



ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΟΥ

ΣΙΟΥΛΑ ΜΑΡΙΑ

Επιβλέπων καθηγητής: Ιωάννης Καπόλος

ΚΑΛΑΜΑΤΑ

ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2017

Περιεχόμενα

Εκτενής περίληψη.....	3
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	5
2. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟΣ ΑΝΤΙΚΤΥΠΟΣ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΟΙΝΟΥ	8
2.1 Παραγωγή υγρών αποβλήτων.....	12
2.2 Κατανάλωση νερού.....	16
2.3 Ενεργειακή κατανάλωση	17
2.4 Στερεά απόβλητα	18
2.5 Χρήση χημικών.....	21
2.6 Αέριες εκπομπές	22
2.7 Ανάλυση κύκλου ζωής της παραγωγής οίνου	24
3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΩΝ	27
3.1 Γιατί τα λύματα των οινοποιείων απαιτούν βιώσιμη διαχείριση;.....	27
3.2 Διαδικασίες που εφαρμόζονται επί του παρόντος για την επεξεργασία των λυμάτων από τα οινοποιεία.....	30
3.2.1 Φυσικοχημικές διεργασίες.....	32
3.2.2 Βιολογικές διεργασίες.....	36
3.2.3 Διαδικασίες αερόβιας μικροβιολογικής επεξεργασίας	39
3.2.4 Διεργασίες αναερόβιας μικροβιολογικής επεξεργασίας.....	45
3.2.5 Υγρή οξείδωση	47
3.2.6 Αποτέφρωση – Πυρόλυση	49
3.2.7 Διήθηση μεμβράνης και διαχωρισμός	50
3.2.8 Προηγμένες διεργασίες οξείδωσης.....	52
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	54
5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	56

Εκτενής περίληψη

Η παραγωγή οίνου είναι ένας από τους κορυφαίους κλάδους της βιομηχανίας τροφίμων. Η παγκόσμια παραγωγή ανήλθε σε 281 εκατομμύρια τόνους το 2013: η Ιταλία, η Γαλλία και η Ισπανία παρήγαγαν το 46% της παγκόσμιας παραγωγής (OIV, 2013). Σύμφωνα με τον Διεθνή Οργανισμό Οίνου και Αμπέλου (OIV) η Ελλάδα κατατάσσεται στη δωδέκατη θέση ως προς την ετήσια παραγωγή οίνου κατ' όγκο, παγκοσμίως (OIV, 2014). Ο αναφερόμενος όγκος ανέρχεται σε 3.700 εκατομμύρια εκατόλιτρα οίνου. Το πρόβλημα της διαχείρισης αποβλήτων οινοποιείου για τη χώρα μας οφείλει να αποτελεί αντικείμενο εκτεταμένης έρευνας και μελέτης λόγω του μεγάλου παραγόμενου όγκου.

Η διαδικασία των οινοποιητικών μονάδων παράγει διαφορετικά είδη αποβλήτων όπως βρόστρυχοι, στέμφυλα, εξαντλημένοι ζυμομύκητες, κρασί και υψηλά φορτισμένα λύματα (Bustamante et al., 2008) και πρόκειται για οργανικά και ανόργανα υγρά και στερεά υπολείμματα καθώς και αέριους ρύπους (Teixeira et al., 2014). Στα στερεά υπολείμματα κατατάσσονται τα στέμφυλα, τα γίγαρτα, καθώς και η οινολάσπη. Αυτά τα απόβλητα χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις σε οργανικό φορτίο και φαινολικές ενώσεις, άρα και καθίσταται δύσκολο να επιτευχθεί βιοαποικοδόμηση με φυσικές διεργασίες σε περιβαλλοντικές συνθήκες. Η αλόγιστη εναπόθεσή αποβλήτων με τόσο υψηλή συγκέντρωση οργανικών ενώσεων, χωρίς πρότερη επεξεργασία μπορεί να οδηγήσει στην αύξηση τόσο του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD) όσο και του βιοχημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (BOD) (Da Ros et al., 2014)

Τα λύματα των οινοποιείων είναι ένα σημαντικό ρεύμα αποβλήτων που προκύπτει από πολυάριθμες εργασίες καθαρισμού που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια των διαφόρων σταδίων παραγωγής του κρασιού. Τα απόβλητα που παράγονται περιέχουν διαφόρους οργανικούς και ανόργανους ρύπους και η περιβαλλοντική τους επίδραση είναι αξιοσημείωτη, κυρίως λόγω της υψηλής συγκέντρωσης οργανικού / ανόργανου φορτίου, των μεγάλων όγκων που παράγονται και της εποχιακής μεταβλητότητάς του. Πολλές μέθοδοι για την επεξεργασία των λυμάτων από τα οινοποιεία είναι επί του παρόντος διαθέσιμες, αλλά είναι αναγκαία η ανάπτυξη εναλλακτικών μεθόδων επεξεργασίας για

1. τη μεγιστοποίηση της αποτελεσματικότητας και της ευελιξίας της διαδικασίας επεξεργασίας για την ικανοποίηση των απαιτήσεων απόρριψης των αποβλήτων οινοποιείων και
2. τη μείωση τόσο του περιβαλλοντικού αποτυπώματος, όσο και του κόστους επένδυσης / λειτουργίας της διαδικασίας.

Η διεξαχθείσα διπλωματική εργασία παρουσιάζει τις τελευταίες εξελίξεις των διαδικασιών που εφαρμόζονται επί του παρόντος ή / και δοκιμάστηκαν για την επεξεργασία των αποβλήτων οινοποιείων, οι οποίες χωρίστηκαν σε πέντε κατηγορίες,

- φυσικοχημική,
- βιολογική,
- μεμβρανική διήθηση και διαχωρισμό,
- προηγμένες διεργασίες οξείδωσης,
- και συνδυασμένες βιολογικές και προηγμένες διαδικασίες οξείδωσης.

Αναλύονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα, καθώς και οι βασικές παράμετροι / παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας λυμάτων. Για την αναθεώρηση αυτή έχουν ληφθεί υπόψη τόσο οι διεργασίες σε εργαστηριακές συνθήκες όσο και σε πιλοτική / βιομηχανική κλίμακα (Ioannou et al., 2015).

Λαμβάνοντας υπόψη τα προαναφερθέντα, στην παρούσα διατριβή θα γίνει εκτενής αναφορά στα επιμέρους είδη των παραγόμενων αποβλήτων και των υπολειμμάτων τους, με διαχωρισμό ανάλογα με τα φυσικά του χαρακτηριστικά, υγρά ή στερεά απόβλητα. Στη συνέχεια θα παρουσιαστεί επιχειρηματολογία ως προς την αναγκαιότητα της ανάπτυξης ορθής και βιώσιμης διαχείρισης αυτών και τέλος θα αναπτυχθούν οι πιο αποτελεσματικές υπό περιβαλλοντικό και οικονομικό πρίσμα. Θα παρουσιαστούν τα συμπεράσματα, όπως αυτά θα προκύψουν μετά από την πλήρη καταγραφή, κατανόηση και αξιολόγηση των υφιστάμενων μεθόδων. Στο σύνολο της διεξαγωγής της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα ληφθεί υπόψη η ισχύουσα νομοθεσία σχετικά με τα απόβλητα οινοποιείων σύμφωνα με τις οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Τέλος, στα πλαίσια της ολιστικής διαχείρισης αποβλήτων οινοποιείου, θα παρουσιαστούν πιθανές χρήσεις και εφαρμογές των επεξεργασμένων υπολειμμάτων, όπως ως βελτιωτικό εδάφους, προσροφητές τοξικών μετάλλων, λιπάσματα και για την παραγωγή πολυμερών από πολυσακχαρίτες.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Μια από τις αρχαιότερες αγροτικές καλλιέργειες είναι αυτή των σταφυλιών, και η μετατροπή αυτών σε κρασί με διαδικασίες ζύμωσης. Από αρχαίων χρόνων συναντώνται αναφορές στην πόση οίνου τόσο στην καθημερινή ζωή όσο και σε σημαντικές περιστάσεις της κοινωνικής ζωής. Η συγκεκριμένη καλλιέργεια συνοδεύεται από τη σκοπιμότητα της παραγωγής οίνου, προϊόν στενά συνδεδεμένο με την γεωγραφική και πολιτιστική ιστορική εξέλιξη. Ο οίνος αποτελεί προϊόν μερικής ή ολικής αλκοολικής ζύμωσης του γλεύκους, χυμού των σταφυλιών, υπό διαφορετικές μεθόδους, ανάλογα την επιθυμητή κατηγορία οίνου ως τελικό αποτέλεσμα.

Αν και η σχέση των ανθρώπων με την παραγωγή οίνου είναι αποδεδειγμένα μακροχρόνια, η διαχείριση των αποβλήτων που προκύπτουν από την επεξεργασία και τη μετατροπή των σταφυλιών και του χυμού τους, μούστου σε κρασί, χρίζει επιπλέον μελέτης.

Η συνολική διαδικασία παραγωγής του οίνου είναι σύνθετη και περίπλοκη. Ξεκινά με την καλλιέργεια της αμπέλου, τη σωστή ανάπτυξη των φυτών έτσι ώστε από τον παραγόμενο χυμό τους να ληφθεί η κατάλληλη ποιότητα γλεύκους που θα παράγει τον οίνο. Μετά την οινοπαραγωγή, σειρά έχουν η εμφιάλωση και η διανομή του προϊόντος στην αγορά (Vinci et al., 2008).

Τα βασικά στάδια παραγωγής του οίνου είναι τα ακόλουθα:

Συγκομιδή σταφυλιών: Η διαδικασία αυτή, γνωστή και ως τρύγος, λαμβάνει χώρα ετησίως για περίπου 1 μήνα από τα μέσα Σεπτεμβρίου έως τις αρχές Οκτωβρίου.

Παραγωγή γλεύκους: Τα σταφύλια πιέζονται σε ειδική μηχανή ώστε να συλλεχθεί το γλεύκος και να διαχωριστούν τα στερεά υπολείμματα, στέμφυλα. Η παραγόμενη ποσότητα γλεύκους ανέρχεται στα 80 L ανά 100 kg σταφυλιών.

Διαδικασία ζύμωσης: οι ζύμες έχουν την ιδιότητα να μετατρέπουν τα σάκχαρα του γλεύκους σε διοξείδιο του άνθρακα, αιθυλική αλκοόλη και θερμότητα. Αυτή η διαδικασία πραγματοποιείται στα δοχεία ζύμωσης και διαρκεί περίπου 15 ημέρες. Το κάθε δοχείο είναι πληρωμένο κατά 80% περίπου με γλεύκος.

Μετάγγιση: Μετά το πέρας της ζύμωσης, πραγματοποιείται η μετάγγιση. Κατά τη διαδικασία αυτή, το υπερκείμενο κρασί διαχωρίζεται από την οινολάσπη, και με αντλίες μεταγγίζεται σε

κενές δεξαμενές που πληρώνονται έως 100% για περαιτέρω σταθεροποίηση. Η οινολάσπη αποτελεί το 5% του όγκου κατ' όγκο (v/v) και είναι αυτή που οδηγεί στην παραγωγή αλκοόλ.

Διήθηση: Ο οίνος που παράγεται διηθείτε έτσι ώστε να βελτιωθεί επιπλέον η ποιότητά του (πχ. απομάκρυνση ανεπιθύμητων υπολειμμάτων), και επιτυγχάνεται με χρήση φίλτρων γης διατομών και στη συνέχεια μεταγγίζεται σε άδειες δεξαμενές. Αυτό το στάδιο διαρκεί 10 ημέρες και πραγματοποιείται συνήθως αρχές Δεκεμβρίου.

Εμφιάλωση: Διαδικασία ιδιαίτερα απαιτητική καθώς πρέπει να γίνει με προσοχή ώστε να αποφευχθεί κατά το μέγιστο δυνατό η επαφή του οίνου με τον ατμοσφαιρικό αέρα..

Μεταφορά – διανομή: ο οίνος πωλείται είτε εμφιαλωμένος είτε σε ασκούς. Η μεταφορά τους στα σημεία πώλησης διαρκεί συνήθως ένα εξάμηνο, από Ιανουάριο μέχρι Ιούλιο.



Εικόνα 1: Κελάρι οινοποιείου

Στις μέρες μας, υπό τους όρους της παγκοσμιοποιημένης αγοράς και διανομής προϊόντων, η παραγωγή οίνου διανύει μια εντυπωσιακή άνοδο. Για αιώνες, ο οίνος παρέμενε ένα Ευρωπαϊκό προϊόν (Anderson et al., 2003). Πλέον, παρόλο που η Ευρώπη παραμένει η κυριότερη παραγωγός περιοχή, κατέχοντας τα δύο τρίτα της παγκόσμιας παραγωγής, στον εμπορικό αυτό κλάδο εμπλέκονται ενεργά και χώρες όπως η Αργεντινή, η Αυστραλία, ο Καναδάς, η Χιλή, η Νέα Ζηλανδία, η Νότιος Αφρική, οι ΗΠΑ και η Ουρουγουάη (Foster and Spencer, 2003, Anderson and Norman, 2003).

Οι χώρες στις οποίες η αμπελουργία είναι ανεπτυγμένη υπό σύγχρονους όρους, τα αμπέλια μπορούν να αποτελέσουν πυλώνα μιας υγιούς οικονομίας, ενώ στις χώρες όπου η αμπελουργία αποτελεί μια παραδοσιακή καλλιέργεια, συνήθως η παραγωγή κρασιού είναι για ίδια κατανάλωση, με μόνο το ένα δέκατο της παραγωγής να διατίθεται ως εξαγωγίμο προϊόν, συνήθως στις γειτονικές χώρες. Σύμφωνα με τον Διεθνή Οργανισμό Οίνου και Αμπέλου η παγκόσμια παραγωγή κρασιού το 2012 ήταν 248 δισεκατομμύρια λίτρα, χαμηλότερη από την προηγούμενη πενταετία, καθώς και η κατανάλωση μειώθηκε αλλά με μικρότερα ποσοστά (OIV, 2013). Από το σύνολο της παραγωγής στην Ευρώπη παράχθηκαν 164 δισεκατομμύρια λίτρα, κατέχοντας τα ηνία της παγκόσμιας παραγωγής με ποσοστό της τάξης του 66%, ακολουθώντας η Αμερική με 19%, η Ασία 6%, η Ωκεανία 5% και η Αφική 4%. Από την άλλη μεριά τα έτη 2000-2012 η Ευρώπη ήταν η μόνη ήπειρος που παρουσίασε μείωση στην παραγωγή οίνου (OIV, 2013).

Τα αμπέλια δεν είναι εφικτό να καλλιεργηθούν σε κάθε κλίμα. Προκειμένου να αναπτυχθούν θα πρέπει οι συνθήκες να είναι ευνοϊκές, σε γεωγραφικά πλάτη μεταξύ 30° έως 50°, βόρεια ή νότια του ισημερινού. Τα αμπέλια μπορούν να αντέξουν στο κρύο του χειμώνα πέφτοντας σε αδράνεια, όμως η θερμοκρασία περιβάλλοντος πρέπει να φτάσει την άνοιξη άνω των 10 °C προτού αναπτυχθούν οι βλαστοί και πάνω από 20 °C πριν την ανθοφορία. Ο πάγος την άνοιξη μπορεί να είναι καταστρεπτικός για τα αμπέλια όσο και οι βροχές τον Σεπτέμβρη, την περίοδο του τρύγου. Οι βέλτιστες κλιματολογικές συνθήκες για την ανάπτυξη του αμπελιού είναι ο βροχερός χειμώνας, η εκτεταμένη ηλιοφάνεια, η πρόσβαση σε άρδευση τους ξηρούς καλοκαιρινούς μήνες και η προστασία από ισχυρούς ανέμους (Ioannou, 2013).

Τα χαρακτηριστικά του οίνου και η ποιότητα αυτού εξαρτώνται άμεσα από τις συνθήκες υπό τις οποίες αναπτύσσονται τα σταφύλια. Χώρες που ανήκουν στην Ευρωπαϊκή Ένωση υπόκεινται σε αυστηρή νομοθεσία ως προς την κατηγοριοποίηση του οίνου, που περιλαμβάνει τις κλιματολογικές συνθήκες και το φυσικό περιβάλλον που επηρεάζουν την ανάπτυξη των σταφυλιών. Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την οινοπαραγωγή είναι η ανάπτυξη και χρήση τεχνολογικών καινοτομιών τόσο στην καλλιέργεια αμπέλου όσο και στην παραγωγή οίνου.

Η παραγωγή οίνου αποτελεί μια από τις σημαντικότερες αγροτικές δραστηριότητες στις μεσογειακές χώρες. Η Ισπανία και η Ιταλία κατέχουν το 15.1% και 11% αντίστοιχα, του συνόλου των αμπελώνων παγκοσμίως, και η Γαλλία το 11.4%. Η Ελλάδα παρά τη μικρή της έκταση, κατέχει το 1.6% των αμπελώνων.

2. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟΣ ΑΝΤΙΚΤΥΠΟΣ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΟΙΝΟΥ

Η οινοπαραγωγή αποτελεί μια από τις βασικότερες αγρο-βιομηχανίες σε πολλές χώρες ανά τον κόσμο, με συνεχώς αυξανόμενο αντίκτυπο στις τοπικές οικονομίες (Μεσογειακές χώρες, Αυστραλία, Χιλή, Η.Π.Α., Νότια Αφρική κλπ.). Το σύνολο της παραγωγής οίνου, ως παραδοσιακή τεχνική, αποτελεί μια περιβαλλοντικά ορθή διαδικασία. Παρόλα αυτά είναι απαραίτητη μια αξιοσημείωτη ποσότητα πόρων όπως νερό, ενέργεια, λιπάσματα, ενώ ταυτόχρονα παράγονται μεγάλοι όγκοι αποβλήτων, υγρών και στερεών (Lucas et al., 2010). Τα απόβλητα αυτά αποτελούνται από στερεά οργανικά (στέμφυλα, κουκούτσια, φλούδες κλπ.), υγρά υδατικά απόβλητα, αέρια θερμοκηπίου (CO₂, πτητικές οργανικές ενώσεις κ.ά.), και απόβλητα συσκευασίας.

Τα επιμέρους προβλήματα που μπορούν να προκαλέσουν περιβαλλοντικό αντίκτυπο σχετιζόμενο με την αμπελουργία και την οινοπαραγωγή εμφανίζονται διαγραμματικά στην Εικόνα 2. Ο περιβαλλοντικός αντίκτυπος της αμπελουργίας χαρακτηρίζεται ως φυσικός ενώ τα προβλήματα που δημιουργούνται από την παραγωγή οίνου σχετίζονται με την επεξεργασία τροφίμων.



Εικόνα 2: Σχηματική απεικόνιση περιβαλλοντικού αντίκτυπου αποβλήτων οινοποιείου

Ποικίλες δραστηριότητες λαμβάνουν χώρα στους αμπελώνες, που περιλαμβάνουν χρήση λιπασμάτων (τόσο οργανικών όσο και χημικών), φυτοφαρμάκων, υδάτων για άρδευση, και ενέργειας για τη χρήση εξοπλισμού στο χωράφι. Χρησιμοποιούνται εκτεταμένα φυσικά φυτοφάρμακα με σκοπό τον έλεγχο των παρασίτων, αλλά ταυτόχρονα γίνεται και χρήση χημικών παρασκευασμάτων όπως εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, μυκητοκτόνα.. Τα χημικά αυτά διαφέρουν ως προς το επίπεδο τοξικότητας και είναι επιβλαβή για τον αέρα, τα ύδατα και το έδαφος. Οι επιπτώσεις της χρήσης τους μπορούν να επεκταθούν πέραν από το περιβάλλον, στους εργαζόμενους και τους περίοικους, καθώς και στα ζώα. Ένα σημαντικό ζήτημα που προκύπτει από την αλόγιστη ή εκτεταμένη χρήση λιπασμάτων είναι η πιθανότητα της εκχείλισης αυτών δια μέσου του εδάφους στον υπόγειο υδροφόρα με αποτέλεσμα τη ρύπανση των υδάτων. Ενεργειακά ζητήματα προκύπτουν επίσης από τη χρήση καυσίμων στον επιχειρησιακό αγροτικό εξοπλισμό, σχετιζόμενα με εκπομπές αερίων θερμοκηπίου, μείωση των φυσικών πηγών και αντίκτυπο στην ποιότητα του αέρα (Silverman, 2005).

Οι δραστηριότητες που λαμβάνουν χώρα για την παραγωγή κρασιού περιλαμβάνουν:

- Ενέργεια: ψύξη στη διαδικασία της ζύμωσης, συντήρηση σταθερής θερμοκρασίας, άντληση, διατήρηση εξοπλισμού κλπ.
- Νερό: βαρέλια, δεξαμενές και εξοπλισμός που συνεχώς πρέπει να καθαρίζεται με νερό ώστε να μειωθεί στο ελάχιστο η ύπαρξη ρύπων.
- Χημικά: καυστική σόδα, ψυκτικά κλπ.
- Υλικά συσκευασίας: υαλικά, φελλούς, ξύλινες παλέτες, κόλες, πλαστικά και αλουμίνια.

Τα ύδατα που χρησιμοποιούνται στα οινοποιεία, απορρέουν ως υγρά απόβλητα πλούσια σε οργανική ύλη, νιτρικά και φώσφορο. Οι επιπτώσεις που οφείλονται στα χημικά μπορεί να είναι πολλές και ποικίλουν ανάλογα με το είδος του εκάστοτε χημικού που χρησιμοποιήθηκε. Είναι πιθανό να προκαλέσουν διαρροές με ρύπανση στα ύδατα, στον αέρα και στο έδαφος. Τα υλικά συσκευασίας έχουν αντίκτυπο κυρίως λόγω της κατανάλωσης αποθεμάτων φυσικών πόρων και εναπόθεσης επιπλέον απορριμμάτων στους χώρους υγειονομικής ταφής (EPA 2002).

Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της οινοποιητικής βιομηχανίας δεν λαμβάνονται τόσο σοβαρά υπόψη όσο θα έπρεπε, καλυπτόμενες από τη σημαντικότητα άλλων χημικών βιομηχανιών. Στην πραγματικότητα η διαχείριση των αποβλήτων που παράγονται από τα

οινοποιεία οφείλει να αντιμετωπίζεται με την ίδια βαρύτητα όσο των χημικών βιομηχανιών. Οι διαχειριστές της βιομηχανίας οίνου προσπαθούν να περιορίσουν τη χρήση τοξικών παρασιτοκτόνων, ζιζανιοκτόνων και λιπασμάτων, των αποθεμάτων νερού και ενέργειας, ενώ ταυτόχρονα προσπαθούν να ελαχιστοποιήσουν την ποσότητα ρυπασμένων εκροών υδάτων, οργανικών αποβλήτων και των μη επικίνδυνων υλικών συσκευασίας. Οι επιχειρήσεις οινοποιείων οφείλουν είτε να διαχειριστούν τα υγρά απόβλητά τους *in situ*, είτε να διαθέτουν τις εκροές τους προς διαχείριση στις δημοτικές μονάδες διαχείρισης υγρών αποβλήτων. Επιπλέον, τα οινοποιεία πρέπει να δίνουν την αρμόζουσα προσοχή στις χρήσεις γης ώστε να μην διαταράσσεται η ηρεμία των κατοίκων καθώς και της πανίδας της περιοχής (Marshall et al., 2005).

Η ορθή διαχείριση και απόθεση των αποβλήτων που παράγονται στα οινοποιεία είναι πρώτιστης σημασίας θέμα για τους οινοποιούς, και έως τώρα, προκειμένου να επιτευχθεί ο σκοπός αυτός, πολλές διαδικασίες και μέθοδοι διαχείρισης έχουν εφαρμοσθεί παγκοσμίως (Mosse et al., 2011).

