

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



026000265312



14

Το έργο υλοποιήθηκε στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος (ΠΕΠ)
ΔΥΤΙΚΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ και Συγχρηματοδοτείται από το Ευρωπαϊκό Ταμείο
Περιφερειακής Ανάπτυξης (ΕΤΠΑ) και την ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑ ΔΥΤΙΚΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ με
Τελικό Δικαιούχο την ΓΕΝΙΚΗ ΓΡΑΜΜΑΤΕΙΑ ΕΡΕΥΝΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ



Αρ. μετ.:.....1958.....200.8.....



ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ
ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΑΛΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΟΥ

Υπό

ΓΕΩΡΓΙΟΥ Χ. ΤΖΙΩΤΖΙΟΥ

Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Συστημάτων
Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος & Φυσικών Πόρων
Σχολή Διαχείρισης Φυσικών Πόρων & Επιχειρήσεων
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Δ. ΒΑΓΕΝΑΣ

Αναπληρωτής Καθηγητής
Τμ. Διαχείρισης Περιβάλλοντος & Φυσικών Πόρων
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
Πρόεδρος Εξεταστικής Επιτροπής



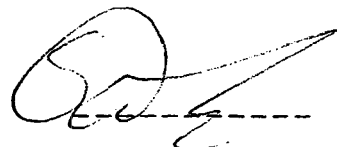
Γ. ΛΥΜΠΕΡΑΤΟΣ

Καθηγητής
Τμ. Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών



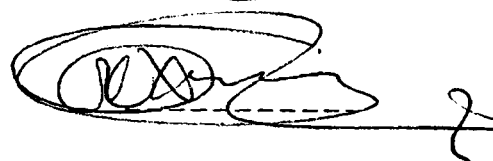
Σ. ΠΑΥΛΟΥ

Καθηγητής
Τμ. Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών



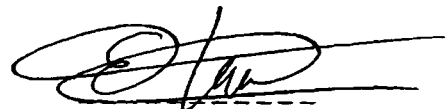
Κ. ΧΡΥΣΙΚΟΠΟΥΛΟΣ

Καθηγητής
Τμ. Πολιτικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών



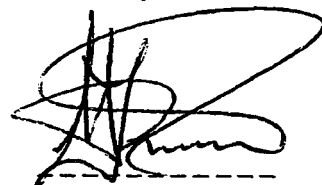
Ε. ΠΑΠΑΔΑΚΗΣ

Αναπληρωτής Καθηγητής
Τμ. Διαχείρισης Περιβάλλοντος & Φυσικών Πόρων
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων



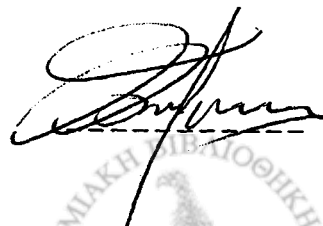
Μ. ΠΑΠΑΔΑΚΗ

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια
Τμ. Διαχείρισης Περιβάλλοντος & Φυσικών Πόρων
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων



Ι. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ

Επίκουρος Καθηγητής
Τμ. Διαχείρισης Περιβάλλοντος & Φυσικών Πόρων
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η υπέρμετρη βιομηχανική ανάπτυξη της εποχής μας, στην προσπάθεια να καλυφθούν οι ολοένα αυξανόμενες και κατά μερικούς πλασματικές ανάγκες της καθημερινότητας έχει συμβάλλει κατά γενική ομολογία στην βελτίωση του βιοτικού επιπέδου του ανθρώπου, ελαχιστοποιώντας τη χειρονακτική εργασία και αυξάνοντας παράλληλα το ρυθμό παραγωγής αγαθών. Αυτή όμως η εντατικοποίηση των διεργασιών λειτουργεί παράλληλα με τη συμπαραγωγή παραπροϊόντων και ιδιαίτερα σημαντικών ποσοτήτων υγρών αποβλήτων. Η μεγάλη επικινδυνότητα αυτών των αποβλήτων για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον, έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη τεχνολογιών με στόχο την επεξεργασία και εξυγίανση αυτών των αποβλήτων πριν την τελική διάθεσή τους στους υδάτινους αποδέκτες. Οι τεχνολογίες αυτές βασίζονται είτε σε φυσικοχημικές διεργασίες, οι οποίες συνήθως έχουν αυξημένο κόστος και δεν τυγχάνουν ευρείας εφαρμογής, είτε σε βιολογικές διεργασίες με τη χρήση μικροοργανισμών. Κατά τις βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας, ουσιαστικά λαμβάνει χώρα μίμηση των διεργασιών που συμβαίνουν στα φυσικά οικοσυστήματα, ρυθμίζοντας με τέτοιο τρόπο όλες τις περιβαλλοντικές παραμέτρους και αναπτύσσοντας κατάλληλα συστήματα, ώστε να επιτυγχάνεται η βελτιστοποίηση της διεργασίας της αποτοξικοποίησης.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή σχετίζεται με την βιολογική επεξεργασία των Υγρών Αποβλήτων Ελαιοτριβείου. Η εξαγωγή και η επεξεργασία του ελαιολάδου διεξάγεται σε πληθώρα αγροτο-βιομηχανικών μονάδων ανά τη Μεσόγειο, και συνοδεύεται από την συμπαραγωγή μιας υγρής φάσης αποτελούμενης από το υδατικό περιεχόμενο του ελαιοκάρπου σε συνδυασμό με το νερό που χρησιμοποιείται κατά την πλύση και την επεξεργασία των ελαιοκάρπων. Αυτός ο συνδυασμός αποτελεί τα Υγρά Απόβλητα Ελαιοτριβείου. Το κύριο χαρακτηριστικό αυτών των αποβλήτων αποτελεί το υψηλό οργανικό τους φορτίο και η υψηλή περιεκτικότητά τους σε τοξικές φαινολικές ενώσεις. Από τις φαινολικές ενώσεις, κατά την εκπόνηση της διατριβής, ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην αποδόμηση της απλής φαινόλης, εξετάζοντας διάφορες περιβαλλοντικές παραμέτρους και συστήματα επεξεργασίας. Η τοξικότητα αυτής της ένωσης σε συνδυασμό με τους κινδύνους που ελλοχεύουν από την έκθεση σε αυτήν έχουν οδηγήσει την Ευρωπαϊκή Κοινότητα στην θέσπιση ως ανώτατου ορίου συγκέντρωσης της φαινόλης στο πόσιμο νερό, τα 0.5 μg/L.

Η εκπόνηση της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Συστημάτων του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών



Πόρων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Γνωρίζοντας από προσωπική εμπειρία όλα τα στάδια εξέλιξης του εργαστηρίου από την αρχή της λειτουργίας του, όντας προπτυχιακός φοιτητής κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας, μέχρι και σήμερα, οφείλω να εκφράσω την ευχάριστη έκπληξή μου όσον αφορά την άμεση οργάνωση και τον ταχύτατο εξοπλισμό του εργαστηρίου με τα απαραίτητα όργανα και τις πειραματικές διατάξεις.

Κύριος υπεύθυνος αυτής της προσπάθειας υπήρξε φυσικά ο επιβλέπωντας καθηγητής μου κ. Δημήτριος Βαγενάς, τον οποίο και ευχαριστώ θερμά. Με τη συνεχή καθοδήγηση και παρακολούθηση της πορείας μου, καθώς και με τη συστηματικότητα στον τρόπο σκέψης που τον διακρίνει, συνέβαλλε σε μεγάλο βαθμό στη διεκπεραίωση της διατριβής μου.

Θα ήθελα επίσης να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον κ. Γεράσιμο Λυμπεράτο, Καθηγητή του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών και τον κ. Σταύρο Παύλου, Καθηγητή του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, για την ουσιαστική χρήση της ιδιότητάς τους ως ενεργά μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής μου επιτροπής. Οι συμβουλές και οι προοδευτικές ιδέες τους με βοήθησαν πολλές φορές να ξεπεράσω φαινομενικά αδιέξοδα που αντιμετώπισα κατά την πορεία και τη συγγραφή της διατριβής.

Ευχαριστώ επίσης τους κ. Κωνσταντίνο Χρυσικόπουλο, Καθηγητή του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, τον κ. Ευάγγελο Παπαδάκη, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων, την κα. Μαρία Παπαδάκη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων και τον κ. Ιωάννη Κωνσταντίνου, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων για την πρόθυμη συμμετοχή τους στην Επταμελή Επιτροπή Αξιολόγησης της διατριβής μου.

Θερμότατα θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους καθηγητές του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων για τις πολύτιμες συμβουλές και παρατηρήσεις τους.

Φυσικά δε θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω τους υποψήφιους διδάκτορες του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων, και ιδιαίτερα αυτούς με τους οποίους ξεκινήσαμε μαζί τις διατριβές μας, όντας ήδη συμφοιτητές σε προπτυχιακό επίπεδο. Πράγματι, με αυτούς τους συναδέλφους με συνδέει στενή φιλία, που κράτησε στο πέρας των ετών. Επίσης, ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλους τους διπλωματικούς



φοιτητές που εκπόνησαν την εργασία τους στο εργαστήριο, για την συνεργασία και την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφεραν στην πορεία της διατριβής μου.

Ιδιαίτερος θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Δρ. Τεκερλεκοπούλου Αθανασία που ήταν πάντα πρόθυμη να μου προσφέρει ανιδιοτελώς τη βοήθειά της. Την εκτιμώ πολύ και της εύχομαι καλή τύχη.

Ευχαριστώ εκ βάθους τους γονείς μου Χρήστο και Αναστασία, πρωτίστως για την ηθική και βεβαίως για την απαραίτητη για τη διεκπεραίωση της διατριβής οικονομική στήριξη που μου παρείχαν όλα αυτά τα χρόνια. Τους ευχαριστώ για την υπομονή και αγάπη που μου έδειξαν στηρίζοντας τυφλά τις επιλογές μου.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ μέσα από την καρδιά μου στη Φωτεινή για τη διαρκή ενθάρρυνση και τόνωση του ηθικού μου στις δύσκολες στιγμές της ζωής μου. Την ευχαριστώ πολύ για την ολόψυχη αγάπη που μου προσέφερε.





ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα Υγρά Απόβλητα Ελαιοτριβείου, θεωρούνται ρύποι με ιδιαίτερη σημασία εξαιτίας του υψηλού οργανικού τους φορτίου και την υψηλή περιεκτικότητά τους σε φαινολικές ενώσεις. Το πρόβλημα επεξεργασίας και τελικής διάθεσης αυτών των αποβλήτων εντείνεται και από την εποχιακή παραγωγή τους με σχετικά υψηλούς ρυθμούς. Επιπλέον, στις φαινολικές ενώσεις έχει αποδοθεί πληθώρα επιβλαβών επιπτώσεων τόσο στην ανθρώπινη υγεία όσο και στο περιβάλλον.

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η απόδοση των βακτηρίων που προέρχονται από τον ελαιοκάρπο στην απομάκρυνση της απλής φαινόλης, καθώς και του οργανικού περιεχομένου και συνολικά των φαινολικών συστατικών των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου.

Για τη μελέτη της βιολογικής απομάκρυνση της φαινόλης, πραγματοποιήθηκαν σειρές πειραμάτων τόσο σε αντιδραστήρες αιωρούμενης ανάπτυξης, όσο και σε αντιδραστήρες σταθερής κλίνης. Στους αντιδραστήρες σταθερής κλίνης εξετάστηκε ο ρόλος της ειδικής επιφάνειας του πληρωτικού υλικού, καθώς και διάφοροι τρόποι λειτουργίας των αντιδραστήρων, σε μια προσπάθεια βελτιστοποίησης της διεργασίας της βιολογικής απομάκρυνσης της φαινόλης.

Επίσης, μελετήθηκε η κινητική των βακτηρίων του ελαιοκάρπου στην αποδόμηση της φαινόλης, και μοντελοποιήθηκαν πειράματα άντλησης-πλήρωσης με την φαινόλη, σε αντιδραστήρες αιωρούμενης ανάπτυξης, και σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πληρωτικό υλικό ασβεστολιθικό χαλίκι. Η μοντελοποίηση αποτελεί χρήσιμο εργαλείο στην κατανόηση της συμπεριφοράς των βιολογικών διεργασιών, στο σχεδιασμό κατάλληλων συστημάτων αντιδραστήρων, και στην πρόβλεψη των συγκεντρώσεων των συστατικών στο σύστημα.

Στο τελευταίο κομμάτι της έρευνας εξετάστηκε η ικανότητα της ίδιας μικτής καλλιέργειας βακτηρίων στην απομάκρυνση του οργανικού περιεχομένου και των φαινολικών ενώσεων των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου. Η τοξικότητα των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου στα βακτήρια του ελαιοκάρπου, εξετάστηκε σε πειράματα διαλείποντος έργου αιωρούμενης ανάπτυξης, με διάφορες αραιώσεις αποβλήτου.

Εκτός από τους αντιδραστήρες αιωρούμενης ανάπτυξης, πειράματα με απόβλητο ελαιοτριβείου πραγματοποιήθηκαν και σε αντιδραστήρες σταθερής κλίνης, εργαστηριακής και πιλοτικής κλίμακας, εξετάζοντας διάφορα πληρωτικά υλικά και τρόπους λειτουργίας.



ABSTRACT

On a daily basis, there are consumed an abundance of proteins, fats, carbohydrates, and phenolic compounds. Although important and vital, the large amount of these substances is also associated by their chemical properties to relatively high production of waste. However, a great deal of harmful waste is human waste as also of the environment. Waste has attracted the attention of scientists.

