlopp från den tredje pappersmaskinen, bruk Q, sommar.



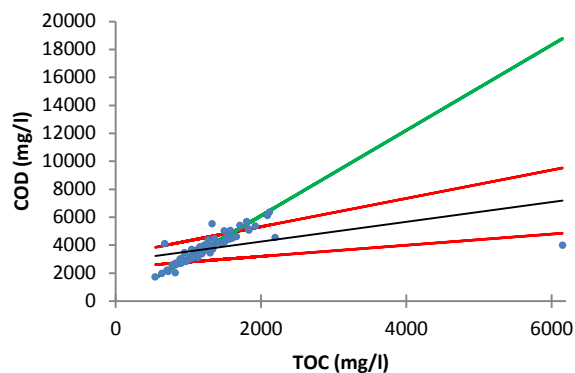
Figur I51 Jämförande serier över COD och TOC i fiberrikt avlopp från första reaktorn med produktion av hydrosulfitblekt TMP, inklusive klarfiltrat, bruk Q, vinter.



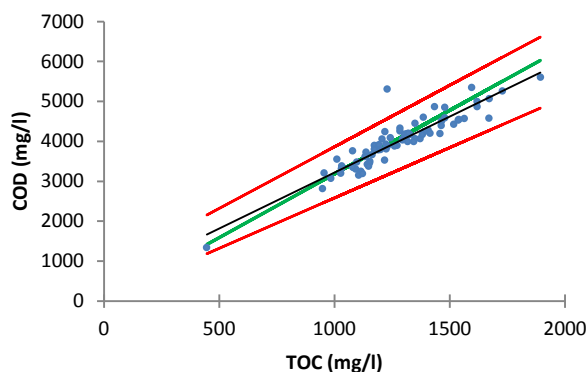
Figur I52 Jämförande serier över COD och TOC i fiberrikt avlopp från första reaktorn med produktion av hydrosulfitblekt TMP, inklusive klarfiltrat, bruk Q, sommar.



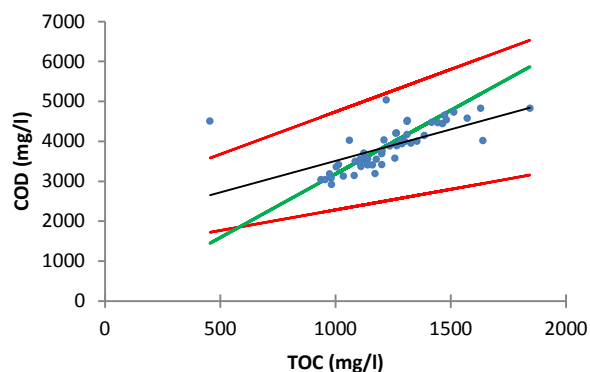
Figur I53 Jämförande serier över COD och TOC i fiberrikt avlopp från andra och tredje TMP-reaktorn, hydrosulfitblekt respektive peroxidblekt massa, inklusive skivfiltrat från båda reaktorerna, bruk Q, vinter.



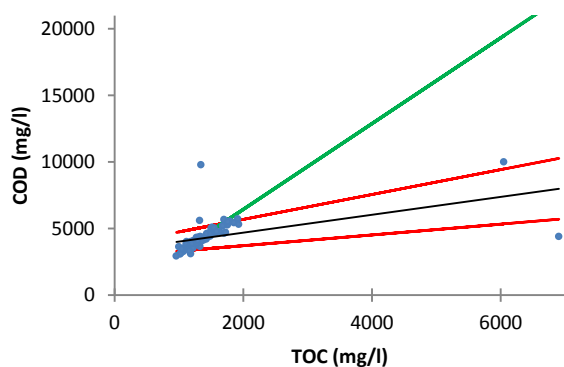
Figur I54 Jämförande serier över COD och TOC i fiberrikt avlopp från andra och tredje TMP-reaktorn, hydrosulfitblekt respektive peroxidblekt massa, inklusive skivfiltrat från båda reaktorerna, bruk Q, sommar.



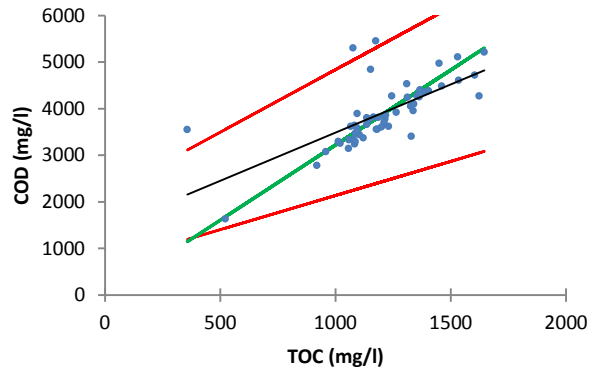
Figur I55 Jämförande serier över COD och TOC i hydroblekt skivfiltrat från första TMP-reaktorn, bruk Q, vinter.



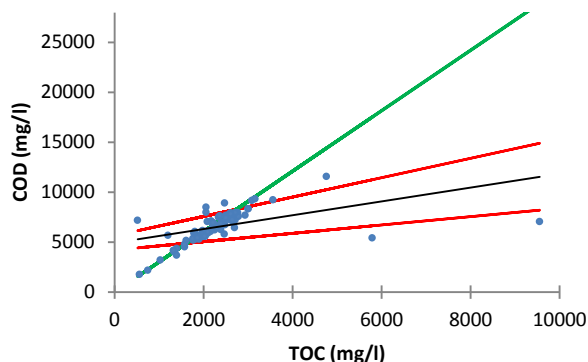
Figur I56 Jämförande serier över COD och TOC i hydroblekt skivfiltrat från första TMP-reaktorn, bruk Q, sommar.



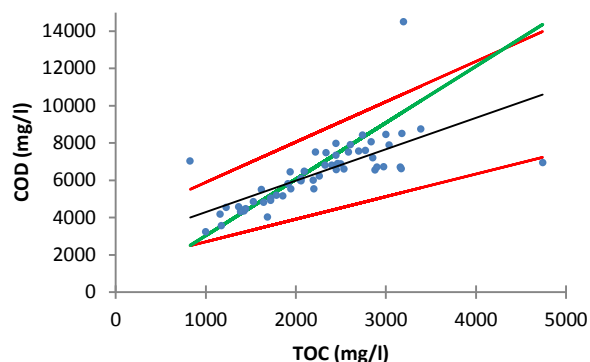
Figur I57 Jämförande serier över COD och TOC i hydroblekt skivfiltrat från andra TMP-reaktorn, bruk Q, vinter.



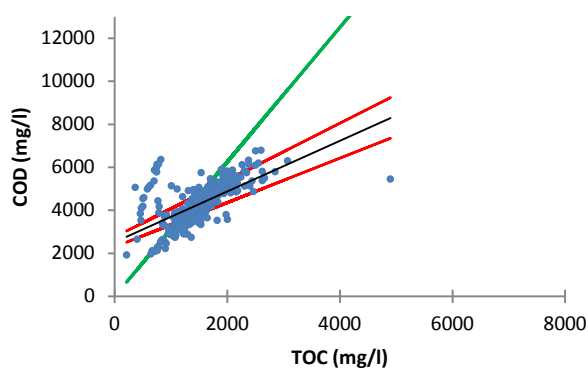
Figur I58 Jämförande serier över COD och TOC i hydroblekt skivfiltrat från andra TMP-reaktorn, bruk Q, sommar.



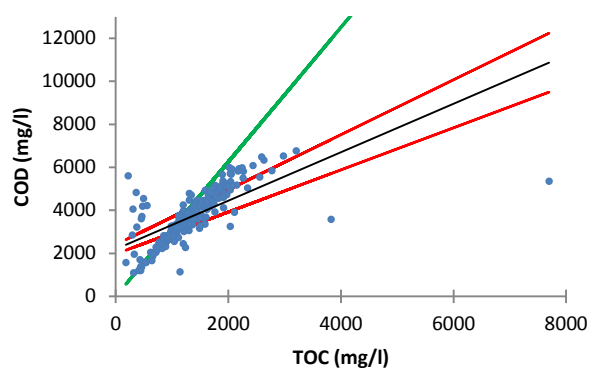
Figur I59 Jämförande serier över COD och TOC i peroxidblekt skivfiltrat från tredje TMP-reaktorn, bruk Q, vinter.



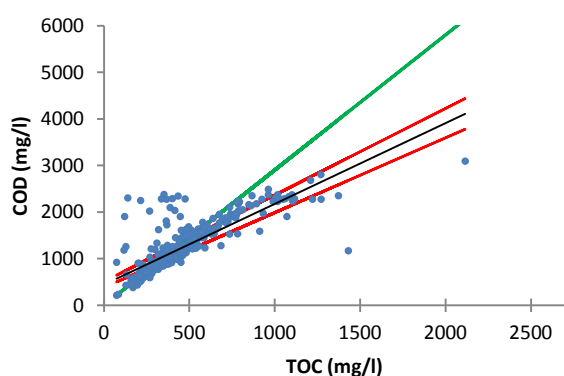
Figur I60 Jämförande serier över COD och TOC i peroxidblekt skivfiltrat från tredje TMP-reaktorn, bruk Q, sommar.



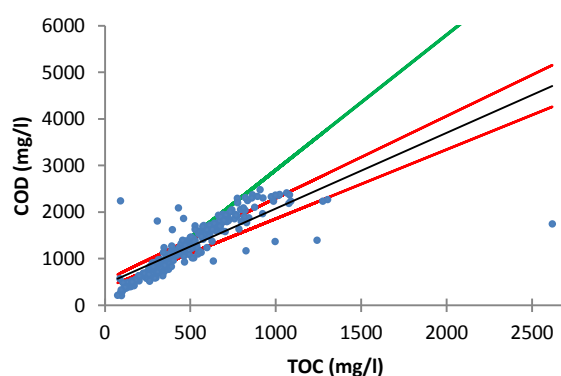
Figur I61 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp ingående till den första biologiska reningen, efter mikroflotation, bruk Q, vinter.