Οι κυριότεροι περιβαλλοντικοί αντίκτυποι που μπορούν να προκληθούν σύμφωνα με την Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας της Αμερικής (EPA, 2006), είναι:

- Ρύπανση υπόγειων και επιφανειακών υδάτων, υποβάθμιση του εδάφους, ζημιά στη βλάστηση προερχόμενη από επαναχρησιμοποίηση ή αλόγιστη απόθεση υγρών ή στερεών αποβλήτων.
- Αέριες εκπομπές ως αποτέλεσμα διαχείρισης πρώτων υλών, υγρών αποβλήτων, στερεών και ημι-στερεών παραπροϊόντων.
- Θόρυβος από τις αντλίες, συστήματα ψύξης, θραυστήρες και γενικά τον εξοπλισμό του οινοποιείου, θόρυβος από βαριά οχήματα, ειδικά κατά τη διάρκεια του τρύγου.

Στον πίνακα που ακολουθεί κατηγοριοποιούνται κάποια από τα σημαντικότερα προβλήματα που μπορεί να προκύψουν.

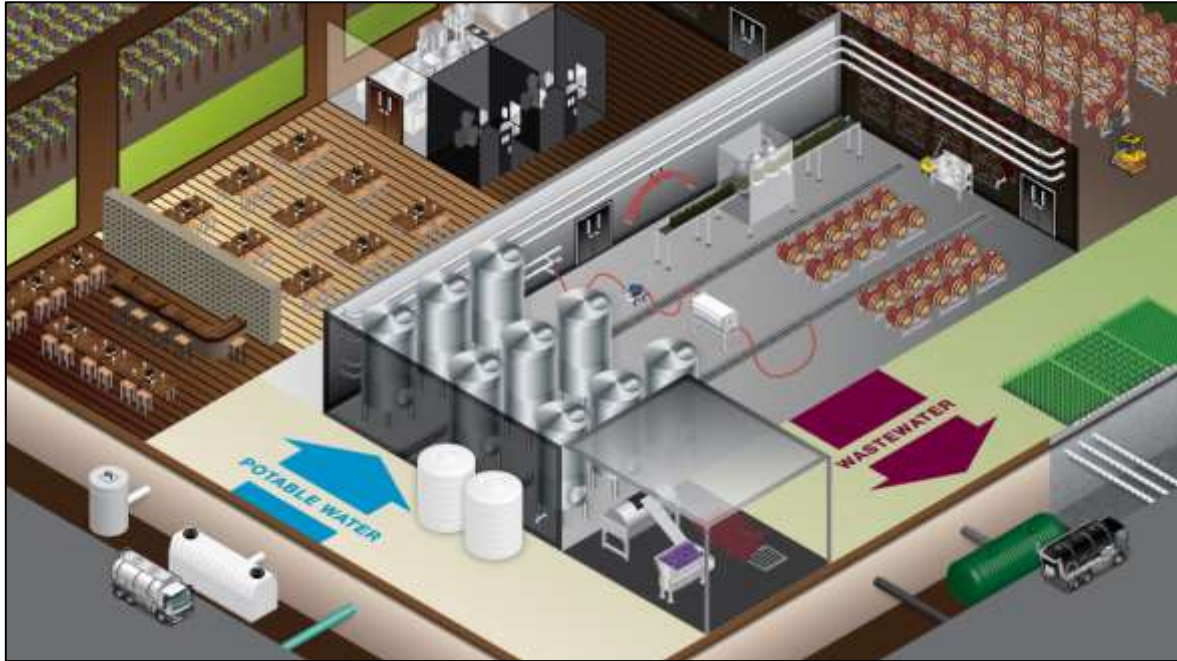
Πίνακας 1: Προβλήματα που προκαλούνται από τα συστατικά των υγρών αποβλήτων

Συστατικά	Δείκτες	Αποτελέσματα
Οργανική ύλη	BOD, TOC	<ul style="list-style-type: none"> • Καταναλώνει το οξυγόνο όταν διασπείρεται στο νερό, οδηγώντας στο θάνατο ψάρια και άλλους υδατικούς οργανισμούς. • Η οσμές που αναπτύσσονται κατά την αναερόβια αποικοδόμηση, προκαλούν ενόχληση εάν τα απόβλητα αποθηκευτούν σε ανοιχτά σειράδια, ή εφαρμοστούν στο χώμα.
Αλκαλικότητα/ οξύτητα	pH	<ul style="list-style-type: none"> • Προκαλεί θανάτωση υδατικών οργανισμών σε ακραίες τιμές pH. • Επηρεάζει τη μικροβιακή δραστηριότητα σε βιολογικές διεργασίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων • Επηρεάζει τη διαλυτότητα των τοξικών μετάλλων στο εδαφών και τη διαθεσιμότητα/ τοξικότητά τους στα ύδατα. • Επηρεάζει την ανάπτυξη των καλλιεργειών.
Θρεπτικά	Άζωτο Φώσφορος Κάλιο Θείο	<ul style="list-style-type: none"> • Προκαλεί ευτροφισμό όταν διαχέονται στο νερό. • Το άζωτο ως νιτρικά και νιτρώδη στα αποθέματα πόσιμου νερού μπορεί να είναι τοξικό για τα βρέφη. • Τοξικά για τα σπαρτά σε υψηλές συγκεντρώσεις
Αλατότητα	ES, χλωρίδια	<ul style="list-style-type: none"> • Προσθέτει μη επιθυμητή γεύση στο νερό. • Τοξικό στους υδατικούς οργανισμούς. • Επηρεάζει την απορρόφηση νερού στις καλλιέργειες.
Ρύπανση από μέταλλα	Κάδμιο Χρόμιο Χαλκός Νικέλιο Ψευδάργυρος Μόλυβδος	<ul style="list-style-type: none"> • Τοξικά σε φυτά και ζώα.
Στερεά	TSS	<ul style="list-style-type: none"> • Μειώνεται το πορώδες του εδάφους, οδηγείται σε μείωση της απορρόφησης οξυγόνου και κατά συνέπεια στην απορρόφηση φωτός στο νερό, έτσι υποβιβάζεται γενικά η υγεία του οικοσυστήματος • Οσμές προκαλούνται από αναερόβια αποικοδόμηση.

Πηγές: EPA, 2006, EPA 2011.

BOD: Biological Oxygen Demand, TOC: Total Organic Carbon, COD: Chemical Oxygen Demand, EC: Electrical Conductivity, TDS: Total Dissolved Solids, TSS: Total Suspended Solids.

Τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα που σχετίζονται με την λειτουργία των οινοποιείων χωρίζονται σε έξι βασικές κατηγορίες: υγρά απόβλητα, κατανάλωση νερού και ενέργειας, στερεά απόβλητα, χρήση χημικών και αέριες εκπομπές. Στη συνέχεια παρουσιάζονται αναλυτικά οι επιμέρους κατηγορίες.



Εικόνα 3: Σχηματική απεικόνιση οινοποιείου

2.1 Παραγωγή υγρών αποβλήτων

Τα υγρά απόβλητα των οινοποιείων προέρχονται από διάφορες διεργασίες και πηγές όπως:

- Καθάρισμα δεξαμενών.
- Υδροσωληνώσεις.
- Ξέπλυμα των γραμμών μεταφοράς προϊόντων.
- Πλύσιμο των βαρελιών.
- Απώλειες οίνου.
- Μονάδες διήθησης.
- Εργαστηριακά απόβλητα.
- Απορροή όμβριων υδάτων διανεμημένα ή εγκλωβισμένα στο σύστημα διαλογής υγρών αποβλήτων των οινοποιείων.

Τα υγρά απόβλητα των οινοποιείων αποτελούν μια τεράστια ροή αποβλήτων από πολυάριθμες δραστηριότητες καθαρισμού που λαμβάνουν χώρα σε όλα τα στάδια της

διαδικασίας παραγωγής οίνου, και όπως έχει προαναφερθεί μπορεί να περιέχουν πολλών ειδών ρύπους (Brown and Pollar, 2009). Οι όγκοι και οι ρύποι ποικίλουν ανάλογα με την χρονική περίοδο και τις ασχολίες της εκάστοτε περιόδου (τρύγος, ζύμωση, εμφιάλωση) και τις εφαρμοζόμενες τεχνολογίες (κόκκινο ή λευκό κρασί, συγκεκριμένες ποικιλίες κ.ά.). (Lucas et al., 2010). Υπολογίζεται ότι τα οινοποιεία παράγουν 1.3 έως 1.5 kg υπολειμμάτων για κάθε λίτρο παραγόμενου κρασιού, εκ των οποίων το 75% είναι υγρά απόβλητα (Lucas et al., 2010). Στα οινοποιεία μπορούν να οριστούν έξι περίοδοι παραγωγής αποβλήτων, όπως εμφανίζονται στον Πίνακα 2.

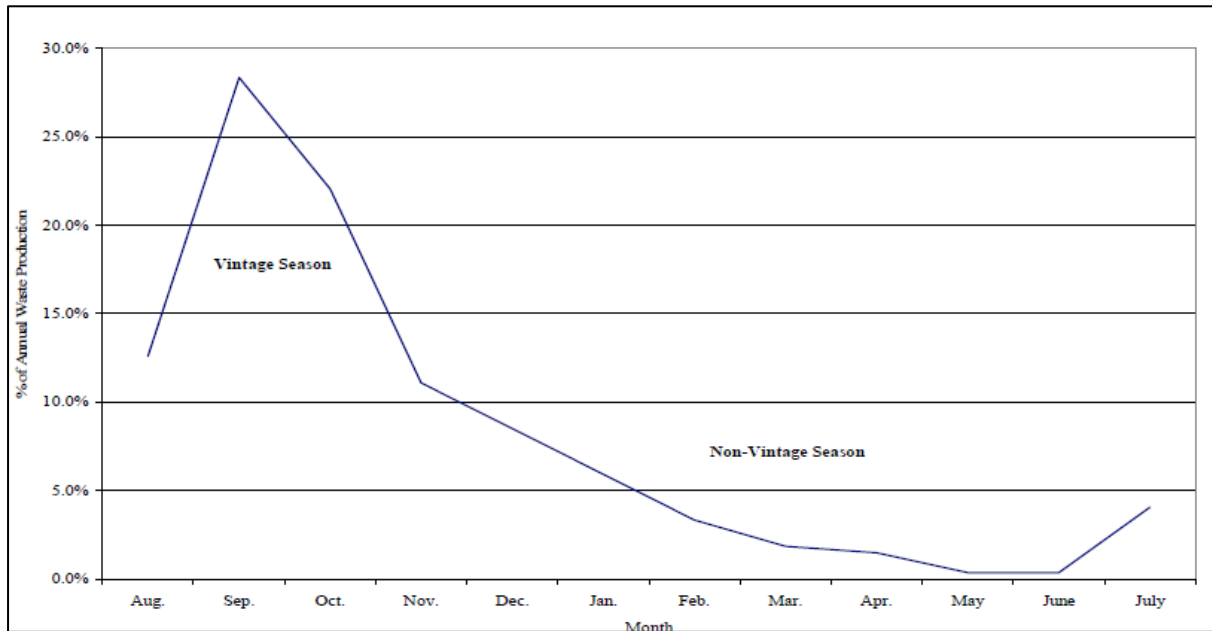
Πίνακας 2: Παραγόμενα απόβλητα ανά εποχή

Περίοδος	Διάρκεια	Περιγραφή
Προ-σοδειάς	1-4 εβδομάδες	Εμφιάλωση, καθαρισμός δεξαμενών, προετοιμασία εξοπλισμού για τον τρύγο.
Αρχές σοδειάς	2-3 εβδομάδες	Η παραγωγή υγρών αποβλήτων αυξάνεται και φτάνει το 40% της μέγιστης εβδομαδιαίας εισροής. Ο τρύγος αφορά την παραγωγή λευκού οίνου
Κορύφωση τρύγου	3-14 εβδομάδες	Η παραγωγή υγρών αποβλήτων είναι στο μέγιστο, οι διαδικασίες τρύγου επίσης.
Αργός τρύγος	2-6 εβδομάδες	Μείωση αποβλήτων στο 40% του μέγιστου. Διαδικασίες που αφορούν την παραγωγή κόκκινου οίνου. Απόσταξη αλκοολούχων ποτών ταυτίζονται με αυτή την περίοδο.
Μετά τον τρύγο	6-12 εβδομάδες	Η προ-διήθηση διακόπηκε, ο καθαρισμός των δεξαμενών κυριαρχεί και η ποιότητα των απορροών είναι χαμηλή
Εκτός τρύγου	10-20 εβδομάδες	Παραγωγή υγρών αποβλήτων στο ελάχιστο επίπεδο, λιγότερο από 30% της μέγιστης περιόδου κατά τον τρύγο. Η ποιότητα των απορροών εξαρτάται από τις καθημερινές δραστηριότητες.

Πηγή: EPA, 2006.

Τα περισσότερα οινοποιεία ανά τον κόσμο είναι επιχειρήσεις μικρού ή μεσαίου μεγέθους, που δεν μπορούν να αντέξουν τα έξοδα της ορθής διαχείρισης των παραγόμενων αποβλήτων. Κάποια οινοποιεία κοντά σε αστικές περιοχές συνδέουν τις απορροές τους με το τοπικό δίκτυο που καταλήγει στις μονάδες επεξεργασίας υδάτων, γεγονός το οποίο προκαλεί

προβλήματα στις μονάδες αυτές λόγω του χαμηλού pH των αποβλήτων σε συνδυασμό με την υψηλή περιεκτικότητα σε COD. Σε αντίθεση, τα οινοποιεία των αγροτικών περιοχών παρέχουν μικρή ή καθόλου επεξεργασία στα λύματά τους, τα οποία συχνά καταλήγουν σε αγροτεμάχια ως νερά άρδευσης, η χρήση των οποίων οδηγεί σε περιβαλλοντικά προβλήματα.



Εικόνα 4: Διακύμανση παραγωγής αποβλήτων οινοποιίας ανά μήνα

Ο περιβαλλοντικός αντίκτυπος των υγρών αποβλήτων οινοποιείων είναι αξιοσημείωτος λόγω του υψηλού οργανικού φορτίου, των μεγάλων παραγόμενων όγκων και την προαναφερθείσα έντονη εποχιακή μεταβλητότητα. Κάθε οινοποιείο, λόγω της μοναδικότητάς του, παράγει και διαφορετικό είδος και όγκο αποβλήτων, γεγονός που καθιστά δύσκολη την ομαδοποίηση αυτών, καθώς και τον καθορισμό μιας βέλτιστης ενιαίας μεθόδου διαχείρισής τους. Αξίζει να σημειωθεί πως η παραγόμενη ποσότητα υγρών αποβλήτων μπορεί να κυμαίνεται από 0,5 έως 14 L ανά λίτρο παραγόμενου οίνου (Oliveira & Duarte, 2010). Τα εν λόγω απόβλητα όταν διατίθεται σε φυσικά ρέματα, ποτάμια λίμνες κλπ. μπορεί να προκαλέσουν φαινόμενα ευτροφισμού εξαιτίας της υψηλής τους περιεκτικότητας σε θρεπτικά συστατικά. Στα επιφανειακά ύδατα ο ευτροφισμός αποτελεί μεγάλο πρόβλημα, καθώς ευθύνεται για την άνθιση άλγης και κατά συνέπεια υποβάθμιση της ποιότητας των υδάτων λόγω υπερκατανάλωσης οξυγόνου, γεγονός που εν τέλει μπορεί να οδηγήσει στο θάνατο της υδρόβιας βιοκοινότητας. Επιπλέον, οι εκροές των οινοποιείων μπορούν να προκαλέσουν αλατότητα, ρύπανση λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε χημικά, αλλοίωση του εδάφους και αυξημένη ευαισθησία στη διάβρωση.

Επιπλέον, η εναπόθεση των εκροών των οινοποιείων στο έδαφος χωρίς να έχει προηγηθεί η σωστή επεξεργασία αυτών, είναι εφικτό να επηρεάσει την ποιότητα των υπόγειων υδάτων αλλάζοντας τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες, όπως το χρώμα, το pH, την ηλεκτρική αγωγιμότητα κλπ., εξαιτίας της εκχέλισης οργανικών και ανόργανων ιόντων (Ioannou, 2013). Το όξινο pH των εκροών μπορεί να επηρεάσει την ανάπτυξη των φυτών καθώς μειώνει την διαθεσιμότητα θρεπτικών συστατικών (φώσφορο και ασβέστιο), και δεν αποτελεί πρόσφορο περιβάλλον ανάπτυξης χρήσιμων μικροβιακών πληθυσμών. Η ανασταλτική δράση των απόβλητων των οινοποιείων ως προς την ανάπτυξη των φυτών, μπορεί επίσης να οφείλεται στα μεγάλα ποσοστά οργανικών ενώσεων και αλάτων, καθώς και στην υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα που καθιστά δύσκολη την μεταφορά νερού από τα ριζώματα στα φυτά.

Στον οίνο περιέχονται πολλές φαινολικές ενώσεις λόγω της εκχέλισης από τις φλούδες, τη σάρκα και τα σπόρια των σταφυλιών. Οι φαινολικές ενώσεις αποτελούν ένα μικρό μόνο ποσοστό του συνόλου του οργανικού φορτίου, αλλά μπορούν να προκαλέσουν ζημιά στο περιβάλλον εάν απελευθερωθούν ανεπεξέργαστες (Strong & Burgess, 2008). Μερικές φαινολικές ενώσεις είναι επικίνδυνοι ρύποι, τοξικοί για τον άνθρωπο, τα ζώα και αρκετούς μικροοργανισμούς, ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Είναι συνήθως αρκετά ανθεκτικές και δύσκολο να αποικοδομηθούν, αλλά κάποια βακτήρια και μύκητες επιτυγχάνουν την αποικοδόμησή τους. Επιπλέον, αν απόβλητα με υψηλά επίπεδα βιολογικής ζήτησης οξυγόνου (BOD) διοχετευτούν σε υδατικά ρεύματα ποτάμια, λίμνες και επιφανειακά ύδατα, το διαλυμένο οξυγόνο θα καταναλωθεί πολύ γρήγορα. Όταν το διαλυμένο οξυγόνο των υδάτων εκλείπει, οι υδατικοί και αμφίβιοι οργανισμοί ασφυκτιούν (Ioannou, 2013).

Τα λύματα των οινοποιείων περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις κυρίως σακχάρων, οργανικών οξέων, εστέρων και φαινολικών ενώσεων. Οι συγκεντρώσεις σε χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD) κυμαίνονται από 320 έως 27200 mg/L ή ακόμη και έως 49105 mg/L, με μέση τιμή τα 10843 mg/L, ανάλογα με τη σοδειά και τις δραστηριότητες του οινοποιείου (Mosse et al., 2011). Συνήθως σε τέτοιου τύπου απόβλητα οι συγκεντρώσεις αζώτου και φωσφόρου είναι σχετικά χαμηλές (Ganesh et al., 2010). Οι εκροές των οινοποιείων είναι συνήθως εύκολα βιοαποικοδομήσιμες και ο μεγαλύτερος λόγος BOD5/COD εμφανίζεται την περίοδο του τρύγου, λόγω της υψηλής παρουσίας σακχάρων και αιθανόλης.

Παρόλο που τα επιμέρους χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων είναι γνωστά και βιβλιογραφικά τεκμηριωμένα, είναι πολύ δύσκολο να οριστούν συγκεκριμένα

κριτήρια για το ρυπογόνο φορτίο αυτών, καθώς εξαρτάται από τη διαδικασία οινοποίησης και τις εφαρμοζόμενες τεχνολογίες. Τα απόβλητα άλλοτε επεξεργάζονται την περίοδο που παράγονται και άλλοτε αποθηκεύονται για μήνες και αναμειγνύονται με τα επόμενα. Υπάρχουν πολλές διαφορετικές μέθοδοι επεξεργασίας αυτών των αποβλήτων, που όλες τους στοχεύουν στη μείωση του οργανικού φορτίου και των στερεών αλλά και την απομάκρυνση κάποιων ανόργανων ενώσεων. Τα υγρά απόβλητα των οινοποιείων μπορούν να υποστούν επεξεργασία με εφαρμογή διαφόρων φυσικοχημικών και βιολογικών μεθόδων, μεθόδων προηγμένης οξειδωσης και διήθησης ή μεθόδων διαχωρισμού, οι οποίες θα παρουσιαστούν αναλυτικά σε επόμενο κεφάλαιο.

2.2 Κατανάλωση νερού

Η κύρια χρήση του νερού στην όλη διαδικασία αφορά τον καθαρισμό και την εξυγίανση, ενώ μερικές φορές και για την ψύξη. Το νερό χρησιμοποιείται για να πλυθούν τα πατώματα, οι δεξαμενές, τα βαρέλια, ο εξοπλισμός της γραμμής παραγωγής, της εμφιάλωσης κλπ. Νερό επίσης χρησιμοποιείται ώστε να διατηρούνται σταθερές οι συνθήκες υγρασίας των αποθηκευτικών χώρων του οίνου, κελάρια, και σε άλλες δραστηριότητες ανεξάρτητες από την διαδικασία της οινοποίησης (πχ. καθάρισμα εργασιακών χώρων, γραφεία κλπ.).

Τα οινοποιεία διαφέρουν μεταξύ τους και ως προς την κατανάλωση νερού, καθώς η εμφιάλωση είναι υπεύθυνη για το 40% της συνολικής κατανάλωσης. Η μέση ποσότητα νερού σε κάθε οινοποιείου ανέρχεται σε περίπου 2000 L ανά τόνο σταφυλιών, ενώ έχει αναφερθεί ότι με πιο συνετή χρήση του ύδατος το ποσό αυτό μπορεί να μειωθεί σε 400 L ανά τόνο σταφυλιών. Έτσι μπορεί να προκύψει το συμπέρασμα πως πρόκειται για κατανάλωση 2 L νερού για κάθε φιάλη οίνου 750 ml. Όταν η εμφιάλωση γίνεται στο πεδίο, τότε το νερό που θα καταναλωθεί αυξάνεται ακόμη περισσότερο, σε τιμές που κυμαίνονται από 1,4 έως 2,5 L ανά φιάλη.

Το αποτύπωμα της χρήσης του νερού για την παραγωγή ενός προϊόντος είναι το άθροισμα της συνολικής κατανάλωσης σε κάθε στάδιο της παραγωγής και επεξεργασίας. Η εκτίμηση των αποτυπώσεων ύδατος του προϊόντος έχει αυξήσει την ευαισθητοποίηση σχετικά με την έκταση και το μέγεθος που παρεμβαίνουν οι τοπικές επιχειρήσεις και οι καταναλωτές στον υδρολογικό κύκλο καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου. Αυτό χαρακτηρίζεται ως θετική εξέλιξη, καθώς σε πολλές περιοχές το φρέσκο νερό εκλείπει και η υπερεκμετάλλευσή του οδηγεί σε έντονο κοινωνικό και περιβαλλοντικό προβληματισμό (Falkenmark, 2008).

Η μείωση της κατανάλωσης νερού στα οινοποιεία θα φέρει πολλά περιβαλλοντικά και οικονομικά οφέλη, συμπεριλαμβανομένης της προστασίας των αποθεμάτων ύδατος και κατά συνέπεια μικρότερο όγκο εκροών υγρών αποβλήτων. Αυτό θα μπορούσε πιθανό να οδηγήσει σε λιγότερο κοστοβόρες διαδικασίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

Όλα αυτά βεβαίως θα επιτευχθούν χωρίς να υποβιβάζεται στο ελάχιστο η υγιεινή και ασφάλεια των διαδικασιών του εκάστοτε οινοποιείου, θα πρέπει να είναι μόνο σε συνδυασμό με πρωτοβουλίες που αποσκοπούν στη μείωση των φορτίων ρύπων στις εκροές.