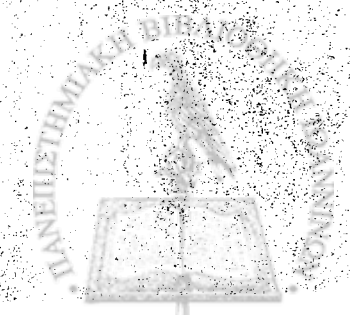
In the present work, the effect of these waste products on the growth of bacteria, as well as the formation of the organic and inorganic substances of other waste products, was studied.

In order to study the effect of these waste products on the growth of bacteria, a series of growth and survival growth product and results. The effect of the growth of the bacteria on the production of waste products and the effect of the growth of the bacteria on the production of waste products was also studied. The effect of the growth of the bacteria on the production of waste products was also studied.

First, the effect of the growth of the bacteria on the production of waste products was studied. The effect of the growth of the bacteria on the production of waste products was also studied. The effect of the growth of the bacteria on the production of waste products was also studied. The effect of the growth of the bacteria on the production of waste products was also studied.

At the last part of the work, the effect of the growth of the bacteria on the production of waste products was studied. The effect of the growth of the bacteria on the production of waste products was also studied. The effect of the growth of the bacteria on the production of waste products was also studied. The effect of the growth of the bacteria on the production of waste products was also studied.

Second, the effect of the growth of the bacteria on the production of waste products was studied. The effect of the growth of the bacteria on the production of waste products was also studied. The effect of the growth of the bacteria on the production of waste products was also studied. The effect of the growth of the bacteria on the production of waste products was also studied.



ABSTRACT

Olive Mill Wastewaters are considered as pollutants of great interest, due to their high organic and phenolic content. Difficult treatment and final discharge of those wastewaters is also intensified by their seasonal production in relatively high production rates. Moreover, a great deal of harmful impacts in human health as also at the environment, have been attributed to phenolic substances.

In the present work, the efficiency of olive pulp bacteria on phenol biodegradation, as also on the removal of the organic and phenolic substances of olive mill wastewaters, was studied.

In order to study phenol biodegradation, experiments were performed at suspended growth and attached growth packed-bed reactors. The effect of the specific surface area of the packed-bed reactor's support material, and the operational mode of the packed-bed reactors, was also examined, preparative to optimize the process of biological phenol removal.

Furthermore, the kinetics of olive pulp bacteria on phenol biodegradation was studied. Modelling of the draw-fill experiments at the suspended growth and the attached growth packed-bed reactors was achieved. Modelling defines useful equipment in understanding the behaviour of biological processes, in the design of the most suitable reactor system and in predicting the substance concentrations in the system.

At the last part of the research was examined the capability of the same mixed bacterial culture on the removal of the phenolic and organic content of olive mill wastewaters. The olive mill wastewater toxicity on olive pulp bacteria was studied on batch suspended growth experiments, applying different wastewater dilutions.

Besides suspended growth reactors, experiments were also performed at bench and pilot scale packed-bed reactors, where the effect of different support materials and operational mode was tested.



SECRET

100-443887-100

[illegible]

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΜΕΡΟΣ Α: ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΚΑΙ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ

	Σελ.
Πρόλογος	i
Περίληψη	v
Abstract	vii
Περιεχόμενα	ix
Κατάλογος Σχημάτων	xv
Κατάλογος Πινάκων	xix
Σύμβολα	xxi
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή	1
1.1 Γενικά	1
1.2 Εξέλιξη των μεθόδων παραγωγής ελαιολάδου	7
1.3 Συστήματα παραγωγής ελαιολάδου	8
1.3.1 Επεξεργασία με πρέσα (παραδοσιακό ή κλασσικό σύστημα)	11
1.3.2 Φυγοκέντρωση	12
1.3.3 Ηλεκτροφόρηση	17
1.3.4 Χημικός διαχωρισμός	18
1.4 Ορολογία των αποβλήτων ελαιολιβερίου - ανάγκη χάραξης κοινής πολιτικής	18
Κεφάλαιο 2: Χαρακτηρισμός Αποβλήτων Ελαιολιβερίου	23
2.1 Γενικά για τον ελαιόκαρπο	23
2.2 Τα παραπροϊόντα της ελιάς	24
2.2.1 Υπολείμματα από τη διαδικασία του κλαδέματος	24
2.2.2 Παραπροϊόντα από την διεργασία εξαγωγής του ελαιολάδου	25
2.2.2.1 Στερεά απόβλητα	26
2.2.2.2 Υγρά Απόβλητα Ελαιολιβερίου Τριών Φάσεων	27
2.2.2.2a Οργανικά συστατικά	29



2.2.2.2b	Ανόργανα συστατικά	35
2.2.2.2c	Μικροβιακό περιεχόμενο των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου	38
2.2.2.3	Διφασικό Απόβλητο Ελαιοτριβείου	39
2.2.2.3a	Μικροβιακό περιεχόμενο του Διφασικού Αποβλήτου Ελαιοτριβείου	40
2.3	Πειραματικές τεχνικές	41
Κεφάλαιο 3:	Περιβαλλοντικές Επιδράσεις των Αποβλήτων Ελαιοτριβείου	47
3.1	Αντιμικροβιακή συμπεριφορά	47
3.2	Φυτοτοξικότητα	47
3.3	Επιδράσεις στο νερό	47
3.4	Επιδράσεις στο έδαφος	49
3.5	Επιδράσεις στην ατμόσφαιρα	51
Κεφάλαιο 4:	Μέθοδοι Επεξεργασίας Αποβλήτων Ελαιοτριβείου	55
4.1	Γενικά	55
4.2	Φυσικοχημικές μέθοδοι	56
4.3	Βιολογικές μέθοδοι	56
4.3.1	Αναερόβια χώνευση	56
4.3.1.1	Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση	57
4.3.1.2	Πλεονεκτήματα – μειονεκτήματα	59
4.3.2	Αερόβια επεξεργασία	60
4.3.2.1	Ενεργός ιλύς	61
4.3.2.2	Δεξαμενή οξείδωσης	61
4.3.2.3	Αντιδραστήρες διαδοχικών περιόδων διαλείπουσας λειτουργίας	61
4.3.2.4	Χαλικοδυλιστήρια	62
4.3.2.5	Βιολογικοί περιστρεφόμενοι δίσκοι	63
4.3.2.6	Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα	64
4.3.2.7	Χρήση ειδικών αερόβιων μικροοργανισμών	65



4.3.2.7a	Μύκητες	65
4.3.2.7b	Βακτήρια	66
4.3.3	Αερόβια – αναερόβια επεξεργασία	67
4.3.4	Κομποστοποίηση	67
4.3.5	Βιοτεχνολογικές μέθοδοι επεξεργασίας	68
4.3.6	Φυτοαποκατάσταση – Τεχνητοί Υγρότοποι	68
4.3.7	Άρδευση γεωργικών εδαφών / Επιφανειακή διάθεση	69
Κεφάλαιο 5:	Φαινόλη	73
5.1	Γενικά	73
5.2	Παραγωγή και χρήση	74
5.3	Περιβαλλοντική έκθεση της φαινόλης και επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης	75
5.4	Επιπτώσεις από την έκθεση στην φαινόλη	76
5.5	Βιοαποδόμηση της φαινόλης	77
Κεφάλαιο 6:	Κινητική Μικροβιακής Ανάπτυξης - Βιοφίλμ	83
6.1	Κινητική μικροβιακής ανάπτυξης σε βιοαντιδραστήρες	83
6.2	Βιοφίλμ - Γενικά	86
6.3	Σχηματισμός βιοφίλμ	88
6.4	Δομή και σύσταση βιοφίλμ	92
Κεφάλαιο 7:	Αντικείμενο και Συμβολή της Διδακτορικής Διατριβής	97
 <u>ΜΕΡΟΣ Β: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</u>		
Κεφάλαιο 8:	Υλικά και Αναλυτικές Μέθοδοι	103
8.1	Γενικά	103
8.2	Μέτρηση διαλυτών φαινολικών	103
8.3	Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD)	105
8.4	Προσδιορισμός βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD)	107
8.5	Μέτρηση pH	108
8.6	Μέτρηση διαλυμένου οξυγόνου (D.O.)	109
8.7	Μέτρηση ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS)	110



8.8	Μέτρηση πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS)	110
8.9	Μέτρηση ειδικής επιφάνειας (As) πληρωτικών υλικών στους αντιδραστήρες σταθερής κλίνης	111
8.10	Μέτρηση πορώδους (ε) πληρωτικών υλικών στους αντιδραστήρες σταθερής κλίνης	112
Κεφάλαιο 9: Βιολογική Απομάκρυνση Φαινόλης σε Φιάλες και Αντιδραστήρες Σταθερής Κλίνης		115
9.1	Σκοπός των πειραμάτων	115
9.2	Προέλευση των βακτηρίων	115
9.3	Πρωτόκολλο ανάπτυξης μικροοργανισμών για την αποδόμηση των φαινολικών ενώσεων	115
9.4	Ταυτοποίηση βακτηρίων	117
9.5	Έλεγχος φυσικοχημικής απομάκρυνσης φαινόλης	118
9.6	Πειράματα άντλησης-πλήρωσης με φαινόλη σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου με βακτήρια σε αιώρηση	119
9.7	Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης	124
9.8	Περίοδος εκκίνησης του αντιδραστήρα σταθερής κλίνης	126
9.9	Πειράματα άντλησης-πλήρωσης με φαινόλη στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πληρωτικό υλικό ασβεστολιθικό χαλίκι	126
9.10	Πειράματα συνεχούς λειτουργίας με φαινόλη στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πληρωτικό υλικό ασβεστολιθικό χαλίκι	128
9.11	Συμπεράσματα	130
Κεφάλαιο 10: Επίδραση της Ειδικής Επιφάνειας και του Τρόπου Λειτουργίας των Αντιδραστήρων Σταθερής Κλίνης στη Βιολογική Επεξεργασία της Φαινόλης		133
10.1	Σκοπός των πειραμάτων	133
10.2	Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης με πλαστικό πληρωτικό υλικό	133
10.3	Περίοδος εκκίνησης των αντιδραστήρων σταθερής κλίνης με πλαστικό πληρωτικό υλικό	134
10.4	Πειράματα άντλησης-πλήρωσης με φαινόλη στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πληρωτικό υλικό πλαστικούς σωλήνες	134



10.5	Πειράματα άντλησης-πλήρωσης με ανακυκλοφορία με φαινόλη στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πληρωτικό υλικό πλαστικούς σωλήνες	137
10.6	Σύγκριση ρυθμών απομάκρυνσης φαινόλης στους διαφόρου τύπου αντιδραστήρες που χρησιμοποιήθηκαν, και στους διάφορους τρόπους λειτουργίας	141
10.7	Συμπεράσματα από τα πειράματα με την απλή φαινόλη	142
Κεφάλαιο 11:	Μοντελοποίηση της Βιολογικής Απομάκρυνσης της Φαινόλης σε Αντιδραστήρες Άντλησης-Πλήρωσης με τη Χρήση Βακτηρίων Αιωρούμενης και Προσκολλημένης Ανάπτυξης, Προερχόμενων από τον Ελαιόκαρπο	147
11.1	Σκοπός των πειραμάτων	147
11.2	Αντιδραστήρες άντλησης-πλήρωσης, αιωρούμενης και προσκολλημένης ανάπτυξης	148
11.3	Ανάπτυξη μαθηματικού μοντέλου για διαλείποντος έργου αντιδραστήρες αιωρούμενης ανάπτυξης	148
11.4	Προσδιορισμός των κινητικών παραμέτρων	149
11.5	Μοντελοποίηση των πειραμάτων άντλησης-πλήρωσης στους αντιδραστήρες αιωρούμενης ανάπτυξης	157
11.6	Μαθηματικό μοντέλο στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, σε λειτουργία άντλησης-πλήρωσης	158
11.7	Αξιολόγηση του μοντέλου στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πληρωτικό υλικό χαλίκι, σε λειτουργία άντλησης-πλήρωσης	164
11.8	Συμπεράσματα	168
Κεφάλαιο 12:	Αερόβια Βιολογική Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων Ελαιοτριβείου (OMW) με τη Χρήση Βακτηρίων του Ελαιοκάρπου	171
12.1	Σκοπός των πειραμάτων	171
12.2	Υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου – Olive Mill Wastewaters (OMW)	171
12.3	Θρεπτικό μέσο	172



12.4	Θερμοκρασία, pH	172
12.5	Επιλογή της βακτηριακής κοινότητας	173
12.6	Αντιδραστήρες αιωρούμενης ανάπτυξης, εργαστηριακής και πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρες σταθερής κλίνης	173
12.7	Περίοδος εκκίνησης (start up) αντιδραστήρων σταθερής κλίνης	176
12.8	Πειραματικά αποτελέσματα στους αντιδραστήρες αιωρούμενης ανάπτυξης με OMWa	176
12.9	Πειραματικά αποτελέσματα στον εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με OMWb	179
12.10	Το BOD του επεξεργασμένου και μη επεξεργασμένου OMWb στον εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρα σταθερής κλίνης	184
12.11	Πειραματικά αποτελέσματα στον πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με OMWb	184
12.12	Συμπεράσματα	188
Κεφάλαιο 13:	Γενικά Συμπεράσματα της Διδακτορικής Διατριβής – Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα	191
13.1	Γενικά συμπεράσματα της διδακτορικής διατριβής	191
13.2	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	197
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		201
ΣΥΝΤΟΜΟ ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ		219
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ		223



ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

	Σελ.
Σχήμα 1.1 Περιοχές παραγωγής ελαιολάδου στη λεκάνη της Μεσογείου (Niaounakis and Halvadakis, 2004)	1
Σχήμα 1.2 Η χωροταξική κατανομή των ελαιοτριβείων στην Ελλάδα, σύμφωνα με τον Μπαλή, 1983 (Χατζηπαυλίδης, 1999)	2
Σχήμα 1.3 Συστήματα παραγωγής ελαιολάδου (Niaounakis and Halvadakis, 2004)	9
Σχήμα 1.4 Φυγοκέντριση δύο φάσεων ανεπτυγμένη από την Westfalia Separator A.G. (EP557758, 1993)	13
Σχήμα 2.1 Ανατομία-σύσταση ελαιοκάρπου σύμφωνα με τους Maymone et al., (1961), (Niaounakis and Halvadakis, 2004)	23
Σχήμα 2.2 Τα φαινολικά συστατικά των OMW, όπως περιγράφονται από τους (Niaounakis and Halvadakis, 2004)	30
Σχήμα 2.3 Χημική δομή διμεθυλολευροπεΐνης (1) και βερμπασκοσίδιου (2) (Niaounakis and Halvadakis, 2004)	32
Σχήμα 2.4 Η δομή της ολευροπεΐνης και παράγωγα της υδρόλυσής της (Niaounakis and Halvadakis, 2004)	32
Σχήμα 2.5 Δομή των φλαβονοειδών (Niaounakis and Halvadakis, 2004)	33
Σχήμα 3.1 Χημική φόρμουλα χουμικού οξέος	50
Σχήμα 4.1 Μετατροπή του οργανικού υλικού προς μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα κατά τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης	58
Σχήμα 6.1 Γραφική απεικόνιση της κινητικής του Monod	85
Σχήμα 6.2 Γραφική απεικόνιση της κινητικής του Andrews	86
Σχήμα 6.3 Στάδια σχηματισμού βιοφίλμ	88
Σχήμα 6.4 Δομές βακτηριακών κυττάρων που προσκολλούνται σε στερεές επιφάνειες (Α) κ (Β): Φωτογραφία SEM που δείχνει την συγκράτηση σε αφρό πολυουρεθάνης του βακτηρίου <i>Acinetobacter</i> μέσω νηματοειδών απολήξεων τύπου anchor-like (Α) ή fimbriae (Β) (Ishii et al., 2004)	



	(Γ): Φωτογραφία TEM του βακτηρίου <i>Pseudomonas fluorescens</i> P17 με την χαρακτηριστική δομή του μαστιγίου (<i>flagella</i>) (Worcester Polytechnic Institute)	90
Σχήμα 6.5	Ποικιλότητα στην δομή και μορφολογία των βιοφίλμ όπως αυτή φανερώνεται με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) , όπως αναφέρεται από τον Σγούντζο (2006). (Α): Βιοφίλμ του βακτηρίου <i>Escherichia coli</i> σε επιφάνεια ανοξειδώτου χάλυβα (Dewanti and Wong, 1995), (Β): Βιοφίλμ του βακτηρίου <i>Pseudomonas aeruginosa</i> (Linos et al., 2000) (Γ): Βιοφίλμ του βακτηρίου <i>Desulfitobacterium frappieri</i> [<i>Universite du Quebec</i>] (Δ): Βιοφίλμ του μικροοργανισμού <i>Staphylococcus</i> στο εσωτερικό ιατρικής συσκευής (Μπάρα : 20μm) (Donlan, 2002), (Ε): Γηγενές βιοφίλμ που αναπτύχθηκε στο δίκτυο ύδρευσης μιας βιομηχανίας (Donlan, 2002), (ΣΤ): Βιοφίλμ του μικροοργανισμού <i>Pseudomonas flava</i> (Gunasekaran et al., 2004)	92
Σχήμα 8.1	Πρότυπη καμπύλη συριγγικού οξέως	104
Σχήμα 8.2	Φασματοφωτόμετρο	105
Σχήμα 8.3	Φωτόμετρο COD -Χωνευτήρας COD	106
Σχήμα 8.4	Σκοτεινή φιάλη με το ειδικό μανόμετρο για τη μέτρηση του BOD	108
Σχήμα 8.5	Πεχάμετρο	109
Σχήμα 8.6	Φορητό οξυγονόμετρο	109
Σχήμα 8.7	Ζυγοί Ακριβείας	110
Σχήμα 8.8	Ασβεστολιθικά χαλίκια που χρησιμοποιήθηκαν ως πληρωτικό υλικό	111
Σχήμα 8.9	Τεμάχια πλαστικών σωλήνων που χρησιμοποιήθηκαν ως πληρωτικό υλικό	112
Σχήμα 9.1	Αποδόμηση φαινολικών ενώσεων και d-COD από εγκλιματισμένα βακτήρια σε απόβλητο ελαιοτριβείου	117
Σχήμα 9.2	Έλεγχος φυσικοχημικής απομάκρυνσης φαινόλης	118
Σχήμα 9.3	Φιάλη διεξαγωγής πειράματος «άντλησης-πλήρωσης»	119
Σχήμα 9.4	Επαναλαμβανόμενοι κύκλοι λειτουργίας άντλησης-πλήρωσης για	



	συγκέντρωση τροφοδοσίας 100 ppm φαινόλης	120
Σχήμα 9.5	Επαναλαμβανόμενοι κύκλοι λειτουργίας άντλησης-πλήρωσης για συγκεντρώσεις τροφοδοσίας α) 300, β) 600, γ) 900, δ) 1200, και ε) 1850 ppm φαινόλης	122
Σχήμα 9.6	Συγκεντρωτικό διάγραμμα αποδόμησης φαινόλης στις φιάλες σε λειτουργία άντλησης-πλήρωσης	123
Σχήμα 9.7	Λειτουργικό διάγραμμα φαινόλης σε φιάλες	124
Σχήμα 9.8	Αντιδραστήρες σταθερής κλίνης (πάνω) – Πληρωτικό υλικό ασβεστολιθικό χαλίκι (κάτω)	125
Σχήμα 9.9	Συγκεντρωτικό διάγραμμα αποδόμησης φαινόλης στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πληρωτικό υλικό ασβεστολιθικό χαλίκι	127
Σχήμα 9.10	Λειτουργικό διάγραμμα φαινόλης για το φίλτρο με το ασβεστολιθικό χαλίκι	128
Σχήμα 9.11	Πείραμα συνεχούς λειτουργίας στον αντιδραστήρα με το ασβεστολιθικό χαλίκι	129
Σχήμα 10.1	Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης με πληρωτικό υλικό πλαστικό σωλήνα	134
Σχήμα 10.2	Συγκεντρωτικό διάγραμμα αποδόμησης φαινόλης σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πλαστικό πληρωτικό υλικό	135
Σχήμα 10.3	Λειτουργικό διάγραμμα φαινόλης για το φίλτρο με πληρωτικό υλικό πλαστικούς σωλήνες	137
Σχήμα 10.4	Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης με προσθήκη ανακυκλοφορίας	138
Σχήμα 10.5	Συγκεντρωτικό διάγραμμα αποδόμησης φαινόλης με ανακυκλοφορία σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πλαστικό υλικό	139
Σχήμα 10.6	Λειτουργικό διάγραμμα φαινόλης για το φίλτρο με ανακυκλοφορία με πληρωτικό υλικό πλαστικούς σωλήνες	140
Σχήμα 11.1	Καμπύλη βαθμονόμησης βιομάζας ως προς την οπτική της απορρόφηση (O.D.) στα 600nm	149
Σχήμα 11.2	Ημιλογαριθμικές καμπύλες της συγκέντρωσης της βιομάζας σε σχέση με το χρόνο, στα πειράματα διαλείποντος έργου για αρχικές	



	συγκεντρώσεις φαινόλης a) 13.41, b) 18.34, c) 90.92, και d) 281.4 mg/L	152
Σχήμα 11.3	Ειδικός ρυθμός ανάπτυξης της αιωρούμενης βιομάζας για διάφορες συγκεντρώσεις φαινόλης	153
Σχήμα 11.4	Σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με τις προβλέψεις του μοντέλου (Εξ. 1-3) στα πειράματα διαλείποντος έργου για αρχικές συγκεντρώσεις φαινόλης a) 13.41, b) 18.34, c) 90.92, και d) 281.4 mg/L	155
Σχήμα 11.5	Προβλέψεις του μοντέλου Haldane σε πειράματα άντλησης-πλήρωσης, στους αντιδραστήρες αιωρούμενης ανάπτυξης	158
Σχήμα 11.6	Προβλεπόμενο από το μοντέλο πάχος (μm) του βιοφίλμ κατά τους τελευταίους κύκλους άντλησης-πλήρωσης στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, για σταθερή συγκέντρωση βιομάζας στα 180.9 mg/cm ³	163
Σχήμα 11.7	Προβλέψεις του μοντέλου Haldane στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, σε λειτουργία άντλησης-πλήρωσης	165
Σχήμα 11.8	Απαιτούμενοι αλληπάλληλοι κύκλοι λειτουργίας άντλησης-πλήρωσης στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με το χαλίκι, μέχρι το πάχος του βιοφίλμ να φτάσει τα 45 μm, για αρχικές συγκεντρώσεις φαινόλης a) 390, b) 808, c) 1740, και d) 1990 mg/L	167
Σχήμα 12.1	Πιλοτική μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με πλαστικό πληρωτικό υλικό	174
Σχήμα 12.2	Δεξαμενή επεξεργασίας του αποβλήτου	175
Σχήμα 12.3-12.4	Πλαστικοί σωλήνες μεγάλης διαμέτρου ως πληρωτικό υλικό	175
Σχήμα 12.5	Κυκλοφορητής της μονάδας επεξεργασίας	175
Σχήμα 12.6	Ανοίγματα για την εξασφάλιση δημιουργίας ρεύματος αέρα μέσα στον αντιδραστήρα	175
Σχήμα 12.7	Φιάλη διεξαγωγής πειράματος με απόβλητο ελαιοτριβείου	177
Σχήμα 12.8	Συγκεντρώσεις των φαινολικών στους αντιδραστήρες αιωρούμενης ανάπτυξης για διαφορετικές αραιώσεις OMWα (20%, 50% και 100%)	178



Σχήμα 12.9	Συγκεντρώσεις d-COD στους αντιδραστήρες αιωρούμενης ανάπτυξης για διαφορετικές αραιώσεις OMWa (20%, 50% και 100%)	179
Σχήμα 12.10	Σχηματική απεικόνιση του εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με την προσθήκη ανακυκλοφορίας	180
Σχήμα 12.11	Εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με ανακυκλοφορία για την επεξεργασία αποβλήτου ελαιοτριβείου	181
Σχήμα 12.12	Συγκέντρωση φαινολικών στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με OMWb, για διαφορετικά υλικά πλήρωσης	182
Σχήμα 12.13	Συγκέντρωση d-COD στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με OMWb, για διαφορετικά υλικά πλήρωσης	183
Σχήμα 12.14	Απομάκρυνση (%) των διαλυτών φαινολικών και του d-COD στον πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, κάτω από λειτουργία άντλησης-πλήρωσης με ανακυκλοφορία	185
Σχήμα 12.15	Διακύμανση των τιμών pH και θερμοκρασίας στον πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, κατά τη διάρκεια κύκλων λειτουργίας άντλησης-πλήρωσης με ανακυκλοφορία	186
Σχήμα 12.16	Ανάπτυξη βιοφίλμ στον πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρα σταθερής κλίνης	187
Σχήμα 12.17	Αντίστροφη πλύση του πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρα σταθερής κλίνης	187

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

		Σελ.
Πίνακας 1.1	Παραγωγή ελιών και ελαιολάδου στην Ε.Ε. (FAOSTAT, 1998)	2
Πίνακας 1.2	Εκτιμήσεις αποβλήτων προερχόμενων από παραγωγή ελαιολάδου (Niaounakis and Halvadakis, 2004)	4
Πίνακας 1.3	Ορολογία που χρησιμοποιείται για τα OMW (Niaounakis and Halvadakis, 2004)	19



Πίνακας 2.1	Τυπική χημική σύσταση του ελαιοκάρπου (%) (Niaounakis and Halvadakis, 2004)	24
Πίνακας 2.2	Χαρακτηριστικά των στερεών αποβλήτων (Niaounakis and Halvadakis, 2004)	26
Πίνακας 2.3	Μέγιστες και ελάχιστες τιμές των κυριότερων παραμέτρων –που συνδέονται με ρύπανση- των OMW (Gonzalez-Lopez <i>et al.</i> , 1994)	28
Πίνακας 2.4	Δείγματα ισπανικού και ιταλικού OMW	28
Πίνακας 2.5	Απλές και πολύπλοκες φαινόλες των OMW (Niaounakis and Halvadakis, 2004)	33
Πίνακας 2.6	Τα κυρίαρχα φλαβονοειδή που βρίσκονται στα OMW (Niaounakis and Halvadakis, 2004)	35
Πίνακας 2.7	Συγκεντρώσεις κατιόντων (Ca_1 , and Ca_2) και ανιόντων (Ca_1 και Ca_2) του OMW που λαμβάνονται με πρέσα (OMWP) και με φυγοκέντριση (OMWC) αντίστοιχα (Arienzo και Capasso, 2000)	37
Πίνακας 2.8	Χαρακτηριστικές παράμετροι των OMW (Fiestas 1986, Martinez <i>et al.</i> 1986)	38
Πίνακας 2.9	Χαρακτηριστικά του 2POMW (Giannoutsou <i>et al.</i> , 1997)	40
Πίνακας 4.1	Μερικά είδη μυκήτων που χρησιμοποιούνται για αποτοξικοποίηση των OMW	66
Πίνακας 4.2	Μερικά είδη βακτηρίων που χρησιμοποιούνται για αποτοξικοποίηση των OMW (Niaounakis and Halvadakis, 2004)	67
Πίνακας 5.1	Φυσικοχημικές ιδιότητες της φαινόλης (Munn <i>et al.</i> , 2006)	73
Πίνακας 6.1	Τυπική σύσταση του δικτύου ενός βιοφίλμ (Sutherland, 2001)	94
Πίνακας 10.1	Σύγκριση ρυθμών απομάκρυνσης φαινόλης στους διαφόρους τύπους αντιδραστήρων	141
Πίνακας 11.1	Σύγκριση των κινητικών παραμέτρων της εξίσωσης Haldane στην απομάκρυνση της φαινόλης σε πειράματα διαλείποντος έργου αιωρούμενης ανάπτυξης	156
Πίνακας 12.1	Σύσταση των αποβλήτων ελαιοτριβείου (OMW)	172