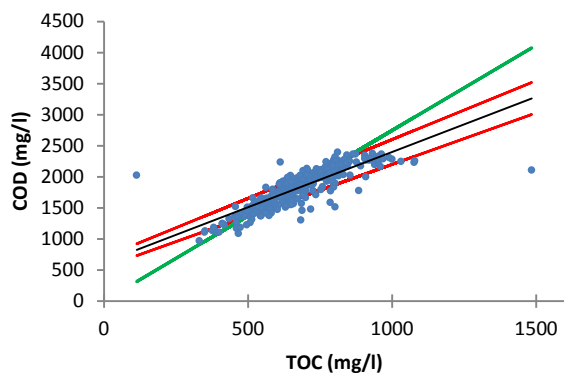
Figur I62 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp ingående till den första biologiska reningen, efter mikroflotation, bruk Q, sommar.



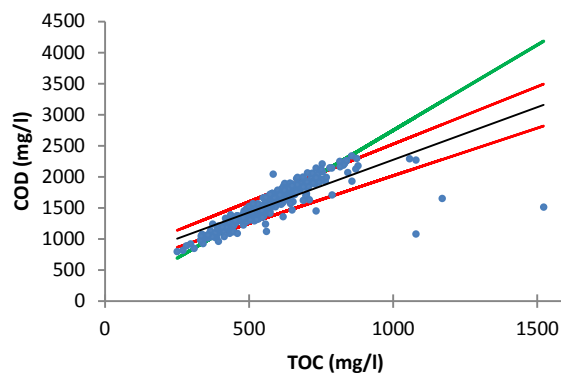
Figur I63 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från den första biologiska reningen, efter sedimentering, bruk Q, vinter.



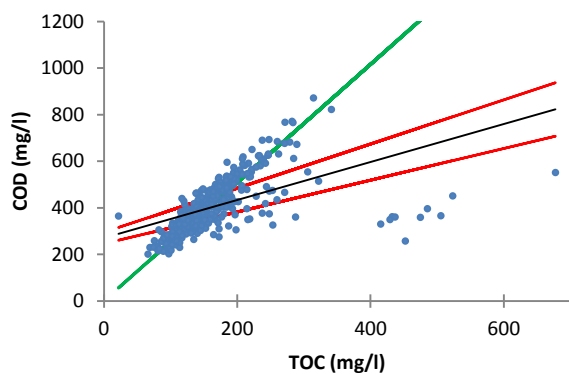
Figur I64 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från den första biologiska reningen, efter sedimentering, bruk Q, sommar.



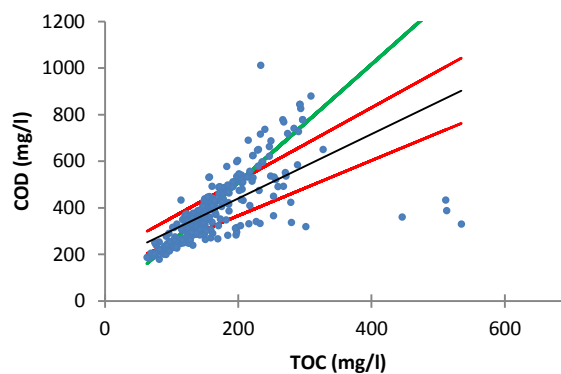
Figur I65 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp ingående till den andra biologiska reningen, efter försedimentering, bruk Q, vinter.



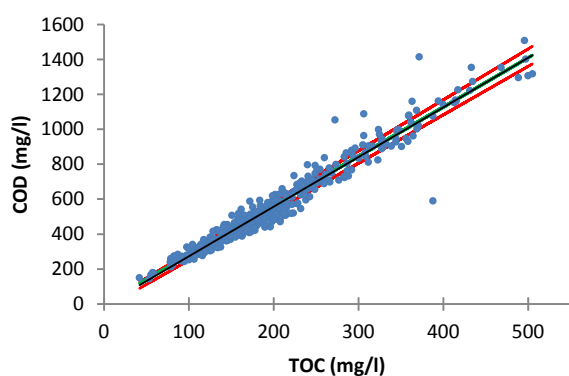
Figur I66 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp ingående till den andra biologiska reningen, efter försedimentering, bruk Q, sommar.



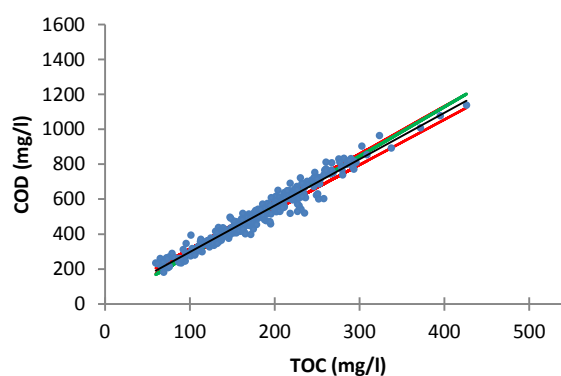
Figur I67 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från den andra biologiska reningen, efter sedimentering, bruk Q, vinter.



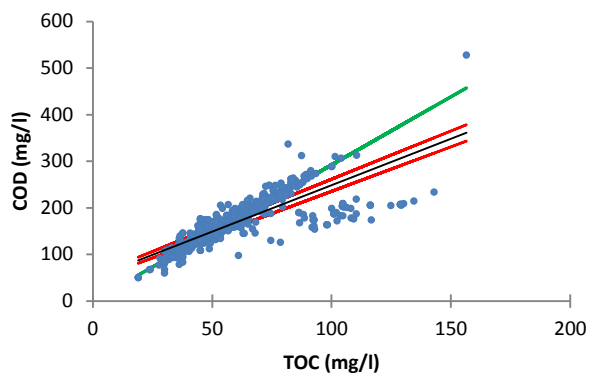
Figur I68 Jämförande serier över COD och TOC i avlopp utgående från den andra biologiska reningen, efter sedimentering, bruk Q, sommar.



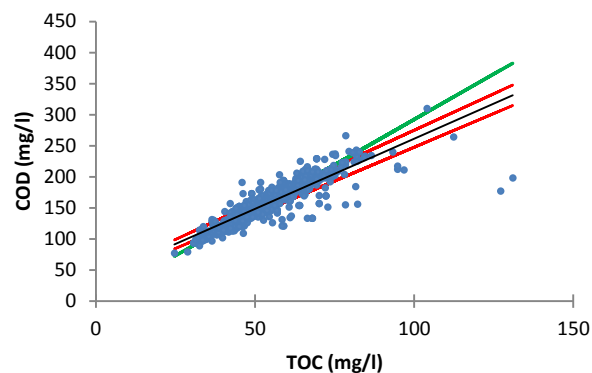
Figur I69 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående till recipienten, bruk Q, vinter.



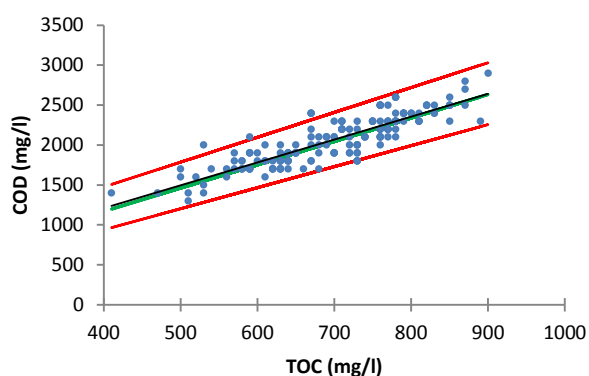
Figur I70 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående till recipienten, bruk Q, sommar.



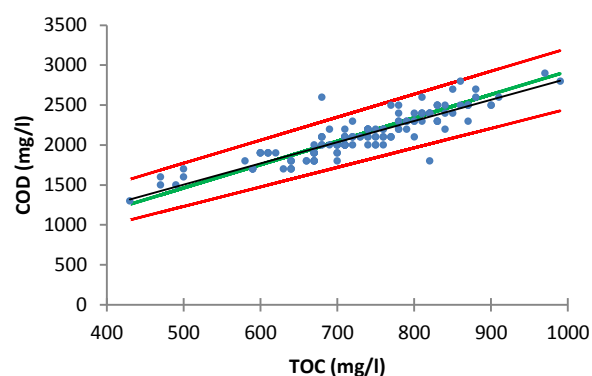
Figur I71 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående till recipienten, bruk R, vinter.



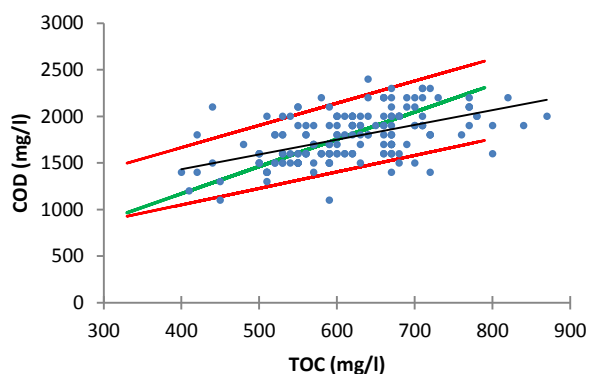
Figur I72 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående till recipienten, bruk R, sommar.



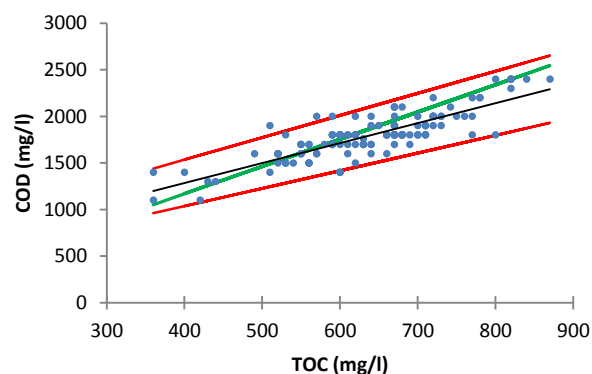
Figur I73 Jämförande serier över COD och TOC för avlopp ingående till aktiv slamprocessen, ofiltrerat prov, bruk T, vinter.