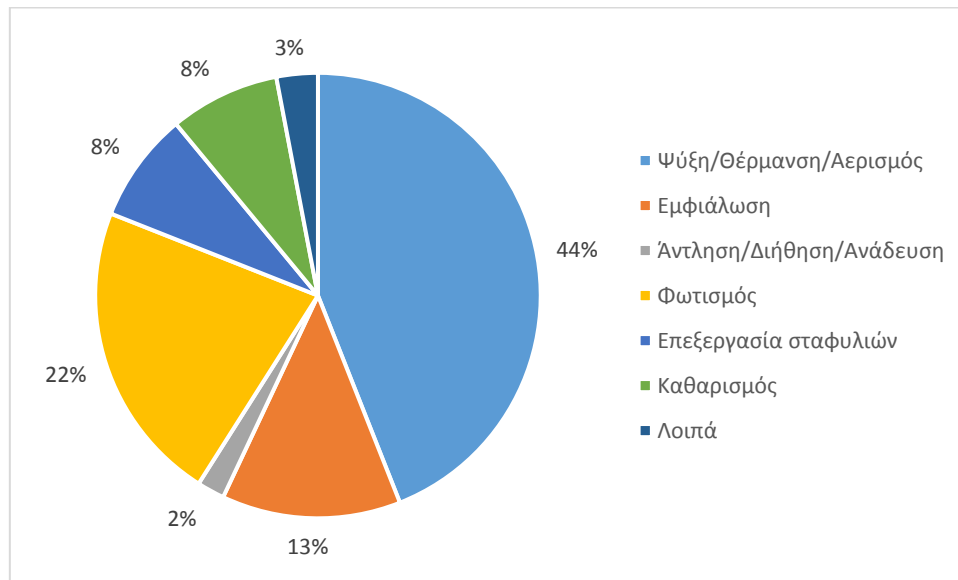
2.3 Ενεργειακή κατανάλωση

Πολλά στάδια της διαδικασίας της παραγωγής οίνου απαιτούν πολύ μεγάλα ποσά ενέργειας. Η οινοποιεία απαιτεί πολύ ενέργεια στα στάδια της εισαγωγής σταφυλιών, σύνθλιψης, πίεσης, φιλτραρίσματος του γλεύκους, ψύξης/θέρμανσης των δεξαμενών ζύμωσης και εμφιάλωσης. Η κατανάλωση ενέργειας είναι άμεσα συσχετισμένη με τα συνολικά κόστη της εταιρείας.

Η μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας πραγματοποιείται την περίοδο της σοδειάς. Η ακριβής ετήσια κατανάλωση εξαρτάται από τη θερμοκρασία και γενικότερα τις καιρικές συνθήκες του κάθε έτους, που επηρεάζουν τις μονάδες ψύξης. Αναφέρεται από τον McCorkle (2009) ότι η κατανάλωση ενέργειας είναι 0,71 GJ για κάθε χιλιόλιτρο οίνου. Κατά μεγάλο ποσοστό η ενέργεια καταναλώνεται κυρίως στις δραστηριότητες παραγωγής. Η θέρμανση, η ψύξη και ο αερισμός αποτελούν το μεγαλύτερο τμήμα της κατανάλωσης ενέργειας (44%) στα οινοποιεία, οπότε και αυτή είναι η περιοχή που επιδέχεται τις μεγαλύτερες βελτιώσεις. Οι διαδικασίες εμφιάλωσης (13%) υποδεικνύουν την υψηλή μηχανική ισχύ λόγω της χρήσης αυτοματοποιημένης εμφιάλωσης, συστημάτων συμπίεσης αέρα και ψύξης. Η κατανάλωση ρεύματος για φωτισμό είναι η δεύτερη σε σειρά με ποσοστό 22%. Η επεξεργασία των σταφυλιών και ο καθαρισμός καταναλώνουν έκαστα 8% επί του συνόλου. Το υπόλοιπο 3% αφορά άλλες διαδικασίες της παραγωγής και λειτουργίας του οινοποιείου όπως συσκευές ελέγχου, ασφάλεια και εργαστηριακό εξοπλισμός.

Μείωση της κατανάλωσης ενέργειας θα επιφέρει ταυτόχρονα μείωση του κόστους λειτουργίας του οινοποιείου και περιβαλλοντικό όφελος. Η μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης συνδέεται άμεσα με τη μείωση της ρύπανσης από CO₂, NO_x, SO₂ τέφρα κλπ. Οι εκπομπές αερίων κατά τη διάρκεια της παραγωγής οίνου συνεισφέρει στα φαινόμενα κλιματικής αλλαγής, αλλά σε κατά πολύ μικρό ποσοστό ως προς το σύνολο των αερίων

εκπομπών κάθε κράτους. Τα αέρια των διαδικασιών οινοποίησης είναι υπεύθυνα μόλις για το 0,8% των παγκόσμιων εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου παγκοσμίως (Greenhouse Gas, GHG) (Smyth & Nesbitt, 2012). Παρόλα αυτά κυριαρχεί η τάση μείωσης της κατανάλωσης ενέργειας, που θα επιτευχθεί με εφαρμογή μέτρων για μείωση κατανάλωσης ηλεκτρισμού, θερμικής ενέργειας και καυσίμων στα οινοποιεία.



Εικόνα 5: Διανομή κατανάλωσης ενέργειας ανά διαδικασία

2.4 Στερεά απόβλητα

Τα οινοποιεία παράγουν ένα ευρύ φάσμα στερεών αποβλήτων που περιλαμβάνει:

Οργανικά στερεά απόβλητα:

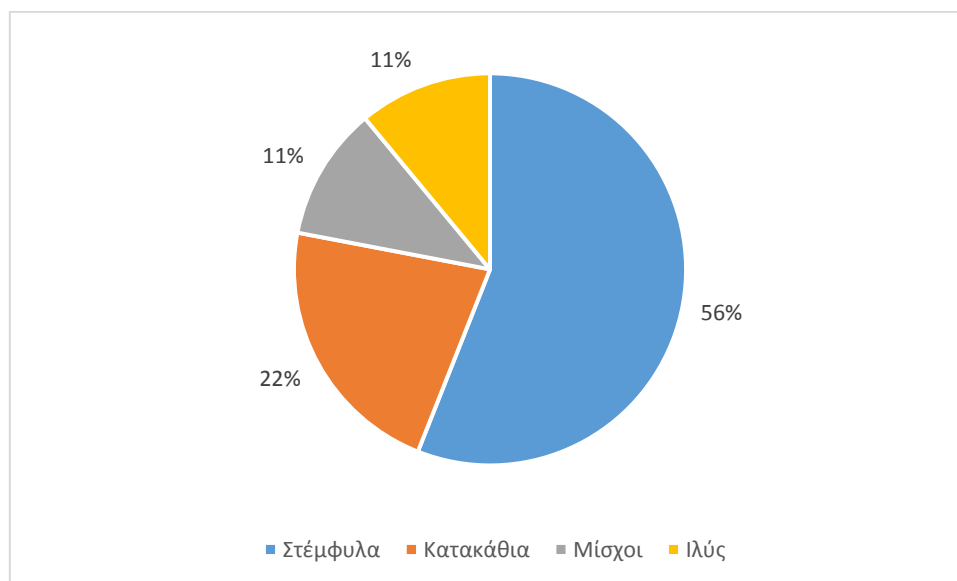
- Στέμφυλα: το υλικό του σταφυλιού, κυρίως φλούδα πολτός και σπόρια, που μένει μετά τη σύνθλιψη των σταφυλιών.
- Μίσχοι σταφυλιών: διαχωρισμένοι από τα σταφύλια.
- Κατακάθια: ότι απομένει ως ίζημα στο μούστο ή στα βαρέλια ζύμωσης.
- Διηθημένα στερεά.

Ανόργανα στερεά απόβλητα:

- Απορρίμματα: άδεια δοχεία χημικών, πλαστικά δοχεία, ξύλινες παλέτες.
- Απόβλητα συσκευασίας: παραγόμενα κυρίως στη διαδικασία εμφιάλωσης και περιλαμβάνουν χαρτιά, αλουμίνια πλαστικά και γυαλί.

Καθώς περισσότερο από το 20% της παραγωγής οίνου είναι στερεά οργανικά απόβλητα, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι αποτελούν ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα που χρίζει άμεσης αντιμετώπισης. Το βασικό πρόβλημα είναι το υψηλό οργανικό φορτίο σε φλούδες και ιζήματα, τα οποία μπορούν να οδηγήσουν σε εξάντληση του διαλυμένου οξυγόνου στα κοντινά ρέματα, ποτάμια και γενικά επιφανειακά ύδατα. Για το λόγο αυτό τα στερεά υπολείμματα οινοποιείων πρέπει να επεξεργάζονται πριν την εναπόθεσή τους με μεθόδους που θα παρουσιαστούν στη συνέχεια.

Τα περισσότερα από τα στερεά απόβλητα που παράγονται στα κελάρια είναι οργανικά απόβλητα (80-85%). Στο σχήμα που ακολουθεί εμφανίζονται διαγραμματικά οι πηγές των επιμέρους οργανικών στερεών αποβλήτων που παράγονται στην βιομηχανία οίνου. Τα στέμφυλα αποτελούν το 56% των στερεών οργανικών αποβλήτων και ακολουθούν τα κατακάθια με 22% να παράγονται κατά τη διήθηση και τη ζύμωση, οι μίσχοι με 11%, αποτελούμενοι από κλαδιά, φύλλα και μούστο, και τέλος η ιλύς των υγρών αποβλήτων (11%) ως παραπροϊόν της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.



Εικόνα 6: Ποσοστά οργανικών στερεών αποβλήτων οινοποιείου (Rugierri et al., 2009)

Επιπλέον, τα στερεά απόβλητα μπορούν να προκαλέσουν αλατότητα, εδαφικό ευτροφισμό, υποβίβασμό της ποιότητας του εδάφους, ενώ η υψηλή οξύτητα μπορεί να επηρεάσει την ανάπτυξη των φυτών. Επιπλέον, οι οσμές που θα αναπτυχθούν κατά την αναερόβια αποικοδόμηση θα προκαλέσει ενόχληση σε περίπτωση που τα απόβλητα εναποτεθούν στο έδαφος.

Όσον αφορά στα στερεά οργανικά απόβλητα, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, υπάρχουν πολλές βιολογικές και χημικές διεργασίες που μπορούν να επιτύχουν την επεξεργασία και εξυγίανση αυτών των αποβλήτων μέσω βιώσιμων πρακτικών έτσι ώστε να παρέχονται προνόμια από οικονομικής και περιβαλλοντικής προσέγγισης. Κάποιες από τις διεργασίες περιλαμβάνουν: καύση, ζύμωση στερεάς κατάστασης, αποτέφρωση, κομποστοποίηση, αερόβια και αναερόβια χώνευση, ηλεκτροδιάλυση και πυρόλυση. Κάθε μέθοδος έχει τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά της, αφήνοντας έτσι το περιθώριο στο εκάστοτε οινοποιείο να επιλέξει αυτή που θα ταιριάζει καλύτερα στα δικά του λειτουργικά δεδομένα, ως πιο αποδοτική και οικονομικά βιώσιμη επιλογή (Ioannou, 2013).

Κάποια από τα οργανικά απόβλητα ανακτώνται παραδοσιακά και επαναχρησιμοποιούνται σε άλλους βιομηχανικούς τομείς, ενώ μερικά εξ' αυτών μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως λιπάσματα, εδαφοβελτιωτικά κλπ. (Arvanitoyannis 2006).

Τα στέμφυλα είναι η βασικότερη κατηγορία παραγόμενων στερεών οργανικών αποβλήτων, και αν δεν επεξεργαστούν σωστά, μπορούν να προκαλέσουν ποικίλους περιβαλλοντικούς κινδύνους, λόγω ρύπανσης υδάτων, απελευθέρωσης οσμών και αύξηση διάδοσης ασθενειών. Τα στέμφυλα είναι πηγή υψηλής περιεκτικότητας σε μια σειρά αξιοποιήσιμων παραπροϊόντων όπως αιθανόλη, τρυγικά και μηλεϊνικά άλατα, κιτρικό οξύ, έλαια σπόρων σταφυλιών και διαιτητικές ίνες (Strong & Burgess, 2008). Τα στέμφυλα είναι εύκολο να ανακυκλωθούν χρησιμοποιούμενα ως κομπόστ, πίσω στο έδαφος, καθώς χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα σε θρεπτικά συστατικά και οργανικό υλικό. Επίσης προτείνεται η χρήση τους ως καύσιμη ύλη για θέρμανση, ή ακόμη και ως τροφή σε κτηνοτροφικές μονάδες. Τα κατακάθια συλλέγονται χωριστά και διανέμονται σε εταιρείες ανακύκλωσης για ανάκτηση τρυγικών αλάτων, αλλά αυτή η επιλογή είναι αρκετά ακριβή για μικρές επιχειρήσεις, καθώς το εισόδημα που αποφέρει είναι μικρό.

Επιπλέον, συγκεκριμένα στερεά οργανικά απόβλητα μπορούν να επιφέρουν κέρδος από μεταπώληση στα οινοποιεία καθώς μπορούν να ανακυκλωθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν σε άλλου είδους βιομηχανίες ως πρώτες ύλες. Για παράδειγμα, τα σπόρια των σταφυλιών είναι πλούσια σε αντιοξειδωτικά (περιεκτικότητα σε φαινόλες και φλαβανόλες που χρησιμεύουν ως αναστολείς σε νεοπλασματικές διεργασίες) που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως διατροφικά πρόσθετα για παρεμπόδιση ασθενειών. Με αυτό τον τρόπο τα έσοδα των οινοποιείων θα αυξηθούν μέσω της μεταπώλησης υλικών που είναι εύκολο να συλλεχθούν με χαμηλό κόστος.

2.5 Χρήση χημικών

Η σημαντικότητα της καθαριότητας και υγιεινής στα οινοποιεία είναι αδιαμφισβήτητη. Η καθαριότητα και η απολύμανση είναι υψίστης σημασίας για την παραγωγή οίνων σταθερής ποιότητας. Η λέξη χημικά σε μια μονάδα οινοποιείου δεν αναφέρεται μόνο σε αυτά που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό και την απολύμανση (πχ. καυστική σόδα, κιτρικό οξύ, χλωρίνη, σαπούνι κλπ.) αλλά και σε φυτοφάρμακα και λιπάσματα. Αυτού του είδους τα χημικά πρέπει να χρησιμοποιούνται με ασφάλεια και αποδοτικότητα, και διαχειρίζονται λαμβάνοντας υπόψη τον περιβαλλοντικό τους αντίκτυπο από πιθανή εναπόθεσή τους είτε *insitu* είτε *exsitu*. Ο αντίκτυπος μπορεί να γίνει αντιληπτός είτε στους κατοίκους της περιοχής ή σε αγροτικές δραστηριότητες, μέσω ρύπανσης του εδάφους και των υδάτων, καθώς και στη χλωρίδα και πανίδα της περιοχής.

Η εκτεταμένη χρήση και εφαρμογή των λιπασμάτων στο έδαφος συνήθως υπερβαίνει τη λειτουργική ικανότητα του εδάφους να συγκρατεί και να μετασχηματίζει τα θρεπτικά συστατικά και συγχρονίζει τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών με τις ανάγκες καλλιέργειας. Σε πολλές περιπτώσεις ο κορεσμός του εδάφους σε άζωτο και φώσφορο, οδηγούν σε απώλειες νιτρικών σε υπόγεια ύδατα και κορεσμό στο έδαφος με φωσφορικό άλας. Τα λιπάσματα που περιέχουν άζωτο και φώσφορο και μπορούν να οδηγήσουν σε υπερ-εμπλουτισμό των εδαφών και υδάτων στα συστατικά αυτά, έχουν ως αποτέλεσμα να δημιουργηθούν φύκια, άλγη και ζωοπλαγκτόν, να υποβαθμιστεί η ποιότητα των υδάτων και να διακινδυνεύσει η υδατική χλωρίδα και πανίδα.

Η μείωση της χρήσης των φυτοφαρμάκων και των λιπασμάτων, των χημικών γενικότερα, αποτελεί έναν από τους βασικούς στόχους της αναπτυξιακής πολιτικής των οινοποιείων. Κάθε οινοποιείο πρέπει να καταγράφει και να δηλώνει τα χημικά που χρησιμοποιεί για καθαρισμό και απολύμανση, τα φυτοφάρμακα και τα λιπάσματα, και να ελέγχει τις ποσότητες. Πρέπει επίσης να ληφθούν μέτρα που να έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση της χρήσης των χημικών ενώ ταυτόχρονα να προωθείτε η χρήση φιλικών προς το περιβάλλον προϊόντων καθαρισμού και οργανικά λιπάσματα. Μια καλή αρχή θα ήταν η διατήρηση αρχείου στο οποίο θα καταγράφονται όλα τα χαρακτηριστικά των χημικών προϊόντων που χρησιμοποιεί το εκάστοτε οινοποιείο.

2.6 Αέριες εκπομπές

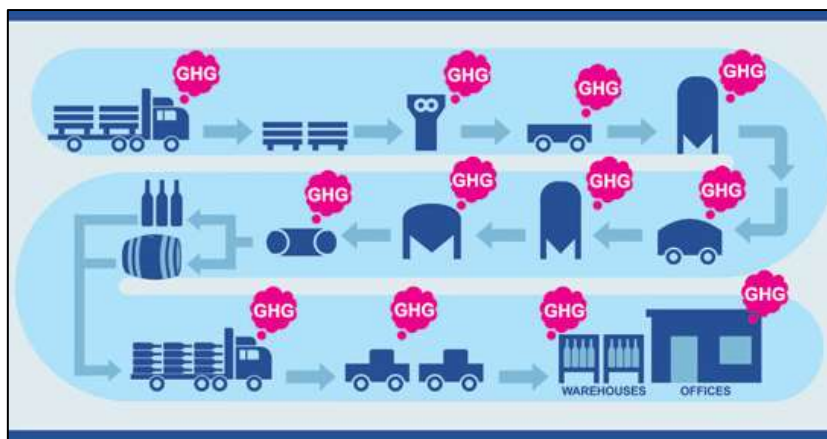
Η ζύμωση του μούστου είναι υπεύθυνη για την παραγωγή διαφόρων ειδών αέριων εκπομπών. Εκτός από αυτές του διοξειδίου του άνθρακα, παράγονται επίσης διοξείδιο του θείου, αιθανόλη και πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds – VOCs). Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται οι συχνότερα απαντώμενες αέριες εκπομπές που προκύπτουν από τη διαδικασία παραγωγής οίνου.

Πίνακας 3: Αέριες εκπομπές στα διάφορα στάδια παραγωγής οίνου

Κατηγορία διεργασίας	Αέριες εκπομπές
Παραλαβή πρώτων υλών και χώρος σύνθλιψης	SO ₂
Διαδικασία διαχωρισμού	SO ₂ , VOCs
Δεξαμενές	CO ₂ , VOCs, αιθανόλη
Θερμότητα/μεταφορά	CFCs, αμμωνία, CO ₂ , GHG
Συσκευασία/μεταφόρτωση	VOCs, SO ₂

*VOCs: πτητικές οργανικές ενώσεις, CFCs: χλωροφθοράνθρακας, GHG: αέρια θερμοκηπίου.

Ένας ακόμη λόγος παραγωγής αέριων εκπομπών, είναι τα υγρά απόβλητα των οινοποιείων, τα οποία συνήθως πριν την επεξεργασία τους, αποθηκεύονται για περιορισμένο διάστημα, κατά το οποίο αναδύονται ανεπιθύμητες οσμές. Δεδομένου του υψηλού οργανικού φορτίου των λυμάτων αυτών, η αποθήκευσή τους για μεγάλο διάστημα προκαλεί την εκπομπή δύσοσμων ενώσεων μέσω αναερόβιας ζύμωσης. Οι δύσοσμες αυτές ενώσεις προκαλούν οσφρητικές επιδράσεις, αποτελώντας ένα σημαντικό πρόβλημα για τη διαχείριση των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων, ενώ απελευθερώνονται διάφορα VOCs όπως εστέρες, αλδεΐδες και μερκαπτάνες (Guillot et al., 2000). Κάποιες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί με στόχο την εύρεση μεθόδων διαχείρισης των οσμών των οινοποιείων. Κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης των υγρών αποβλήτων σε δεξαμενές, η επεξεργασία με οξίνιση επιτυγχάνει μείωση των οσμών στο ένα δέκατο των αρχικών. Οι Bories et al. (2000) εφάρμοσαν την έρευνά τους με προσθήκη νιτρικών για την καταπολέμηση των οσμών, σε βιομηχανικό επίπεδο, με επιτυχία. όταν προστίθενται νιτρικά, ο καταβολισμός οδηγεί σε φαινόμενα αναερόβιας αναπνοής (απονιτροποίηση). Οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται σε διοξείδιο του άνθρακα και τα νιτρικά μειώνονται σε άοσμες ενώσεις αζώτου χωρίς παρουσία πτητικών λιπαρών οξέων.



Εικόνα 7: Κύριες πηγές εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου στην παραγωγή οίνου (Πηγή: <http://winesur.com>)

Η κομποστοποίηση των στερεών αποβλήτων επίσης είναι υπεύθυνη για την παραγωγή δυσάρεστων οσμών. Η αμμωνία είναι μια από τις κυριότερες ενώσεις για την απελευθέρωση δυσάρεστων οσμών και την αέρια ρύπανση, όταν η κομποστοποίηση πραγματοποιείται παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων αζώτου. Η αμμωνία είναι ένα άχρωμο, τοξικό, αντιδραστικό και διαβρωτικό αέριο με πολύ έντονη οσμή. Αν και το όριο κατωφλίου ανίχνευσης και αναγνώρισης της αμμωνίας είναι σχετικά μεγάλο (17 ppmv (parts per million volume) και 37 ppmv αντίστοιχα), η αέρια αμμωνία είναι η βασική ένωση που εντοπίζεται στα αέρια που απελευθερώνονται κατά την κομποστοποίηση, εξαιρουμένου του διοξειδίου του άνθρακα, σε συγκεντρώσεις ανώτερες του ορίου κατωφλίου (Ioannou., 2013). Τα αέρια αμμωνίας μπορούν να προκαλέσουν σημαντική βλάβη στη βλάστηση και μπορούν να μετατραπούν σε υποξείδιο του αζώτου (N_2O), ένα ισχυρό αέριο θερμοκηπίου.



Εικόνα 8: Ψεκασμός αμπέλου

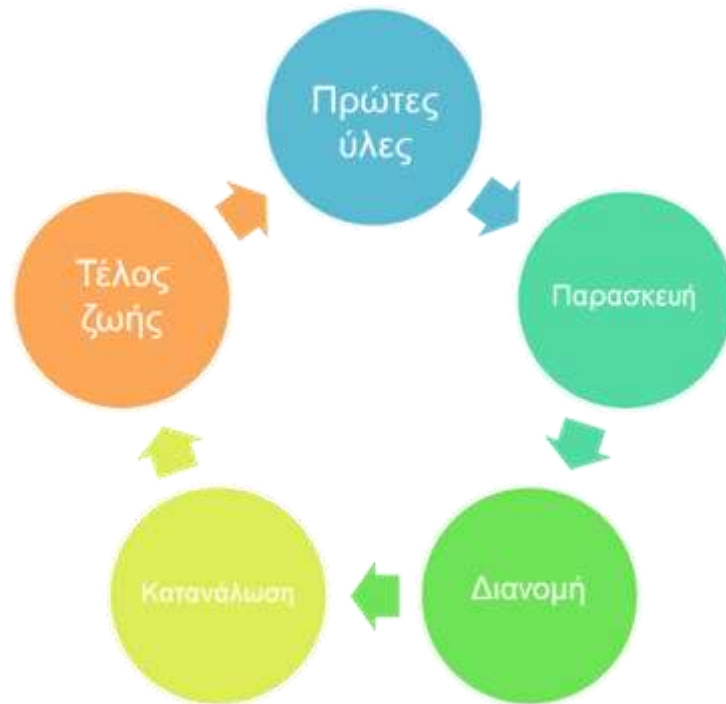
Μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με τις εκπομπές αερίων αμμωνίας προερχόμενες από διεργασίες κομποστοποίησης, προκύπτει ότι το pH και η αρχική

περιεκτικότητα σε αμμώνιο είναι οι πιο σημαντικές παράμετροι που επηρεάζουν την εκπεμπόμενη ποσότητα αζώτου ως αμμωνία, λόγω του ότι η υψηλή θερμοκρασία και οι τιμές του pH ευνοεί την αεριοποίηση της αμμωνίας με μετατόπιση της ισορροπίας του $\text{NH}_4 / \text{NH}_3$ σε αμμωνία. Ταυτόχρονα, η υψηλή θερμοκρασία εμποδίζει τη διαδικασία νιτροποίησης και ως εκ τούτου η απελευθέρωση πτητικών ενώσεων αμμωνίας είναι μεγάλη.