ΣΥΜΒΟΛΑ

A_s	Ειδική επιφάνεια του πληρωτικού υλικού (επιφάνεια/όγκος)
D_s	Συντελεστής διάχυσης (επιφάνεια/χρόνος)
K_d	Συντελεστής ενδογενούς αναπνοής (χρόνος ⁻¹)
K_i	Συντελεστής παρεμπόδισης του Haldane στον αντιδραστήρα αιωρούμενης ανάπτυξης (μάζα/όγκος)
K_i'	Συντελεστής παρεμπόδισης του Haldane στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης (μάζα/όγκος)
K_s	Συντελεστής κορεσμού (μάζα/όγκος)
L	Πάχος του βιοφίλμ (μήκος)
S	Συγκέντρωση υποστρώματος (μάζα/όγκος)
X	Συγκέντρωση βιομάζας (μάζα/όγκος)
$Y, Y_{X/S}$	Συντελεστής απόδοσης (μάζα βιομάζας/μάζα υποστρώματος)
ϵ	Πορώδες (αδιάστατο)
μ	Ειδικός ρυθμός ανάπτυξης (χρόνος ⁻¹)
μ_{max}	Μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης (χρόνος ⁻¹)
ρ_x	Κυτταρική πυκνότητα (μάζα/όγκος)





ΜΕΡΟΣ Α΄

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

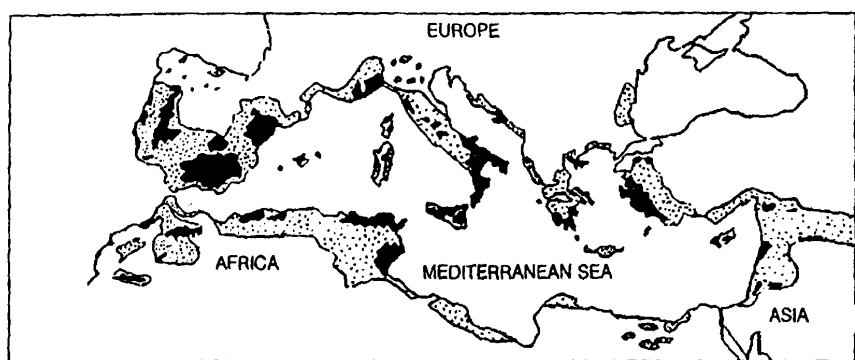
ΕΙΣΑΓΩΓΗ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά

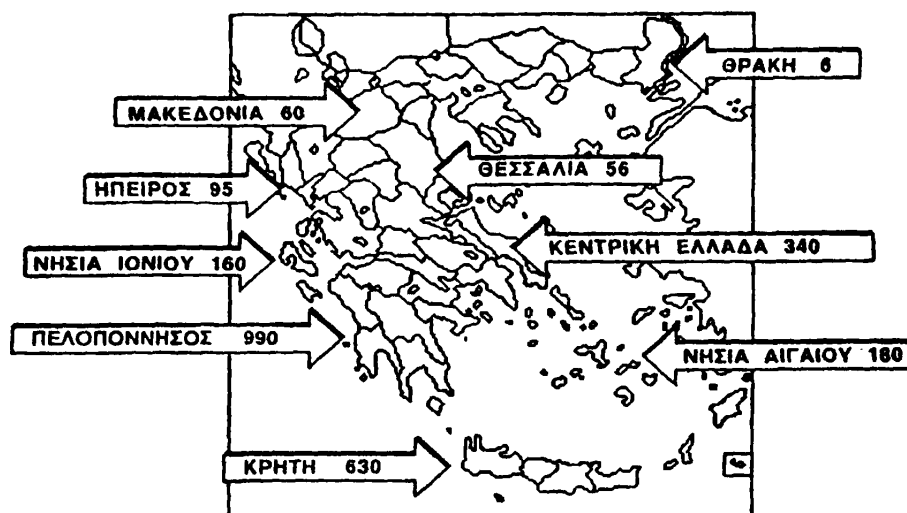
Σε ολόκληρο τον κόσμο υπάρχουν περίπου 750 εκατομμύρια παραγωγικά ελαιόδεντρα, τα οποία καταλαμβάνουν επιφάνεια 7 εκατομμυρίων ha. Ένα ελαιόδεντρο αποδίδει από 15 έως 40 kg ελιές ετησίως. Η παγκόσμια ετήσια παραγωγή βρώσιμων ελιών και ελαιολάδου έχει εκτιμηθεί στους 8 και 1,743 εκατομμύρια τόνους (IOOC 12/2000), αντίστοιχα, από 25.000 ελαιοτριβεία. Η Μεσόγειος μόνο, αντιπροσωπεύει το 98% της συνολικής επιφάνειας που χρησιμοποιείται για ελαιοκαλλιέργεια και το 97% της συνολικής ελαιοπαραγωγής (Σχήμα 1.1). Οι μεγαλύτερες ελαιοπαραγωγές χώρες είναι η Ισπανία, η Ιταλία, η Ελλάδα, η Τουρκία και η Τυνησία και σε μικρότερο βαθμό η Πορτογαλία, το Μαρόκο και η Αλγερία (Πίνακας 1.1). Η Ισπανία θεωρείται πρώτη όσον αφορά την συνολική καλλιεργούμενη επιφάνεια (2.121.181 ha) και τον αριθμό παραγωγικών δέντρων (180.000.000) (Nefzaoui, 1987, Delgado-Pertiñez, 1994, Molina Alcaide and Nefzaoui, 1996, FAOSTAT, 1998). Ελιές καλλιεργούνται επίσης και στην Καλιφόρνια των Η.Π.Α, στην Αυστραλία και την Αργεντινή. Η χωροταξική κατανομή των ελαιοτριβείων στην Ελλάδα φαίνεται στο σχήμα 1.2.



Σχήμα 1.1: Περιοχές παραγωγής ελαιολάδου στη λεκάνη της Μεσογείου (Niaounakis and Halvadakis, 2004)

Τόσο η καλλιέργεια των ελαιόδεντρων όσο και η βιομηχανία ελαιολάδου παράγουν μεγάλες ποσότητες παραπροϊόντων. Έχει εκτιμηθεί ότι το κλάδεμα από μόνο του παράγει 25 Kg παραπροϊόντων (κλαδιά και φύλλα) ανά δέντρο ετησίως. Πρέπει επίσης να ληφθεί υπ' όψιν ότι τα φύλλα αντιπροσωπεύουν το 5% του βάρους των ελιών στην εξαγωγή λαδιού. Η

διαδικασία παραγωγής του ελαιολάδου συνήθως αποφέρει 3 φάσεις: i) ελαιολάδο (20%), ii) στερεά απόβλητα (30%), και iii) υγρά απόβλητα (50%).



Σχήμα 1.2: Η χωροταξική κατανομή των ελαιοτριβείων στην Ελλάδα, σύμφωνα με τον Μπαλή, 1983 (Χατζηπαυλίδης, 1999).

Τα στερεά απόβλητα αποτελούνται από ένα μίγμα ελαιοπολτού και πυρηνόξυλου και συλλέγονται σε κεντρικές εγκαταστάσεις εξαγωγής σπορέλαιων (περίπου ένα για κάθε 65 ελαιοτριβεία) όπου το σπορέλαιο εξάγεται με εξάνιο μετά από ξήρανση σε περιστρεφόμενους στεγνωτήρες με τη χρήση καυτού αέρα στους 60 °C. Εξαιτίας αυτής της διαδικασίας υπάρχει μια επιπλέον ετήσια παραγωγή πυρηνελαίου περίπου 170.000 τόνων και μια παραγωγή πυρηνόξυλου 1.600.000 τόνων, το οποίο χρησιμοποιείται συνήθως σαν καύσιμη ύλη (Vlyssides *et al.*, 1998).

Πίνακας 1.1: Παραγωγή ελιών και ελαιολάδου στην Ε.Ε. (FAOSTAT, 1998)

	Έκταση (x10 ⁶ ha)	Παραγωγή Ελιών (x10 ⁶ ha)	Παραγωγή Ελαιολάδου (x10 ⁶ tons)
Ισπανία	2.1	3.8	0.95
Ιταλία	1.14	2.2	0.45
Ελλάδα	0.73	1.9	0.43
Πορτογαλία	0.32	0.29	0.04

Τα υγρά απόβλητα προέρχονται από το νερό άρδευσης και από τους μαλακούς ιστούς των ελαιοκάρπων. Το μίγμα των παραπροϊόντων αυτών μαζί με το νερό που χρησιμοποιείται στα διάφορα στάδια παραγωγής του ελαιολάδου συνιστούν τα λεγόμενα «Υγρά Απόβλητα Ελαιοτριβείου» (Olive-Mill Wastewater, OMW). Επιπλέον, το νερό πλύσης των

ελαιοκάρπων, καθώς και αυτό από τη πλύση του εξοπλισμού και του χώρου του ελαιοτριβείου αποτελούν συστατικά αυτών των υγρών αποβλήτων.

Η ποσότητα των OMW που παράγεται κατά την παραγωγική διαδικασία ποικίλει από 0.55 μέχρι 2 L/Kg ελιών, και εξαρτάται από την διαδικασία που ακολουθείται. Ουσιαστικά, η σύσταση των OMW είναι κυρίως νερό (80-33%), οργανικά συστατικά (15-18%) και ανόργανα συστατικά (κυρίως άλατα του καλίου και φωσφορικά) 2%. Η παραπάνω σύσταση ποικίλει ευρέως εξαρτώμενη από διαφόρους παράγοντες όπως ποικιλία των ελιών, η περίοδος συγκομιδής, οι κλιματολογικές συνθήκες, η διαδικασία παραγωγής ελαιολάδου κ.α. (Fiestas and Borja, 1990). Χάρη στην παρουσία μεγάλων ποσοτήτων πρωτεϊνών, πολυσακχαριτών, ορυκτών αλάτων και άλλων χρήσιμων συστατικών για τη γεωργία, όπως π.χ. τα χουμικά οξέα, τα OMW έχουν υψηλή λιπαντική ισχύ. Επομένως, τα OMW μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν φυσικό, χαμηλού κόστους λίπασμα διαθέσιμο σε μεγάλες ποσότητες. Δυστυχώς όμως, εκτός από αυτά τα χρήσιμα για τη γεωργία συστατικά, τα OMW περιέχουν φυτοτοξικά και βιοτοξικά συστατικά, που εμποδίζουν την διάθεσή τους. Οι φυτοτοξικές και αντιβακτηριακές επιδράσεις των OMW αποδίδονται στο φαινολικό περιεχόμενό τους – βλ. Κεφάλαιο 2: “Χαρακτηρισμός των αποβλήτων ελαιοτριβείου” και Κεφάλαιο 3: “Περιβαλλοντικές επιδράσεις των αποβλήτων ελαιοτριβείου”. Εκτιμάται ότι το τοξικό φορτίο των OMW σε σχέση με τις φαινολικές ενώσεις είναι χίλιες φορές μεγαλύτερο από τα οικιακά υγρά λύματα. Στην πραγματικότητα η παρουσία αυτών των ουσιών κάνουν τα OMW μη βιοαποδομήσιμα, και συνεπώς, ακατάλληλα για περαιτέρω χρήση ως λίπασμα, ή ως νερό άρδευσης. Επιπλέον, τα OMW αποτελούν ένα όξινο (pH 4.5 έως 5) σκουρόχρωμο υγρό με έντονη την οσμή της ελιάς.

Η μέγιστη συγκέντρωση του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD_5) και χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) των OMW μπορεί να φθάσει τιμές έως 100 και 220 g/l, αντιστοίχως (Balice *et al.*, 1990). Το ρυπαντικό φορτίο των ελαιοτριβείων που βρίσκονται εγκατεστημένα στη Μεσόγειο είναι αξιοσημείωτο (2800-3600 τόνοι BOD_5 ανά ημέρα υποθέτοντας μια περίοδο παραγωγής ελαιολάδου διάρκειας 100 ημερών) και σε κάποιες ιταλικές και ισπανικές περιοχές το ισοδύναμο ρυπαντικό φορτίο της ελαιοπαραγωγής κατά τη διάρκεια της περιόδου παραγωγής ελαιολάδου είναι 5-10 φορές υψηλότερο από ότι στα αστικά λύματα (Boari *et al.*, 1984). Υποθέτοντας ένα μέσο φορτίο BOD_5 των 45 kg/ton ελιών, το πληθυσμιακό ισοδύναμο των αποβλήτων προερχόμενο από ελαιοπαραγωγή το 1982 ήταν 17.2 εκατομμύρια άνθρωποι (Tsonis *et al.*, 1987).



