

Πανεπιστήμιο Αιγαίου  
Τμήμα: Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής

Τίτλος Μαθήματος: Διαχείριση και Αξιοποίηση Υποπροϊόντων  
Βιομηχανιών Τροφίμων

Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων- Μέρος Β

4-5<sup>η</sup> Διάλεξη

Διδάσκουσα: Δήμου Χαραλαμπία

# ***Βασικά Χημικά Χαρακτηριστικά***

- ✓ Στην φύση υπάρχει πλειάδα χημικών οργανικών ενώσεων όπως πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, λίπη. Παρότι αυτά δύναται να αποικοδομούνται εύκολα (στα λίπη γίνεται με αργούς ρυθμούς), υπάρχουν και άλλα τα οποία δεν έχουν την ίδια ικανότητα να οξειδώνονται βιολογικά.
- ✓ Στην βιομηχανία τροφίμων υπάρχουν πολλά παραδείγματα ουσιών τα οποία δεν αποικοδομούνται βιολογικά.

Π.χ **DDT: χλωριωμένα παρασιτοκτόνα**, τα οποία είναι από τις πιο ισχυρές ενώσεις στην βιολογική οξείδωση και παραμένουν στο νερό για χρόνια μέχρι να γίνει κάτι τέτοιο.

# ***Οργανικό Περιεχόμενο Τροφίμων***

- Διάφορες τεχνικές έχουν αναπτυχθεί για τον προσδιορισμό του **οργανικού περιεχομένου των αποβλήτων**.
- Οι πιο σημαντικές εργαστηριακές τεχνικές, οι οποίες έχουν αναπτυχθεί είναι:
  - 1) Το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand: **BOD**)
  - 2) Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand: **COD**)
  - 3) Ο ολικός οργανικός άνθρακας (Total Organic Carbon: **TOC**)

# Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο 5 ημερών

## $BOD_5$

- ✓ Που χρησιμοποιείται; Παράμετρος που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του οργανικού περιεχομένου των αποβλήτων
- ✓ 5ημερών; Υπολογίζεται για χρόνο του πειράματος τις 5 μέρες ( $BOD_5$ )
- ✓ Ορισμός: είναι το **ποσό του διαλυμένου οξυγόνου** το οποίο απαιτείται (καταναλώνεται) από τους αερόβιους μικροοργανισμούς του περιβάλλοντος για την **βιοοξείδωση** 1L αποβλήτου στους 20°C

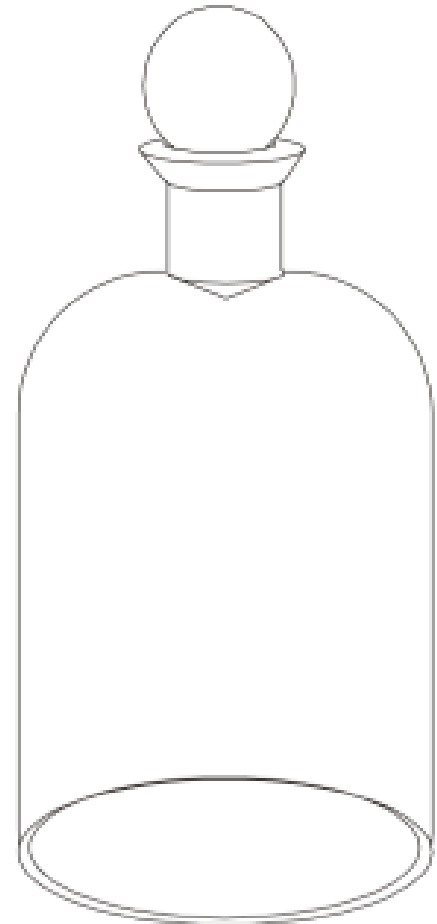
# Μέθοδος Winkler: $BOD_5$

## ✓ Μέθοδος Winkler:

1<sup>ο</sup>: Τοποθέτηση γνωστής ποσότητας αποβλήτων στην φιάλη Winkler 330mL

2<sup>ο</sup>: Αραίωση του με κατάλληλα προετοιμασμένο νερό. Το νερό αυτό έχει ρυθμιστικό διάλυμα ( $pH=7.7$ ), άλατα ( $MgSO_4$ ,  $CaCl_2$ ,  $FeCl_3$ ) και είναι κορεσμένο με οξυγόνο

3<sup>ο</sup>: Προστίθενται κατάλληλα προσαρμοσμένοι στο απόβλητο μ.ο, εάν δεν υπάρχουν ήδη στο απόβλητο