2.7 Ανάλυση κύκλου ζωής της παραγωγής οίνου

Η αμπελοκομία, η οινοποίηση, η κατασκευή των γυάλινων μπουκαλιών εμφιάλωσης, οι γραμμές μεταφοράς και διανομής προϊόντων, η ψύξη και η ανακύκλωση των γυάλινων φιαλών είναι διεργασίες του κύκλου ζωής απαραίτητες για τη μετατροπή των υλικών και της ενέργειας, και ως εκ τούτου συνεισφέρουν στις εκπομπές που σχετίζονται με τον περιβαλλοντικό αντίκτυπο.

Η Εκτίμηση κύκλου ζωής (Life Cycle Assessment – LCA) είναι ένα διεθνώς αναγνωρισμένο εργαλείο που χρησιμοποιείται προκειμένου να δημιουργηθεί ένα πρότυπο πλαίσιο και πιθανόν μια μεθοδολογία βάσει της οποίας θα ποσοτικοποιείται ο περιβαλλοντικός αντίκτυπος ενός προϊόντος ή ενός συστήματος παραγωγής. Όπως δηλώνει και το όνομά του, το LCA προσπαθεί να συμπεριλάβει ολόκληρο τον «κύκλο ζωής» ενός προϊόντος από οικονομική σκοπιά, από την εξόρυξη των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του εκάστοτε προϊόντος μέχρι τις πιθανότητες επαναχρησιμοποίησής του μετά το τέλος της ζωής του. Η επίσημη αξιολόγηση του κύκλου ζωής του οίνου, όπως και άλλες αναλύσεις που σχετίζονται με την «συνεκτίμηση κύκλου ζωής» παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την ουσία και τη σημαντικότητα των επιμέρους σταδίων της παραγωγικής διαδικασίας και των κύκλων ζωής των φάσεων αυτών, καθώς επίσης και τη συσχέτιση με τον περιβαλλοντικό αντίκτυπο. Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν κάποιες μελέτες LCA, όπου ως μέτρο αναφοράς της φιάλης οίνου, είναι αυτή των 750 ml.



Εικόνα 9: Κύκλος ζωής προϊόντων οινοποιείου

Στην Ιταλία, οι Notarnicola et al. (2003) εφάρμοσαν LCA στα στάδια της αμπελοργίας, οινοποιίας, και εμφιάλωσης με σκοπό να εντοπίσουν και χαρακτηρίσουν τα σημεία περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος για τέσσερα διαφορετικά μπουκάλια κρασί – ένα υψηλής ποιότητας κόκκινο και ένα λευκό, και δυο χαμηλής ποιότητας κόκκινο και λευκό κρασί αντίστοιχα. Όλα τα συστήματα αναπτύχθηκαν παρόμοια, όμως ο κύκλος ζωής της ανάπτυξης του αμπελιού ήταν ο πιο επιβαρυνμένος, στη συνέχεια ακολούθησαν το στάδιο της εμφιάλωσης και τέλος της οινοποιίας. Στις καλλιέργειες η εφαρμογή των φυτοφαρμάκων συμβάλλει στο σύνολο των τοξικών εκπομπών αερίου, ενώ παράλληλα η χρήση λιπασμάτων φωσφόρου και αζώτου συμβάλουν σημαντικά στην ανάπτυξη ευτροφισμού και στις επιπτώσεις της οξίνισης. Το στάδιο παραγωγής φιαλών είναι εξαιρετικά απαιτητικό ενεργειακά και φέρει το μεγαλύτερο μέρος ευθύνης της ενεργειακής κατανάλωσης στο σύνολο της εξεταζόμενης διαδικασίας, ενισχύοντας έτσι το φαινόμενο της παγκόσμιας θέρμανσης, την ανθρώπινη έκθεση σε τοξικότητα, την αιθαλομίχλη και τις όξινες αέριες εκπομπές. Η οινοποιία έχει σημειώσει τεράστια βήματα προόδου ως προς τη μείωση της αέριας ρύπανσης από μέρους της διαδικασίας, μέσω εφαρμογής νέων τεχνολογιών και χρήσης ηλεκτρικού ρεύματος στις ενδιάμεσες διαδικασίες, έχοντας ως αποτέλεσμα τη μείωση των πτητικών οργανικών ενώσεων που απελευθερώνονται κατά τη ζύμωση.

Στην Ισπανία, μια LCA ανάλυση που διεξήχθη από τους Aranda et al. (2005), περιλαμβάνοντας όλα τα στάδια, από την αμπελοργία ως την ανακύκλωση των γυάλινων

φιαλών, υπέδειξε ένα διαφορετικό σημείο ενδιαφέροντος στον κύκλο ζωής του οίνου. Σε αντίθεση με τους Notarnicola et al. (2003), αυτή η μελέτη δεν προσμέτρησε τη χρήση των φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων στις καλλιέργειες ως επακόλουθες εκπομπές αερίων, αλλά συμπεριέλαβε τη διανομή του οίνου στην αγορά. Το στάδιο της μεταφοράς, το οποίο πραγματοποιείται σε φορτηγά στην Ευρώπη και με πλοία εμπορευματοκιβωτίων για θαλάσσιες μεταφορές, αποδείχτηκε η μεγαλύτερη συνεισφορά στον συνολικό κύκλο ζωής. Ο προερχόμενος από τη μεταφορά αντίκτυπος οφείλεται κυρίως στην κατανάλωση πετρελαίου ως καύσιμο. Οι δραστηριότητες της καλλιέργειας των αμπελιών ακολουθούσαν ως δεύτερος σημαντικότερος παράγοντας, εξαιτίας της κατανάλωσης ενέργειας του εξοπλισμού, των φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων που εναποτίθενται στο έδαφος, και τη χρήση ηλεκτρικού συστήματος άρδευσης. Η ίδια η διαδικασία της οινοποίησης συνεισφέρει κατά πολύ λιγότερο, και τέλος ακολουθεί η διαδικασία παρασκευής των φιαλών. Η ανακύκλωση δεν επιφέρει κανένα περιβαλλοντικό αντίκτυπο στον κύκλο ζωής καθώς οι συγγραφείς θώρησαν εξοικονόμηση ενέργειας την επαναχρησιμοποίηση φιαλών, συγκριτικά με την παραγωγή νέων από πρώτες ύλες.

Μία άλλη ερευνητική ομάδα, Ardente et al. (2006), εργάστηκε πάνω στο πλαίσιο του κύκλου ζωής με σκοπό να προσδιοριστεί η ενέργεια και οι παραγόμενες εκπομπές που σχετίζονται με το σύνολο της διαδικασίας παραγωγής μίας φιάλης οίνου στην Ιταλία. Η παραγωγή της φιάλης ευθύνεται για την κατανάλωση της μισής ενέργειας και εκπομπές CO₂, αλλά τόσο τα συστήματα ψύξης όσο και τα λιπάσματα και τα φυτοφάρμακα φέρουν σημαντικό μερίδιο ευθύνης και χρίζουν βελτιστοποίησης. Ενδιαφέρον προκαλεί το γεγονός ότι η μοντελοποίηση καταλήγει σε μείωση κατανάλωσης ενέργειας κατά 50%, όταν αποκλείονται από τα δεδομένα η παράμετρος των φιαλών.

3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΩΝ

Τα λύματα των οινοποιείων αποτελούν ένα σημαντικό ρεύμα αποβλήτων που προκύπτει από πολυάριθμες εργασίες καθαρισμού που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια των σταδίων παραγωγής του κρασιού. Το απόβλητο περιέχει διάφορους οργανικούς και ανόργανους ρύπους και η περιβαλλοντική του επίδραση είναι αξιοσημείωτη, κυρίως λόγω του υψηλού οργανικού ή/και ανόργανου φορτίου, των μεγάλων όγκων που παράγονται και της εποχιακής μεταβλητότητάς του.

Πολλές μέθοδοι για την επεξεργασία των λυμάτων από τα οινοποιεία είναι επί του παρόντος διαθέσιμες, αλλά είναι αναγκαία η ανάπτυξη εναλλακτικών μεθόδων επεξεργασίας για

- (i) τη μεγιστοποίηση της αποτελεσματικότητας και της ευελιξίας της διαδικασίας επεξεργασίας για την ικανοποίηση των απαιτήσεων για τα όρια των εκροών των αποβλήτων οινοποιείων και
- (ii) τόσο το περιβαλλοντικό αποτύπωμα, όσο και το κόστος επένδυσης/λειτουργίας της διαδικασίας.

Θα παρουσιαστούν οι τελευταίες εξελίξεις των διαδικασιών που εφαρμόζονται επί του παρόντος ή / και δοκιμάστηκαν για την επεξεργασία των αποβλήτων οινοποιείων, οι οποίες χωρίστηκαν σε πέντε κατηγορίες: δηλαδή φυσικοχημική, βιολογική, μεμβρανική διήθηση και διαχωρισμό, προηγμένες διεργασίες οξείδωσης, και συνδυασμένες βιολογικές και προηγμένες διαδικασίες οξείδωσης. Αναλύονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα, καθώς και οι κύριες παράμετροι / παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας λυμάτων. Για την αναθεώρηση αυτή έχουν ληφθεί υπόψη τόσο οι διεργασίες σε εργαστηριακή όσο και η πιλοτική / βιομηχανική κλίμακα.

3.1 Γιατί τα λύματα των οινοποιείων απαιτούν βιώσιμη διαχείριση;

Η παραγωγή οίνου, παραδοσιακά και μεταξύ του πληθυσμού, θεωρείται μια φιλική προς το περιβάλλον διαδικασία και εφαρμόζεται ευρέως σε πολλές γεωργικές και αγροτικές περιοχές που ανοίγουν στη Μεσόγειο και τις θάλασσες του Ατλαντικού, όπως η Γαλλία, η Ιταλία, η Ισπανία, η Πορτογαλία, η Ελλάδα και η Τουρκία, Η Κεντρική και Ανατολική Ευρώπη, συμπεριλαμβανομένης της Γερμανίας, της Ουγγαρίας, της Ρουμανίας και της Βουλγαρίας, των περιφερειών του Νέου Κόσμου, συμπεριλαμβανομένης της Αυστραλίας, της Νέας Ζηλανδίας, της Νότιας Αφρικής, των ΗΠΑ, της Χιλής και της Αργεντινής, και τέλος της

Κίνας. Ωστόσο, η παραγωγή κρασιού απαιτεί σημαντικούς πόρους όπως το νερό, η ενέργεια, τα λιπάσματα και τα βιολογικά συμπληρώματα και παράγει μεγάλους όγκους ροών αποβλήτων (Ruggieri et al., 2009, Arcese et al., 2012). Αυτά τα ρεύματα αποβλήτων περιλαμβάνουν στερεά οργανικά απόβλητα (π.χ. στεμφύλια σταφυλιών, δέρματα, κλπ.), Απόβλητα, αέρια θερμοκηπίου (π.χ. CO₂, πτητικές οργανικές ενώσεις κ.λπ.) και απορρίμματα συσκευασίας (Lucas et al., 2010).

Τα λύματα των οινοποιείων είναι ένα σημαντικό ρεύμα αποβλήτων που απορρέει από ορισμένες δραστηριότητες που περιλαμβάνουν καθαρισμό δεξαμενών, πλύσιμο δαπέδων και εξοπλισμού, ξέπλυμα γραμμών μεταφοράς, καθαρισμό βαρελιών, απώλειες κρασιού και προϊόντων, εγκαταστάσεις εμφιάλωσης, μονάδες φιλτραρίσματος και βροχόπτωση, ή συγκρατούνται στο σύστημα διαχείρισης των λυμάτων. Τα παραγόμενα λύματα που εκρέουν περιέχουν ποικίλους ρύπους, όπως αιθανόλη, σάκχαρα, οργανικά οξέα, φαινολικές ενώσεις, κλπ.

Τόσο οι όγκοι όσο και το φορτίο ρύπανσης των αποβλήτων του οινοποιείου ποικίλλουν σε μεγάλο βαθμό σε σχέση με την περίοδο εργασίας (π.χ. σοδειά, τρύγος, ζύμωση, εμφιάλωση) και το είδος του παραγόμενου οίνου (π.χ. κόκκινο, λευκό, αφρώδες κλπ.) (Artiga et al., 2005, Bustamante et al., 2008). Εκτιμάται ότι ένα οινοποιείο παράγει μεταξύ 1,3 και 1,5 kg υπολειμμάτων ανά λίτρο παραγόμενου οίνου, το 75% των οποίων είναι υγρά απόβλητα (3). Λόγω της εποχικής λειτουργίας των αμπελοοινικών επιχειρήσεων, προκύπτουν μοναδικά προβλήματα για τις διεργασίες επεξεργασίας από την άποψη του όγκου και της σύνθεσης των λυμάτων (Eusebio et al., 2004). Ως αποτέλεσμα, οι μονάδες επεξεργασίας πρέπει να είναι ευέλικτες στις μεταβολές του φορτίου εισροής και πρέπει να προσαρμόζονται γρήγορα στις αυξομειώσεις φόρτου, καθώς και στα διαστήματα αδράνειας (Malamane et al., 2007).

Πίνακας 4: Τυπικά χαρακτηριστικά αποβλήτων οινοποιείων.

Συστατικό	Μονάδες	Τιμή
BOD	(mg/l)	200-20.000
Αιωρούμενα συστατικά	(mg/l)	200-1000
pH	(μονάδες)	3-5
Διαλυμένο οξυγόνο	(mg/l)	0-9
Άζωτο	(mg/l)	5-50
Λίπος	(mg/l)	5-40
Θειικά	(mg/l)	20-75

Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις των λυμάτων από τη βιομηχανία οίνου είναι αξιοσημείωτες (δηλ. ρύπανση των υδάτων, υποβάθμιση του εδάφους και βλάβες στη βλάστηση λόγω των

πρακτικών διάθεσης των αποβλήτων, οσμές και ατμοσφαιρικές εκπομπές που οφείλονται στη διαχείριση των λυμάτων) κυρίως εξαιτίας των μεγάλων όγκων που παράγονται (Chatzilazarou et al., 2010). Κάθε οινοποιείο είναι μοναδικό όσον αφορά τον όγκο των παραγόμενων λυμάτων (πολύ μεταβλητό, 0,5-14 L ανά λίτρο παραγόμενου οίνου) και τις εφαρμοζόμενες πρακτικές διάθεσης (Oliveira et al., 2010). Τα λύματα των οινοποιείων μπορούν να προκαλέσουν ευτροφισμό (εμπλουτισμό με θρεπτικά συστατικά) των υδάτινων πόρων (δηλ. Φυσικών ρευμάτων, ποταμών, φραγμάτων και υδροτόπων). Εάν τα υψηλά επίπεδα βιολογικής ζήτησης οξυγόνου (BOD) στα ακατέργαστα απόβλητα του οινοποιείου επιτρέπεται να ρέουν σε ρέματα, ποτάμια και λίμνες, το διαλυμένο οξυγόνο (DO) στις πλωτές οδούς μπορεί να καταναλωθεί γρήγορα, οδηγώντας στην ασφυξία της υδρόβιας και αμφίβιας ζωής (Chapman et al., 1995) Επιπλέον, η εφαρμογή των εκχυλισμάτων του οινοποιείου στο έδαφος χωρίς κατάλληλο πρόγραμμα παρακολούθησης, μπορεί να μεταβάλει τις φυσικοχημικές ιδιότητες των υπόγειων υδάτων επηρεάζοντας το χρώμα, το pH και την ηλεκτρική αγωγιμότητα από την έκπλυση οργανικών και ανόργανων ιόντων (Mohana et al., 2009). Η υψηλή οξύτητα των λυμάτων του οινοποιείου μπορεί να επηρεάσει τη βιωσιμότητα των φυτών με τη μείωση της διαθεσιμότητας φυτικών θρεπτικών ουσιών (ιδιαίτερα του φωσφόρου και του ασβεστίου) και τη μείωση των πληθυσμών χρήσιμων μικροβίων (EPA, 2006). Επιπλέον, το υψηλό ποσοστό οργανικών ενώσεων και αλάτων που περιέχονται στα εκχυλίσματα της οινοποιίας μπορεί να προκαλέσει σημαντικές ανασταλτικές επιδράσεις στην ανάπτυξη των φυτών, ενώ η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα προκαλεί επιβράδυνση της βλάστησης, καθώς καθιστά δύσκολη την πρόσληψη νερού από τους σπόρους (Melamane et al., 2007). Επιπλέον, υπάρχουν πολυάριθμες φαινολικές ενώσεις σε κρασιά και αποχετευτικά λύματα, ως αποτέλεσμα εκχύλισης αυτών από το δέρμα, τη σάρκα και τους σπόρους των σταφυλιών. Παρόλο που οι φαινολικές ενώσεις σχηματίζουν ένα σχετικά μικρό μέρος του οργανικού φορτίου των εκχυλισμάτων οινοποιείων, μπορούν να προκαλέσουν σημαντικές περιβαλλοντικές βλάβες εάν απελευθερωθούν χωρίς επεξεργασία στο περιβάλλον (Strong et al., 2008), καθώς ορισμένες από αυτές τις ενώσεις είναι τοξικές για τον άνθρωπο, τα ζώα και πολλούς μικροοργανισμούς σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις, και είναι ανθεκτικές στην αποικοδόμηση.

Τα απόβλητα των οινοποιείων είναι γενικά βιοαποικοδομήσιμα και η περίοδος κατά την οποία ο λόγος BOD₅ / COD είναι υψηλότερος είναι κατά την περίοδο του τρύγου, λόγω της παρουσίας μορίων, όπως τα σάκχαρα και η αιθανόλη (Ganesh et al., 2010). Μέρος του οργανικού φορτίου που περιέχεται στα εκχυλίσματα του οινοποιείου είναι, ωστόσο,

βιοανθεκτικά και δυνητικά τοξικό για διάφορους μικροοργανισμούς και φυτικά είδη. Η συγκέντρωση COD των εκχυλισμάτων των αποθηκών κυμαίνεται από 320 έως 49,105 mg/L (μέση τιμή: 11,886 mg/L), ενώ η BOD₅ κυμαίνεται από 203 έως 22,418 mg/L (μέση τιμή: 6570 mg/L).

3.2 Διαδικασίες που εφαρμόζονται επί του παρόντος για την επεξεργασία των λυμάτων από τα οινοποιεία

Παρόλο που τα βασικά ποιοτικά χαρακτηριστικά των λυμάτων είναι γνωστά, είναι πολύ δύσκολο να καθοριστεί ένα κριτήριο για τον εκ των προτέρων καθορισμό του φορτίου ρύπανσης, καθώς εξαρτάται από τον τρόπο παραγωγής των προϊόντων και τις τεχνολογίες που υιοθετούνται (Bruculeri et al., 2005). Υπάρχουν αρκετές επιλογές για την επεξεργασία τους, με στόχο όχι μόνο να επιτευχθεί η μείωση του υψηλού βαθμού οργανικού / ανόργανου φορτίου, αλλά και σημαντική μείωση των πτητικών στερεών (Mosse et al., 2011).

Οι διαδικασίες που χρησιμοποιούνται επί του παρόντος για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων από οινοποιείο είναι, για τους σκοπούς της παρούσας εργασίας, διαιρεμένες σε πέντε κατηγορίες: φυσικοχημικές, βιολογικές, διηθήσεις μεμβράνης και διαχωρισμού, προηγμένες διεργασίες οξείδωσης και συνδυασμένες βιολογικές και προηγμένες χημικές διεργασίες. Για κάθε κατηγορία συζητούνται τα κύρια ευρήματα μαζί με τις παραμέτρους που χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της επεξεργασίας τους. Οι φυσικοχημικές και βιολογικές διεργασίες εφαρμόζονται ήδη σε βιομηχανική κλίμακα, ενώ οι προηγμένες διεργασίες εφαρμόζονται κυρίως σε μικρότερες κλίμακες (δηλαδή σε εργαστηριακή και πιλοτική κλίμακα) και η λεπτομερής γνώση για την αναβάθμιση τους εξακολουθεί να λείπει. Σύμφωνα με τις γνώσεις του *state-of-the-art*, μόνο μια βιομηχανική εφαρμογή μιας προηγμένης χημικής διαδικασίας για την επεξεργασία των αποβλήτων οινοποιείων είναι σήμερα διαθέσιμη στη βιβλιογραφία (Ioannou et al., 2014).

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η επεξεργασία των εκχυλισμάτων των οινοποιείων ξεκίνησε δειλά περισσότερο από σαράντα χρόνια πριν, με τη μελέτη των Haynes et al. (1971), όπου ένα μακροχρόνιο σύστημα ενεργού ιλύος, ακολουθούμενο από τριτογενές φίλτρο άμμου, κατασκευάστηκε και λειτούργησε στο λιμάνι της Νέας Υόρκης. Η επεξεργασία των λυμάτων από οινοποιεία παρουσίασε μέτρια αύξηση στα μέσα της δεκαετίας του 2000, ακολουθούμενη από μια πολύ ισχυρότερη ανοδική τάση από το 2009. Είναι προφανές ότι η εξέλιξη του αριθμού των μελετών που σχετίζονται με τις διαφορετικές τεχνολογίες

επεξεργασίας που αναφέρονται παραπάνω αυξάνεται διαρκώς, με σκοπό να γεφυρωθούν τα διάφορα κενά γνώσης που συνδέονται με:

- 1) την αύξηση της αποτελεσματικότητας της επεξεργασίας κάθε διαδικασίας (δηλαδή αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των νέων ανεπτυγμένων ή / και συνδυασμένων διεργασιών, αναβάθμιση των διαφόρων προηγμένων διεργασιών κ.λπ.) και
- 2) την ασφαλή διάθεση των εν λόγω αποβλήτων στο περιβάλλον (δηλαδή αξιολόγηση της τοξικότητας των επεξεργασμένων λυμάτων και φυτοτοξικότητα, κλπ.).