Η ετήσια παραγωγή OMW των ελαιοπαραγωγικών Μεσογειακών χωρών, υπολογίστηκε ότι κυμαίνεται από 7 μέχρι πάνω από 30 εκατομμύρια m^3 (Πίνακας 1.2). Αυτή η μεγάλη διακύμανση των αποτελεσμάτων μπορεί εν μέρει να εξηγηθεί από το γεγονός ότι η ελαιοπαραγωγή ποικίλλει από χρόνο σε χρόνο εξαιτίας των καιρικών συνθηκών και ασθενειών που μπορούν να επηρεάσουν τα ελαιόδεντρα. Αλλά ο κύριος όμως λόγος είναι ότι τα παρεχόμενα δεδομένα είναι μόνο προσεγγιστικές εκτιμήσεις. Υπάρχει μια έλλειψη ακριβών και κατανοητών πληροφοριών όσον αφορά την ποσότητα των αποβλήτων που παράγονται από την ελαιοπαραγωγική βιομηχανία, καθώς και για τις περιοχές όπου έχουν παραχθεί αυτά τα απόβλητα.

Πίνακας 1.2: Εκτιμήσεις αποβλήτων προερχόμενων από παραγωγή ελαιολάδου (Niaounakis and Halvadakis, 2004)

	OMW (m^3 /έτος)	Στερεά Απόβλητα (m^3 /έτος)	Αναφορές
Ισπανία	2-3x10 ⁶ 2,1x10 ⁶ 2,8x10 ⁶	1,6x10 ⁶	Cabrera <i>et al.</i> , 1996, Paredes C. <i>et al.</i> , 1999, European Commission-DG for Environnement, 2001
Ιταλία	1,5-2x10 ⁶ 1,5x10 ⁶ 1x10 ⁶ 2,4x10 ⁶	1,6x10 ⁶	EP520239 EU project: AIR3-CT94-1987 "BIOWARE" ES2051238 European Commission-DG for Environnement, 2001
Ελλάδα	200.000-250.000 1,5x10 ⁶ 1,4x10 ⁶	800.000	EU project: AIR3-CT94-1987 "BIOWARE" Iconomou <i>et al.</i> , 2000 European Commission-DG for Environnement, 2001
Τυνησία	700.000		BADIS, 1994
Πορτογαλία	60.000-350.000 200.000	100.000	EU project: AIR3-CT94-1987 "BIOWARE" European Commission-DG for Environnement, 2001
Μεσόγειος	10-12x10 ⁶		Cabrera <i>et al.</i> , 1996
Σύνολο	30x10 ⁶ 10-12x10 ⁶		Fiestas, 1981, Fiestas and Borja, 1992, Sayadi and Ellouz, 1995, Cabrera <i>et al.</i> , 1996

Η συνολική παραγωγή OMW υπολογίζεται περίπου στο 10-12x10⁶ m^3 /year και λαμβάνει χώρα σε μια σύντομη περίοδο του χρόνου (Νοέμβριος-Μάρτιος). Η Ισπανία, όπου λειτουργούν κυρίως ελαιοτριβεία 2 φάσεων, παράγει 20% των OMW της Μεσογειακής λεκάνης (2-3x10⁶ m^3 /year), το οποίο αντιπροσωπεύει ισοδύναμο ρυπαντικό φορτίο 10-16x10⁶ κατοίκων στη σύντομη περίοδο παραγωγής ελαιολάδου (Cabrera *et al.*, 1996).



Η απευθείας διάθεση των OMW σε γλυκό νερό ή στη θάλασσα θα μπορούσε να καταστρέψει την ικανότητα αυτορύθμισης αυτών των οικοσυστημάτων, και να μεταβάλλει σημαντικά τη βιολογική ισορροπία τους, για μεγάλη χρονική διάρκεια στο μέλλον. Επιπλέον, το μικρό ποσοστό βιοαποδόμησης των OMW εμποδίζει τη διάθεσή τους στους αγρούς, ως μια συνήθης πρακτική, καθώς τα μη-βιοαποδομήσιμα οργανικά συστατικά που περιέχονται σ' αυτά μπορούν να μολύνουν τον υπόγειο υδροφόρο. Υπάρχουν αρχαιολογικά στοιχεία ότι αυτά τα απόβλητα υποβάθμιζαν ευαίσθητα παράκτια οικοσυστήματα για χιλιάδες χρόνια, στην περιοχή της Μεσογείου (Hadjisavvas, 1992). Ο ιταλός συγγραφέας Varro (I, 55) (116-27 π.Χ.), παρατήρησε ότι όπου η «amurca» – το υδαρές υπόλειμμα που αποκτάται κατά την παραγωγή του λαδιού – έρεε από τις ελαιόπρεσες στους αγρούς, το έδαφός τους γινόταν άγονο. Αυτά τα χαρακτηριστικά ήταν καθοριστικά στη λήψη απόφασης, που τώρα απαγορεύει την απευθείας απόρριψη των OMW στα επιφανειακά ύδατα, όπως συνηθιζόταν στο παρελθόν.

Η προσπάθεια εύρεσης λύσης στο πρόβλημα διάθεσης των OMW έχει διάρκεια πάνω από 50 χρόνια (Fiestas and Borja, 1992). Υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τύποι επεξεργασίας που έχουν δοκιμαστεί, οι οποίοι μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις διαφορετικές κατηγορίες:

1. Διεργασίες αποτοξικοποίησης
 - a. φυσική επεξεργασία
 - b. θερμική επεξεργασία
 - c. φυσικο-χημική επεξεργασία
 - d. βιολογική επεξεργασία
 - e. συνδυασμός επεξεργασιών
2. Ανακύκλωση και ανάκτηση χρήσιμων συστατικών
3. Τροποποίηση συστήματος παραγωγής

Καμία από τις τεχνικές αποτοξικοποίησης δεν μπορεί από μόνη της να δώσει λύση στο πρόβλημα διάθεσης των OMW, με έναν αποτελεσματικό και περιβαλλοντικά αποδεκτό τρόπο. Στη φάση που βρίσκεται τώρα η τεχνολογία επεξεργασίας των OMW, δεν βρίσκει ανταπόκριση στη βιομηχανία, ώστε να στηρίξει σε ευρεία κλίμακα καμία από τις παραδοσιακές μεθόδους επεξεργασίας (φυσικές, χημικές, θερμικές ή βιολογικές). Αυτό οφείλεται στο υψηλό επενδυτικό και λειτουργικό κόστος, τη μικρή διάρκεια της παραγωγικής περιόδου (3-5 μήνες) και στα μικρής δυναμικότητας ελαιοτριβεία (Garrido, 1975, Boari *et al.*, 1984, Argino and Carola, 1978).



Στην περίπτωση ολικής ανάκτησης της οργανικής ύλης, τα προβλήματα διάθεσης παραμένουν άλυτα, αφού η διάθεση των υπολειμμάτων για λίπασμα ή για αρδευτικούς σκοπούς εμφανίζει τα ίδια προβλήματα με το ακατέργαστο απόβλητο, καθώς η βιοτοξική και φυτοτοξική τους δράση είναι πιο συμπυκνωμένη παρά εξασθενημένη.

Υπάρχουν επίσης αρκετές τεχνικές, οι οποίες καθιστούν δυνατή την εξαγωγή κάποιων δυνητικά πολύτιμων οργανικών συστατικών που περιέχονται στα OMW. Αυτές οι τεχνικές χρησιμοποιούν εξειδικευμένους διαλύτες και τεχνικές υπερδιήθησης / αντίστροφης όσμωσης, οι οποίες με τη σειρά τους απαιτούν την ύπαρξη πολύπλοκου χημικού εξοπλισμού.

Η διττή φύση των OMW (σαν ρυπαντής ή σαν πηγή για ανακύκλωση) προκαλεί ανταγωνισμό μεταξύ γεωργικών και περιβαλλοντικών ομάδων, εξαιτίας της διαφορετικής αντίληψης για αυτό το θέμα.

Οι Rozzi και Malpei (1996) περιέγραψαν τα χαρακτηριστικά προβλήματα που σχηματίζονται με την επεξεργασία και διάθεση των OMW και έδειξαν ότι η μείωση της ρύπανσης από τα OMW είναι ένα πολύπλοκο πρόβλημα, με ποικίλες λύσεις που εξαρτώνται από τοπικούς παράγοντες όπως η διαδικασία παραγωγής ελαιολάδου, η δυνατότητα αποθήκευσης αποβλήτων και η αναλογία μεταξύ του ρυπαντικού φορτίου που προκαλείται από τα ελαιοτριβεία και αυτού που προκαλείται από τον τοπικό πληθυσμό. Τα ιδιαίτερα αυτά χαρακτηριστικά που κάνουν την επεξεργασία των OMW ιδιαίτερα δύσκολη, μπορούν να συνοψιστούν στα παρακάτω:

- υψηλό οργανικό φορτίο (τα OMW είναι μεταξύ των «ισχυρότερων» βιομηχανικών αποβλήτων, με COD που ξεπερνά τα 200g/L)
- εποχιακή φύση της παραγωγής, η οποία απαιτεί αποθήκευση των OMW (συνήθως αδύνατη σε μικρής δυναμικότητας ελαιοτριβεία)
- μεγάλη γεωγραφική διασπορά των ελαιοτριβείων
- μικρή δυναμικότητα της πλειοψηφίας των ελαιοτριβείων, όπου οι δαπάνες για την επεξεργασία των OMW δεν είναι τελείως ενσωματωμένες στη διαχείριση της επιχείρησης
- η παρουσία οργανικών συστατικών, που δύσκολα αποδομούνται από μικροοργανισμούς (μεγάλες αλυσίδες λιπαρών οξέων και φαινολικών συστατικών)
- υψηλό ποσοστό διαλυμένων ορυκτών αλάτων και στερεών σε αιώρηση (Beccari *et al.*, 1996).

Για όλους τους προαναφερθέντες λόγους, χρειάζονται μονάδες αποτελεσματικής επεξεργασίας που θα πρέπει να εξασφαλίζουν όχι μόνο μια ικανοποιητική μείωση των τιμών



του BOD₅ και του COD, αλλά επίσης και τη δυνατότητα μιας επιλεκτικής ανάκτησης πολύτιμων συστατικών. Επίσης απαιτείται μια στρατηγική, τοπικά ολοκληρωμένης λύσης. Η ανάκτηση και η βιομηχανική εκμετάλλευση των παραπροϊόντων μπορεί να είναι οικονομικά εύλογη, εφόσον αντιμετωπιστούν ρεαλιστικά οι τοπικές συνθήκες (Mendia L. *et al.*, 1986).

1.2 Εξέλιξη των μεθόδων παραγωγής ελαιολάδου

Η παραγωγή του ελαιολάδου έχει υποστεί εξελικτικές μετατροπές. Σύμφωνα με τον Ρωμαίο συγγραφέα και φυσιοδίφη Πλίνιο (77 μ.Χ.), η εξαγωγή λαδιού από τον ελαιόκαρπο, έγινε για πρώτη φορά, από τον γιο του Απόλλωνα Αρίσταιο και τη νύμφη Κυρήνη. Ο Αρίσταιος θεωρείτο επίσης και ο εφευρέτης της μεθόδου της πρέσας. Οι πρώτες εγκαταστάσεις πρέσας αποτελούνταν από μια κεκλιμένη επιφάνεια πάνω στην οποία γινόταν η θλίψη του καρπού, η οποία συνδεόταν με μια λεκάνη συλλογής του ελαιολάδου (Frankel 1984). Η πρώτη σημαντική τεχνική βελτίωση της διαδικασίας ήταν η χρήση ενός μοχλού με τον οποίο ασκούταν πίεση.

Ο ερχομός μεγάλης κλίμακας πρεσών, οι οποίες σε όλες τις περιοχές γύρω από την Μεσόγειο κάνουν χρήση του μοχλού πίεσης, συμπίπτει με την αστικοποίηση κατά το τέλος της εποχής του χαλκού. Μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεις επεξεργασίας και τεράστιες εγκαταστάσεις αποθήκευσης βρέθηκαν σε κτίρια, τα οποία θεωρούνταν ως «δημόσια, διοικητικά ή ως καταφύγια». Η αστικοποίηση, δίχως αμφισβήτηση, οδήγησε σε συγκέντρωση της παραγωγής στα μεγάλα αστικά κέντρα, στην εξειδίκευση της εργασίας, στην κοινωνική διάκριση, και στην ανάπτυξη του εμπορίου.

Η Ελληνιστική περίοδος χαρακτηρίζεται από πληθώρα καινοτομιών, οι οποίες οδήγησαν σε τεράστια αύξηση της παραγωγής του ελαιολάδου. Η πιο σημαντική καινοτομία ήταν η στρογγυλή λεκάνη (basin) συμπίεσης, βασισμένη σε περιστροφική κίνηση, η οποία για πρώτη φορά γινόταν με τη βοήθεια ζώων. Για την επιτυχή αντιμετώπιση της αυξανόμενης παραγωγής ελαιολάδου προέκυψε μια σειρά βελτιώσεων στη λειτουργία της πίεσης. Η αποκορύφωση αυτών των βελτιώσεων, ήταν ένας κοχλίας στον μοχλό πίεσης, η χρήση του οποίου συνεχίστηκε μέχρι τα μέσα του 20^{ου} αιώνα (Hadjisavvas, 1992).