# Μέθοδος Winkler: $BOD_5$

## ✓ Γενική Βιολογική Αντίδραση:



**Πρωτογενής αντίδραση:** περιλαμβάνει τον μεταβολισμό από τα βακτήρια του οργανικού φορτίου (οργανικού περιεχομένου), με κατανάλωση του διαλυμένου οξυγόνου και ταυτόχρονη έκλυση διοξειδίου του άνθρακα

**Δευτερογενής αντίδραση:** είναι μια αντίδραση κατανάλωσης βακτηριακών κυττάρων, χρησιμοποιώντας το διαλυμένο οξυγόνο

- ✓ Η δευτερογενής αντίδραση δεν προλαβαίνει να αναπτυχθεί:
  - 1) γιατί το διαθέσιμο οξυγόνο είναι λίγο, κάτω από το όριο ανάπτυξης των πρωτόζωων (μονοκύτταροι ευκαρυωτικοί μ.ο)
  - ✓ 2) ο χρόνος επώασης είναι μικρός

# Χημικές Αντιδράσεις

- ✓ Τρεις είναι οι χημικές αντιδράσεις που γίνονται:
- 1) Αρχικά γίνεται **οξειδωση του αποβλήτου σε τελικά προϊόντα** ενώ παράγεται ενέργεια, η οποία απαιτείται για την διατήρηση των κυττάρων και για την δημιουργία νέου κυτταρικού ιστού
  - 2) Εν-συνεχεία μερικά από τα συστατικά των αποβλήτων χρησιμοποιούνται για την παραγωγή **νέων κυτταρικών ιστών**, χρησιμοποιώντας την ενέργεια που παράχθηκε από 1
  - 3) Όταν το οργανικό υλικό τελειώσει, **το νέο κύτταρο αρχίζει να καταναλώνει τον ιστό του**, προκειμένου να διατηρήσει την ενέργεια για τον μεταβολισμό του

- Οξείδωση



- Σύνθεση



- Ενδογενής αναπνοή



# Μέθοδος Winkler: BOD<sub>5</sub>

## ✓ Υπολογισμός BOD<sub>5</sub>:

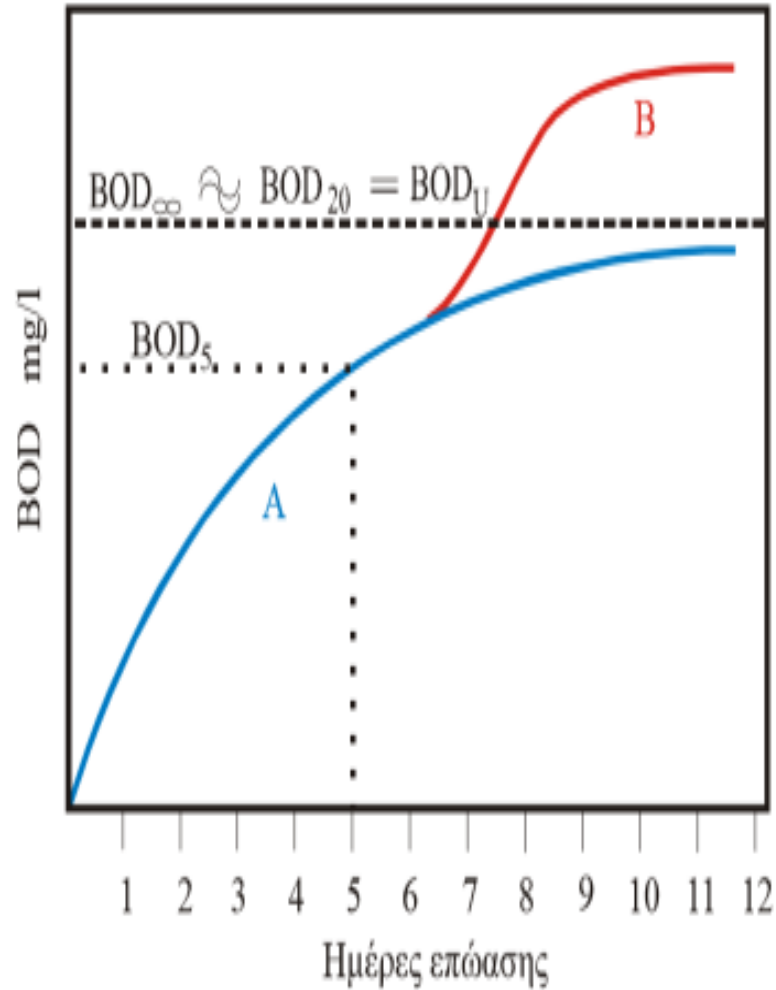
$$\text{mg BOD/l} = \frac{\text{mg/l αρχικού DO} - \text{mg/l τελικό DO}}{\text{ml δείγματος}} \times \text{ml όγκου φιάλης Winkler}$$