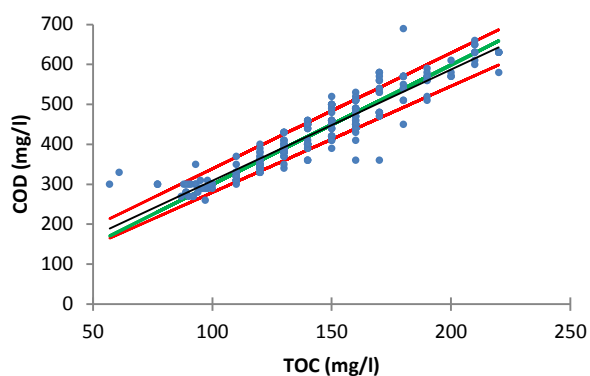
Figur I74 Jämförande serier över COD och TOC för avlopp ingående till aktiv slamprocessen, ofiltrerat prov, bruk T, sommar.



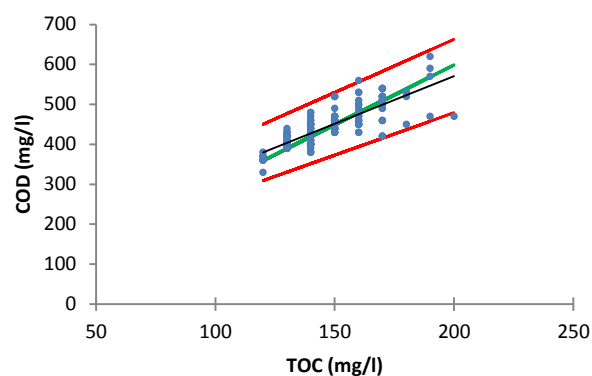
Figur I75 Jämförande serier över COD och TOC för avlopp ingående till aktiv slamprocessen, filtrerat prov, bruk T, vinter.



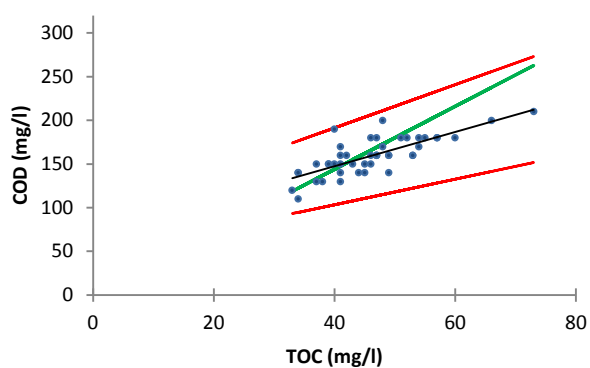
Figur I76 Jämförande serier över COD och TOC för avlopp ingående till aktiv slamprocessen, filtrerat prov, bruk T, sommar.



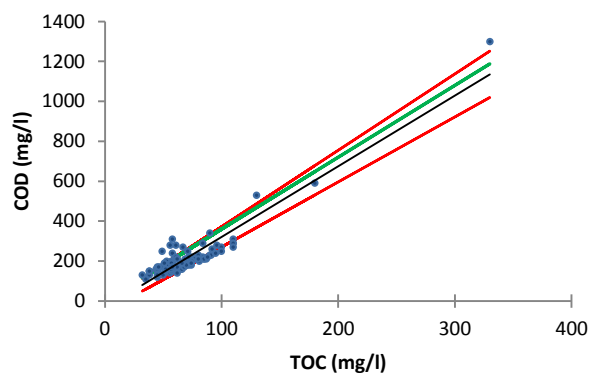
Figur I77 Jämförande serier över COD och TOC för vatten utgående till recipienten, bruk T, vinter.



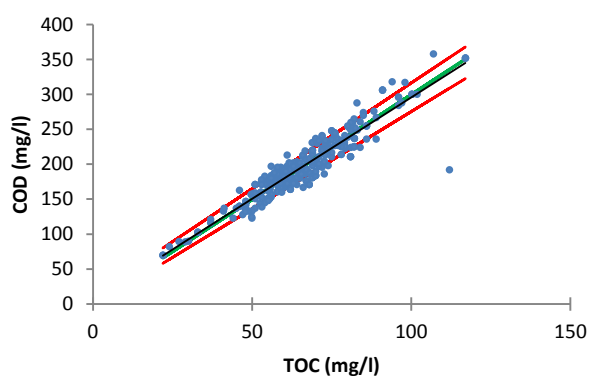
Figur I78 Jämförande serier över COD och TOC för vatten utgående till recipienten, bruk T, sommar.



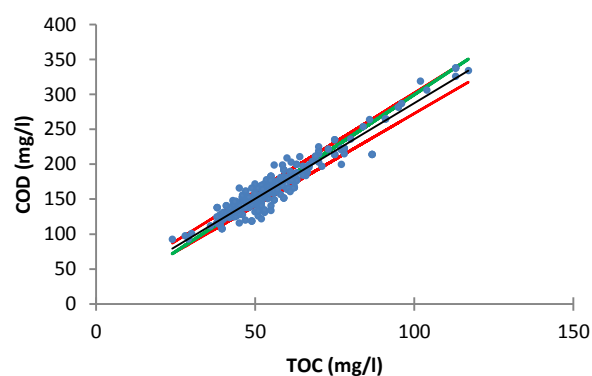
Figur I79 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående till recipienten, bruk U, vinter.



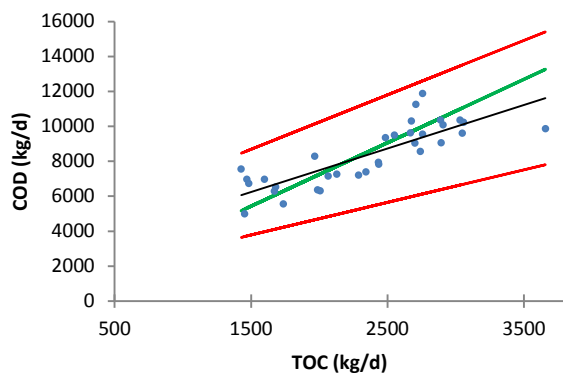
Figur I80 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående till recipienten, bruk U, sommar.



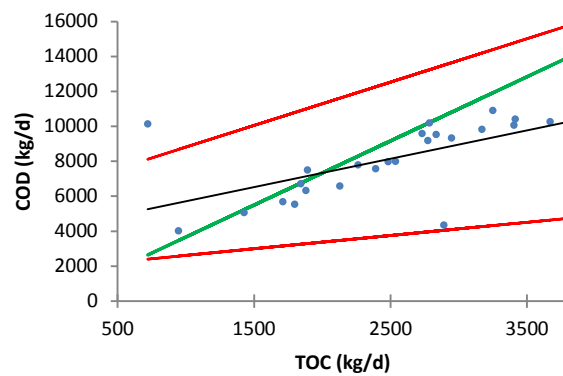
Figur I81 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående till recipienten, bruk V, vinter.



Figur I82 Jämförande serier över COD och TOC i vatten utgående till recipienten, bruk V, sommar.



Figur I83 Jämförande serier över COD och TOC under för huvudavlopp utgående till recipienten, bruk X, vinter.

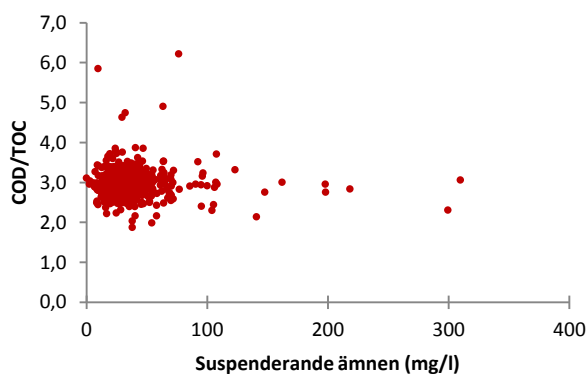


Figur I84 Jämförande serier över COD och TOC under för huvudavlopp utgående till recipienten, bruk X, sommar.

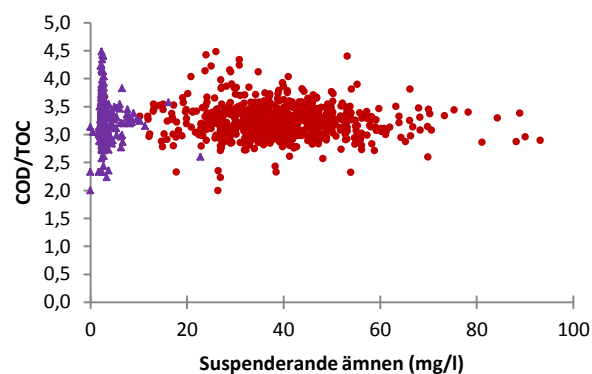
BILAGA J – SUSPENDERANDE ÄMNEN

Nedan redovisas grafer över hur förhållandet mellan COD och TOC beror på suspenderande ämnen. Förklaringen till seriernas beteckning är följande:

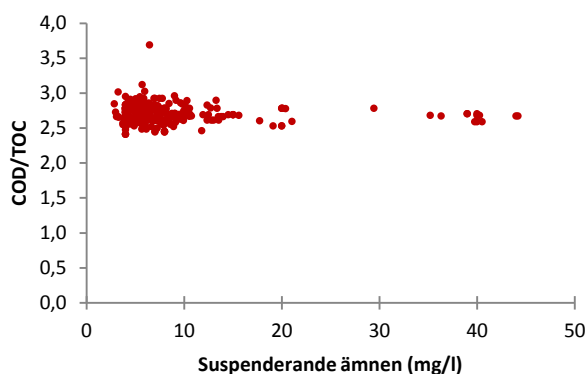
- Suspenderande ämnen mätt i kilo per dag (kg/d) med glasfiberfilter enligt metod SÄ_{GF/A}.
- Suspenderande ämnen mätt i milligram per liter (mg/l) med glasfiberfilter enligt metod SÄ_{GF/A}.
- ▲ Suspenderande ämnen mätt i milligram per liter (mg/l) med finmaskig viraduk enligt metod SÄ₇₀.