Τους τελευταίους αιώνες, εισήχθησαν οι κατακόρυφες βιδωτές πρέσες. Με αυτές γινόταν δυνατή η εφαρμογή πίεσης στον ελαιόκαρπο, ο οποίος ήταν προσεκτικά στοιβαγμένος σε σακιά μέσα στην πρέσα. Έτσι με τη χρήση πίεσης, το λάδι πιεζόταν έξω από τα σακιά, για να συλλεχθεί σε δοχεία.



Τα περισσότερα ελαιοτριβεία βρίσκονταν κατά μήκος παραθαλάσσιων περιοχών της Μεσογείου, ή κοντά σε ποτάμια και ρυάκια. Η διαθεσιμότητα του νερού ήταν ένας βασικός παράγοντας για την κατασκευή μιας ελαιόπρεσας. Το νερό ήταν απαραίτητο σε πολλά στάδια κατά τη διάρκεια της πολύπλοκης διαδικασίας της παραγωγής λαδιού. Αρχικά, οι ελιές πλένονταν καλά πριν υποστούν θλίψη-άλεση, ενώ μετά το πρώτο πρεσάρισμα γινόταν η προσθήκη καυτού νερού για να καθαριστεί κάθε υπολειπόμενη ποσότητα λαδιού από τα σακιά και την πρέσα. Η προσθήκη καυτού νερού γινόταν επίσης πριν και μετά από κάθε πρεσάρισμα ώστε να απομακρυνθεί το παλιό ταγκισμένο (rancid) λάδι, το οποίο θα μπορούσε να αλλοιώσει την γεύση του λαδιού.

Τα υπολείμματα και οι άλλες ακαθαρσίες που παρέμεναν στο δάπεδο της πρέσας μεταφέρονταν με αυτόν τον τρόπο σε έναν ευθύ ολισθητήρα (straight runner) και επακόλουθα μέσω της κεντρικής εξόδου κατέληγαν στο έδαφος έξω από το ελαιοτριβείο. Η θεώρηση αυτή ενισχύθηκε από την εύρεση ελαιοπυρήνων μέσα σε ένα στρώμα μαύρου εδάφους ακριβώς κάτω από την κεντρική έξοδο αρχαίου ελαιοτριβείου, ενδεικτική της εδαφικής ρύπανσης στην περιοχή γύρω από την πρέσα (Hadjisavvas, 1992). Υπάρχουν αρχαιολογικές αναφορές που πιστοποιούν ότι αυτό το απόβλητο έβλαπτε ευπρόσβλητα παράκτια οικοσυστήματα για χιλιάδες χρόνια γύρω από τη Μεσόγειο.

Για την διευκόλυνση της ροής και την αποφυγή της συμπίκνωσης εξαιτίας των χαμηλών θερμοκρασιών, η θερμοκρασία στο ελαιοτριβείο διατηρούνταν συνεχώς υψηλή με την προσθήκη καυτού νερού. Με τον καιρό διατηρήθηκε η ίδια διαδικασία ενώ οι πρέσες κατασκευαζόταν πλέον είτε ολικά είτε μερικά από μέταλλο. Με τον ερχομό του 20^{ου} αιώνα εισήχθησαν οι υδραυλικές πρέσες. Οι πιο πρόσφατες τεχνικές άλλαξαν ραγδαία τις μεθόδους και τις ισχύουσες αντιλήψεις για την εξαγωγή του ελαιολάδου. Η διαδικασία φυγοκέντρισης τριών φάσεων άρχισε να χρησιμοποιείται το 1970, ούτως ώστε να αυξήσει την ικανότητα επεξεργασίας και την διαδικασία εξαγωγής του ελαιολάδου και να μειώσει τη χειρωνακτική εργασία. Τέλος, στις αρχές της δεκαετίας του 1990 άρχισε να χρησιμοποιείται η φυγοκέντριση δύο φάσεων στην οποία δεν ήταν απαραίτητη η προσθήκη νερού.

1.3 Συστήματα παραγωγής ελαιολάδου

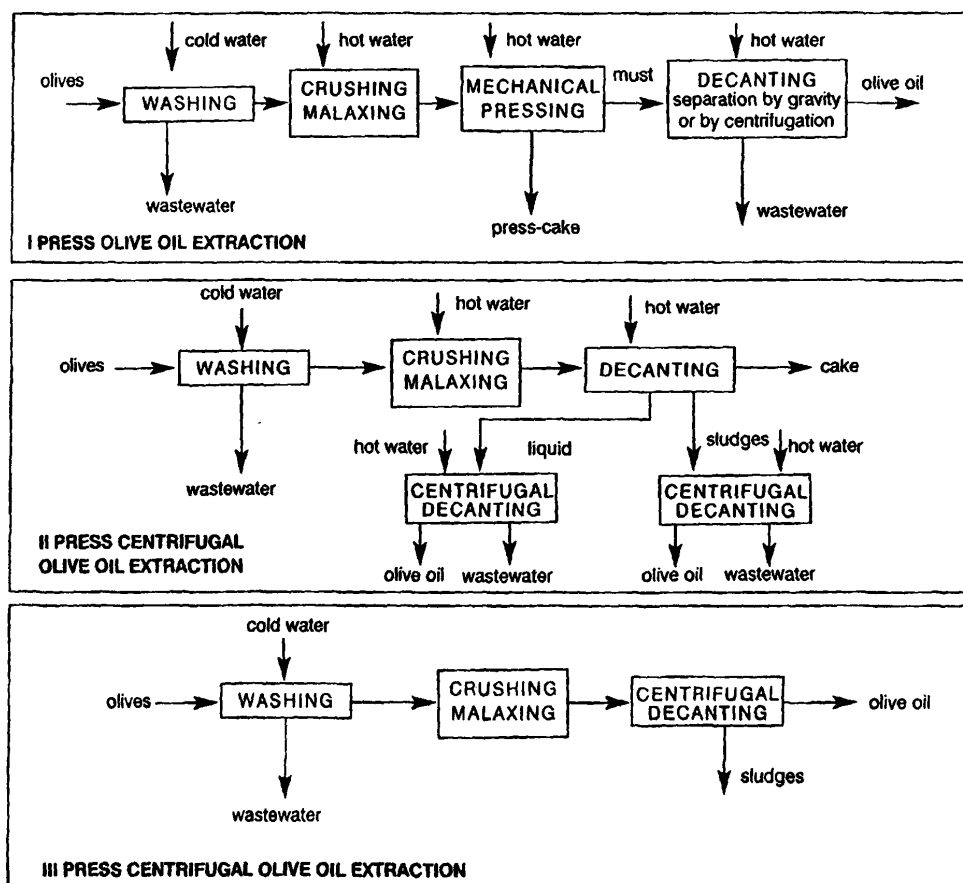
Στα σύγχρονα ελαιοτριβεία, η εξαγωγή ελαιολάδου από την ελαιοζύμη βασίζεται στις αρχές της:

- Πίεσης (παραδοσιακό ή κλασικό σύστημα)



- Φυγοκέντρισης (συνεχές σύστημα):
 - ο Τριών φάσεων
 - ο Δυο φάσεων
- Ηλεκτροφόρησης
- Χημικού διαχωρισμού
- Επεξεργασίας απομάκρυνσης του πυρηνόξυλου
- Διήθησης

Οι τέσσερις τελευταίες μέθοδοι δεν χρησιμοποιούνται πολύ συχνά. Τόσο στο σύστημα με πρέσα όσο και στο τριφασικό συνεχές σύστημα το απόβλητο είναι και σε υγρή (OMW) και σε στερεή μορφή. Στα φυγοκεντρικά ελαιολαδοποιεία δυο φάσεων το απόβλητο είναι πιο συμπυκνωμένο (2-Phase Olive Mill Waste, 2POMW). Όλα τα προαναφερθέντα συστήματα επεξεργασίας του ελαιολάδου παρατίθενται στο σχήμα 1.3.



Σχήμα 1.3: Συστήματα παραγωγής ελαιολάδου (Niaounakis and Halvadakis, 2004)

Το παραδοσιακό σύστημα με χρήση πρέσας παράγει το «ισχυρότερο» OMW, με συγκεντρώσεις της τάξεως των 100-200 g COD/L. Το τριφασικό σύστημα παράγει πιο αραιωμένο OMW. Σύμφωνα με τις τελευταίες τεχνολογικές εξελίξεις στην παραγωγή ελαιολάδου, με τη χρήση της διφασικής τεχνολογίας, η παραγωγή υγρών αποβλήτων (OMW) είναι δυνατόν να τείνει σε μηδενικές τιμές, μεταφέροντας όμως το ρυπαντικό τους φορτίο στα στερεά υπολείμματα του ελαιόκαρπου. Αυτή η διφασική τεχνολογία φαίνεται να υπόσχεται πολλά, αλλά στην πραγματικότητα μεταφέρει απλά το πρόβλημα της διάθεσης των αποβλήτων από τα ελαιοτριβεία στα πυρηνελαιουργεία, όπου για την περαιτέρω εξαγωγή λαδιού, τα ημιστερεά απόβλητα των διφασικών ελαιοτριβείων, πρέπει να ξηραίνονται με εξαιρετικά μεγάλες ενεργειακές απαιτήσεις από ότι στις περιπτώσεις των παραδοσιακών ή συνεχών τριφασικών διεργασιών.

Η επίδραση του είδους επεξεργασίας στην ποιότητα του παρθένου ελαιολάδου είναι σαφώς καταγεγραμμένη (Di Giovanacchino et al., 1994, Stefano G. et al., 1999). Ουσιαστικά, επηρεάζει την σύσταση των μικρού μοριακού βάρους ουσιών του λαδιού, συμπεριλαμβανομένων των φαινολικών συστατικών, τα οποία αποτελούν σημαντικά αντιοξειδωτικά στο παρθένο ελαιολάδο. Στην ύπαρξη αυτών των συστατικών οφείλεται επίσης και η πικρή γεύση του παρθένου ελαιολάδου. Τα αντιοξειδωτικά προσδίδουν σταθερότητα και καθορίζουν της ιδιότητες του ελαιολάδου καθώς επίσης έχουν μεγάλη θρεπτική αξία.

Οι φαινόλες που βρίσκονται στην ελαιοζύμη είναι διαλυτές στο νερό και στο λάδι, και εξαρτώνται από τους συντελεστές διαχωρισμού (K_p) και την θερμοκρασία. Προσθήκη νερού στην ελαιοζύμη αλλάζει τους συντελεστές ισορροπίας μεταξύ της υδάτινης φάσης και της φάσης του λαδιού και προκαλεί μείωση της συγκέντρωσης της φαινόλης μέσω αραίωσης της υδάτινης φάσης με συνέπεια τη χαμηλότερη συγκέντρωση αυτών των ουσιών και στην φάση του λαδιού. Στην πραγματικότητα, μια μεγάλη ποσότητα των αντιοξειδωτικών χάνεται στο απόβλητο κατά την επεξεργασία. Το K_p των φαινολικών αντιοξειδωτικών συστατικών υπολογίζεται ότι είναι 0,0006 για την ολευροπεΐνη και φθάνει σε ένα μέγιστο 1,5 για το 3,4-DHPEA-EA (3,4-dihydroxyphenylethanol-elenolic acid). Εξαιτίας του γεγονότος ότι οι τιμές του K_p είναι πολύ χαμηλές, έγιναν κάποιες αλλαγές με σκοπό την επίτευξη μεγαλύτερης συγκέντρωσης αντιοξειδωτικών στο λάδι. Αύξηση της θερμοκρασίας μπορούσε να οδηγήσει στην αύξηση του συντελεστή διαχωρισμού. Επίσης, ο περιορισμός της ποσότητας του νερού κατά τη διάρκεια της εξαγωγής του ελαιολάδου έθεσε την βάση για τον σχεδιασμό



εναλλακτικών διαδικασιών για την αύξηση της συγκέντρωσης αντιοξειδωτικών στο ελαιόλαδο (Rodis et al., 2002).

1.3.1 Επεξεργασία με πρέσα (παραδοσιακό ή κλασσικό σύστημα)

Στις μέρες μας, οι μοντέρνες πρέσες λειτουργούν στοιβάζοντας τους ελαιοκάρπους σε στρώματα, χωρισμένα μεταξύ τους με νάιλον. Ο ελαιοπολτός υφίσταται υδραυλική πίεση που σταδιακά φτάνει τα $300-500 \text{ Kg/cm}^2$ και εξαρτάται από διάφορα χαρακτηριστικά των ελιών, όπως είναι η ωρίμανση και ο τύπος του καρπού. Το λάδι και το νερό απορρέουν, είτε από τα πλευρικά της σωρού, είτε κατακόρυφα από έναν κεντρικό αγωγό. Με αυτόν τον τρόπο, τα στερεά διαχωρίζονται από το μίγμα λαδιού/υγρού αποβλήτου. Το μίγμα αυτό διαχωρίζεται με καθίζηση και κατόπιν με φυγοκέντρωση.

Με τη μέθοδο της διπλής πρέσας ο ελαιοπολτός πιέζεται διαδοχικά. Η πρώτη πρέσα χρησιμοποιεί περίπου την μισή πίεση από αυτήν που ασκεί η δεύτερη. Τέτοιες πρέσες μπορούν να επεξεργαστούν μέχρι και 500 Kg ελαιοπολτού τη φορά. Η επεξεργασία με πρέσα απαιτεί μέχρι και δύο ώρες. Η πίεση που ασκείται στον ελαιοπολτό σε κάθε πρεσάρισμα είναι περίπου 100 Kg/cm^2 .