όπου: DO = συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου

- ✓ Για τον υπολογισμό λοιπόν, του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου δύναται να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος Winkler, όπως περιεγράφηκε ή και με κάποιες παραλλαγές.
- ✓ Ο χρόνος όμως που λαμβάνονται οι μετρήσεις είναι οι 5 μέρες και 20°C.



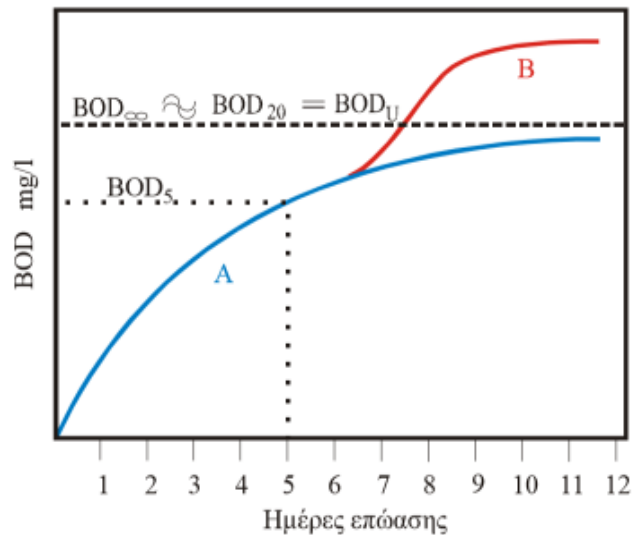
# ✓ Τυπική καμπύλη βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου ή κατανάλωσης οξυγόνου



- ✓ Η οριακή τιμή της καμπύλης ( $BOD_u = BOD_{\infty}$ ) αντιστοιχεί στην καμπύλη για άπειρες μέρες επώασης, η οποία πρακτικά προσεγγίζεται στις 20 ημέρες
- ✓ Η καμπύλη B: απεικονίζει το ποσό του οξυγόνου το οποίο απαιτείται για να γίνουν οι αντιδράσεις νιτροποίησης, αν υπάρχουν βακτηρίδια νιτροποίησης στο υπόστρωμα: **Καμπύλη νιτροποίησης**

Καμπύλη BOD (A) και καμπύλη νιτροποίησης (B)

# ✓ Τυπική καμπύλη βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου ή κατανάλωσης οξυγόνου



Καμπύλη BOD (A) και καμπύλη νιτροποίησης (B)

✓ Η καμπύλη B: καμπύλη νιτροποίησης.

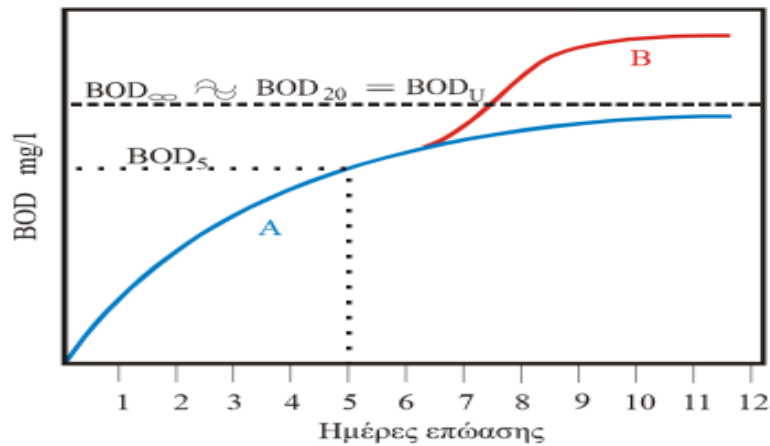
- 1) οι πρωτεΐνες του απόβλητου υδρολύονται και παράγεται αμμωνία
- 2) Η αμμωνία παρουσία των Nitrosomas οξειδώνεται σε νιτρώδη ιόντα
- 3) Τα νιτρώδη παρουσία των νιτροβακτηρίων σε νιτρικά ιόντα