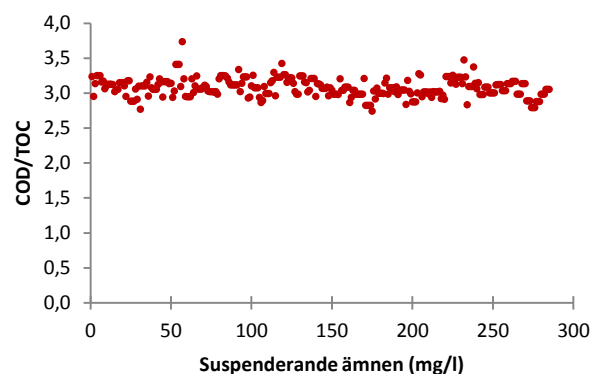
Figur J1 Jämförande serier över suspenderande ämnen och kvoten mellan COD och TOC för inkommande avloppsvatten till reningsverket, bruk B.



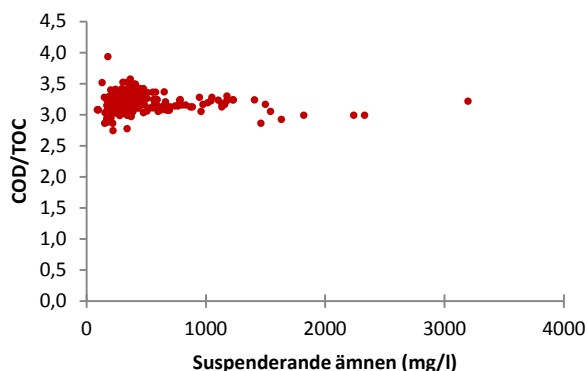
Figur J2 Jämförande serier över suspenderande ämnen och kvoten mellan COD och TOC för vatten utgående från avloppsrening, bruk B.



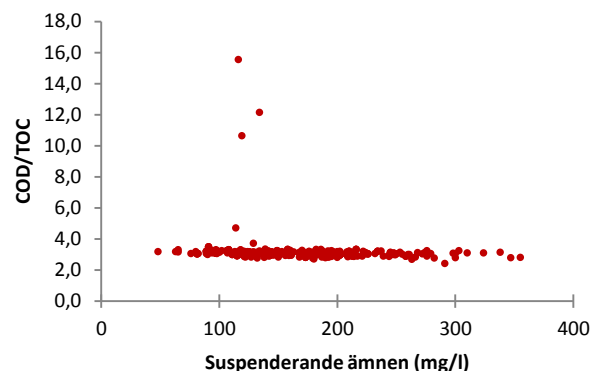
Figur J3 Jämförande serier över suspenderande ämnen och kvoten mellan COD och TOC för vatten utgående till recipienten, bruk H.



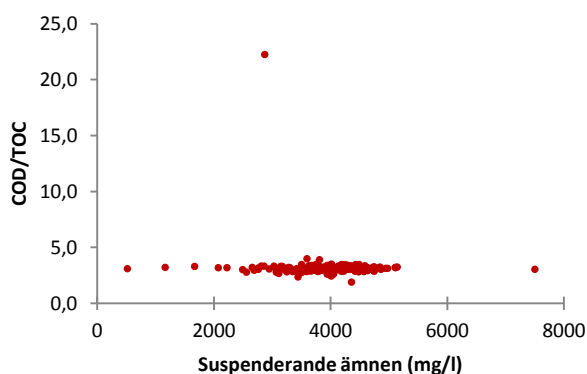
Figur J4 Jämförande serier över suspenderande ämnen och kvoten mellan COD och TOC för avloppsvatten ingående till försedimentering, bruk H.



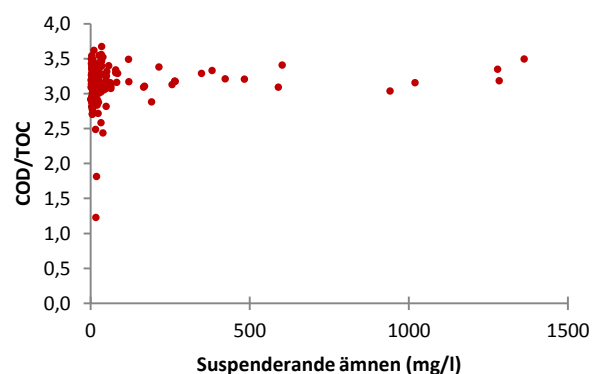
Figur J5 Jämförande serier över suspenderande ämnen och kvoten mellan COD och TOC för avloppsvatten utgående från försedimentering, bruk H.



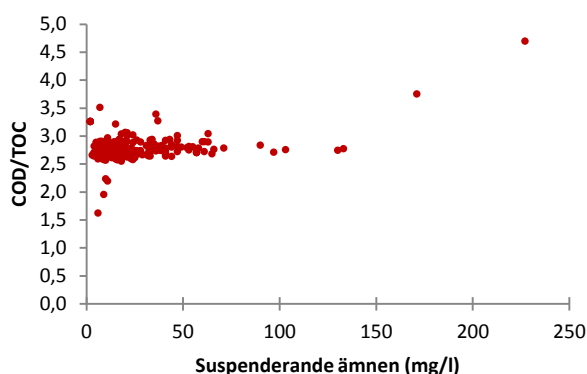
Figur J6 Jämförande serier över suspenderande ämnen och kvoten mellan COD och TOC för avloppsvatten utgående från försedimentering, bruk J.



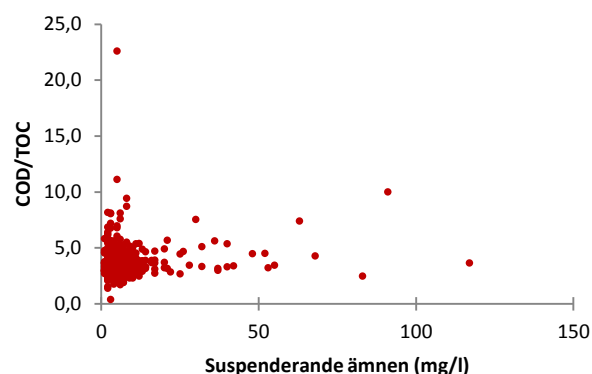
Figur J7 Jämförande serier över suspenderande ämnen och kvoten mellan COD och TOC för avloppsvatten utgående från första aktivslamsteget, bruk J.



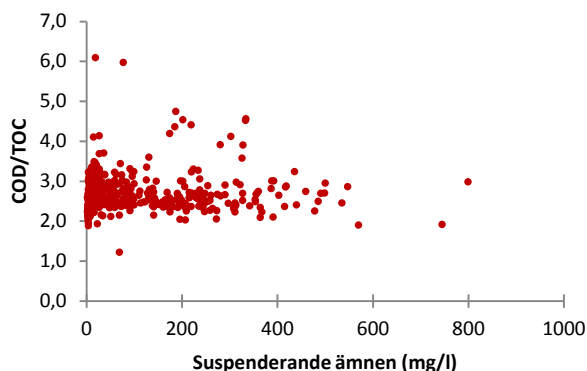
Figur J8 Jämförande serier över suspenderande ämnen och kvoten mellan COD och TOC för avloppsvatten utgående från sedimenteringsbassäng, bruk J.



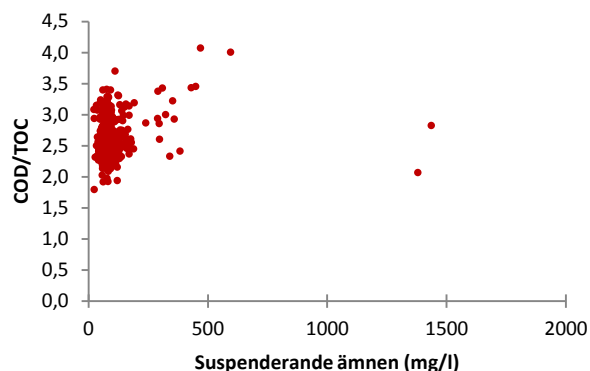
Figur J9 Jämförande serier över suspenderande ämnen och kvoten mellan COD och TOC för vatten utgående till recipienten, bruk J.



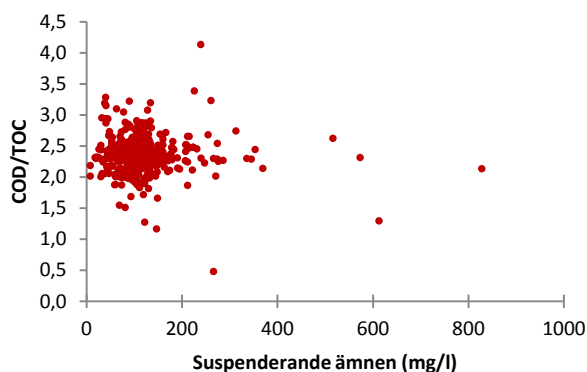
Figur J10 Jämförande serier över suspenderande ämnen och kvoten mellan COD och TOC för renvattenavlopp, bruk K.



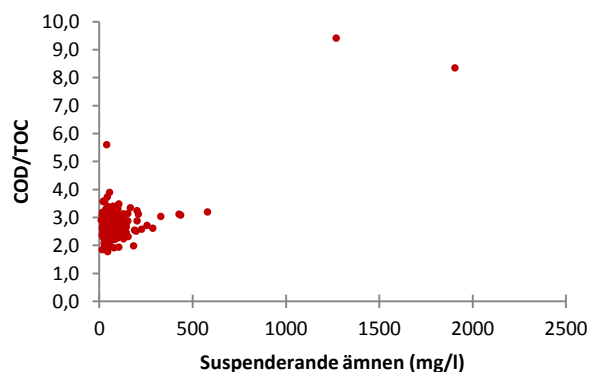
Figur J11 Jämförande serier över suspenderande ämnen och kvoten mellan COD och TOC för vatten utgående från biologisk rening, till recipienten, bruk K.