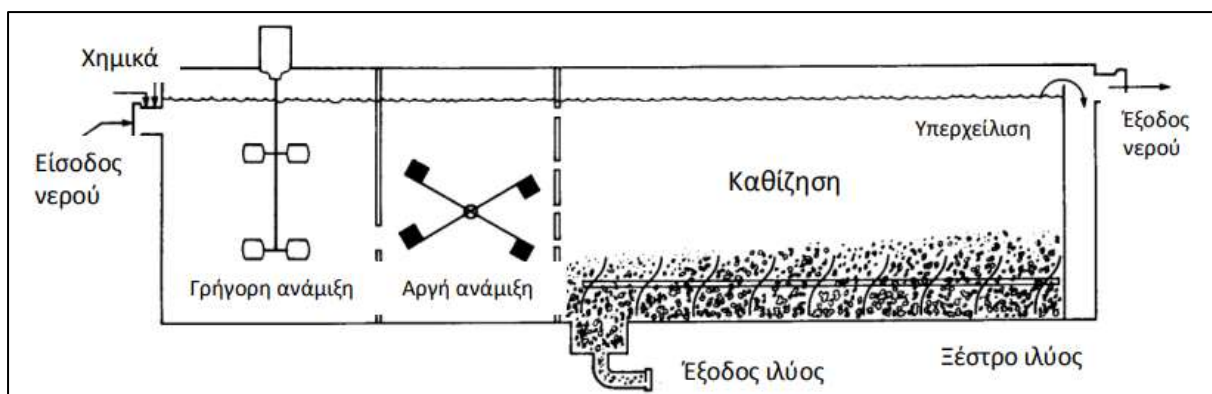
Διάφορες ανασκοπικές μελέτες είναι διαθέσιμες στην επιστημονική βιβλιογραφία σχετικά με επιλεγμένα θέματα που αφορούν την παραγωγή και τη διαχείριση των λυμάτων από τα οινοποιεία. Η μελέτη των Melamane et al. (2007) συνοψίζει την αποτελεσματικότητα των διαφόρων διεργασιών που εφαρμόζονται για την επεξεργασία των λυμάτων παραγωγής οίνου, με έμφαση στις αναερόβιες βιολογικές διεργασίες, καθώς και στους βιοαντιδραστήρες μεμβράνης (MBRs). Σε αυτή την μελέτη ασχολήθηκαν με τη χρήση εκχυλισμάτων οινοποιείων για άρδευση, άμεση απόρριψη στο έδαφος ή στα υπόγεια ύδατα, εξάτμιση και απόρριψη σε σταθμούς επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Οι Strong & Burgess (2008) επανεξέτασαν την επεξεργασία των πλούσιων σε φαινολικές ενώσεις υγρών αποβλήτων με φυσικοχημικά, αερόβια βιολογικά συστήματα και μεθόδους υβριδικής επεξεργασίας και τα πολύτιμα προϊόντα που προέρχονται από μυκητο-καλλιέργεια αποβλήτων οινοποιείων και αποστακτηρίων. Οι Andreottola et al. (2009) παρείχε μια γενική εικόνα της υφιστάμενης κατάστασης και των προόδων της βιολογικής επεξεργασίας των λυμάτων του οινοποιείου, λαμβάνοντας υπόψη τόσο τις εργαστηριακές όσο και τις μεγάλης κλίμακας μελέτες. Επίσης, παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα, καθώς και η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των βιολογικών διεργασιών που εφαρμόζονται για την επεξεργασία αυτών των αποβλήτων. Επιπλέον, η ανασκόπηση των Mosse et al. (2011) περιγράφει τις διαδικασίες που είναι διαθέσιμες για την επεξεργασία αυτών των αποβλήτων στην Αυστραλία, συζητώντας επίσης τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της χρήσης τους. Επίσης, συζητούνται οι επιλογές διάθεσης που εφαρμόζονται κυρίως (π.χ. εδαφική διάθεση και άρδευση) καθώς και επιπτώσεις που προκαλούνται στο έδαφος από την πρακτική αυτή (π.χ. αυξημένη γονιμότητα του εδάφους, αλάτωση, μεταβολές στη μικροβιακή κοινότητα του εδάφους κλπ.).

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η ανασκόπηση της αποτελεσματικότητας των διαφόρων διεργασιών επεξεργασίας των λυμάτων των αποβλήτων, δηλαδή η φυσικοχημική, η βιολογική διήθηση και ο διαχωρισμός των μεμβρανών, οι προηγμένες διεργασίες οξειδωσης

και διάφορες ολοκληρωμένες διεργασίες και η κριτική εξέταση των βασικών ευρημάτων τους i) την αποτελεσματικότητα για την απομάκρυνση τόσο των οργανικών όσο και των ανόργανων φορτίων, ii) την οικονομική και επιχειρησιακή σκοπιμότητα, iii) την ποιότητα των αποβλήτων και την πιθανή τοξικότητα διάφορων μικροοργανισμών και φυτικών ειδών και iv) έτσι ώστε να διασφαλίζεται η ασφαλής διάθεση των επεξεργασμένων λυμάτων στο περιβάλλον ή η επαναχρησιμοποίηση του νερού.

3.2.1 Φυσικοχημικές διεργασίες

Υπάρχει πληθώρα φυσικοχημικών διεργασιών που εφαρμόζονται με επιτυχία για την επεξεργασία των εκροών των οινοποιείων, όπως η χημική κατακρήμνιση με χηλικούς παράγοντες, καθίζηση με προσθήκη κροκιδωτικών πήξη/κροκίδωση και ηλεκτροκροκίδωση (Rytwo et al., 2011, Braz et al., 2010, Rizzo et al., 2010, Kara et al., 2013). Η κροκίδωση (coagulation) - συσσωμάτωση (flocculation) είναι φυσικοχημική - ηλεκτροχημική διεργασία, η οποία αποσκοπεί στην περαιτέρω απομάκρυνση οργανικού φορτίου ως COD και εφαρμόζεται για την κατακρήμνιση των αιωρούμενων – κολλοειδών ρύπων, οι οποίοι στη συνέχεια η απομακρύνονται στις δεξαμενές καθίζησης (Νταρακάς, 2010).



Εικόνα 10: Δεξαμενή κροκίδωσης – καθίζησης (Νταρακάς, 2010)

Κατά τη σύγκριση της αποτελεσματικότητας των διαφόρων διαδικασιών, πρέπει να δοθεί προσοχή στη διαφορά των ποιοτικών χαρακτηριστικών των αρχικών εκροών που χρησιμοποιούνται σε κάθε μελέτη. Από τις μελέτες που χρησιμοποιήθηκαν για την λήψη πληροφορίας σε αυτή τη διπλωματική εργασία, είναι προφανές ότι οι πιο κοινές παράμετροι που μετρούνται για να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα των διαφόρων φυσικοχημικών διεργασιών είναι το ολικό αιωρούμενο στερεό (TSS), η θολερότητα και η απομάκρυνση COD.

Η αποτελεσματικότητα μιας διαδικασίας προ-επεξεργασίας που βασίζεται στη χημική κατακρήμνιση με χηλικούς παράγοντες (π.χ., τριμερκαπτοτρίαζίνη (TMT)) σε πιλοτική κλίμακα, για τη μείωση της θολερότητας, καθώς και των τοξικών μετάλλων (δηλ. Cu και Zn) (εισερχόμενο COD = 3090-7438 mg/L) διερευνήθηκε από τους Andreotolla et al. (2005). Σε αυτή τη μελέτη επιτεύχθηκαν υψηλές απομακρύνσεις TSS, Cu και Zn, της τάξης του 90%, 96% και 76% αντίστοιχα, αν και η απομάκρυνση COD ήταν μόλις 9%. Η χαμηλή απομάκρυνση COD προέκυψε καθώς το 92% των λυμάτων του οινοποιείου ήταν σε διαλυτή μορφή, για τα οποία η χημική κατακρήμνιση δεν είναι αποτελεσματική. Το κόστος επεξεργασίας των λυμάτων από το οινοποιείο, λαμβάνοντας υπόψη τη διαχείριση των εγκαταστάσεων, τις χημικές δόσεις, τους περιοδικούς ελέγχους ποιότητας των αποβλήτων, τον ηλεκτρισμό, τη διάθεση ιλύος και τους φόρους για την απόρριψη στο δημόσιο αποχετευτικό δίκτυο εκτιμήθηκε σε 14,6 €/m³.

Η προ-επεξεργασία των λυμάτων των αποστακτηρίων (εισροή COD = 1550mg/L) με πήξη, χρησιμοποιώντας ένα φυσικό οργανικό πηκτικό, δηλ. χιτοζάνη, ερευνήθηκε από τους Rizzo et al. (2010) ως εφικτή εναλλακτική λύση έναντι των συμβατικών πηκτικών με βάση τα μέταλλα, έτσι ώστε να παραχθεί μια ενδεχομένως επαναχρησιμοποιήσιμη οργανικής ιλύος. Η αποτελεσματικότητα της πήξης βρέθηκε να είναι υψηλή όσον αφορά την απομάκρυνση TSS (80%), την θολερότητα (92%) και την απομάκρυνση της οργανικής ύλης (73% όσον αφορά το COD). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι όταν η πήξη έφτασε στη βέλτιστη κατάσταση (βέλτιστη δόση χιτοζάνης = 20mg/L) στην οποία οι τιμές υπολειπόμενης θολότητας, COD και TSS ήταν οι χαμηλότερες, δεν μπορούσαν να επιτευχθούν περαιτέρω βελτιώσεις μεταβάλλοντας το pH (4-6.8). Αυτό το αποτέλεσμα υποδεικνύει ότι η γεφύρωση μεταξύ των σωματιδίων αντί του φορτίου εξουδετέρωσης και / ή του μηχανισμού προσρόφησης μπορεί να είναι η κύρια αιτία για τη συσσωμάτωση των σωματιδίων.

Μία παρόμοια μέθοδος μελετήθηκε δίνοντας ακόμη ευνοϊκότερα συμπεράσματα ως προς την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης TSS (95,4%) και θολερότητας (92,6%). Η μέθοδος αυτή της πήξης/κροκίδωσης (σε πειραματικές συνθήκες: pH 5 και δόση πηκτικότητας (5% β κ.ό.) 30mL) χρησιμοποιώντας Ca(OH)₂ και Al₂(SO₄)₃ ως πηκτικό, αντιστοίχως, όπως φαίνεται στην μελέτη των Braz et al. (2010). Εν τούτοις, μόνο ένα μικρό μέρος του COD (τιμή εισροής = 31369-38391 mg/L) απομακρύνθηκε με αυτή τη διαδικασία, χαμηλότερο από 68%. Λαμβάνοντας υπόψη την ανεπαρκή απομάκρυνση του COD, διερευνήθηκε περαιτέρω ο συνδυασμός μακράς αεριζόμενης αποθήκευσης (Long-term aerates storage-LTAS) ακολουθούμενης από πήξη/κροκίδωση με Ca(OH)₂, αυξάνοντας τη

συνολική αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης σε περίπου 85% για COD, 99% για TSS και 97% για θολερότητα.

Μια αποτελεσματική διαδικασία καθίζσεως δύο σταδίων με 0.1% οργανο-σεπιόλιθου και 0.1% τροποποιημένου σεπιόλιθου με κρυσταλλικό ιώδες που αλλάζει τις κολλοειδείς ιδιότητες των εκχυλισμάτων οινοποιείων (εισροή COD = 2120-4940 mg/L) παρουσιάστηκε στη μελέτη των Rytwo et al. (2011). Μετά το πρώτο στάδιο της διαδικασίας καθίζησης, το επιφανειακό φορτίο των εναπομεινάντων διασκορπισμένων σωματιδίων μειώθηκε κατά 50%, ενώ μετά το δεύτερο στάδιο επιπλέον 30%. Επιπλέον, σχεδόν πλήρης απομάκρυνση του TSS (98%) και σημαντική μείωση της θολερότητας (44%) επιτεύχθηκαν από τη συνδυασμένη διαδικασία, αν και η αφαίρεση COD ήταν χαμηλή και κυμαινόταν μεταξύ 20-40%. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, οι μεγάλες διαφορές μεταξύ του TSS και της θολερότητας/COD μπορεί να υποδηλώνουν ότι πολύ μικρά διασκορπισμένα σωματίδια αποτελούσαν σε μεγάλο βαθμό την παραμένουσα θολότητα και ότι το υπόλοιπο COD αντιπροσωπεύει προφανώς διαλυμένη οργανική ύλη.

Η ηλεκτροκροκίδωση (HK) αποδείχθηκε μια αποτελεσματική διαδικασία για την απομάκρυνση του COD (έως 42%, εισροής COD = 1500-17000mg/L) και του συνολικού φωσφόρου (TP) (89%, εισροή TP = 13mg/L) ενώ παρατηρήθηκε επίσης μέτρια μείωση του BOD (28%, εισροή BOD = 1500-2500mg/L), όπως αναφέρεται στη μελέτη των Kirzhner et al. (2008). Η προσθήκη 1 L/min O₃ ενίσχυσε ελαφρώς την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας (από 42 έως 48% απομάκρυνση COD), ενώ αντίθετα, η προσθήκη H₂O₂ είχε αρνητική επίδραση. Προκειμένου να ενισχυθεί περισσότερο η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης, εφαρμόστηκε μια διεργασία δύο σταδίων, όπου στο πρώτο στάδιο η εκροή υπέστη επεξεργασία με HK και η προκύπτουσα ροή καθαρίστηκε περαιτέρω σε ένα δεύτερο στάδιο που περιλαμβάνει υδρόβια φυτά Σε αραίωση 1:1 (με γλυκό νερό), μετά από 23 ημέρες επεξεργασίας απομακρύνθηκαν το 97,5 και το 95,6% του BOD με τα επιπλέοντα φυτά *Hydrocotyle umbellata* και *Eichhornia crassipes* και αερισμό, ενώ 98,2% COD επίσης απομακρύνθηκαν. Η βιωσιμότητα ενός οικονομικού μοντέλου αποδείχθηκε για την περίπτωση μονάδας επεξεργασίας 8000 m³/έτος (HK ακολουθούμενη από υδρόβια φυτά) και το λειτουργικό κόστος υπολογίστηκε ίσο με 1,8 €/m³ επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων οινοποιείων. Ο εσωτερικός ρυθμός απόδοσης για το έργο αυτό ήταν 29,5% και ο χρόνος αποπληρωμής 4 έτη, γεγονός που υποδηλώνει τη βιωσιμότητα της διαδικασίας επεξεργασίας. Σε μια μελέτη των Kara et al. (2013) διερευνήθηκε η επεξεργασία των εκχυλισμάτων οινοποιείων από την ηλεκτροκροκίδωση χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικά ηλεκτρόδια (Al

και Fe). Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των ηλεκτροδίων Fe και Al (COD = 25200-28640 mg/L), το χρώμα και η θολερότητα (τιμή εισροής = 2490 NTU) την εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος και το χρόνο λειτουργίας. Όταν χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρόδια Fe, η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης του COD, του χρώματος και της θολερότητας υπολογίστηκαν ως 46,6, 80,3 και 92,3% αντίστοιχα. ενώ όταν χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρόδια Al, η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης του καθενός υπολογίστηκε 48,5% για το COD, 97,2% για το χρώμα και 98,6% για τη θολερότητα, αντίστοιχα. Σύμφωνα με αυτά τα αποτελέσματα, το χρώμα και η θολερότητα μπορούν να απομακρυνθούν επιτυχώς με επεξεργασία HK από εκχυλίσματα οινοποιείων, αλλά η συγκέντρωση COD παραμένει πολύ υψηλή για εκφόρτιση (δηλ. 13,810 και 15,200 mg/L για ηλεκτρόδια Al και Fe, αντίστοιχα) (Kara et al., 2013). Ως εκ τούτου, η διαδικασία HK θα μπορούσε να εφαρμοστεί ως προ- ή μετα-επεξεργασία άλλων τεχνολογιών επεξεργασίας, όπως μια βιολογική επεξεργασία που μπορεί να επιτύχει υψηλότερη αφαίρεση COD.

Οι σημαντικότερες παράμετροι που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα επεξεργασίας των φυσικοχημικών διεργασιών παρουσιάζονται στο Πίνακα 5. Σύμφωνα με αυτές τις μελέτες, η πήξη με χιτοζάνη βρέθηκε να έχει την υψηλότερη αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση του COD (έως 73%). Με βάση τις πληροφορίες που παρουσιάζονται εδώ, είναι προφανές ότι η χρήση εναλλακτικών πηκτικών σε χημικά, όπως για παράδειγμα τα βιοπολυμερή (π.χ. χιτοζάνη), μπορεί να είναι αποτελεσματική για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων, ενώ παράλληλα έχουν το πλεονέκτημα ότι είναι μη τοξικά, μη διαβρωτικά και ασφαλή για τα ζώα και τα φυτά, χωρίς να προκαλεί ρύπανση του περιβάλλοντος.

Πίνακας 5: Παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα των διαφόρων ειδών επεξεργασίας

Φυσικοχημικές διεργασίες	pH, συγκέντρωση πηκτικού/κροκιδωτικού, ταχύτητα και χρόνος ανάδευσης, θερμοκρασία, χρόνος κατακράτησης, τύπος πηκτικού/κροκιδωτικού (χημικό ή βιοπολυμερές) πυκνότητα.
Βιολογικές διεργασίες (αερόβιες, ή αναερόβιες)	BOD, pH, θερμοκρασία, TSS, ποιότητα ιλύος και υπολειμμάτων, μίγμα υγρού και αιωρούμενων σωματιδίων, συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου, αναλογία τροφής/μικροοργανισμούς, χρόνος υδραυλικής κατακράτησης, χρόνος κατακράτησης ιλύος, ανάγκες σε θρεπτικά, κινητική ανάπτυξης και ευαισθησία σε περιβαλλοντικές συνθήκες.

Διήθηση μεμβράνης και διεργασίες διαχωρισμού	pH, πίεση, θερμοκρασία, ροή εκτροφής, ποιοτικά χαρακτηριστικά εισροής (πχ. TSS, θολερότητα, ιόντα, άλατα, οργανικό και ανόργανο φορτίο κλπ), ιδιότητες μεμβρανών (πχ. ειδική επιφάνεια, ίνες μεμβρανών κλπ) πορώδες, δείκτης ρύπανσης, τρόπος λειτουργίας (κλειστό σύστημα ή ανακυκλοφορίας).
---	---

Διεργασίες προηγμένης οξείδωσης	pH, φυσικοχημικές ιδιότητες υγρών αποβλήτων (COD, BOD, TSS κλπ.), τύπος και ποσότητα οξειδωτικών (H_2O_2 , S_2O_8 , κλπ.), τύπος και ποσότητα καταλύτη, φάση του καταλύτη (ομογενής ή ετερογενής), ακτινοβολία (UV ή ηλιακή ακτινοβολία), θερμοκρασία, παρουσία αερίων, διάρκεια επεξεργασίας.
--	--

3.2.2 Βιολογικές διεργασίες

Έχουν εφαρμοσθεί διάφορες βιολογικές διεργασίες για την επεξεργασία των εξεταζόμενων αποβλήτων, όπως συστήματα ενεργού ιλύος, αντιδραστήρας βρόγχου (Jet-Loop Reactor-JLR), αντιδραστήρας διαλείπουσας λειτουργίας (Sequential Batch Reactor-SBR), σύστημα αντιδραστήρα βιοφίλμ σταθερής κλίνης (fixed bed biofilm reactor - FBBR), βιοαντιδραστήρας μικρο-φουσαλίδων αέρα (air micro-bubble bioreactor - AMBB), Περιστρεφόμενοι αντιδραστήρες προσκολλημένης βιομάζας (rotating biological contactor - RBC), βιοαντιδραστήρες μεμβράνης (membrane bioreactors - MBR), αναερόβια χώνευση, αναρρόφηση αναερόβιων στρωμάτων ιλύος (upflow anaerobic sludge blankets - UASB), αναερόβιος αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης (anaerobic fluidized bed reactor - AFBR), αναρροφητική ροή προς το πάνω φίλτρο (upflow anaerobic filter - UAF) και αντιδραστήρα βιοαερίου αναερόβιας κινούμενης κλίνης (anaerobic moving bed biofilm reactor - AMBBR). Οι τεχνητοί υδροβιότοποι, με φυτά που μπορούν να διαχειριστούν και αποτοξικοποιήσουν τα λύματα, έχουν επίσης θεωρηθεί ως μέσο αντιμετώπισης αυτών των αγροτοβιομηχανικών εκροών. Ωστόσο, αυτές οι επεξεργασίες δεν ανήκουν στο άμεσο ερευνητικό πεδίο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, καθώς συνδυάζουν φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες για την απομάκρυνση των μολυσματικών ουσιών και δεν ανήκουν σαφώς σε μία από τις κατηγορίες που παρουσιάζονται εδώ.

Όπως φαίνεται στις μελέτες που παρουσιάζονται παρακάτω, τα COD, BOD, ολικό άζωτο (TN) και ολικός φώσφορος (TP) είναι οι συχνότερες παράμετροι που χρησιμοποιούνται για

τον προσδιορισμό της αποτελεσματικότητας των βιολογικών διεργασιών για την επεξεργασία των λυμάτων των οιοποιείων.

Η βιολογική επεξεργασία θεωρείται φιλική προς το περιβάλλον και, στις περισσότερες περιπτώσεις, οικονομικά αποδοτική. Παρόλα αυτά, δεν είναι σε θέση να απομακρύνει επαρκώς την οργανική ύλη που υπάρχει σε υψηλά επίπεδα συγκέντρωσης στα λύματα των οιοποιείων και ως εκ τούτου ορισμένες ιδιαίτερες τοξικές ενώσεις μπορεί να αποικοδομηθούν τόσο αργά ώστε να θεωρηθούν μη αποικοδομήσιμες. Επιπλέον, εν μέρει λόγω της έλλειψης μιας αποτελεσματικής παραμέτρου παρακολούθησης για τη βιομάζα και το διαλείπον φορτίο, τα βιολογικά συστήματα σπάνια μπορούν να μεγιστοποιήσουν την αποτελεσματικότητά τους. Τα απόβλητα της οιοποιίας είναι υψηλά σε COD και χρώμα, γενικά όξινα και μπορεί να περιέχουν φαινολικά είδη που μπορούν να αναστείλουν τα συστήματα βιολογικής επεξεργασίας (Strong et al., 2008). Έτσι, πρέπει να ληφθεί μέριμνα για την επιλογή των χρησιμοποιούμενων μικροοργανισμών και για την προσαρμογή τους στην επεξεργασία αυτών των αποβλήτων. Επιπλέον, είναι πολύ γνωστό ότι ο έλεγχος των βιολογικών διεργασιών είναι δύσκολος, καθώς η βακτηριακή ανάπτυξη επηρεάζεται από μεγάλο αριθμό παραγόντων (Πίνακας 5).

Ιδιαίτερη αναφορά αξίζει να γίνει στους βιοαντιδραστήρες διαλείποντος έργου (SBR) λόγω της εύκολης διαχείρισής τους αλλά και του χαμηλού κόστους. Οι μονάδες οιοποιείων, όσο μικρές και αν είναι παράγουν απόβλητα που λόγω της επικινδυνότητάς χρίζουν επεξεργασίας, πριν την απόρριψή τους στο περιβάλλον ή στο αστικό δίκτυο αποχέτευσης. Όμως όσο μικρότερη είναι μια μονάδα, τόσο οικονομικότερη και απλή σε λειτουργία λύση χρειάζεται. Οι βιολογικές διεργασίες ενδείκνυνται για αυτές τις κατηγορίες επιχειρήσεων ή ανεξάρτητων καλλιεργητών, καθώς τα υγρά απόβλητα οιοποίησης είναι εύκολα βιοδιασπώμενα. Για τη δημιουργία και λειτουργία μιας μονάδας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων SBR είναι απαραίτητα τα εξής:

- Δυο δεξαμενές αποθήκευσης και ενδιάμεση αντλία μεταφοράς των αποβλήτων
- Δεξαμενή αερόβιας επεξεργασίας
- Δεξαμενή καθίζησης
- Δεξαμενή διατήρησής
- Αντλία απορρόφησης για την απομάκρυνση των υδάτων μετά την καθίζηση.