✓ Το οξυγόνο που απαιτείται για την οξείδωση της αμμωνίας ονομάζεται **βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο του N**

✓ Έρευνες που έχουν γίνει σε μια ανάλυση BOD, δεν συμπεριλαμβάνεται η νιτροποίηση: λάθος αποτελέσματα σχετικά με την λειτουργία εγκατάστασης λυμάτων

# ✓ **Τυπική καμπύλη βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου ή κατανάλωσης οξυγόνου**



Καμπύλη BOD (A) και καμπύλη νιτροποίησης (B)

✓ Ευτυχώς η ανάπτυξη των βακτηρίων νιτροποίησης καθυστερεί σε σχέση με την ανάπτυξη αυτών που επιτελούν την βιοαποικοδόμηση του οργανικού άνθρακα (τμήμα A καμπύλης).

✓ Οι αντιδράσεις νιτροποίησης γίνονται μετά από 7-8 μέρες επώασης, γεγονός το οποίο αποτελεί και **λόγο επιλογής των 5 μερών σαν περίοδο επώασης για την μέτρηση BOD.**

✓ Ένας άλλος λόγος, της επιλογής των 5 ημερών, σαν χρόνος επώασης για τον προσδιορισμό του  $BOD_5$ , είναι το γεγονός ότι έχει αποδειχτεί πειραματικά ότι το  **$BOD_5$  αποτελεί το 70-80%** του συνολικού βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου πολλών βιομηχανικών αποβλήτων

# ***Κατά τον προσδιορισμό του BOD5 αποφεύγονται οι επιδράσεις νιτροποίησης:***

Αυτό γίνεται:

1) με την προσθήκη κάποιων ουσιών που αναστέλλουν την συγκεκριμένη διεργασία π.χ προσθήκη χλωρίου

2) με την κατάλληλη επεξεργασία των λυμάτων έτσι ώστε να μειωθεί ο πληθυσμός των αζωτοποιητικών βακτηρίων π.χ αποστείρωση.

## **Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο του άνθρακα (BODC)**

Όταν ανασταλεί η διεργασία της νιτροποίησης τότε το BOD χαρακτηρίζεται ως βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο του άνθρακα (BODC).

## ***BOD5 vs UBOD (τελικά)***

UBOD (ultimate biochemical oxygen demand): είναι το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο για την βιο-οξείδωση οργανικού περιεχομένου μετα από άπειρες μέρες επώασης. Πρακτικά υπολογίζεται μετά από 20 μέρες. Ισοδυναμεί με το 95-98% (UBOD ή  $BOD_U$ )

BOD5 - στις 5 ημέρες έχει ολοκληρωθεί το 70% των οργανικών ουσιών (BOD5) [Metcalf & Eddy, 2012].

***Το πρώτο τεστ που γίνεται στα βιομηχανικά απόβλητα για να προσδιοριστεί η απαίτησή τους σε οξυγόνο για την βιολογική οξείδωση είναι το: BOD5***

# Τιμές BOD<sub>5</sub> σε απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων\*,

ΠΙΝΑΚΑΣ 2

Πηγή αποβλήτων	BOD <sub>5,20°C</sub> mg/l
Εργοστάσια παραγωγής ζάχαρης	450-2000
Ζυθοποιίες (ελαφριά απόβλητα)	500-1200
Ζυθοποιίες (Βαριά απόβλητα)	11500-26500
Κονσερβοποιίες	300-4000
Οινοπνευματοποιίες	20000-45000
Τυροκομία	40000-60000
Χαρτοβιομηχανίες	16000-25000
Γαλακτοβιομηχανίες	300-2000
Βυρσοδεψία	500-5000
Κρεατοβιομηχανίες	600-2000
Βαφεία υφάνσιμων υλών	50-1750
Εριουργεία	200-10000
Βιομηχανίες αεριούχων ποτών	300-1000
Ελαιουργεία	40000-60000
Αστικά λύματα	250-450

Οι τιμές τους είναι πολύ μεγαλύτερες από ένα αστικό λύμα π.χ οικιακό

\*Α. Βλυσίδης, Σχεδιασμός εγκαταστάσεων αντιρρύπανσης υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2003

# Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο: COD

✓ **Ορισμός:** Είναι το ποσό του οξυγόνου το οποίο απαιτείται για την πλήρη χημική οξείδωση της οργανικής ύλης σε CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O.