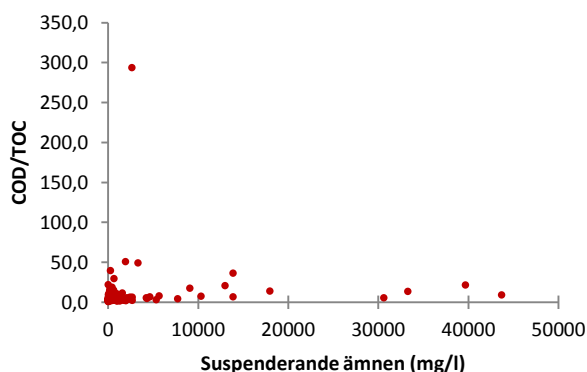
Figur J12 Jämförande serier över suspenderande ämnen och kvoten mellan COD och TOC för utgående fiberföttigt avloppsvatten från blekerier, bruk K.



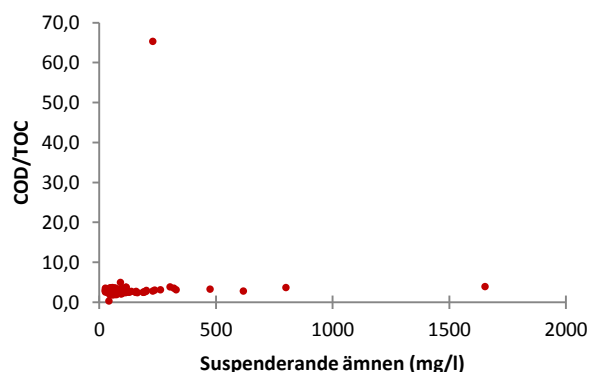
Figur J13 Jämförande serier över suspenderande ämnen och kvoten mellan COD och TOC för blekerivatten från komplexbildarsteg, bruk K.



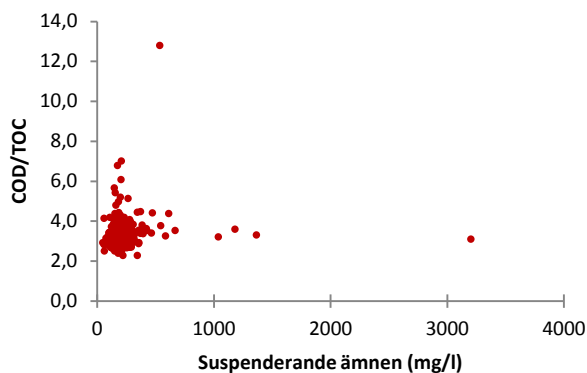
Figur J14 Jämförande serier över suspenderande ämnen och kvoten mellan COD och TOC för avloppsvatten utgående från fibersedimentering, bruk K.



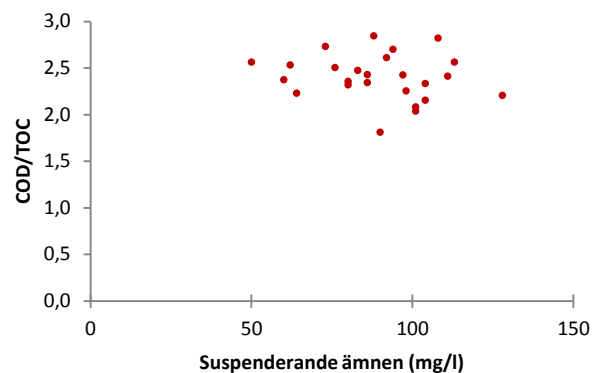
Figur J15 Jämförande serier över suspenderande ämnen och kvoten mellan COD och TOC för alkaliskt avloppsvatten utgående från mixeri, bruk K.



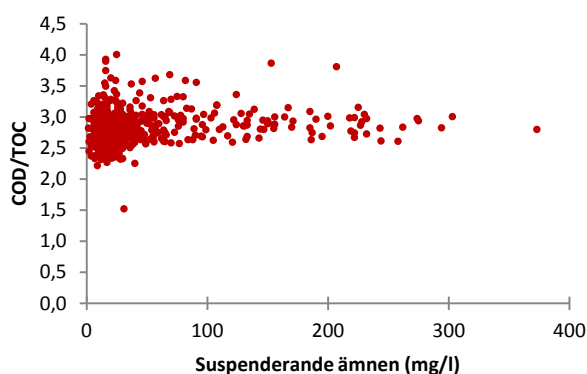
Figur J16 Jämförande serier över suspenderande ämnen och kvoten mellan COD och TOC för avloppsvatten inkommande till biologisk rening, bruk K.



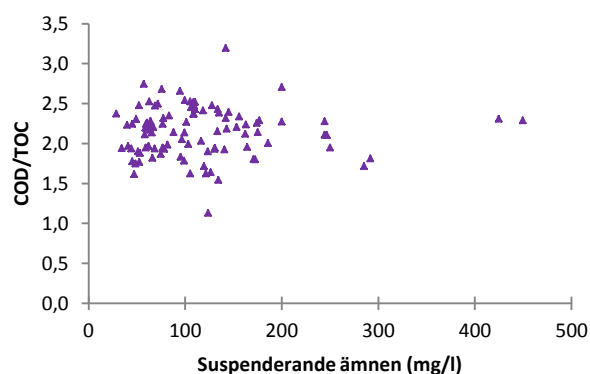
Figur J17 Jämförande serier över suspenderade ämnen och kvoten mellan COD och TOC för avloppsvatten utgående från renseri, efter sedimentering, bruk K.



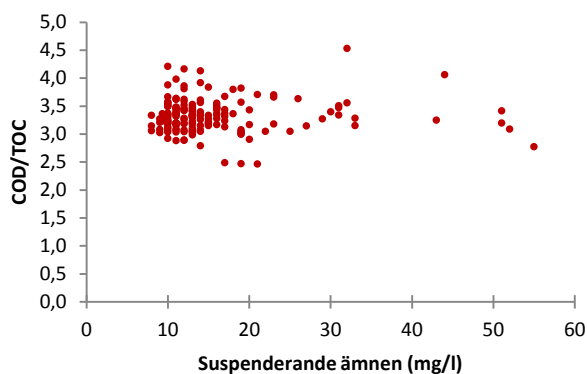
Figur J18 Jämförande serier över suspenderade ämnen och kvoten mellan COD och TOC för blekerivatten utgående från syrgasförstärkt peroxidsteg, bruk K.



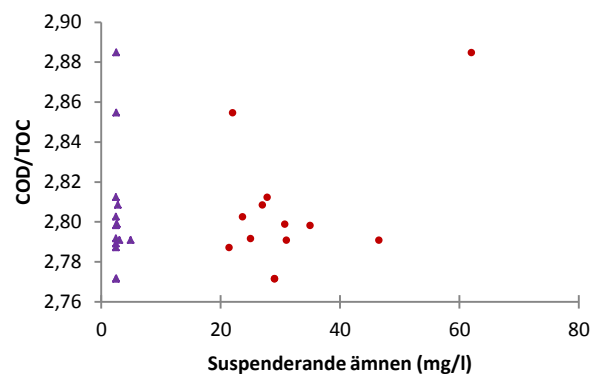
Figur J19 Jämförande serier över suspenderade ämnen och kvoten mellan COD och TOC för vatten utgående till recipienten, bruk Q.



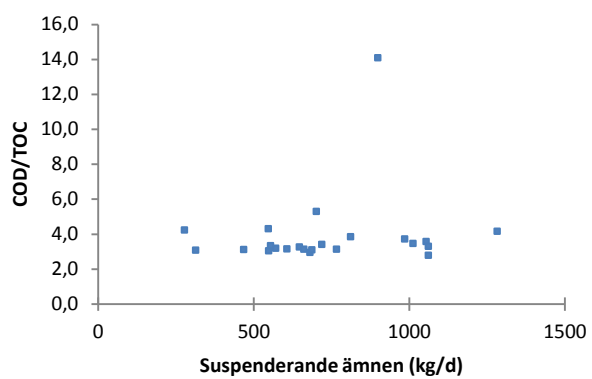
Figur J20 Jämförande serier över suspenderade ämnen och kvoten mellan COD och TOC för avloppsvatten inkommande till biologisk rening, bruk S.



Figur J21 Jämförande serier över suspenderade ämnen och kvoten mellan COD och TOC för vatten utgående till recipienten, bruk U.



Figur J22 Jämförande serier över suspenderade ämnen och kvoten mellan COD och TOC för vatten utgående till recipienten, Bruk V.



Figur J23 Jämförande serier över suspenderande ämnen och kvoten mellan COD och TOC för vatten utgående till recipienten, bruk X.

BILAGA K – KOSTNADSANALYS

Utöver de miljömässiga drivkrafterna har även kostnad ibland visat sig vara en drivande faktor att gå över från COD till TOC. För att belysa de olika kostnaderna som analyserna medför har ett kort räkneexempel tagits fram. I tabell K4 sammanställs den årliga analyskostnaden för analys av COD och TOC med ampullmetoden, samt för analys av TOC med en analysator, för både ett lite större och ett lite mindre bruk.