Τα απόβλητα εναποτίθενται στη δεξαμενή και για τον εκάστοτε όγκο προστίθεται 10% επιπλέον ενεργή ιλύς. Η προ-επεξεργασία, που διαρκεί μια εβδομάδα είναι συνεχής,

επιτυγχάνεται έτσι η αποφυγή συσσώρευσης βιομάζας και η ομογενοποίηση των αποβλήτων με την παραγόμενη βιομάζα. Με το πέρας της εβδομάδας ξεκινάει η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Αρχικά τα λύματα υπόκεινται σε αερισμό και ανάδευση για 20 ώρες, στη συνέχεια καθιζάνουν για 3 ημέρες και διαχωρίζονται με αντλία, όπου τα λύματα μεταφέρονται στη δεξαμενή αερόβιας χώνευσης. Ακολουθεί επανεκκίνηση της ανάδευσης με αερισμό για 4 ώρες όπου και ολοκληρώνεται η επεξεργασία. Η απλοποιημένη αυτή διαδικασία καθίσταται ιδανική επιλογή για μικρά οινοποιεία (Arvanitoyannis, 2006).



Εικόνα 11: Κύκλος λειτουργίας της τεχνολογίας SBR (πηγή: <http://www.thewatertreatments.com>).

Όπως κάθε διεργασία, έτσι και η εξεταζόμενη, χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, όπως παρουσιάζονται ακολούθως:

Πλεονεκτήματα:

- Εκροή υψηλής ποιότητας: μείωση των ρύπων, αμμωνία κατά 96% και φωσφορικά κατά 88%.
- Αποτελεί ταυτόχρονα σύστημα αποθήκευσης και επεξεργασίας. Το υλικό είναι εφικτό να αποθηκεύεται τις ώρες αιχμής και η επεξεργασία να ξεκινάει σε ώρες ηρεμίας για το εκάστοτε οινοποιείο.
- Δεν υπάρχει εξοπλισμός που να απαιτεί εργατική εξειδίκευση για την χρήση του.

Μειονεκτήματα:

- Διατάραξη λειτουργίας από τυχόν υψηλή ή μη ελεγχόμενη ροή. Αποφεύγεται με σωστό σχεδιασμό.
- Συχνή και λεπτομερής συντήρηση των μέσων παρακολούθησης και των αυτοματισμών.
- Υψηλή κατανάλωση ενέργειας.
- Υπάρχει πιθανότητα,, αν και σπάνια, να χρειαστεί να παρέμβει το προσωπικό στη διαδικασία ώστε να εξισορροπηθεί το υλικό στη δεξαμενή, κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας. (<http://www.thewatertreatments.com>)

3.2.3 Διαδικασίες αερόβιας μικροβιολογικής επεξεργασίας

Τα συστήματα αερόβιας επεξεργασίας χρησιμοποιούνται συνήθως για την επεξεργασία των λυμάτων από το οινοποιείο, λόγω της υψηλής απόδοσης και της ευκολίας χρήσης τους. Η βιολογική επεξεργασία των λυμάτων του οινοποιείου ξεκίνησε πριν από είκοσι χρόνια, με τη συμβατική ενεργό ιλύ να παρέχει μια απλή, ευέλικτη και οικονομική επεξεργασία για την εξαιρετικά μεταβλητή ροή και τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων του οινοποιείου, επιτυγχάνοντας απομάκρυνση COD μέχρι και 98% (τιμή εισροής = 2000-9000 mg/L) (Fumi et al., 1995), 85% για P-PO₄ (Petruccioli et al., 2000) και 50% για BOD₅ (Beck et al., 2005). Σύμφωνα με τους Fumi et al. (1995), η μονάδα επεξεργασίας ενεργού ιλύος μπορεί να αντέξει μεγάλες διαφορές στο υδραυλικό φορτίο και το φορτίο ρύπανσης. Άλλοι σημαντικοί παράγοντες που ευνοούν την οικονομική λειτουργία του φυτού, σύμφωνα με τη μελέτη αυτή, ήταν η μικρή ποσότητα παραγόμενης ιλύος (COD=0,065 kg/kg TSS), η απουσία χρήσης διορθωτών pH, παραγόντων καθίζησης και θρεπτικών ουσιών, το χαμηλό επίπεδο του ανθρώπινου δυναμικού που απαιτείται για τη διαχείριση της διαδικασίας και του κατακόρυφου σχεδιασμού, ο οποίος μειώνει την επιφάνεια του αποτυπώματος που καταλαμβάνεται. Στη μελέτη των Petruccioli et al. (2000), την αποτελεσματικότητα της διεργασίας ενεργού ιλύος για την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου από τα απόβλητα του οινοποιείου εκτιμήθηκε μέσω της λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα στήλης με φυσαλίδες αέρα, βιοαντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης και βιοαντιδραστήρα πακεταρισμένης κλίνης. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η υψηλότερη αποτελεσματικότητα λήφθηκε από την διεργασία βιοαντιδραστήρα στήλης με φυσαλίδες αέρα (απομάκρυνση 92,2% COD, τιμή εισόδου = 800-11000 mg/L). Επιπλέον, όπως αναφέρθηκε από τους Beck et al. (2005), η υδραυλική βελτιστοποίηση της γραμμής επεξεργασίας θα μπορούσε να επιτευχθεί με την εγκατάσταση δύο αντιδραστήρων ενεργού ιλύος αντί για ένα (41% απομάκρυνση COD αντί για 16%, τιμή εισροής = 203-2120 mg/L). Η εγκατάσταση ενός δευτερεύοντος διαυγαστήρα

μεταξύ αυτών των δύο αντιδραστήρων βελτίωσε περαιτέρω την ποιότητα της επεξεργασίας μειώνοντας το BOD₅ και το COD κατά 50%.

Μία σημαντικά υψηλή απόδοση στην απομάκρυνση COD (90%) και στην αφαίρεση ολικού αζώτου (TN) (60%) έχει παρατηρηθεί με τη συν-επεξεργασία των υγρών αποβλήτων οινοποιείου και των λυμάτων αποχέτευσης σε μονάδα ενεργού ιλύος πλήρους κλίμακας (Bruculeri et al., 2005). Η μονάδα επεξεργασίας λυμάτων που εξετάστηκε σε αυτή την μελέτη πραγματοποίησε μια εκτεταμένη διαδικασία οξείδωσης κατά τη διάρκεια του τρύγου (τέσσερις μήνες το χρόνο) και μια διαδικασία προ-απονιτροποίησης/οξείδωσης κατά τη διάρκεια του υπολοίπου του έτους. Ο παρατηρούμενος συντελεστής απόδοσης για την ανάπτυξη της βιομάζας (σε kg MLVSS/kg COD που αφαιρέθηκαν) ήταν σχεδόν ο ίδιος, κυμαινόμενος από 0,24 έως 0,28, παρά την αύξηση του φορτίου COD στην επιρροή κατά τη διάρκεια του τρύγου (περίπου δύο φορές υψηλότερα από τον Σεπτέμβριο έως τον Δεκέμβριο από συγκριτικά με το υπόλοιπο έτος, 5480 kg/d έναντι 2515 kg/d). Αυτό θα μπορούσε να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη ότι τα ποσοστά αναπνοής κατά τη διάρκεια του τρύγου ήταν σαφώς υψηλότερα σε σύγκριση με εκείνα που παρατηρήθηκαν κατά τη συνήθη περίοδο (Ιανουάριος-Απρίλιος).

Ο αντιδραστήρας διαλείπουσας λειτουργίας (SBR) φαίνεται να είναι μια πολύ αποτελεσματική διαδικασία για την επεξεργασία αποβλήτων οινοποιείων (εισερχόμενο COD = 5200-17900 mg/L), αποδίδοντας 95% απομάκρυνση COD, 97,5% BOD₅ και απομάκρυνση ολικού αζώτου (TN) και ολικού φωσφόρου (TP) 50% και 88% αντίστοιχα (Torrijos & Moletta, 1997). Αυτά τα αποτελέσματα, μαζί με το χαμηλό κόστος κεφαλαίου και το μέτριο λειτουργικό κόστος, έδειξαν ότι η διαδικασία είναι κατάλληλη για την απόρριψη λυμάτων από μικρά οινοποιεία (δηλ. 730 kL/yr).

Σύμφωνα με τους Petruccioli et al. (2002) και Eusébio et al. (2004), οι αντιδραστήρες ενεργού ιλύος με βρόχο (JLRs) βρέθηκαν ικανοί να επιτύχουν υψηλές αποδόσεις από την απομάκρυνση οργανικής ύλης (80-90%, εισροή COD = 800-27200 mg/L), ενώ η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης ολικού φωσφόρου και οι ολικών φαινολικών ενώσεων (TPh) ήταν μεγαλύτερες από 85% και έως 75% αντίστοιχα. Ενδεχομένως, η υψηλή απόδοση απομάκρυνσης TPh που παρατηρήθηκε σε αυτές τις μελέτες οφειλόταν στο συνδυασμένο αποτέλεσμα των μικροοργανισμών που ήταν σε θέση να αποικοδομούν τις φαινολικές ενώσεις (π.χ. *Pseudomonas*) και στις ευνοϊκές συνθήκες υψηλής οξείδωσης που δημιουργούνται από την έντονη ανάδευση και είναι χαρακτηριστικό αερισμού του μελετώμενου συστήματος. Επιπλέον, αν και η αερόβια επεξεργασία των αποβλήτων

οινοποιείων με τη χρήση αυτών των αντιδραστήρων διαπιστώθηκε ότι είναι εφικτή από τεχνικής πλευράς, η καθίζηση της ιλύος έρχιζε βελτιστοποίησης, παρόλο που ήταν συχνά εντός αποδεκτών ορίων. Στη μελέτη των Eusébio et al.(2004), η λειτουργία ενός JLR για περισσότερο από 1 έτος προκάλεσε την επιλογή των εγκλιματισμένων μικροοργανισμών, διατηρώντας ένα υψηλό βαθμό μετατροπής και παραγωγικότητας, και υποδεικνύοντας καλή προσαρμογή του μικροβιακού φορτίου που αναπτύχθηκε αρχικά. Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης δείχνουν ότι αναπτύχθηκε μια συγκεκριμένη μικροβιακή κοινοπραξία μετά από αρκετό χρόνο λειτουργίας και σταθερές συνθήκες βιοαντιδραστήρα, αποδίδοντας επαρκή απομάκρυνση COD (> 80%, τιμή εισροής = 3100-27200 mg/L). Τα κυρίαρχα προϊόντα απομόνωσης βρέθηκαν να ανήκουν στα γένη *Bacillus* και *Pseudomonas*. Αργότερα στο πείραμα, απομονώθηκε ο *Saccharomyces cerevisiae*, ένας τυπικός ενδογενής μικροοργανισμός στα λύματα, αν και η παρουσία του μπορεί να σχετίζεται με την ανάπτυξη βιοφίλμ. Αυτό συμφωνούσε επίσης με τη μελέτη των Petruccioli et al. (2002), όπου τα περισσότερα στελέχη ανήκουν στο γένος *Pseudomonas* και στο μύκητα *S. cerevisiae*.

Αντίθετα, οι περιστρεφόμενοι αντιδραστήρες προσκολλημένης βιομάζας (RBC) αποδείχθηκε ότι είναι ένα αναποτελεσματικό βιολογικό σύστημα για την επεξεργασία των λυμάτων από το οινοποιείο, καθώς μείωσε ελάχιστα το COD, κατά 23-43% (τιμή εισροής = 3828-8000 mg/L) (Coetzee et al., 2004). Ένα σημαντικό αποτέλεσμα για την ερευνητική κοινότητα είναι ότι οι ζυμομύκητες διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη βιοαποικοδόμηση των εκχυλισμάτων οινοποιείων στα συστήματα RBC. Ειδικότερα, ένα από τα προϊόντα απομόνωσης ζύμης, MEA5, ήταν σε θέση να μειώσει το COD κατά 95% μέσα σε 24 ώρες υπό συνθήκες αερισμού (Petruccioli et al., 2000). Σε αυτή τη μελέτη, τα περισσότερα κυρίαρχα προϊόντα απομόνωσης ζυμομύκητα στα μικροβιακά βιοφίλμ που ταυτοποιήθηκαν με τις αλληλουχίες rDNA, περιλάμβαναν *S. cerevisiae*, *Cattleya intermedia*, *Hanseniaspora uvarum* και *Pichia embranaefaciens*. Όλα αυτά τα είδη συνδέονται φυσικά με τα σταφύλια (δηλ. ζύμες που υπάρχουν σε υγιή και σάπια σταφύλια και ζυμομύκητες που προστέθηκαν κατά τη διάρκεια της ζύμωσης του κρασιού) και με εξαίρεση τον *H. uvarum*, είναι σε θέση να σχηματίσουν είτε απλές είτε περίτεχνες ψευδοϋφές. Αυτό συμφωνεί επίσης με τη μελέτη των Coetzee et al. (2004) όπου τα βιοφίλμ που αναπτύχθηκαν πάνω σε υαλοπίνακες στα απόβλητα του οινοποιείου αποτελούσαν κατά κύριο λόγο ζύμες και λιγότερο βακτήρια. Εντούτοις, στην τελευταία μελέτη μόνο ένα από τα προϊόντα απομόνωσης ζυμομυκήτων (δηλ. *H. Uvarum*) δημιούργησε σχηματισμό τέτοιο ώστε αυτός ο ζυμομύκητας μπορεί να προσκολλάται σε επιφάνειες και συνεπώς μπορεί να είναι ικανός να προκαλέσει σχηματισμό

βιοφίλμ. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι αν και τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στις προαναφερθείσες μελέτες έδωσαν στοιχεία που ενισχύουν υφιστάμενη γνώση για τους οργανισμούς που σχετίζονται με βιοφίλμ, απαιτούνται πιο διεξοδικές έρευνες για την καλύτερη κατανόηση της φύσης και της δυναμικής των ζυμών εντός των μικροβιακών βιοφίλμ. Συνοπτικά, λαμβάνοντας υπόψη τις εποχιακές διακυμάνσεις των αποβλήτων που απορρίπτονται από τα οινοποιεία, τα συστήματα RBC θα μπορούσαν να είναι ένα αποτελεσματικό σύστημα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας για τη μείωση του COD σε επίπεδα που διευκολύνουν περαιτέρω επεξεργασία από άλλες βιολογικές ή χημικές διεργασίες (Αξαπούλου, 2017)

, Η επεξεργασία των εκχυλισμάτων οινοποιείων σε έναν βιοαντιδραστήρα μικρο-φυσαλίδων αέρα (AMBB) σε συνθήκες κλειστού συστήματος έδειξε υψηλή απόδοση απομάκρυνσης COD και TPh, μέχρι 98,6% και 94%, αντίστοιχα, μετά από 15 ημέρες επεξεργασίας (Oliveira et al., 2009). Σε διεργασίες συνεχούς ροής, το σύστημα AMBB έφερε αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης COD 93%, η οποία βρέθηκε να είναι ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση ρύπων που τροφοδοτούνται στον βιοαντιδραστήρα. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν είναι συγκρίσιμα και ακόμη καλύτερα από εκείνα που αναφέρθηκαν από τους Petruccioli et al. (2002) και Eusébio et al. (2004) (απομάκρυνση COD έως 90%), με το πλεονέκτημα της χαμηλής παραγωγής ιλύος.

Ένα σύστημα αντιδραστήρα βιοφίλμ σταθερής κλίνης (FBBR) που χρησιμοποιήθηκε στη μελέτη των Andreottola et al. (2005), επιτυγχάνεται υψηλή απόδοση ακόμη και υπό υψηλότερες διακυμάνσεις ροής και φορτίου (91% απομάκρυνση COD κατά μέσο όρο, τιμή εισροής = 7130 mg/L), με καλή καθίζηση της ιλύος, χωρίς προβλήματα συσσώρευσης. Σε αυτή τη συγκεκριμένη μελέτη, η δυσκολία επίτευξης περαιτέρω χαμηλότερων συγκεντρώσεων COD στην εκροή οφειλόταν στο μη βιοαποικοδομήσιμο διαλυτό κλάσμα του COD (ίσο με 9,8% κατά μέσο όρο κατά τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου). Το 1^ο στάδιο του FBBR συνέβαλε κατά το μεγαλύτερο μέρος στην οξείδωση του βιοαποικοδομήσιμου COD, ενώ το 2^ο στάδιο κατασκευάστηκε μόνο για τον καθαρισμό των αποβλήτων του πρώτου σταδίου σε περίπτωση παρουσίας βραδέως βιοαποικοδομήσιμου COD ή στην περίπτωση της εκροής κορυφών. Επιπλέον, διεξάγοντας παράλληλα δύο παράλληλες δοκιμές (το πρώτο με ακατέργαστα απόβλητα οίνου και το δεύτερο με φιλτραρισμένα λύματα) ελήφθη το ίδιο αναπνευστικό σύστημα, υποδεικνύοντας ότι ο ρυθμός απορρόφησης οξυγόνου εξαρτάται κυρίως από τις κολλοειδείς και διαλυτές ενώσεις.

Δύο αντιδραστήρες βιολογικού φίλτρου εργαστηριακής κλίμακας κατασκευάστηκαν για να προάγουν την επεξεργασία δύο διαφορετικών κλασμάτων εκχυλισμάτων οινοποιείων:

- (i) απόβλητα από την περιοχή παραγωγής (εισροή COD = 10649 mg/L) και
- (ii) απόβλητα από την περιοχή όπου διεξήχθη το πλύσιμο των μπουκαλιών και η εμφιάλωση του κρασιού (εισερχόμενο COD = 836mg/ L) (40).

Στα απόβλητα της πρώτης κατηγορίας αφαιρείται κατά μέσο όρο το 90% του COD, αν και δεν αφαιρέθηκε το άζωτο. Αντίθετα, η απομάκρυνση του COD στην 2^η κατηγορία ήταν 82% και η αφαίρεση του αζώτου ήταν 31%.

Οι αερόβιες λεκάνες (*aerobic lagoons/aerobic basins*) μπορούν να είναι σχετικά αποτελεσματικές για την απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων από τα απόβλητα οινοποιείων, επιτυγχάνοντας 91% απομάκρυνση COD (τιμή εισόδου = 8700 mg/L) μετά την 21^η ημέρα λειτουργίας, όπως αποδεικνύεται σε πιλοτικές μελέτες που έγιναν από τους Montalvo et al. (2010). Αυτή η μέγιστη αποτελεσματικότητα διατηρήθηκε ουσιαστικά σταθερή μέχρι το τέλος των πειραμάτων (δηλ. 54 ημέρες), όπου για μια ακόμη φορά παρατηρήθηκε ότι ένα μικρό κλάσμα του COD αυτού του αποβλήτου δεν είναι βιοαποικοδομήσιμο ή ανθεκτικό στην αερόβια αποικοδόμηση ($\sim 790 \pm 39$ mgCOD/L) , συμφωνώντας με τη μελέτη των Andreottola et al. (2005).

Τέλος, διαπιστώθηκε ότι η αποτελεσματικότητα των βιοαντιδραστήρων μεμβράνης (MBRs) για την επεξεργασία των εκροών των οινοποιείων ήταν σημαντικά υψηλή (> 97% όσον αφορά το COD, τιμή εισόδου = 1000-13448 mg/L) (Artiga et al., 2005, Valderrama et al., 2012). Σύμφωνα με τους Artiga et al. (2005), η συσσώρευση στερεών ως πτητικά αιωρούμενα στερεά στον αντιδραστήρα προκάλεσε μείωση της περιεκτικότητας οξυγόνου του συστήματος κατά τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου των 50 ημερών. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι όταν το σύστημα MBR λειτουργεί σε υψηλότερη συγκέντρωση βιομάζας, παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης O₂ στον αντιδραστήρα. Επιπλέον, απαιτήθηκε συχνότερα καθαρισμός συντήρησης, ενώ η αύξηση της βιομάζας δεν ενίσχυσε την εκροή COD. Στη μελέτη των Valderrama et al. (2012) μετρήθηκαν οι μέσες συγκεντρώσεις μικροβιακών παραμέτρων, όπως παράσιτα, στο ρεύμα εκροής τόσο σε συμβατικές μονάδες ενεργού ιλύος (CAS) όσο και σε MBR. Αυτές οι παράμετροι βρέθηκαν να είναι σε συστήματα MBR από ότι για τις συμβατικές μονάδες ενεργού ιλύος, επιβεβαιώνοντας έτσι ότι η διαδικασία CAS απαιτεί μια πρόσθετη επεξεργασία για να επιτευχθούν οι μικροβιακές απαιτήσεις για σκοπό επαναχρησιμοποίησης νερού. Επιπλέον, σε

αυτή τη μελέτη πραγματοποιήθηκε εκτίμηση λειτουργικού κόστους και για τις δύο τεχνολογίες, με βάση μόνο την κατανάλωση ενέργειας και χημικών, που δείχνει ότι οι μονάδες CAS και MBR έχουν παρόμοιο λειτουργικό κόστος ίσο με 0,38 και 0,40 €/m³ αντίστοιχα. Η επίδραση άλλων λειτουργικών εισροών κόστους (δηλ. αντικατάσταση της μεμβράνης ή το κόστος εργασίας κ.λπ.) δεν εξετάστηκε σε αυτή τη μελέτη (θεωρήθηκε ίση και για τις δύο μονάδες).

Η πιο αποτελεσματική αερόβια βιολογική διαδικασία βρέθηκε ότι είναι η MBR, η οποία είναι μια σχετικά αναδυόμενη τεχνολογία που προσφέρει πολύ καλές εμπορικές προοπτικές, αποδίδοντας την υψηλότερη απομάκρυνση COD κατά 97% και σχεδόν πλήρη απομάκρυνση του TSS (99 %). Σε σύγκριση με τα συμβατικά συστήματα αναστολής ανάπτυξης (πχ. συμβατική μονάδα ενεργού ιλύος) το σύστημα MBR έχει τα ακόλουθα πλεονεκτήματα:

1. βραχύτερο υδραυλικό χρόνο παραμονής,
2. μικρότερη παραγωγή ιλύος,
3. πιο σταθερή λειτουργία,
4. μειωμένη συχνότητα εμφάνισης διαταραχών της διαδικασίας,
5. ταυτόχρονη νιτροποίηση-απονιτροποίηση.

Ωστόσο, ορισμένα από τα μειονεκτήματα των MBR περιλαμβάνουν

1. υψηλό κόστος για τις μεμβράνες,
2. περιορισμένα δεδομένα για τη διάρκεια ζωής της μεμβράνης και, κατά συνέπεια, ένα πιθανό υψηλό κόστος περιοδικής αντικατάστασης της μεμβράνης,
3. υψηλό κόστος καθαρισμού μεμβρανών, σε σύγκριση με συμβατικές διεργασίες αιωρούμενης ανάπτυξης,
4. πιθανή ρύπανση της μεμβράνης η οποία επηρεάζει την ικανότητα επεξεργασίας ,
5. η ιλύς ως απόβλητο από τη διαδικασία μπορεί να είναι πιο δύσκολο να αποξηραθεί.

Δεδομένου ότι τα απόβλητα των οινοποιείων μπορούν να απορρίπτονται στο περιβάλλον κυρίως για αρδευτικούς σκοπούς, είναι σημαντικό να τηρούνται τα τοπικά περιβαλλοντικά όρια κάθε χώρας. Νομοθετικές πολιτικές, είτε σε ευρωπαϊκό είτε σε εθνικό επίπεδο εντός ΕΕ, δεν υπάρχουν όσον αφορά την επεξεργασία και διάθεση των αποβλήτων οινοποιείων. Η επιβολή ορίων που να περιλαμβάνονται στην υπάρχουσα νομοθεσία για την απόρριψη λυμάτων θα μπορούσε να αποτελέσει ένα υπεύθυνο και επείγον βήμα για την προστασία του περιβάλλοντος και των υδάτινων πόρων. Η Οδηγία [91/271/ EOK](#) του Ευρωπαϊκού Συμβουλίου σχετικά με την επεξεργασία των αστικών λυμάτων καθορίζει τα ανώτατα όρια

των 125 mg/L COD, 25 mg/L BOD₅ και 35 mg/L TSS για επεξεργασμένα αστικά λύματα τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για άρδευση και να εκφορτώνονται σε φράγματα νερού και άλλα υδατικά συστήματα. Σύμφωνα με αυτό, είναι προφανές ότι απαιτείται περαιτέρω προεπεξεργασία ή μετατροπή των αποβλήτων οινοποιείων που έχουν ήδη υποστεί επεξεργασία με αερόβιες βιολογικές διεργασίες, πριν από τη διάθεσή τους στο περιβάλλον. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το υπόλοιπο COD είναι γενικά υψηλότερο από τα όρια που καθορίζονται στην παρούσα Οδηγία, όπως φαίνεται στο σχήμα 3β) (δηλαδή, κυμαίνεται από 175 έως 4200 mg/L, με εξαίρεση τα συστήματα MBR και CAS, όπου οι μέσες απομένουσες COD τους ήταν περίπου 75 mg/L (Artiga et al., 2005), 50 mg/L (Massot et al., 2010), 82 mg/L (Oliviera et al., 2009) και 46 mg/L (Ramond et al., 2013).