Το σύστημα της πρέσας δεν απαιτεί προσθήκη νερού στον ελαιοπολτό. Σε περίπτωση όμως που οι ελιές είναι δύσκολο να επεξεργαστούν και η φάση του λαδιού δεν διαχωρίζεται εύκολα από τις άλλες φάσεις, ή όταν σε ένα τέτοιου είδους σύστημα επεξεργάζονται ώριμες ελιές, τότε η προσθήκη μικρών ποσοτήτων νερού ($3-5 \text{ L/100 Kg}$ ελιών) κατά την διάρκεια του σπασίματος-αλέσεως, της ζυμώσεως και του πλυσίματος του συστήματος μετά την επεξεργασία, θεωρείται απαραίτητη.

Μετά την επεξεργασία με πρέσα, η σωρός των στρωμάτων του ελαιοπολτού γκρεμίζεται, απομακρύνονται τα στερεά, και τα νάιλον στρώματα ξαναγεμίζονται για την επόμενη επεξεργασία. Το λάδι διαχωρίζεται από το νερό άρδευσης με φυγοκέντρωση σε κατακόρυφους φυγόκεντρους. Η εμφάνιση του λαδιού εξαρτάται από τον βαθμό του διαχωρισμού που έχει υποστεί και μπορεί να είναι είτε θολό, είτε και τελείως διαυγές, αναλόγως τις προτιμήσεις του καταναλωτή. Επίσης πρέπει να ληφθεί υπ' όψη ότι η παρουσία σωματιδίων μειώνει την ανθεκτικότητα του λαδιού και το καθιστά πιο επιρρεπές στο τάγκισμα.

Γενικά, η επεξεργασία με πρέσα συνδέεται με την παραγωγή λαδιού υψηλής ποιότητας λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας που χρειάζεται για την εξαγωγή του. Ωστόσο, η



ποιότητα του λαδιού εξαρτάται από τις συνθήκες υγιεινής που επικρατούν κατά την διάρκεια της επεξεργασίας. Εάν η πρέσα δεν διατηρείται όσο το δυνατόν καθαρή η ποιότητα του λαδιού μειώνεται, εξαιτίας της επαφής του λαδιού με παλιά και ήδη οξειδωμένα σωματίδια. Το κόστος της επεξεργασίας είναι σχετικά υψηλό, διότι απαιτεί χειρονακτική εργασία καθώς και υλικά φιλτραρίσματος.

1.3.2 Φυγοκέντρωση

Η συνεχής φυγοκέντρωση περιλαμβάνει τα εξής βήματα: σύνθλιψη των ελαιοκάρπων, ανακάτεμα του ελαιοπολτού και φυγοκέντρωση με ή χωρίς προσθήκη νερού σύμφωνα με την μέθοδο των τριών ή των δυο φάσεων, αντίστοιχα.

i) Φυγοκέντρωση τριών φάσεων

Η επεξεργασία των ελαιοκάρπων με αυτόν τον τύπο φυγοκέντρωσης, εκμεταλλεύεται την διαφορά του ειδικού βάρους μεταξύ νερού και λαδιού. Ο ελαιοπολτός που δεν περιέχει μεγάλη ποσότητα νερού φυγοκεντρείται σε πολύ υψηλή ταχύτητα με οριζόντια φυγοκέντρωση. Η παραδοσιακή συνεχής φυγοκεντρική επεξεργασία των ελαιοκάρπων απαιτεί την προσθήκη χλιαρού νερού, και το σύνολο του ελαιοπολτού που προκύπτει διαχωρίζεται σε τρεις φάσεις: αυτή του ελαιόλαδου, του νερού άρδευσης μαζί με το προστιθέμενο νερό (OMW) και αυτή των στερεών αποβλήτων (πυρηνόξυλο και υπολείμματα πολτού). Μειονεκτήματα αυτής της επεξεργασίας αποτελούν η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων υγρών αποβλήτων εξαιτίας της αυξημένης χρήσης νερού (1,25 – 1,75 φορές περισσότερο νερό από την εξαγωγή με πρέσα), η απώλεια πολύτιμων συστατικών (π.χ. φυσικών αντιοξειδωτικών) στην υδάτινη φάση, και προβλήματα στη διάθεση της υδάτινης φάσης.

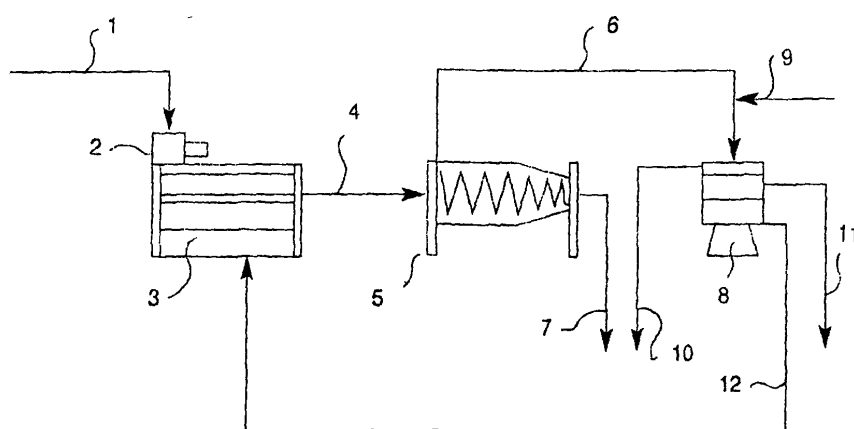
Κοινή πρακτική αποτελεί η ανακύκλωση των OMW τόσο στην προκατεργασμένη όσο και στην ακατέργαστη μορφή, για την περαιτέρω εξαγωγή ελαιολάδου. Αυτό το υψηλού περιεχομένου σε νερό παραπροϊόν, αποτελείται από νερό άρδευσης και νερό που χρησιμοποιείται στα διάφορα στάδια της παραγωγής του λαδιού καθώς επίσης και από νερό κατά το πλύσιμο της ελιάς, νερό από τους δίσκους φιλτραρίσματος και νερό από το πλύσιμο του εξοπλισμού και του περιβάλλοντος χώρου. Όμως, εξαιτίας της οξειδωτικής του φύσης, επηρεάζει αρνητικά την ποιότητα του παραγόμενου ελαιολάδου και σπάνια χρησιμοποιείται περαιτέρω.



ii) Φυγοκέντριση δυο φάσεων

Η μη επιτυχής επεξεργασία του αποβλήτου κατά την παραγωγή του, ανάγκασε τους κατασκευαστές να αναπτύξουν την επεξεργασία δυο φάσεων, η οποία χωρίς την προσθήκη νερού, παρέχει ως υγρή φάση το λάδι και ως στερεή φάση ένα αρκετά υγρό στερεό υπόλειμμα (2POMW), με την χρήση μιας πιο αποτελεσματικής τεχνολογίας φυγοκέντρισης. Αυτή η τεχνολογία βρήκε ανταπόκριση, όπου η παροχή νερού ήταν περιορισμένη και/ή οι ποσότητες υγρών αποβλήτων έπρεπε να μειωθούν.

Αυτό το σύστημα δυο φάσεων που χρησιμοποιεί το ελαιόλαδο για φυγοκέντριση και παράγει 2POMW, σχεδιάστηκε αρχικά και εφαρμόστηκε από την Westfalia Separator A.G. (EP557758, 1993). Κατά την διαδικασία αυτή, όπως φαίνεται και στην Σχήμα 1.4, οι πλυμένοι ελαιόκαρποι (1) τροφοδοτούνται σε ένα μύλο (2), και από εκεί σε έναν ομογενοποιητή του ελαιοπολτού (3). Όταν χρησιμοποιούνται φρέσκες ελιές, δε γίνεται προσθήκη νερού στον ελαιοπολτό, ενώ στις ξηρές ελιές απαιτείται η προσθήκη μικρής ποσότητας νερού. Ο ομογενοποιημένος ελαιοπολτός κλασματοποιείται από μια διφασική ελικοειδή φυγόκεντρο (5) σε λάδι (6) και σε ένα μίγμα στερεών/νερού (7). Αυτό το μίγμα (7) είναι κατάλληλο για επικείμενη εξαγωγή λαδιού και ξήρανση. Το ελαιόλαδο (6) τροφοδοτείται, με την προσθήκη μικρής ποσότητας νερού (9) στη φυγόκεντρο (με δίσκους) (8) όπου διαχωρίζεται το ελαιόλαδο (10) από το νερό (11). Αυτό το νερό είναι σχετικά καθαρό και μπορεί να αναμιχθεί με αυτό που χρησιμοποιείται στο πλύσιμο των καρπών. Τα στερεά (12) απομακρύνονται από την φυγόκεντρο (με δίσκους) σε περιοδικά χρονικά διαστήματα.



Σχήμα 1.4 Φυγοκέντριση δύο φάσεων ανεπτυγμένη από την Westfalia Separator A.G. (EP557758, 1993)

Η Ισπανία αποτέλεσε την πρώτη χώρα όπου χρησιμοποιήθηκε αυτό το διφασικό σύστημα και από εκεί εξαπλώθηκε και εγκαταστάθηκε ανά τον κόσμο. Η φυγοκέντριση δυο φάσεων μειώνει τις απαιτήσεις σε νερό. Εν τούτοις, παράγει και ένα νέο μίγμα, το 2POMW, που απαιτεί νέα τεχνογνωσία για τη διαχείριση του.

Φυγόκεντροι βασισμένες στην τεχνολογία δυο φάσεων κατασκευάστηκαν και από αρκετές άλλες εταιρίες (Alpha Laval: Σουηδία, Pieralisi: Ιταλία, και άλλες). Η απόδοση μιας τέτοιας φυγοκέντρου (Pieralisi, Jesi, Ιταλία) συγκρίθηκε με την παραδοσιακή τριφασική επεξεργασία εξαγωγής λαδιού και βρέθηκε να δίνει παρόμοια ποσοστά παραγωγής, δίνοντας όμως καλύτερη ποιότητα ελαιολάδου, όσον αφορά το περιεχόμενο σε πολυφαινόλες και διφαινόλες. Οι ποσότητες του ελαιολάδου που παρήχθησαν με την παραδοσιακή τριφασική επεξεργασία ήταν περίπου της μισής σταθερότητας, σε σύγκριση με αυτές της διφασικής επεξεργασίας, σύμφωνα με τη μέθοδο Rancimat (χρησιμοποιείται για τον καθορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας του λαδιού). Επιπροσθέτως, η διφασική επεξεργασία δεν παρήγαγε φάση νερού άρδευσης κατά την φάση εξαγωγής του ελαιολάδου.

Πολλές είναι οι μελέτες που έχουν διεξαχθεί για την επίδραση της φυγοκέντρισης των δύο και τριών φάσεων, στην απόδοση, τη σύσταση και την ποιότητα του παρθένου ελαιολάδου (Ranalli and Martinelli, 1995, Ranalli and Angerosa, 1996, Angerosa and Di Giovacchino, 1996, Piacquadio et al., 1998, Stefano G. et al., 1999, Koutsafakis et al., 1999, Di Giovacchino et al., 2001, 2002b). Σε μια από αυτές τις μελέτες, διεξήχθησαν έλεγχοι σε ένα ελαιοτριβείο φυγοκεντρικού τύπου δυο και τριών φάσεων που επεξεργαζόταν τρεις ομογενοποιημένες ποικιλίες ελιάς (Coratina, Nebbio και Grosse di Cassano) σε βιομηχανικό επίπεδο (Ranalli and Martinelli, 1995, Ranalli and Angerosa, 1996). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το ελαιοτριβείο δυο φάσεων συχνά παρήγαγε μεγαλύτερες ποσότητες λαδιού. Επιπρόσθετα, καθώς από το πυρηνόξυλο δεν αφαιρέθηκε το νερό άρδευσης, το ποσοστό του παραγόμενου υγρού αποβλήτου ήταν πολύ χαμηλότερο. Η μέθοδος αυτή φαίνεται να δίνει λύση στα δύσκολα προβλήματα διάθεσης αυτής της πολύ ρυπαντικής εκροής. Όμως, το παραπροϊόν της ελιάς που παράγεται είναι σε μορφή λάσπης, με περιεχόμενη υγρασία 55-70%, ενώ τα παραδοσιακά στερεά έχουν μόνο 20-25% υγρασία στα συστήματα επεξεργασίας με πρέσα και 40-45% κατά την επεξεργασία με φυγοκέντριση τριών φάσεων (Alba et al., 1990), καθιστώντας δύσκολη και ακριβή την βιομηχανική ανάκτηση του υπολειμματικού λαδιού (πυρηνελαίου). Επιπλέον, η αναλογία πολτού/πυρηνόξυλου του ημι-στερεού παραπροϊόντος ήταν μεγαλύτερη, όπως και το βάρος του. Το ημι-στερεό αυτό παραπροϊόν παρήχθη σε μικρές ποσότητες αλλά ήταν περισσότερο συμπυκνωμένο και γι' αυτόν τον λόγο



πλουσιότερο σε λιπαρά, ξηρό υπόλειμμα, φαινόλες και ο-διφαινόλες. Οι τιμές τόσο του COD, όσο και της θολότητας ήταν επίσης υψηλές. Διαπιστώθηκε ακόμη, ότι το λάδι που εξήχθη με τις δυο διαφορετικές φυγόκεντρους δεν διαφέρει στα ελεύθερα λιπαρά οξέα, την τιμή των υπεροξειδίων, και στην υπεριώδη απορρόφηση. Το σύστημα εξαγωγής δεν άλλαξε ποιοτικά την φαινολική σύσταση του παρθένου ελαιολάδου με τις δυο διαφορετικές φυγόκεντρους. Όμως, το ελαιόλαδο που παράχθηκε από την επεξεργασία των δυο φάσεων περιείχε μεγαλύτερη συγκέντρωση φαινολικών συστατικών από ότι το αντίστοιχο λάδι που εξάγεται από την φυγοκέντριση των τριών φάσεων (Cert et al., 1996, Riacquadio et al., 1998). Το λάδι που παράχθηκε από την επεξεργασία των τριών φάσεων έδειξε μεγάλη συσχέτιση μεταξύ της σταθερότητας και της φαινολικής συγκέντρωσής του. Γενικά, το ελαιόλαδο που εξάχθηκε από την φυγοκέντριση δυο φάσεων ήταν πολύ καλύτερης ποιότητας, κυρίως όσον αφορά την εμφάνιση μεγαλύτερης σταθερότητας και καλύτερων οργανοληπτικών χαρακτηριστικών, τόσο που ήταν συγκρίσιμο με το λάδι που εξάγεται από την επεξεργασία με πρέσα ή το φιλτράρισμα. Επιπλέον, η σημαντική μείωση του κόστους εξαγωγής καθώς επίσης η μικρότερη χρήση ζεστού νερού και ηλεκτρικής ενέργειας, πρέπει επίσης να υπολογίζονται.