Vid kostnadsanalys är arbetstid en viktig aspekt att ta hänsyn till. De olika bruken har något olika uppfattning om hur lång tid respektive analys tar. Eftersom den största arbetstiden utgörs av provberedning beror total tid mycket på hur många prov som analyseras parallellt. Ska endast ett prov analyseras tar analys av COD totalt längre tid i och med att det ska kokas i två timmar. Mycket av tiden är dock väntetid där annat arbete kan göras parallellt. Analyseras flera prov samtidigt blir den totala analys tiden inte särskilt mycket längre i och med att den spektrofotometriska mätningen går snabbt och proven kan kokas samtidigt. TOC-analysen tar cirka 10-15 minuter per prov beroende på vilken analysmetod som används (NPOC eller TC-TIC). Analysatorn kan totalt laddas med 68 prov samtidigt. Eftersom analysen sker automatiskt är det även vid analys av TOC förberedelserna och eventuell förbehandling som tar mest tid. Ska proven homogeniseras eller filtreras tar det naturligtvis längre tid att förbereda dem än om de kan analyseras direkt. Troligtvis tar analys av TOC något längre tid än analys av COD om många prover ska analyseras samtidigt. Ska endast något enstaka prov analyseras tar analys av COD antagligen längre tid än analys av TOC. I tabell K1 presenteras en enkel sammanställning av analys tid för COD-analys med ampullmetoden och analys av TOC med analysator. Analysen tar förhållandevis längre tid vid få analyser. Analys av TOC med ampull antas ta ungefär lika lång tid som analys av COD. Det tillkommer visserligen ett skakmoment men liksom vid kokning kan annat arbete göras parallellt under tiden proven skakas.

Tabell K1 *Analystid för respektive delmoment vid COD-analys med ampuller och TOC-analys med en analysator*

Tid (min)	COD	TOC
Grundtid per analystillfälle	30	30
Provberedning	2 – 10 ⁽¹⁾	2 - 10 ⁽¹⁾
Kokning	120 ^{(2) (3)}	0
Kylning	30 ⁽³⁾	0
Analys	2	10 - 15 ^{(3) (4)}

⁽¹⁾ Den totala tiden för provberedning beror på om proven filtreras, homogeniseras eller späds före analys.

⁽²⁾ Totalt nio prover per enkelt värmeblock eller 18 prover per dubbelt värmeblock kan kokas samtidigt.

⁽³⁾ Under kokning, kylning och analys av TOC krävs inget aktivt arbete.

⁽⁴⁾ Den totala tiden för TOC-analys beror på vilken analysmetod som används och hur länge bubbling sker.

Exempel A är beräknat för ett medelstort bruk där COD eller TOC analyseras i ett antal olika interna delströmmar samt i utgående avlopp till recipienten. I de interna delströmmarna tas samlingsprov tre gånger i veckan och stickprov varje dag. För avlopp utgående till recipient sker en analys dagligen. Totalt analyseras 50 vattenprov per vecka och 11 referensprover. Arbetstiden har uppskattats till 30 minuter i grundtid vid varje analystillfälle samt 15 minuter per analys vid analys med COD- eller TOC-ampuller. Vid analys med en TOC-analysator uppskattas analystiden till 10 minuter per analys, utöver grundtiden på 30 minuter. Kostnaden för laboranten uppskattas till 300 kronor per timme.

Exempel B är beräknat för ett mindre bruk där COD eller TOC endast analyseras i utgående avlopp till recipienten, analysen sker dagligen. Totalt analyseras sju vattenprov per vecka samt ett referensprov vid varje analystillfälle. Arbetstiden har uppskattats till 30 minuter i grundtid vid varje analystillfälle samt 15 minuter per analys vid analys oberoende av analysmetod (COD- och TOC- ampuller eller TOC-analysator). Kostnaden för laboranten uppskattas till 300 kronor per timme.

Tabell K2 *Investeringskostnader för respektive exempelbruk, beroende på val av analysmetod (avrundade värden)*

Exempel	COD-ampull		TOC-ampull		TOC-analysator	
	A	B	A	B	A	B
Spektrofotometer (sek)	44 000	44 000	44 000	44 000	-	-
Värmeblock (sek)	14 000	14 000	14 000	14 000	-	-
Omskakare (sek)	-	-	6 900	6 900	-	-
Analysator och provväxlare (sek)	-	-	-	-	450 000	450 000
Summa (sek)	59 000	59 000	66 000	66 000	450 000	450 000

Investeringskostnaden är densamma oberoende av storlek på bruket. Däremot är det stora skillnader i kostnad på olika analysinstrument (tabell K2). I räkneexemplet bygger kostnaderna för utrustning i tabell K2 och K3 på prisuppgifter från leverantörerna våren 2015. För omhändertagande av ampuller har kostnaden uppskattats till mellan fem och 30 procent av den totala ampullkostnaden. Den högsta procentsatsen har använts för omhändertagande av COD-ampuller i exempel B. Vid färre analyser blir troligtvis kostnaden för omhändertagande dyrare per ampull än vid fler analyser. Den lägsta procentsatsen användes vid omhändertagande av TOC-ampuller i exempel A. TOC-ampuller innehåller inte kvicksilver men samlas ändå in. De kontinuerliga kostnaderna för material sammanställs i tabell K3.

Tabell K3 Kontinuerlig materialkostnad för respektive exempelbruk, beroende på val av analysmetod (avrundade värden)

Exempel	COD-ampull		TOC-ampull		TOC-analysator	
	A	B	A	B	A	B
Ampuller (kr/prov)	33	33	45	45	-	-
Referenslösning ⁽¹⁾ (kr/referensprov)	6	6	6	6	86	86
Omhändertagande av ampuller och kostnad för engångsartiklar (kr/prov)	8	15	7	12	5	5

⁽¹⁾ Kostnad per referensprov, det räcker med ett referensprov per analystillfälle.

Den största kostnaden vid alla analyser är kostnad för personal. Utöver det tillkommer kostnader för underhåll och material. Kostnad för underhåll och service har uppskattats för respektive instrument och presenteras tillsammans med andra driftkostnader i tabell K4. I exemplet har driftkostnaderna förutsatts konstanta under fem eller tio år. Detta stämmer troligtvis inte men har antagits för att underlätta beräkningarna. Inom industrin är avkastningskraven höga. Detta leder till att en hög ränta används vid beräkning av annuitetskostnad. Även om räntan för tillfället är mycket låg används normalt en ränta på tio procent eller högre. Vid beräkningar av den årliga kostnaden i tabell K4 har således en ränta på tio procent använts. Enligt Ljung (1976) blir annuitetsfaktorn för en femårsperiod 0,26380 och för en tioårsperiod 0,16275.

Tabell K4 Årlig kostnad för analys av COD och TOC med ampullmetod samt för analys av TOC med analysator, med en fem- respektive tio-års avskrivningsperiod (avrundade värden)

		COD-ampull		TOC-ampull		TOC-analysator	
Exempel		A	B	A	B	A	B
Material (sek/år)	Ampuller	86 000	12 000	118 000	16 000	0	0
	Referenslösning	3 300	300	3 300	300	49 000	4 500
	Omhändertagande och engångsartiklar	26 000	6 200	23 000	4 900	16 000	2 100
Underhåll (sek/år)	Service	2 000	2 000	2 000	2 000	15 000	15 000
Personal (sek/år)		293 000	109 000	293 000	109 000	213 000	109 000
Total driftkostnad (sek/år)		410 000	130 000	438 000	133 000	293 000	131 000
Kapitalkostnader (sek/år)	5 års avskrivning	15 000	15 000	17 000	17 000	119 000	119 000
	10 års avskrivning	9 500	9 500	11 000	11 000	73 000	73 000
Total kostnad (sek/år)	5 år	426 000	145 000	456 000	150 000	412 000	249 000
	10 år	420 000	139 000	449 000	144 000	366 000	204 000

Olika bruk har olika förutsättningar, vilket innebär att det inte går att ange ett specifikt alternativ som är mest kostnadseffektivt. Vilket som är det mest ekonomiska alternativet beror på hur många analyser bruket genomför per år och vilken typ av utrustning som redan finns på bruket. En viktig aspekt är att en TOC-analysator ofta är en kombinerad TOC- och kväve-analysator. Många bruk använder alltså analysatorn för att analysera både TOC och kväve. Till följd av detta är det inte helt korrekt att enbart se kostnaden för analysatorn som en kostnad för analys av TOC. Även spektrofotometern kan användas för flera andra analyser, men när det gäller COD-analys är det främst de kontinuerliga kostnaderna som driver upp den totala årliga kostnaden som analysen innebär. För vissa bruk medför en övergång från COD till TOC en minskad utgift då det redan finns en TOC-analysator på plats, medan det för andra bruk innebär en dyr investering. I de fall investering är nödvändig kan det inom några år dock innebära en minskad utgift med TOC-analys jämfört med COD analys, detta är fallet särskilt om analyser görs dagligen och på olika delströmmar (tabell K4, exempel A). Analyseras endast några få delströmmar innebär övergången troligtvis en merkostnad och ampuller för TOC mätning kan vara ett ekonomiskt bättre alternativ än en TOC-analysator (tabell K4, exempel B).

BILAGA L – METODJÄMFÖRELSE

Metodjämförelsen som presenteras i denna bilaga bygger på Carlsson (Muntlig kommunikation, 2015b). I detta examensarbete har två olika modeller använts för att ta fram ett samband mellan COD och TOC. En linjär modell där lutningskoefficienten skattats med hjälp av minsta kvadratmetoden och en direkt proportionell modell där omvandlingsfaktorn har tagits fram som medelvärde av faktorerna. I kapitlet nedan presenteras tre metoder för att skatta lutningen i en direkt proportionell modell. Den första metoden är minsta kvadratmetoden. Därefter presenteras två olika summeringsmetoder. Minsta kvadratmetoden är den skattningsmetod som används för att ta fram lutningskoefficienten vid linjär regressionsanalys och den andra summeringsmetoden som presenteras i kapitel L.3 är den metod flera av bruken har använt för att ta fram en omvandlingsfaktor (och som presenterats som summeringsmetoden i rapporten). Alla tre metoderna är medelvärdesriktiga och ger alltså i medeltal rätt värde. Eftersom metoderna är olika skiljer sig medelvärdet och medelkvadratfelet för skattningen något åt metoderna emellan. Nedan presenteras metodernas matematiska skillnad.

L.1 Förutsättningar

Mätvärdena från de jämförande serierna med COD och TOC antas uppfylla följande proportionalitetsmodell

$$y(t) = K_o u(t) + e(t)$$

K_o är proportionalitetskonstanten mellan COD och TOC. Mätbrus och störningar i processen, $e(t)$, antas bestå av vitt brus med medelvärdet noll och variansen λ . N stycken jämförande mätningar $y(1), u(1) \dots y(N), u(N)$ med värden för COD och TOC är tillgängliga.