3.2.4 Διεργασίες αναερόβιας μικροβιολογικής επεξεργασίας

Τα λύματα των οινοποιείων μπορούν επίσης να υποβληθούν σε επεξεργασία με διεργασίες αναερόβιας βιολογικής επεξεργασίας. Η αναερόβια χώνευση χρησιμοποιείται για την επεξεργασία των οργανικών αποβλήτων, επιτυγχάνοντας έτσι ταυτόχρονα μείωση του όγκου αυτών, αλλά και παραγωγή βιοαερίου. Κατά τη διαδικασία της επεξεργασίας το παραγόμενο βιοαέριο συλλέγεται και επαναχρησιμοποιείται ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας. Οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία αποικοδομούν το οργανικό φορτίο. Τρία είναι τα βασικά βήματα της διαδικασίας: η υδρόλυση, η οξίνιση και τέλος η παραγωγή βιοαερίου. Αρχικά, η οργανική ουσία που τίθεται προς επεξεργασία είναι πλούσια σε ένζυμα όπως η κυτταρινάση, η αμυλάση και η λιπάση. Η κατανάλωση αυτών των ενζύμων από βακτήρια έχει ως αποτέλεσμα τη διάσπαση και αποσύνθεση των υδατανθράκων, των λιπιδίων και των πρωτεϊνών. Αυτό το στάδιο είναι η διαδικασία της υδρόλυσης. Στη συνέχεια, τα προϊόντα της υδρόλυσης μετατρέπονται σε οξικό οξύ (CH₃COOH), υδρογόνο (H₂) και διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Στο στάδιο αυτό, της οξίνισης, τα βακτήρια παράγουν οξέα που έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία αναερόβιων συνθηκών, απαραίτητων για την παραγωγή του βιοαερίου. Προκειμένου να διατηρηθούν σταθερές οι συνθήκες είναι αναγκαία η παροχή ενέργειας, καθώς τα βακτήρια αδυνατούν να πετύχουν τη σταθερότητα των συνθηκών των χημικών αντιδράσεων χωρίς εξωτερική ενέργεια.

Το βιοαέριο που παράγεται, είναι ουσιαστικά μεθάνιο, και παράγεται λόγω της αποσύνθεσης ενώσεων χαμηλού μοριακού βάρους. Μεθανογενή βακτήρια σχηματίζουν μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, χρησιμοποιώντας υδρογόνο, οξυγόνο και οξικό οξύ. Η παραγωγή

μεθανίου σχετίζεται με την διάρκεια των αναερόβιων συνθηκών. Η διάρκεια και η σταθερότητα των συνθηκών είναι πολύ σημαντικές, καθώς τα μεθανογενή βακτήρια είναι ευαίσθητα στην αλλαγή περιβαλλοντικών συνθηκών.

Η συνεργασία των βακτηρίων είναι σημαντική για την ολοκλήρωση της διαδικασίας. Σε κάθε επεξεργασία, αναερόβια ή αερόβια, τα βακτήρια που συμμετέχουν είναι διαφορετικού τύπου. Για την παραγωγή μεθανίου σε αναερόβιες συνθήκες, τα βακτήρια πρώτα δημιουργούν τις απαιτούμενες συνθήκες, και στη συνέχεια τα μεθανογενή βακτήρια καταναλώνουν τα παραγόμενα οξέα για την δημιουργία μεθανίου. Απουσία των μεθανογενών βακτηρίων, και μη κατανάλωση των οξέων, θα οδηγούσε σε δημιουργία τοξικών συνθηκών και θανάτωση όλων των μικροοργανισμών. Γίνεται λοιπόν, εύκολα αντιληπτή η αναγκαιότητα της συνεργιστικής δράσης των βακτηρίων.

Η αναερόβια χώνευση ως διαδικασία επεξεργασίας αποβλήτων είναι ευρέως χρησιμοποιούμενη στις βιομηχανίες που παράγουν απόβλητα υψηλού οργανικού φορτίου. Τα οиноποιεία, όντας μία από αυτές, χρησιμοποιούν τη μέθοδο αυτή. Η αποτελεσματικότητα της αναερόβιας χώνευσης σε λύματα οиноποιείων είναι ιδιαίτερα υψηλή, επιτυγχάνοντας απομάκρυνση COD σε ποσοστά 90 – 95%, ενώ η παραγωγή βιοαερίου κυμαίνεται σε 400-600 L/kg COD. Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί για την εκτίμηση της αποτελεσματικότητας των διάφορων εφαρμοζόμενων μεθόδων αναερόβιας χώνευσης.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που αναφέρθηκαν στη βιβλιογραφία, ο αναερόβιος αντιδραστήρας διαλείποντος έργου (ASBR) μπορεί να επιτύχει σημαντική απομάκρυνση COD, μεγαλύτερη από 98% (εισροή COD = 8600 mg/L), με υδραυλικό χρόνο παραμονής 2,2 ημέρες (Ruiz et al., 2002). Επιπλέον, τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης έδειξαν ότι (i) η οξίνιση της οργανικής ύλης και η μεθάνωση του πτητικού λιπαρού οξέος ακολουθούν αντιδράσεις μηδενικής τάξης, ενώ (ii) η επίδραση επί του ρυθμού παραγωγής αερίου.

Ο τύπος της ιλύος (π.χ. κοκκώδης, λυματολάσπη, κλπ.) που έχει κατανεμηθεί σε UASB, παίζει σημαντικό ρόλο στη μείωση του χρόνου έναρξης του βιοαντιδραστήρα και στην αύξηση της απόδοσής του (Keyser et al., 2003). Όταν χρησιμοποιήθηκε κοκκώδης ιλύς εμπλουτισμένη με *Enterobacter sakazakii*, βρέθηκε ότι είναι απαραίτητη η μικροβιακή ρύθμιση για να βοηθηθούν οι κόκκοι να εγκλιματιστούν στο αποχετευτικό απόβλητο του ελαιοτριβείου με έλλειψη υδατανθράκων. Αυτό το βήμα μείωσε τον χρόνο έναρξης του UASB σε μόλις 17 ημέρες με απομάκρυνση COD μεγαλύτερη από 90% (τιμή εισροής =

2595mgL⁻¹), σε σύγκριση με την απομάκρυνση COD που επιτεύχθηκε όταν στον βιοαντιδραστήρα εισάχθηκε συμβατική ιλύς (<70%, μετά από 90 ημέρες), η οποία μείωσε σημαντικά το συνολικό λειτουργικό κόστος.

Η απόδοση της ανακύκλωσης για την αναερόβια χώνευση των λυμάτων μπορεί να είναι υψηλή, έως και 85-95% (εισροή COD = 7021-22000 mg/L), ενώ η παραγωγή βιοαερίου βρέθηκε μεταξύ 400 και 600 L/ kg COD (Daffonchio et al., 1998, Moletta et al., 2005), με περιεκτικότητα σε μεθάνιο 60 έως 70%. Η απόδοση του αντιδραστήρα αναερόβιας χώνευσης υπό τις ίδιες συνθήκες (εισροή COD, όγκος οργανικού φορτίου) ήταν πάντοτε χαμηλότερη στα οινοποιεία παραγωγής κόκκινου οίνου συγκριτικά με αυτά λευκού. Διαφορές μεταξύ εκροών λευκών και κόκκινων κρασιών παρατηρήθηκαν επίσης για απομάκρυνση COD (92 έναντι 85%, αντίστοιχα), και παραγωγή μεθανίου (0,35 έναντι 0,44 L/g COD, αντίστοιχα). Οι διαφορές αυτές οφείλονται κυρίως στα διαφορετικά χαρακτηριστικά που έχουν αυτά τα δύο απόβλητα όσον αφορά τη συνεισφορά των λιπαρών πτητικών οξέων και του συνολικού COD. Πιο συγκεκριμένα, στις εκροές που προέρχονται από παραγωγή λευκού οίνου, το οξικό οξύ ήταν το κύριο οξύ, ενώ στις αντίστοιχες του κόκκινου η εισροή οξικού οξέος ήταν μόνο το 25% των συνολικών πτητικών λιπαρών οξέων.

Επιπλέον, ο αναερόβιος αντιδραστήρας με ιζήματα ιλύος (upflow sludge bed-filter USBF) παρουσίασε πολύ σύντομες περιόδους εκκίνησης μετά από σύντομη ή μακρά διακοπή λειτουργίας της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων και επανήλθε γρήγορα στην κανονική λειτουργία μετά από πλήρη αποσταθεροποίηση λόγω οργανικής υπερφόρτωσης (Molina et al., 2007). Πραγματοποιείται σημαντική απομάκρυνση COD, 96-98%, (εισροή COD = 8000 mg/L) και υψηλή συγκέντρωση μεθανίου στο βιοαέριο (70-74%), καθιστώντας την διαδικασία κατάλληλη για την ανάκτηση ενέργειας. Η καλή απόδοση αυτού του αντιδραστήρα σύμφωνα με τους συγγραφείς οφείλεται στην υψηλή ποιότητα της παραγόμενης ιλύος, η οποία μετά τη συσσώρευσή της στον αντιδραστήρα παραμένει σταθερή κατά την διάρκεια της λειτουργίας.

3.2.5 Υγρή οξείδωση

Η υγρή οξείδωση είναι μια διαδικασία οξείδωσης υδατικής φάσης, που λαμβάνει χώρα σε υψηλή πίεση και θερμοκρασίες 125 έως 300 °C με χρήση οξυγόνου ή αέρα, και αφορά οργανικές και οξειδωμένες ανόργανες ουσίες. Η αρχική της εφαρμογή πραγματοποιήθηκε με στόχο την απομάκρυνση οργανικών ενώσεων από την υδατική φάση των αποβλήτων, και την οξείδωση αυτών σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Πρόκειται για μια φιλική προς το

περιβάλλον επεξεργασία καθώς δεν περιλαμβάνει επικίνδυνα ή τυχόν τοξικά αντιδραστήρια και χημικά, και τα τελικά προϊόντα μετά από μια επιτυχημένη διεργασία είναι νερό και διοξείδιο του άνθρακα. Ωστόσο, η ανάγκη σε υψηλές θερμοκρασίες και πίεση την καθιστά ως μια διεργασία υψηλής ενεργειακής κατανάλωσης. Σε περίπτωση μη επαρκούς θερμοκρασίας ή πίεσης, η οξείδωση είναι μερική, με αποτέλεσμα οι ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους να μην είναι εφικτό να οξειδωθούν. Έτσι η επιστημονική κοινότητα κατευθύνθηκε στη μελέτη και ανάπτυξη μεθόδου οξείδωσης με χαμηλές θερμοκρασίες και παράλληλη χρήση καταλυτών.

Η υγρή οξείδωση είναι μια αποτελεσματική επιλογή επεξεργασίας υγρών αποβλήτων τοξικών αλλά μη βιοαποικοδομήσιμων, των οποίων η επεξεργασία με βιολογικές διεργασίες είναι δύσκολη, και η καύση σχετικά ασύμφορη λόγω αραιής συγκέντρωσης, όντας υδατικά. Η μέθοδος λοιπόν αυτή, είναι μια καλή επιλογή για απόβλητα τα οποία είναι αρκετά αραιά για αποτέφρωση, και αρκετά πυκνά για βιολογική αποικοδόμηση. Η μέθοδος αυτή χαρακτηρίζεται από τα εξής πλεονεκτήματα:

- Τα παραπροϊόντα συγκεντρώνονται στην υγρή φάση, ενώ η αέριες εκπομπές που δημιουργούνται αποτελούνται κυρίως από περίσσεια οξυγόνου και διοξείδιο του άνθρακα, με αποτέλεσμα να μην αποδεσμεύονται ρυπογόνοι μικροοργανισμοί.
- Η μέθοδος αυτή, για απόβλητα με οργανικό φορτίο μεγαλύτερο των 200 mg/L COD είναι ενεργειακά αυτοσυντηρούμενη.
- Ανάλογα με το επιθυμητό αποτέλεσμα, η μέθοδος μπορεί να προσαρμοσθεί ώστε να επιτυγχάνει πλήρη ή μερική επεξεργασία των αποβλήτων.

Ως προς τα μειονεκτήματα της μεθόδου, κατατάσσονται το υψηλό κόστος κατασκευής της μονάδας αλλά και την ενεργειακή κατανάλωση σε συγκεκριμένες συνθήκες, καθώς και της προμήθειας των υλικών κατασκευής που πρέπει να είναι εξαιρετικά ανθεκτικά σε διάβρωση.

Η χρήση καταλυτών σε συνδυασμό με οξειδωτικά όπως όζον, υπεροξείδιο του υδρογόνου κλπ., έχει ως αποτέλεσμα την λειτουργία της μεθόδου σε ηπιότερες συνθήκες, αλλά εξίσου αποδοτικά. Για την μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης και ταυτόχρονη σταθερή απόδοση, η χρήση χημικών ενώσεων ως καταλύτες είναι απαραίτητη. Οι καταλύτες επιτυγχάνουν την αύξηση της ταχύτητας αντίδρασης και ηπιότερες συνθήκες λειτουργίας.

Η υγρή οξείδωση περιλαμβάνει δύο κύρια στάδια:

Το φυσικό στάδιο, στο οποίο το οξυγόνο μεταφέρεται από την υγρή στην αέρια φάση. Η κύρια δυσκολία της μεταφοράς εντοπίζεται στη διεπιφάνεια αερίου/υγρού και συγκεκριμένα

α) όταν μια γρήγορη χημική αντίδραση οξυγόνου λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια και αυξάνεται με αυτό τον τρόπο το ποσοστό μεταφοράς, β) το οξυγόνο αντιδρά πιο γρήγορα μέσα στο υγρό, και γ) η συγκέντρωση οξυγόνου στο υγρό είναι ίση με αυτό της διεπιφάνειας.

Το χημικό στάδιο, στο οποίο το ήδη μεταφερθέν οξυγόνο αντιδρά με τις οργανικές ενώσεις. Αυτό το σημείο επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, μεταξύ των οποίων η θερμοκρασία, η μερική πίεση οξυγόνου, το υλικό κατασκευής των αντιδραστηρίων, το pH, και η ίδια η οργανική ένωση.

3.2.6 Αποτέφρωση – Πυρόλυση

Η αποτέφρωση, είναι μια διαδικασία η οποία φέρει μεν σημαντικά αποτελέσματα ως προς την απόδοση και την ανάκτηση ενέργειας, αλλά ταυτόχρονα έχει σημαντικό περιβαλλοντικό αντίκτυπο λόγω των εκτεταμένων εκπομπών πολυχλωριομένων διβενζο-p-διοξινών (PCDD) και πολυχλωριομένων διβενζοφουρανίων (PCDF).

Από την άλλη πλευρά, η πυρόλυση, αποτελεί μια φυσικοχημική μέθοδο παρουσία αέρα, με στόχο την αποσύνθεση της οργανικής ύλης. Η διαδικασία της πυρόλυσης παράγει αξιοποιήσιμα παραπροϊόντα υψηλής θερμοκρασιακής αξίας, τόσο στερεών όσο και αερίων. Τα κυριότερα ανακτώμενα προϊόντα είναι το κάρβουνο, με απόδοση έως και 35%, τα αέρια καύσιμα με απόδοση έως και 80% ενώ παράλληλα, παράγονται βιοέλαια, ως παραπροϊόντα πετρελαϊκής προέλευσης, με απόδοση επίσης έως και 80% (Μαρτζόπουλος, 1993). Στη συνέχεια, προκειμένου να γίνει αντιληπτή η εφαρμογή της μεθόδου σε απόβλητα οινοποιείων, παρουσιάζονται στον Πίνακα 6, τα ποσοστά σταθερών του διοξειδίου του άνθρακα, των πτητικών ουσιών, της τέφρας και η μέση παραγωγή του φυσικού αερίου μετά την πυρόλυση.

Πίνακας 6: Μέσοι όροι αποβλήτων παραγόμενων από την πυρόλυση στερεών αποβλήτων οινοποιείων (Κινηρίδης, 2012)

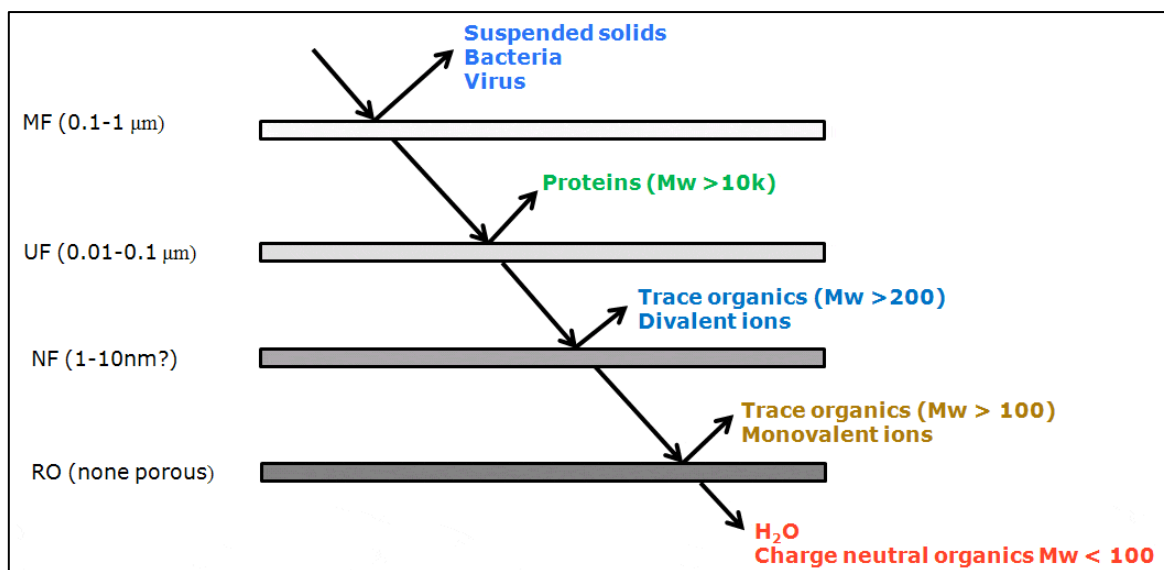
Θερμοκρασία °C	Σταθερά άνθρακα (κ.β. %)	Πτητικές ουσίες (κ.β. %)	Τέφρα (κ.β. %)	H ₂ (mol/kg)	CH ₄ (mol/kg)	CO (mol/kg)	CO ₂ (mol/kg)
300	33	59	8	0	0	0.1	0.8
400	55	35	11	0.1	0.1	0.8	2.1
500	62	22	14	0.2	0.22	1.1	3
600	67	18	16.5	1	0.77	1.4	2.2
700	71	13	17	3.4	1.22	2	1.8
800	72	11	17	-	-	-	-
900	75	8	17	-	-	-	-

Ερμηνεύοντας τα στοιχεία που παρατίθενται στον Πίνακα 6, γίνεται εύκολα αντιληπτό πως η αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται τα αυξημένα ποσοστά διοξειδίου του άνθρακα και τέφρας και ταυτόχρονα τα μειωμένα ποσοστά πτητικών ουσιών. Παράλληλα, η αυξημένη θερμοκρασία προσδίδει μεγαλύτερη παραγωγή υδρογόνου, μεθανίου και μονοξειδίου του άνθρακα (Κινηρίδης, 2012).

3.2.7 Διήθηση μεμβράνης και διαχωρισμός

Οι διεργασίες διήθησης μεμβράνης και διαχωρισμού γίνονται όλο και πιο διαδεδομένες στην επεξεργασία νερού και στην ανάκτηση/επαναχρησιμοποίηση υγρών αποβλήτων, όπου είναι επιθυμητή η καλή ποιότητα του ανακτώμενου προϊόντος. Αυτές οι διεργασίες επιλέγονται καθώς επιτυγχάνουν υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης συστατικών, όπως διαλυμένα στερεά, οργανικό άνθρακα, ανόργανα ιόντα και διάφορες οργανικές ενώσεις. Αποτελούν ένα πολύ αποτελεσματικό τρόπο διαχωρισμού πτητικών ή διαλυμένων στερεών, και είναι διαδικασία πολύ οικονομική.

Μια μεμβράνη διήθησης λειτουργεί ως εμπόδιο το οποίο επιτρέπει μόνο στα συστατικά με πορώδες μικρότερο αυτής, να τη διαπεράσουν. Γενικά η διήθηση μεμβράνης μπορεί να διαχωριστεί σε τέσσερις κατηγορίες, ανάλογα με το πορώδες της μεμβράνη άρα και ανάλογα με τις προσμίξεις που απομακρύνονται, και η απομάκρυνση εξαρτάται τόσο από τις φυσικές όσο και από τις χημικές ιδιότητες των ουσιών. Προκειμένου να μειωθεί το πορώδες, χρησιμοποιούνται τα ακόλουθα: μικροδιήθηση, υπερδιήθηση, νανοδιήθηση και αντίστροφη ώσμωση (Metcalf and Eddy, 2008). Στο σχήμα παρουσιάζεται η το εύρος του πορώδους που καλύπτει η εκάστοτε μεμβράνη.



Εικόνα 12: Κατανομή πόρων μεμβρανών και ουσίες που απομακρύνονται

Μικροδιήθηση: είναι η διαδικασία όπου τα σωματίδια με πορώδες 0,025 έως 10 μm απομακρύνονται από τα μελετώμενα ρευστά, εν προκειμένω τα υγρά απόβλητα οινοποιείων. Οι μεμβράνες αυτού του πορώδους μπορεί να χρησιμοποιούνται και ως προ-επεξεργασία με σκοπό να κατακρατούνται μεγάλα σωματίδια ή μικροοργανισμοί και να αυξάνεται έτσι ο χρόνος ζωής στις μεμβράνες μικρότερου πορώδους. Η μικροδιήθηση επιτυγχάνει την κατακράτηση βακτηρίων, λιπαρών και μυκήτων (Ζάγκλης, 2012).

Υπερδιήθηση: η διαδικασία αυτή αφορά τον διαχωρισμό μικρών σωματιδίων και διαλυμένων μορίων μεγάλου μοριακού βάρους. Σε κάθε μορφή διήθησης το κύριο χαρακτηριστικό που επηρεάζει είναι το μοριακό μέγεθος. Η υπερδιήθηση είναι εφικτό να φιλτράρει σωματίδια τα οποία έχουν μεταξύ τους διαφορά τουλάχιστον μιας τάξης μεγέθους. Αυτά με παρόμοιο μέγεθος δεν διαχωρίζονται με αυτή τη μέθοδο. Τα άλατα και το νερό διαχέονται ελεύθερα ενώ κατακρατούνται τα κolloειδή αιωρήματα. Οι μεμβράνες υπερδιήθησης εφαρμόζονται για διαύγαση διαλυμάτων, την αφαίρεση κolloειδών και αιωρούμενων σωματιδίων.