✓ **Οξείδωση**

A) παρουσία ισχυρού οξειδωτικού π.χ K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

B) σε υψηλές θερμοκρασίες

Γ) παρουσία καταλύτη (AgSO<sub>4</sub>)



✓ Από την ποσότητα του διχρωμικού καλίου που καταναλώθηκε υπολογίζεται η τιμή του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου

# ***Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο: COD***

✓ **Χρόνος τεστ COD:** είναι οι 4 ώρες

## ***Γιατί η τιμή COD και BOD γενικά διαφέρουν;***

1. Οι περισσότερες ενώσεις μπορούν να οξειδωθούν χημικά αλλά όχι βιολογικά

Π.χ Κάποιες οργανικές ενώσεις μπορεί να είναι τοξικές και να μην μπορούν να οξειδωθούν βιολογικά

2. Κάποιες ανόργανες ενώσεις μπορούν να αντιδρούν με το διχρωμικό κάλιο



# ***Λόγος COD/BOD5: δείκτη τοξικότητας***



***Πλησιάζει την τιμή 1***



**Απόβλητο είναι ευκολο-βιοαποικοδομήσιμο**



**Ενδείκνυται η βιολογική του επεξεργασία  
(π.χ ήπια οξείδωση)**

# **Λόγος *COD/BOD5***



**Όσο απομακρύνεται από την τιμή 1  
(αυξάνεται)**



**Απόβλητο είναι τόσο πιο δύσκολα βιο-αποικοδομήσιμο**



Στη περίπτωση αυτή πιθανώς μία χημική οξείδωση (ισχυρά οξείδωση), σαν μέθοδος προεπεξεργασίας του αποβλήτου, μπορεί να βελτιώσει τον λόγο αυτόν.

# ***TOC (total organic carbon):*** ***Ολικός Οργανικός Άνθρακας***

- ✓ Χρησιμοποιείται: για την μέτρηση της οργανικής ύλης των αποβλήτων
- ✓ Εφαρμογή: κυρίως στην περίπτωση που έχουμε μικρές συγκεντρώσεις οργανικής ύλης
- ✓ Μέθοδος: το υγρό δείγμα τοποθετείται σε φούρνο στους **900°C** όπου ο οργανικός άνθρακας οξειδώνεται σε CO<sub>2</sub>
- ✓ Μέτρηση CO<sub>2</sub>: γίνεται ποσοτικά με αναλυτή υπέρυθρης ακτινοβολίας
- ✓ Ταχεία μέθοδος

# Υφιστάμενη κατάσταση όσον αφορά τις εκπομπές και την διαχείριση των αποβλήτων

- ✓ Ποσοτικοποίηση, έλεγχος και πρόβλεψη των αέριων εκπομπών αλλά (κατάλληλους αισθητήρες) και των λοιπών αποβλήτων
- ✓ Τάση για μηδενική εκπομπή αερίων αποβλήτων
- ✓ Προωθείται η επαναχρησιμοποίηση και επανάκτηση του νερού, σύμφωνα με τις τροποποιήσεις του νόμου για τον καθαρό αέρα (CAA: clean air act amendments)

# Υφιστάμενη κατάσταση σε βιομηχανίες

## 1. Απόβλητα Βιομηχανιών Ζυθοποιίας

- ✓ Έχουν υψηλά επίπεδα οργανικού φορτίου. Χαρακτηρίζονται από υψηλό BOD και COD
- ✓ Χαμηλό pH
- ✓ Υψηλή αναλογία C:N

Ερευνητικά όταν εφαρμόστηκε ως μέθοδος διαχείρισής τους:

### Αερόβια και αναερόβια βιολογική αποικοδόμηση

- ✓ **Αερόβια διαχείριση:** οδήγησε σε **91%** μείωση του οξυγόνου που απαιτείται για την βιο-οξείδωση τους
- ✓ **Αναερόβια:** οδήγησε σε **76 %** μείωση του οξυγόνου που απαιτείται για την βιο-οξείδωσή τους.

# Υφιστάμενη κατάσταση σε βιομηχανίες

## 2. Απόβλητα Βιομηχανιών Ποτοποιίας

- ❖ Η διαχείρισή τους γίνεται με **συστήματα ενεργού ίλυος** πολλών σταδίων
- ❖ Πειραματικά έχει αποδειχτεί ότι μια τέτοια προσέγγιση οδήγησε σε απομάκρυνση του COD σε 98%
- ❖ Η μέθοδος της ενεργής ιλύος χρησιμοποιεί **μικροοργανισμούς** οι οποίοι **τρέφονται με τα οργανικά υλικά** που υπάρχουν στα λύματα. Η βασική αρχή λειτουργίας της μεθόδου είναι ότι οι μικροοργανισμοί αναπτυσσόμενοι, σχηματίζουν σωματίδια και συσσωματώματα. Αυτά τα **συσσωματώματα (flocs)** δύναται να απομακρυνθούν με καθίζηση.