L.2 Linjär regression

Följande modell används för att skatta ett värde på COD utifrån ett värde på TOC

$$\hat{y}(t) = K_{LS} u(t)$$

minsta kvadratmetoden, där $\varphi(t) = u(t)$, ges av

$$\hat{K}_{LS} = \left[\sum_{t=1}^N \varphi(t) \varphi^T(t) \right]^{-1} \sum_{t=1}^N \varphi(t) y(t) = \left[\sum_{t=1}^N u^2(t) \right]^{-1} \sum_{t=1}^N u(t) y(t) = \frac{1}{\sum_{t=1}^N u^2(t)} \sum_{t=1}^N u(t) y(t)$$

Eftersom förutsättningarna för linjär regression uppfylls följer att

$$E(\hat{K}_{LS}) = K_o$$

där variansen ges av $var(\hat{K}_{LS}) = \frac{\lambda}{\sum_{t=1}^N u^2(t)}$

När antalet mätvärden är stort, det vill säga $N \rightarrow \infty$ så att $\frac{1}{N} \sum_{t=1}^N x(t) = Ex(t)$, blir variansen

$$var(\hat{K}_{LS}) = \frac{\lambda}{N} \frac{1}{Eu^2(t)}$$

L.3 Summeringsmetoder

Ett annat sätt att skatta K_o är att summera ekvationerna för alla givna mätvärden, vilket ger följande:

$$\sum_{t=1}^N y(t) = \sum_{t=1}^N K_o u(t) + \sum_{t=1}^N e(t) = K_o \sum_{t=1}^N u(t) + \sum_{t=1}^N e(t)$$

med hjälp utav proportionalitetsmodellen erhålls följande samband:

$$\sum_{t=1}^N y(t) = K_{S1} \sum_{t=1}^N u(t)$$

vilket leder till följande skattning av K_{S1}

$$\hat{K}_{S1} = \frac{\sum_{t=1}^N y(t)}{\sum_{t=1}^N u(t)}$$

Detta kan skrivas som

$$\hat{K}_{S1} = \frac{K_o \sum_{t=1}^N u(t) + \sum_{t=1}^N e(t)}{\sum_{t=1}^N u(t)} = K_o + \frac{\sum_{t=1}^N e(t)}{\sum_{t=1}^N u(t)}$$

Förutsatt att medelvärdet av alla TOC-värden är skilt från noll (vilket alltid kommer att stämma eftersom TOC inte kan anta negativa värden)

$$\sum_{t=1}^N u(t) \neq 0$$

gäller att

$$E(\hat{K}_S) = K_o$$

Variansen ges av

$$var(\hat{K}_{S1}) = E(\hat{K}_{S1} - K_o)^2 = E \frac{\sum_{t=1}^N e(t) \sum_{t=1}^N e(t)}{\sum_{t=1}^N u(t) \sum_{t=1}^N u(t)} = \frac{N\lambda}{(\sum_{t=1}^N u(t))^2} = \frac{\lambda}{N} \frac{1}{(\frac{1}{N} \sum_{t=1}^N u(t))^2}$$

När antalet mätvärden, N , är stort blir variansen följande

$$var(\hat{K}_{S1}) = \frac{\lambda}{N} \frac{1}{(Eu(t))^2}$$

Ett annat alternativ till att skatta K_o är att beräkna kvoten mellan COD och TOC för respektive värde och sedan beräkna medelvärdet av dessa kvoter. Det är denna metod som många bruk har nyttjat. Följande proportionella modell används

$$\hat{y}(t) = K_{S2}u(t)$$

där K_{S2} skattas genom

$$\hat{K}_{S2} = \frac{\sum_{t=1}^N \frac{y(t)}{u(t)}}{N}$$

Detta kan skrivas som

$$\hat{K}_{S2} = \frac{\sum_{t=1}^N \frac{K_o u(t) + e(t)}{u(t)}}{N} = K_o + \frac{\sum_{t=1}^N \frac{e(t)}{u(t)}}{N}$$

Förutsatt att medelvärdet av alla TOC-värden är skilt från noll

$$\sum_{t=1}^N u(t) \neq 0$$

gäller att

$$E(\hat{K}_{S2}) = K_o$$

Medelkvadratfelet, som beror på variansen, studeras via simuleringar och beräkning av medelkvadratfelet under kapitel L.5.

L.4 Jämförelse av linjär regression och summeringsmetoden

Följande statistiskt grundläggande samband beskriver variansen

$$\text{var}(X) = E\{X^2\} - (E\{X\})^2$$

som vid omskrivning leder till

$$E\{X^2\} = \text{var}(X) + (E\{X\})^2$$

Därav följer

$$E\{X^2\} \geq (E\{X\})^2$$

Jämförs uttrycket för variansen av K_{LS} och K_{S1} syns det att

$$\text{var}(\hat{K}_{LS}) \leq \text{var}(\hat{K}_{S1})$$

I de fall medelvärdet av TOC är betydligt högre än dess varians, det vill säga $\text{var}(u(t)) \ll (Eu(t))^2$, blir variansen för de två metoderna lika.

Medelkvadratfelet för de tre olika skattningsmetoderna kan för minsta kvadratmetoden uttryckas som

$$MSE(\hat{K}_{LS}) = \text{var}(\hat{K}_{LS}) + E(\hat{K}_{LS} - K)^2$$

För den första summeringsmetoden kan medelkvadratfelet uttryckas som

$$MSE(\hat{K}_{S1}) = \text{var}(\hat{K}_{S1}) + E(\hat{K}_{S1} - K)^2$$

och för den andra summeringsmetoden kan medelkvadratfelet uttryckas som

$$MSE(\hat{K}_{S2}) = \text{var}(\hat{K}_{S2}) + E(\hat{K}_{S2} - K)^2$$

L.5 Simulering med vitt brus

Skillnaden i medelkvadratfel och medelvärde beroende på skattningsmetod jämfördes med hjälp av simuleringar. Mätbrus och störningar som influerade mätningarna antogs påverkas av vitt brus. Vid simulering med vitt brus användes följande kod i Matlab:

```
clear
N=100; %Detta värde har varierats (se tabell 1)
Nsim=2000;
sig=10; %Detta värde har varierats (se tabell 1)
a=200;
b=700;

for ll=1:Nsim
ee=randn(N,1)*sig;
uu=a + (b-a).*rand(N,1);
k=3;
y=k*uu+ee;
SS1=0; SS2=0; SUMx=0; SUMy=0; SUMe=0; SUM2=0;

for j=1:N
    SS1=SS1+uu(j)^2;
    SS2=SS2+uu(j)*y(j);
    SUMx=SUMx+uu(j);
    SUMy=SUMy+y(j);
    SUMe=SUMe+ee(j);
    SUM2=SUM2+y(j)/uu(j);
end

khatLS(ll)=SS2/SS1;
khatSUM1(ll)=SUMy/SUMx;
khatSUM2(ll)=SUM2/N
end

Mean_LS=mean(khatLS)
Mean_SUM1=mean(khatSUM1)
Mean_SUM2=mean(khatSUM2)
Var_LS=var(khatLS)
Var_SUM1=var(khatSUM1)
Var_SUM2=var(khatSUM2)
mseLS=varLS+(meanLS-k)^2
mseSUM1=varSUM1+(meanSUM1-k)^2
mseSUM2=varSUM2+(meanSUM2-k)^2
```

I tabell L1 framgår att medelkvadratfelet var större i de fall skattningen genomförs med någon av summeringsmetoderna, medelkvadratfelet var ungefär 1,1 respektive 1,6 gånger större än vid linjär regression. Eftersom biasfelet var noll blev medelkvadratfelet i princip lika med variansfelen. Medelvärde var relativt lika i alla tre fall och nära det verkliga värdet.

Tabell L1 Simuleringsresultat vid metodjämförelse av linjär regression och summeringsmetoder. Medelvärde av skattning och medelkvadratfel beräknades för olika antal mätvärden och storlek på det vita bruset

Antal simuleringar	Antal värden, N	Storlek på brus, σ	Verkligt värde, K	Medelvärde			Medelkvadratfel			Förhållande mellan medelkvadratfel	
				$\hat{K}_{LS}$	$\hat{K}_{S1}$	$\hat{K}_{S2}$	$\hat{K}_{LS}$	$\hat{K}_{S1}$	$\hat{K}_{S2}$	$\hat{K}_{S1}/\hat{K}_{LS}$	$\hat{K}_{S2}/\hat{K}_{LS}$
2000	10	10	3	3,0001	3,0001	3,0000	0,000045	0,000049	0,000070	1,11	1,56
2000	500	10	3	3,0000	3,0000	3,0000	0,000001	0,000001	0,000001	1,10	1,58
2000	10	50	3	3,0006	3,0005	3,0004	0,001100	0,001200	0,001700	1,09	1,55
2000	500	50	3	3,0001	3,0001	3,0001	0,000020	0,000022	0,000032	1,09	1,61
2000	10	100	3	3,0010	3,0010	3,0011	0,004700	0,005100	0,007000	1,09	1,49
2000	50	100	3	3,0002	3,0004	3,0004	0,000949	0,001100	0,001500	1,16	1,58
2000	100	100	3	2,9992	2,9991	2,9991	0,000468	0,000523	0,000766	1,12	1,64
2000	500	100	3	3,0000	3,0000	2,9999	0,000093	0,000103	0,000147	1,11	1,59
2000	1000	100	3	2,9997	2,9997	2,9997	0,000042	0,000045	0,000066	1,09	1,60