Νανοδιήθηση: η διαδικασία αυτή είναι όμοια με την ακολουθούμενη αντίστροφη ώσμωση, και το πεδίο εφαρμογής της είναι ανάμεσα σε αυτό της αντίστροφης ώσμωσης και της υπερδιήθησης. Μονοσθενή ιόντα και ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους είναι αυτά που διέρχονται στο διήθημα. Συνήθως χρησιμοποιούνται για την παρασκευή φαρμακευτικών προϊόντων, την αφαίρεση χρωμάτων αλλά και στην σκληρότητα των υδάτων. Οι μεμβράνες νανοδιήθησης μπορούν να απομακρύνουν τις πολύ μικρές ενώσεις με πολύ καλύτερη απόδοση συγκριτικά με την αντίστροφη ώσμωση.

Αντίστροφη όσμωση: η κατηγορία αυτών των μεμβρανών επιτυγχάνει τον διαχωρισμό των αλάτων και διαλυτών χαμηλού μοριακού βάρους ακόμη και σε υψηλές πιέσεις. Είναι μια διαδικασία που επιφέρει πολύ καλά αποτελέσματα για τον καθαρισμό του νερού. Το νερό που ανακτάται περνάει από μια επιπλέον διεργασία ώστε τα άλατα να επανέλθουν στα φυσιολογικά επίπεδα, και επαναχρησιμοποιείται (Ζάγκλης, 2012).

3.2.8 Προηγμένες διεργασίες οξειδωσης

Το οργανικό περιεχόμενο των λυμάτων των οينوποιείων αποτελείται από αλκοόλες, οξέα και ανεπιθύμητες ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους (π.χ. πολυφαινόλες, τανίνες και λιγνίνες), οι οποίες δεν απομακρύνονται εύκολα με εφαρμογή βιολογικών μεθόδων, όπως αναφέρεται στις προαναφερθείσες μελέτες. Στο πλαίσιο της ανάπτυξης νέων φιλικών προς το περιβάλλον τρόπων επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, έρχονται να συμπληρώσουν την παρούσα ανασκόπηση μεθόδων, οι διεργασίες προηγμένης οξειδωσης ή αλλιώς προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι (Advanced Oxidation Processes). Οι διεργασίες αυτές επιτυγχάνουν την καταστροφή ενώσεων που δεν είναι εφικτό να διαλυτοποιηθούν με χρήση απλών οξειδωτικών μέσων, όπως οξυγόνου και χλωρίου. Συγκεκριμένα, προκειμένου να διασπάσουν τις επιθυμητές ενώσεις παρασκευάζονται και χρησιμοποιούνται ελεύθερες ρίζες υδροξυλίων. Η ουσιαστικότερη διαφορά μεταξύ των προηγμένων διεργασιών οξειδωσης και των άλλων μεθόδων είναι πως ουσιαστικά οι ενώσεις των υγρών αποβλήτων αποικοδομούνται, σε αντίθεση με τις υπόλοιπες μεθόδους που τα απόβλητα συμπυκνώνονται ή μεταφέρονται. Έτσι, αποφεύγεται η ανάγκη για επεξεργασία σε επόμενη φάση ή η δημιουργία νέων παραπροϊόντων (Σταμάτης, 2013).

Ως διεργασίες προηγμένης οξειδωσης ορίζονται εκείνες που βασίζονται στη χρήση ακτινοβολίας σε συνεργασία με οξειδωτικά μέσα. Συγκεκριμένα η ηλιακή ορατή ακτινοβολία UV-A έρχεται σε συνεργασία με ημιαγώγιμα οξείδια όπως το διοξείδιο του τιτανίου (ομογενής φωτοκατάλυση) ή με το αντιδραστήριο Photo-Fenton (ετερογενής φωτοκατάλυση), ενώ η υπεριώδης ακτινοβολία UV-B με οξειδωτικά μέσα όπως όζον και υπεροξείδιο του υδρογόνου. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι πιο διαδεδομένες οξειδωτικές μέθοδοι:

- Οζονόλυση σε αλκαλικό περιβάλλον
- Οζονόλυση παρουσία H_2O_2

- Αντίδραση Fenton ($\text{Fe}^{+2} / \text{H}_2\text{O}_2$)
- Ηλεκτροχημική οξείδωση
- Υγρή οξείδωση
- Οξείδωση σε υπερκρίσιμες συνθήκες
- Χρήση υπερήχων
- Φωτόλυση με υπεριώδη ακτινοβολία, UV
- Φωτόλυση με υπεριώδη ακτινοβολία υπό κενό, VUV
- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$
- O_3 / UV
- $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$
- Ετερογενής φωτοκατάλυση TiO_2 / UV
- Αντίδραση Photo-Fenton (Fe^{+2} ή $\text{Fe}^{+3} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$) (Αναστασίου, 2007).

Οι πιο αποδοτικές, οικονομικές και φιλικές προς το περιβάλλον μέθοδοι προηγμένης οξείδωσης είναι οι φωτοκαταλυτικές, ετερογενής και ομογενής. Η εφαρμογή τους γίνεται με χρήση ήπιων μορφών ενέργειας, και ταυτόχρονα δεν επιβαρύνουν το περιβάλλον. Η αποδοτικότητα των μεθόδων αυτών οφείλεται στη δυνατότητά τους να καταστέλλουν τις πλέον τοξικές ουσίες και τις μη βιοαποικοδομήσιμες ενώσεις τόσο σε υγρή φάση αλλά και ως πτητικές ενώσεις. Τα τελευταία χρόνια όλο και περισσότερη προσοχή δίνεται από την επιστημονική κοινότητα στην ανάπτυξη και βελτιστοποίηση των μεθόδων αυτών γεγονός που οφείλεται:

- Στην μη αποτελεσματική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων από άλλες φιλικές προς το περιβάλλον μεθόδους, και την αναποτελεσματικότητα των βιολογικών μεθόδων να καταστείλουν τις πλέον τοξικές ουσίες.
- Μειονέκτημα των απλών διεργασιών υγρής οξείδωσης αποτελεί η ανικανότητά τους να αδρανοποιούν οργανικούς ρύπους, αλλά και η παραγωγή χλωριωμένων οργανικών παραπροϊόντων.
- Στην υπεροχή της αποτελεσματικότητας των μεθόδων προηγμένης οξείδωσης ως προς την αδρανοποίηση τοξικών ουσιών και μη βιοαποικοδομήσιμων οργανικών ενώσεων, καθώς και τη μετατροπή αυτών σε ακίνδυνες μορφές (CO_2 , H_2O , και ανόργανες ουσίες) (Μυλωνάς, 1995, Κορδάμπαλου, 2012).

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα διάφορα συστήματα επεξεργασίας οίνου που εφαρμόζονται σε κάθε οινοποιείο, παράγουν λύματα με συγκεκριμένες ιδιότητες και ως εκ τούτου η καθιέρωση ενός γενικού πλαισίου σχετικά με την καταλληλότερη και οικονομικά αποδοτικότερη διαδικασία επεξεργασίας τους είναι ένα δύσκολο έργο. Πολλές διεργασίες επεξεργασίας λυμάτων οινοποιείων είναι διαθέσιμες προς το παρόν, αλλά απαιτείται η ανάπτυξη εναλλακτικών συνδυαστικών διεργασιών, προκειμένου να αυξηθεί η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης τόσο των ανθεκτικών οργανικών ενώσεων όσο και της οικοτοξικότητας με ταυτόχρονη μείωση του κόστους επένδυσης και του λειτουργικού κόστους.

Οι φυσικοχημικές διεργασίες έχουν κριθεί αποτελεσματικές για την προ-επεξεργασία των λυμάτων από τα οινοποιεία και πιο συγκεκριμένα για τη μείωση των πτητικών στερεών, της θολρότητας καθώς και ενός μέρους του οργανικού φορτίου σε επίπεδα που μπορούν να διευκολύνουν την περαιτέρω επεξεργασία με άλλες μεθόδους βιολογικής διήθησης, διήθησης μεμβράνης και διαχωρισμού ή προηγμένης οξειδωσης.

Η βιολογική επεξεργασία είναι κατάλληλη για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων οινοποιείων, καθώς το μεγαλύτερο μέρος του οργανικού φορτίου είναι εύκολα βιοαποικοδομήσιμο. Τα νέα συστήματα μεμβρανών παρουσιάζουν καλές δυνατότητες, αν και ο μικρός αριθμός διαθέσιμων μελετών δεν παρέχει ολιστική προσέγγιση. Παρόλο που οι βιολογικές διεργασίες έχουν βρεθεί ότι είναι πολύ αποτελεσματικές για την επεξεργασία των λυμάτων από το οινοποιείο, αποδίδοντας υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης οργανικού φορτίου, το υπολειμματικό οργανικό φορτίο των αποβλήτων αερόβιας/αναερόβιας βιολογικής επεξεργασίας είναι συχνότερα υψηλότερο από τα όρια που ορίζονται στην Ευρωπαϊκή Οδηγία 91/271 / ΕΟΚ σχετικά με τα αστικά λύματα, επομένως απαιτείται περαιτέρω προ-επεξεργασία ή μεταγενέστερη επεξεργασία πριν από την ασφαλή διάθεσή τους στο περιβάλλον.

Δυστυχώς, τα δεδομένα που αφορούν την εφαρμογή διεργασιών διήθησης μεμβράνης και διαχωρισμού για την επεξεργασία των λυμάτων από τα οινοποιεία είναι περιορισμένα και ως εκ τούτου δεν υπάρχουν επαρκείς γνώσεις σχετικά με την αποτελεσματικότητά τους. Η διαδικασία της αντίστροφης ώσμωσης φαίνεται να είναι μια πολλά υποσχόμενη διαδικασία. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι η κατάλληλη διαχείριση του παραγόμενου συμπυκνώματος

και η ρύπανση των μεμβρανών αποτελούν τα δύο μείζονα προβλήματα που πρέπει να αντιμετωπιστούν.

Η βιβλιογραφία υποδηλώνει ότι οι προηγμένες διεργασίες χημικής οξειδωσης είναι πολλά υποσχόμενες, κυρίως η ομογενής φωτοκατάλυση - οξειδωση Fenton, η οποία φαίνεται να είναι μια πολύ αποτελεσματική διαδικασία, ενώ η οζονίωση (ετερογενής) εμφανίζει επίσης ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Ωστόσο, η πλειονότητα των διαθέσιμων μελετών αναφέρεται σε εργαστηριακή ή πιλοτική κλίμακα και, ως εκ τούτου, απαιτούνται περαιτέρω μελέτες τόσο σε πιλοτική αλλά και σε πλήρη βιομηχανική κλίμακα.

Ο συνδυασμός των μεθόδων προηγμένης οξειδωσης και της βιολογικής επεξεργασίας μπορεί να οδηγήσει σε υψηλότερο επίπεδο μείωσης του COD σε σχέση με οποιαδήποτε άλλη επεξεργασία υπό όμοιες συνθήκες λειτουργίας. Ειδικότερα, στην περίπτωση των εκχυλισμάτων οινοποιείων, η χρήση των μεθόδων προηγμένης οξειδωσης ως επεξεργασία που ακολουθεί τις βιολογικές, βρέθηκε ότι είναι ο πλέον αποτελεσματικός συνδυασμός, δεδομένου ότι επιτρέπει σχεδόν πλήρη καθαρισμό, σε σύγκριση τη χρήση των αντίστοιχων διεργασιών οξειδωσης ως προ-επεξεργασία.

Η εκτίμηση του επενδυτικού και επιχειρησιακού κόστους των διεργασιών που εξετάζονται για την επεξεργασία των λυμάτων από τα οινοποιεία έχει μεγάλη σημασία. Σε πολλές μελέτες, εξετάζονται διάφορες πτυχές του κόστους επεξεργασίας, αλλά πολύ λίγες μελέτες εστιάζουν ειδικά σε αυτό. Ακόμη και σε αυτές τις περιπτώσεις, είναι πολύ δύσκολο να συγκριθούν οι τεχνολογίες μεταξύ των διαφόρων διαθέσιμων μελετών, καθώς οι αναλύσεις κόστους συχνά βασίζονται σε διαφορετικές παραδοχές και συνεπώς μπορούν να οδηγήσουν σε πολύ διαφορετική εκτίμηση κόστους επεξεργασίας. Ως εκ τούτου, παρά την έντονη επιστημονική προσπάθεια που διεξάγεται από διάφορες ερευνητικές ομάδες για τη μελέτη της τεχνικής σκοπιμότητας μιας ευρείας ποικιλίας επεξεργασιών επεξεργασίας των αποβλήτων, η έλλειψη πληροφόρησης σχετικά με το κόστος δυσχεραίνει τον προσδιορισμό της Βέλτιστης Διαθέσιμης Τεχνολογίας που δεν επιβαρύνει το υπερβολικό κόστος. Κατά συνέπεια, πρέπει να διεξαχθεί προσεκτική οικονομική ανάλυση για να προσδιοριστεί κατά πόσον οι αποδοτικότερες συνδυασμένες διεργασίες είναι οικονομικά βιώσιμες, περιβαλλοντικά ορθές και τεχνικά αξιόπιστες, επιτρέποντας την πλήρη εφαρμογή τους σε βιομηχανική κλίμακα.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Διεθνής Βιβλιογραφία

- Andreottola, G., Foladori, P., & Ziglio, G. (2009). Biological treatment of winery wastewater: an overview. *Water science and technology*, 60(5), 1117-1125.
- Andreottola, G., Foladori, P., Nardelli, P., & Denicolo, A. (2005). Treatment of winery wastewater in a full-scale fixed bed biofilm reactor. *Water Science and Technology*, 51(1), 71-79.
- Arcese, G., Lucchetti, M. C., & Martucci, O. (2012). Analysis of sustainability based on Life Cycle Assessment: An empirical study of wine production. *Journal of Environmental Science and Engineering. B*, 1(5B).
- Artiga, P., Ficara, E., Malpei, F., Garrido, J. M., & Mendez, R. (2005). Treatment of two industrial wastewaters in a submerged membrane bioreactor. *Desalination*, 179(1-3), 161-169.
- Arvanitoyannis, I. S., Ladas, D., & Mavromatis, A. (2006). Potential uses and applications of treated wine waste: a review. *International Journal of Food Science & Technology*, 41(5), 475-487.
- Beck, C., Prades, G., & Sadowski, A. G. (2005). Activated sludge wastewater treatment plants optimisation to face pollution overloads during grape harvest periods. *Water Science and Technology*, 51(1), 81-88.
- Braz, R., Pirra, A., Lucas, M. S., & Peres, J. A. (2010). Combination of long term aerated storage and chemical coagulation/flocculation to winery wastewater treatment. *Desalination*, 263(1), 226-232.
- Bruculeri, M., Bolzonella, D., Battistoni, P., & Cecchi, F. (2005). Treatment of mixed municipal and winery wastewaters in a conventional activated sludge process: a case study. *Water Science and Technology*, 51(1), 89-98.
- Bustamante, M. A., Moral, R., Paredes, C., Pérez-Espinosa, A., Moreno-Caselles, J., & Pérez-Murcia, M. D. (2008). Agrochemical characterisation of the solid by-products and residues from the winery and distillery industry. *Waste Management*, 28(2), 372-380.
- Chatzilazarou, A., Katsoyannos, E., Gortzi, O., Lalas, S., Paraskevopoulos, Y., Dourtoglou, E., & Tsaknis, J. (2010). Removal of polyphenols from wine sludge using cloud point extraction. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 60(4), 454-459.
- Chapman, J. A., Correll, R. L., & Ladd, J. N. (1995). Removal of soluble organic carbon from winery and distillery wastewaters by application to soil. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 1(1), 39-47.

- Coetzee, G., Malandra, L., Wolfaardt, G. M., & Viljoen-Bloom, M. (2004). Dynamics of a microbial biofilm in a rotating biological contactor for the treatment of winery effluent. *Water SA*, 30(3), 407-412.
- Daffonchio, D., Colombo, M., Origgi, G., Sorlini, C., & Andreoni, V. (1998). Anaerobic digestion of winery wastewaters derived from different wine making processes. *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 33(8), 1753-1770.
- Da Ros, C., Cavinato, C., Pavan, P., & Bolzonella, D. (2014). Winery waste recycling through anaerobic co-digestion with waste activated sludge. *Waste management*, 34(11), 2028-2035.
- Duarte, E., & Oliveira, M. (2010). Guidelines for the management of winery wastewaters. In RAMIRAN International Conference (14 th): Treatment and use of organic residues in agriculture-changes and opportunities towards sustainable management (pp. 148-151). Cordovil, C. e Ferreira, L.
- Environmental Protection Agency (EPA) (2006). Best Practice Guide for Water and Waste Management in the Queensland Wine Industry.
- European Council Directive (91/271/EEC) concerning urban wastewater treatment
- Eusebio, A., Petruccioli, M., Lageiro, M., Federici, F., & Duarte, J. C. (2004). Microbial characterisation of activated sludge in jet-loop bioreactors treating winery wastewaters. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 31(1), 29-34.
- Ioannou, L. A., Puma, G. L., & Fatta-Kassinos, D. (2015). Treatment of winery wastewater by physicochemical, biological and advanced processes: A review. *Journal of hazardous materials*, 286, 343-368.
- Ioannou, L., Michael, C., Kyriakou, S., & Fatta- Kassinos, D. (2014). Solar Fenton: from pilot to industrial scale application for polishing winery wastewater pretreated by MBR. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 89(7), 1067-1076.
- Ioannou L., Advanced systems for the enhancement of the environmental performance of wineries-wastewater purification combining biological, advanced chemical and reverse osmosis treatment, University of Cyprus, 2013.
- Kara, S., Gürbulak, E., Eyvaz, M., & Yüksel, E. (2013). Treatment of winery wastewater by electrocoagulation process. *Desalination and Water Treatment*, 51(28-30), 5421-5429.
- Keyser, M., Witthuhn, R. C., Ronquest, L. C., & Britz, T. J. (2003). Treatment of winery effluent with upflow anaerobic sludge blanket (UASB)–granular sludges enriched with *Enterobacter sakazakii*. *Biotechnology letters*, 25(22), 1893-1898.
- Kirzhner, F., Zimmels, Y., & Shraiber, Y. (2008). Combined treatment of highly contaminated winery wastewater. *Separation and purification technology*, 63(1), 38-44.
- Lucas, M. S., Peres, J. A., & Puma, G. L. (2010). Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. *Separation and Purification Technology*, 72(3), 235-241.

- Massot, A., Esteve, K., Poupot, C., & Mietton-Peuchot, M. (2010). Co-epuration of winery and pesticides effluents, activated sludge with tertiary nanofiltration, two new technologies for pesticides effluents treatment. *Water Science and Technology*, 62(12), 2930-2936.
- Melamane, X., Tandlich, R., & Burgess, J. (2007). Anaerobic digestion of fungally pre-treated wine distillery wastewater. *African Journal of Biotechnology*, 6(17).
- Moletta, R. (2005). Winery and distillery wastewater treatment by anaerobic digestion. *Water Science and Technology*, 51(1), 137-144.
- Molina, F., Ruiz-Filippi, G., García, C., Roca, E., & Lema, J. M. (2007). Winery effluent treatment at an anaerobic hybrid USBF pilot plant under normal and abnormal operation. *Water science and technology*, 56(2), 25-31.
- Montalvo, S., Guerrero, L., Rivera, E., Borja, R., Chica, A., & Martín, A. (2010). Kinetic evaluation and performance of pilot-scale fed-batch aerated lagoons treating winery wastewaters. *Bioresource technology*, 101(10), 3452-3456.
- Mosse, K. P. M., Patti, A. F., Christen, E. W., & Cavagnaro, T. R. (2011). Winery wastewater quality and treatment options in Australia. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 17(2), 111-122.
- Oliveira, M., Queda, C., & Duarte, E. (2009). Aerobic treatment of winery wastewater with the aim of water reuse. *Water Science and Technology*, 60(5), 1217-1223.
- Petruccioli, M., Duarte, J., & Federici, F. (2000). High-rate aerobic treatment of winery wastewater using bioreactors with free and immobilized activated sludge. *Journal of bioscience and bioengineering*, 90(4), 381-386.
- Petruccioli, M., Duarte, J. C., Eusebio, A., & Federici, F. (2002). Aerobic treatment of winery wastewater using a jet-loop activated sludge reactor. *Process Biochemistry*, 37(8), 821-829.
- Ramond, J. B., Welz, P. J., Tuffin, M. I., Burton, S. G., & Cowan, D. A. (2013). Assessment of temporal and spatial evolution of bacterial communities in a biological sand filter mesocosm treating winery wastewater. *Journal of applied microbiology*, 115(1), 91-101.
- Rizzo, L., Lofrano, G., & Belgiorno, V. (2010). Olive mill and winery wastewaters pre-treatment by coagulation with chitosan. *Separation science and technology*, 45(16), 2447-2452.
- Ruggieri, L., Cadena, E., Martínez-Blanco, J., Gasol, C. M., Rieradevall, J., Gabarrell, X., ... & Sánchez, A. (2009). Recovery of organic wastes in the Spanish wine industry. Technical, economic and environmental analyses of the composting process. *Journal of Cleaner Production*, 17(9), 830-838.
- Ruiz, C., Torrijos, M., Sousbie, P., Martinez, J. L., Moletta, R., & Delgenes, J. P. (2002). Treatment of winery wastewater by an anaerobic sequencing batch reactor. *Water Science and Technology*, 45(10), 219-224.
- Rytwo, G., Rettig, A., & Gonen, Y. (2011). Organo-sepiolite particles for efficient pretreatment of organic wastewater: application to winery effluents. *Applied Clay Science*, 51(3), 390-394.

Strong, P. J., & Burgess, J. E. (2008). Treatment methods for wine-related and distillery wastewaters: a review. *Bioremediation Journal*, 12(2), 70-87.

Teixeira, A., Baenas, N., Dominguez-Perles, R., Barros, A., Rosa, E., Moreno, D. A., & Garcia-Viguera, C. (2014). Natural bioactive compounds from winery by-products as health promoters: a review. *International journal of molecular sciences*, 15(9), 15638-15678.

Torrijos, M., & Moletta, R. (1997). Winery wastewater depollution by sequencing batch reactor. *Water Science and Technology*, 35(1), 249-257.

Valderrama, C., Ribera, G., Bahí, N., Rovira, M., Giménez, T., Nomen, R., ... & Martinez-Lladó, X. (2012). Winery wastewater treatment for water reuse purpose: Conventional activated sludge versus membrane bioreactor (MBR): A comparative case study. *Desalination*, 306, 1-7.

Ελληνική Βιβλιογραφία

Αναστασίου Ν., Χαρακτηρισμός και επεξεργασία με photo-fenton αποβλήτων οινοποιείου, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2007.

Αξιοπούλου Β.Α., Επίδραση της χρήσης οργανικού άνθρακα από απόβλητο οινοποιείου στην παραγωγή λιπιδίων από μικροφύκη, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2017

Γεωργάκα Ν.Μ., Αξιοποίηση αποβλήτων οινοποιείου προς παραγωγή ηλεκτρικού οξέος μέσω μικροβιακών ζυμώσεων, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2015

ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ, Περί Ελέγχου της Ρύπανσης των Νερών Νομός το 2002, Διάταγμα με βάση το άρθρο 5(1)(ε)

Κινηρίδης Ν., Επεξεργασία και εκμετάλλευση αποβλήτων οινοποιείων, Α.Τ.Ε.Ι. Καλαμάτας, 2012

Κορδάμπαλου Δ., Επεξεργασία αποβλήτου οινοποιείου με υγρή οξείδωση, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2012

Μυλωνάς Α. Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση οργανικών ρύπων με πολυξομεταλλικές ενώσεις του βολφραμίου, ΕΜΠ, 1995

Σταμάτης Κ., Διεργασίες φωτοκατάλυσης στην απορρύπανση αποβλήτων οινοποιείου, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2013

Διαδικτυακή Βιβλιογραφία

<http://www.oiv.org/en/>

<http://www.thewatertreatments.com>

<http://winesur.com>