# Υφιστάμενη κατάσταση σε βιομηχανίες

## 3. Απόβλητα βιομηχανιών φρούτων και λαχανικών

- ❖ Η διαχείρισή τους περιλαμβάνει αναερόβια χώνευση, κομποστοποίηση, τροφή για ζώα και εδαφοβελτιωτικό. Από την φλούδα φρούτων δύναται να εξαχθούν ουσίες με φαρμακευτικές ιδιότητες όπως φλαβονοειδή π.χ γκρειπ-φρουτ

## 4. Απόβλητα βιομηχανίας κρέατος

- ❖ Διαχείριση αποβλήτων με συστήματα ενεργού ίλυος
- ❖ Αφαίρεση οσμών: χρήση βιοφίλτρων

# Υφιστάμενη κατάσταση σε βιομηχανίες

## 5. Αγροτικά Απόβλητα

- ❖ Η μόλυνση του νερού με παρασιτοκτόνα και εντομοκτόνα είναι πρόβλημα που έχει αναγνωριστεί από τη δεκαετία του 70.
- ❖ Βιομηχανικά συστατικά και επικίνδυνες ενώσεις έχουν βρεθεί σε υψηλά ποσοστά σε ανθρώπους. (πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), οι πολυχλωριωμένες διοξίνες (PCDDs))
- ❖ Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει όρια των **0.1 μg/L** των εντομοκτόνων σε πόσιμο νερό (EC drinking Water Directive).
- ❖ Η απομάκρυνσή τους γίνεται με **βιο-φίλτρα ενεργών ανθράκων**.
- ❖ Οι ενεργοί άνθρακες από γεωργικά απόβλητα π.χ πυρήνες βερίκοκκου, τσόφλια καρυδιών χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση  $H_2S$  και πτητικών οργανικών συστατικών



# Τεχνικές Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων

- 1) Βασική τεχνική μείωσης του συνολικού ρυπαντικού φορτίου αποτελεί η χημική ή και βιολογική οξείδωσή του. Αν ο λόγος COD/BOD είναι μεγάλος (>2.5) τότε η χημική οξείδωση θεωρείται απαραίτητη. Επειδή όμως η χημική οξείδωση είναι ακριβότερη από την βιολογική, εφαρμόζεται η χημική μέθοδος μέχρι ενός ορίου για την αποτοξικοποίηση των υγρών αποβλήτων και κατόπιν ακολουθεί η βιολογική οξείδωση.
- 2) Τα **αιωρούμενα στερεά** απομακρύνονται με **διήθηση** με φίλτρα άμμου και με διήθηση με μεμβράνες

# Τεχνικές Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων

3) Τα **κολλοειδή στερεά** που φέρουν ηλεκτροστατικά πεδία στην επιφάνειά τους απομακρύνονται με μεθόδους **κροκίδωσης** και **συσσωμάτωσης**

4) Τα **διαλυμένα** ανόργανα συστατικά είναι συνήθως ανόργανες ενώσεις ιοντικής μορφής. Αυτές απομακρύνονται με **διήθηση** μέσω μεμβρανών συνήθως.

# Προτεινόμενη βιβλιογραφία

- Α. Βλυσίδης, Σχεδιασμός εγκαταστάσεων αντιρρύπανσης υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2003
- Α. Βλυσίδης, Τεχνολογίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2001
- Μ. Τσέζος, Α. Χατζηκιοσεγιάν, Τεχνολογία επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, Βοηθητικές Σημειώσεις, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2012
- Γ. Λυμπεράτος, Δ. Βαγενάς, Διαχείριση υγρών αποβλήτων, Εκδόσεις Τζιόλα, 2012
- Metcalf & Eddy, Μηχανική υγρών αποβλήτων, τόμος Α & Β, 4<sup>η</sup> έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, 2012
- Α. Κούγκολος, Εισαγωγή στην Περιβαλλοντική Μηχανική, Εκδ. Τζιόλα, 2016
- I. Arvanitoyannis, Waste Management for the Food Industries, Elsevier, 2008