L.6 Simulering med vitt brus och outlier

Simuleringar som undersökte hur skattningen påverkades av avvikande värden genomfördes. Mätbrus och störningar som influerade mätningarna antogs även här påverkas av vitt brus. Vid simulering med vitt brus och outlier användes följande kod i Matlab:

```
clear
N=100; %Detta värde har varierats (se tabell 2)
Nsim=2000;
sig=50; %Detta värde har varierats (se tabell 2)
a=200;
b=700;

for ll=1:Nsim
ee=randn(N,1)*sig;
uu=a + (b-a).*rand(N,1);
k=3;
ee(N-N/2)=2000;
y=k*uu+ee;
SS1=0; SS2=0; SUMx=0; SUMy=0; SUMe=0; SUM2=0;

for j=1:N
SS1=SS1+uu(j)^2;
SS2=SS2+uu(j)*y(j);
SUMx=SUMx+uu(j);
SUMy=SUMy+y(j);
SUMe=SUMe+ee(j);
SUM2=SUM2+y(j)/uu(j);
```

end

```
khatLS (l1)=SS2/SS1;
khatSUM1 (l1)=SUMy/SUMx;
khatSUM2 (l1)=SUM2/N
end
```

```
Mean_LS=mean(khatLS)
Mean_SUM1=mean(khatSUM1)
Mean_SUM2=mean(khatSUM2)
Var_LS=var(khatLS)
Var_SUM1=var(khatSUM1)
Var_SUM2=var(khatSUM2)
mseLS=varLS+(meanLS-k)^2
mseSUM1=varSUM1+(meanSUM1-k)^2
mseSUM2=varSUM2+(meanSUM2-k)^2
```

I tabell L2 framgår det att även med närvaro av avvikande värden var medelkvadratfelet större vid skattning med någon av summeringsmetoderna. Medelkvadratfelet var ungefär 1,1 respektive 1,6 gånger större än vid linjär regression. Vid få värden avvek medelvärden relativt mycket i alla tre fall, för att sedan närma sig det verkliga värdet vid ett ökat antal mätningar. Värdet på bruset påverkade främst medelkvadratfelet, inte medelvärden.

Tabell L2 Simuleringsresultat vid metodjämförelse av linjär regression och summeringsmetoder. Medelvärde av skattning och medelkvadratfel beräknades för olika antal mätvärden och storlek på det vita bruset, under inverkan av outlier

Antal simuleringar	Antal värden, N	Storlek på brus, sig	Verkligt värde, K	Medelvärde			Medelkvadratfel			Förhållande mellan medelkvadratfel	
				$\hat{K}_{LS}$	$\hat{K}_{S1}$	$\hat{K}_{S2}$	$\hat{K}_{LS}$	$\hat{K}_{S1}$	$\hat{K}_{S2}$	$\hat{K}_{S1}/\hat{K}_{LS}$	$\hat{K}_{S2}/\hat{K}_{LS}$
2000	10	10	3	3,4055	3,4491	3,5057	0,18140	0,20410	0,29160	1,13	1,61
2000	500	10	3	3,0080	3,0089	3,0100	0,00007	0,00008	0,00012	1,13	1,64
2000	10	50	3	3,4119	3,4498	3,4980	0,18750	0,20550	0,28270	1,10	1,51
2000	500	50	3	3,0079	3,0088	3,0100	0,00009	0,00010	0,00015	1,10	1,59
2000	10	100	3	3,4127	3,4461	3,4878	0,19140	0,20580	0,27650	1,08	1,44
2000	50	100	3	3,0816	3,0898	3,1011	0,00820	0,00900	0,01310	1,10	1,60
2000	100	100	3	3,0411	3,0449	3,0503	0,00230	0,00250	0,00360	1,09	1,57
2000	500	100	3	3,0085	3,0093	3,0103	0,00017	0,00018	0,00026	1,09	1,52
2000	1000	100	3	3,0042	3,0046	3,0051	0,00006	0,00007	0,00010	1,12	1,64

BILAGA M – METODIK FÖR OMVANDLING MELLAN COD OCH TOC

Denna metodik sammanfattar kortfattat vad som är viktigt att tänka på gällande mätningar och hantering av data vid beräkning från COD till TOC eller omvänt. Metodiken beskriver hur en omräkning kan ske och hur uppföljningar bör genomföras. Texten baseras på material som använts under projektet samt iakttagelser och slutsatser som framträtt i samband med arbetet.

M.1 Mätningar

Hur många mätningar som bör genomföras för att få ett säkert resultat, och under hur lång tid dessa bör samlas in, beror bland annat på vattnets karaktär och krav på noggrannhet. I vissa avloppsströmmar är korrelationen tydligare än i andra och därmed kan det ibland räcka med färre mätvärden. Ju fler mätvärden desto troligare att det erhållna sambandet korrekt skildrar hur förhållandet mellan COD och TOC ser ut. (Detta gäller upp till en viss gräns där fler värden sedan varken gör till eller från för resultatet.) Fler mätvärden ger också ett snävare konfidensintervall för trendlinjen vid regressionsanalys, alltså ett statistiskt säkrare samband.

Ett förslag är att samla in jämförande mätvärden under ett år, detta för att fånga upp eventuella årstidsvariationer. Olika vatten skiljer sig åt i karaktär och således varierar förhållandet mellan COD och TOC mycket beroende på delström. Det är alltså nödvändigt att ta fram separata jämförande serier för alla delströmmar där en omvandling mellan TOC och COD är aktuell.

Det är självklart viktigt att vid analyser av COD och TOC nyttja standardproceduren enligt Standardiseringskommissionen i Sverige. Det finns dock flera analysalternativ som alla är godkända men där resultatet mellan metoderna kan variera en aning. Finns det till exempel mycket oorganiskt kol är avdrivningsmetoden ett lämpligare val för analys av TOC än differensmetoden. Ett generellt råd är att använda samma analysmetod och analysinstrument för analys av TOC som ska användas efter en eventuell övergång, och som en ackreditering av analyslaboratoriet kommer att gälla för. Vid val av analysinstrument och metod är det också viktigt att tänka på hur hög noggrannhet som kommer att krävas, eftersom detta kan variera. Är osäkerheten hög är det mindre troligt att analysen blir specifik och säker. Analys av COD görs med fördel på liknande sätt som bruket tidigare har gjort, alltså oftast med ampullmetoden. När det gäller filtrering av prover är det viktigt att vara konsekvent. Har ett samband mellan COD och TOC tagits fram på filtrerade prover bör filtrering ske även i framtiden, med samma typ av filter. Filtreras inte proven vid framtagning av sambandet bör de inte heller filtreras i framtiden. Då det är vanligt att ha villkor för hur provet ska analyseras är det olika från bruk till bruk om en filtrering bör genomföras eller ej.

M.2 Hantering av data

Det är viktigt att all data som används vid beräkning av ett förhållande mellan COD och TOC är korrekt och säker. Avvikande värden som beror på driftstörningar eller annorlunda provhantering än standard bör exkluderas. Enstaka andra så kallade outliers

bör tas bort även om det inte finns någon direkt förklaring till att värdet avviker. I annat fall kommer de avvikande värdena att inverka på resultatet på ett inkorrekt vis.

Ett sätt att beräkna COD utifrån TOC är att använda en linjär regressionsmodell och ta fram en trendlinje för dataserien.

$$COD = a + K_{LS} \cdot TOC \quad (M1)$$

Modellen i ekvation (M1) benämns modell 1 och lutningskoefficienten (K_{LS}) skattas med hjälp av minsta kvadratmetoden.

Ett specialfall av modell 1 är en rent proportionell modell.

$$COD = K_S \cdot TOC \quad (M2)$$

Modellen i ekvation (M2) benämns modell 2. Omvandlingsfaktorn (K_S) kan skattas enligt minsta kvadratmetoden men vanligare är att K_S skattas enligt summeringsmetoden

$$K_S = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{COD}{TOC}}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{x_i}}{n} \quad (M3)$$

där n är antalet jämförande mätningar.

Med modell 2 tvingas trendlinjen genom origo, vilket inte är teoretiskt korrekt. Detta eftersom det i princip alltid finns material som kan oxideras men inte alltid organiskt material. I praktiken fungerar troligtvis modell 1 och modell 2 ungefär lika bra så länge som mätvärdena av COD och TOC inte är allt för låga. Ett förslag är att först undersöka om delströmmen i fråga har ett linjärt förhållande mellan COD och TOC i enlighet med modell 1. Skulle det visa sig att skärningskoefficienten (a) inte är signifikant, eller att den är negativ eller försumbar för det aktuella intervallet, kan en direkt proportionell modell som modell 2 användas.

Förutsatt att mätbrus och störningar i processen kan beskrivas som vitt brus är minsta kvadratmetoden ett mer korrekt sätt att skatta omvandlingsfaktorn vid en direkt proportionell modell (bilaga L). Både skattning av omvandlingsfaktorn med minsta kvadratmetoden och summeringsmetoden är medelvärdesriktiga. Medelkvadratfelet blir dock något högre när skattning av omvandlingsfaktorn sker med summeringsmetoden. I båda fallen gäller att skattningen förbättras om avvikande värden exkluderas och det finns många mätvärden totalt. Även i de fall det finns vissa avvikande värden ger minsta kvadratmetoden ett lägre medelkvadratfel än summeringsmetoden (bilaga L). För de intervall av COD och TOC som kan tänkas aktuella är skattning av omvandlingsfaktorn enligt summeringsmetoden i ekvation (M3) ofta nog så bra. Detta eftersom medelkvadratfelet är relativt lågt i båda fallen.

M.3 Uppföljning

Används TOC kontinuerligt för att räkna om till COD (eller omvänt) är det relevant att kontrollera sambandet regelbundet. Sker inga större förändringar i tillverknings- eller

reningsprocessen räcker det antagligen att kontrollera sambandet efter något år. Vid ett eventuellt byte av analysator eller större förändring av processen bör förhållandet mellan COD och TOC dock kontrolleras direkt och eventuellt kommer ett nytt förhållande att behöva tas fram. Skulle halterna av organiskt material ändras mycket kan det också vara relevant att kontrollera sambandet. Eftersom förhållandet mellan COD och TOC är framtagen från mätvärden som ligger inom ett visst intervall kan omräkningen bli felaktig om den systematiskt skulle användas för värden utanför intervallet.