Για τον υπολογισμό απλών και σύνθετων φαινολών του ελαιολάδου που προήλθε από επεξεργασία δύο φάσεων, εφαρμόστηκε υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC). Κατά το στάδιο της μάλαξης των ελαιοκάρπων μειώθηκε η συγκέντρωση των όρθο-διφαινολών στο λάδι, κατά 50-70%, ενώ η συγκέντρωση των μη-όρθο-διφαινολών παρέμεινε σταθερή. Η οξειδωση των όρθο-διφαινολών στο εργαστήριο αποφεύχθηκε με την μάλαξη του πολτού παρουσία αζώτου (απουσία οξυγόνου). Ταυτοποιήθηκαν επίσης τα φαινολικά συστατικά στο νερό πλύσης που χρησιμοποιήθηκε στην κατακόρυφη φυγόκεντρο. Οι πιο αντιπροσωπευτικές φαινόλες που υπάρχουν σε αυτά τα νερά είναι οι 3,4-DHPEA (hydroxytyrosol/ υδροξυτυροσόλη), p-HPEA (tyrosol/τυροσόλη) και 3,4-DHPEA-EDA.

Η φυγοκέντριση δύο φάσεων σε σύγκριση με την φυγοκέντριση τριών φάσεων έχει τα ακόλουθα πλεονεκτήματα:

- Η κατασκευή της φυγόκεντρου δύο φάσεων είναι λιγότερο πολύπλοκη και για αυτό το λόγο είναι περισσότερο αξιόπιστη στη λειτουργία και περισσότερο οικονομική από την φυγόκεντρο των τριών φάσεων.
- Στη φυγοκέντριση δυο φάσεων δεν απαιτείται δίσκος φυγοκέντρισης για την επεξεργασία του νερού άρδευσης.



- Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της φυγοκέντρου τριών φάσεων απαιτείται η ανάμιξη του διαχωρισμένου λαδιού και του νερού· πτητικά συστατικά που βρίσκονται στο νερό άρδευσης μπορεί να σχηματίσουν μια κολλώδη εναπόθεση πάνω στη φυγοκέντρο.
- Ο ρυθμός απόδοσης της φυγοκέντρωσης δυο φάσεων που σχετίζεται με την ποσότητα του λαδιού, είναι υψηλότερος διότι δεν απαιτείται η προσθήκη νερού για την παραγωγή του πολτού. Σαν αποτέλεσμα της μειωμένης ποσότητας ελαιοπολτού που πρόκειται να υποστεί επεξεργασία, μειώνεται και η κατανάλωση ενέργειας.
- Το λάδι που παράγεται από την φυγοκέντρωση δυο φάσεων είναι καλύτερης ποιότητας· συγκεκριμένα έχει μεγαλύτερη οξειδωτική σταθερότητα και καλύτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά.
- Το λειτουργικό κόστος είναι μικρότερο, σε σύγκριση με το κόστος της φυγοκέντρωσης τριών φάσεων. Η χρήση του νερού στο ελαιοτριβείο μειώνεται σημαντικά.

Τα μειονεκτήματα της φυγοκέντρωσης δυο φάσεων είναι:

- Μολονότι η επεξεργασία των δυο φάσεων δεν παράγει ξεχωριστή φάση υγρών αποβλήτων, συνδυάζει την υγρή φάση με το στερεό απόβλητο για να παράγει ένα μονό ρεύμα αποβλήτου ημιστερεής μορφής (~30% κ.β.). Αυτό διπλασιάζει την ποσότητα του στερεού αποβλήτου (*alpeorujo*) που πρέπει να διατεθεί, και δεν είναι δυνατό να υποστεί κομποστοποίηση ή καύση, χωρίς κάποια μορφή προεπεξεργασίας (συνήθως πολύ ακριβή).
- Το 2POMW έχει περιεχόμενη υγρασία που κυμαίνεται από 55-70%, ενώ για τα παραδοσιακά στερεά, το ανάλογο περιεχόμενο στα συστήματα επεξεργασίας με πρέσα είναι 20-25% και στα συστήματα φυγοκέντρωσης τριών φάσεων είναι 40-45%. Αυτό το μεγαλύτερο περιεχόμενο υγρασίας, μαζί με τα σάκχαρα και τα λεπτόκοκκα στερεά που περιέχονται στα OMW, στην τριφασική φυγοκέντρωση, δίνουν στο 2POMW μια πολτώδη συνάφεια που καθιστούν δύσκολη τη μεταφορά, την αποθήκευση και το χειρισμό. Επομένως το 2POMW δεν μπορεί να συγκεντρωθεί σε σωρούς και πρέπει να διατηρείται σε μεγάλες λιμνοδεξαμενές.
- Τα 2POMW χαρακτηρίζονται από υψηλότερες τιμές αναλογίας πολτού/πυρηνόξυλου, καθώς και από μεγαλύτερο βάρος. Το απόβλητο παράγεται σε μικρές ποσότητες και είναι περισσότερο συμπυκνωμένο. Γι αυτό το λόγο είναι πλουσιότερο σε λιπαρά, ξηρό υπόλειμμα, φαινόλες και ο-διφαινόλες. Οι τιμές του COD και της θολότητας είναι



επίσης υψηλές. Επιπλέον, τα 2POMW αποτελούν μάλλον ένα νέο τύπο αποβλήτου, το οποίο δεν έχει χαρακτηριστεί πλήρως.

- Αυτή η τεχνολογία των δυο φάσεων μεταφέρει το πρόβλημα της διάθεσης των αποβλήτων από τα ελαιοτριβεία στα πυρηνελαιουργεία. Τα 2POMW, πριν την εξαγωγή του λαδιού, πρέπει να υποστούν ξήρανση με σημαντικά υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις, κάνοντας τη βιομηχανική εξαγωγή του πυρηνελαίου, δύσκολη και ακριβή.

Τα OMW που προέρχονται από τα παραδοσιακά ελαιοτριβεία βασιζόμενα στο σύστημα επεξεργασίας με πρέσα, παρουσιάζουν συνήθως υψηλό COD και υψηλό περιεχόμενο ολικών στερεών. Όσον αφορά τις τιμές του COD, ακολουθούν τα OMW από ένα τριφασικό σύστημα εξαγωγής, και τελικά οι χαμηλότερες τιμές που ανήκουν σε ελαιοτριβεία με διφασικό σύστημα επεξεργασίας, όπου το μοναδικό υγρό κατάλοιπο είναι το νερό πλύσης που χρησιμοποιείται σε κάποια από τις φάσεις επεξεργασίας των ελαιοκάρπων. Στα ελαιοτριβεία τριών φάσεων τα αιωρούμενα στερεά των υγρών αποβλήτων εμφανίζουν τις υψηλότερες τιμές, ενώ ακολουθούν τα ελαιοτριβεία επεξεργασίας με πρέσα και τα ελαιοτριβεία δυο φάσεων. Όσον αφορά το pH, τα ελαιοτριβεία δυο φάσεων εμφανίζουν υψηλότερες τιμές από τα ελαιοτριβεία που χρησιμοποιούν συστήματα επεξεργασίας τριών φάσεων καθώς και συστήματα με πρέσα (Andres et al., 2001).

1.3.3 Ηλεκτροφόρηση

Πρόκειται για μια μέθοδο που βρίσκεται σε πειραματικό στάδιο και περιλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα:

- Σύνθλιψη των ελιών και μάλαξη του πολτού.
- Αραίωση του πολτού με ζεστό νερό σε αναλογία 3:1 (νερό/πολτός), για την παραλαβή ενός ομοιογενούς μίγματος.
- Διαχωρισμός του λαδιού με επίπλευση. Το μίγμα διαπερνάται από ηλεκτρικό ρεύμα, έτσι ώστε μετά από συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, το λάδι να παραλαμβάνεται στην άκρη της δεξαμενής.

Στην πράξη αυτή η μέθοδος δεν χρησιμοποιείται.



1.3.4 Χημικός διαχωρισμός

Τα βήματα αυτής της ήδη γνωστής μεθόδου είναι τα ακόλουθα:

- Σύνθλιψη των ελιών με ταυτόχρονη σύνθλιψη των πυρηνόξυλων και παραλαβή του ελαιοπολτού.
- Αραίωση του ελαιοπολτού με αλκαλικό νερό, μέσα σε κατάλληλες δεξαμενές εξοπλισμένες με θερμική ατμογεννήτρια.
- Αδράνεια (standing) μέσα στις δεξαμενές για τον διαχωρισμό του λαδιού, φάση που διαρκεί πολλές ώρες.

Αυτή η μέθοδος δεν χρησιμοποιείται σήμερα, παρόλο που ήταν η πρώτη που άνοιξε το δρόμο για την έρευνα πάνω στη σύγχρονη μέθοδο της φυγοκέντρισης του ελαιοπολτού.

Όλες οι μέθοδοι που αναφέρθηκαν, περιλαμβάνουν συστήματα και μηχανικές λειτουργίες που είναι πάντα πολύ ακριβές μέθοδοι, αφού τόσο η σύνθλιψη του πυρηνόξυλου, όσο και η φυγοκέντριση ή επεξεργασία με πρέσα του ελαιοπολτού περιλαμβάνει πολύ βαρύ μηχανικό εξοπλισμό που αντέχει σε μεγάλες μηχανικές πιέσεις οπότε και θα πρέπει η διεργασία να γίνεται πολύ προσεκτικά και με ανθεκτικά υλικά.

1.4 Ορολογία των αποβλήτων ελαιοτριβείου - ανάγκη χάραξης κοινής πολιτικής

Οι όροι που χρησιμοποιούνται για τα απόβλητα των ελαιοτριβείων δεν είναι ούτε τυποποιημένοι, ούτε συγκεκριμένοι. Αυτό προκαλεί σύγχυση στις δημοσιεύσεις, οι οποίες μερικές φορές δυσκολεύουν τον αναγνώστη να αναγνωρίσει καθαρά τα ιδιαίτερα παραπροϊόντα που τον αφορούν. Ο ισπανικός όρος για τα OMW είναι *alpechín*· το όνομα *alpechín* προέρχεται από τη λατινική λέξη *faecinus* και αναφέρεται στο τελευταίο χαρακτηριστικό. Άλλοι ισπανικοί όροι όπως οι *murga*, *morga* ή *amorca* καθώς επίσης και ο γαλλικός όρος *marginé* προέρχονται από την λατινική λέξη *amurca*, η οποία σημαίνει βρωμερός χυμός. Οι ιταλοί τα αποκαλούν *inferno* ή κόλαση, ενώ οι τούρκοι *kara su* ή μαύρο νερό, εξαιτίας της εμφάνισής του· οι άραβες τα αποκαλούν *zubar* και οι έλληνες λιοζούμια (στην Κρήτη τα αποκαλούνε κατσίγαρους). Η πιο κοινή ορολογία που χρησιμοποιείται στη Μεσόγειο φαίνεται στον Πίνακα 1.3.



Πίνακας 1.3: Ορολογία που χρησιμοποιείται για τα OMW (Niaounakis and Halvadakis, 2004)

	<i>Με πρέσα (παραδοσιακό ή κλασσικό σύστημα)</i>	<i>Τριφασική φυγοκέντρωση</i>	<i>Διφασική φυγοκέντρωση</i>
<i>Υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου (OMW)</i>	alpechín/ Ισπανία amorca/ Ισπανία amurca/ λατινικά inferno/ Ιταλία kara su/ Τουρκία katsigaros/ Ελλάδα jamila/ Ιταλία liozumia/ Ελλάδα margine/ Γαλλία morga/ Ισπανία murga/ Ισπανία olive less/ Αγγλία	alpechín/ Ισπανία amorca/ Ισπανία inferno/ Ιταλία kara su/ Τουρκία katsigaros/ Ελλάδα jamila/ Ιταλία liozumia/ Ελλάδα margine/ Γαλλία morga/ Ισπανία murga/ Ισπανία zubar/ Αραβία	alpechín-2/ ισπανικά margine-2/ γαλλικά jamila-2/ ιταλικά
<i>Στερεά απόβλητα ελαιοτριβείου</i>	(crude) olive cake/ αγγλικά grignons/ γαλλικά husks/ αγγλικά jefet/ αραβικά jift/ αραβικά marc/ γαλλικά orujo/ ισπανικά piripina/ ελληνικά/ τούρκικα pomace/ αγγλικά/ ιταλικά pit/ αγγλικά stone(s)/ αγγλικά trestler/ αγγλικά	(crude) olive cake/ αγγλικά grignons/ γαλλικά husks/ αγγλικά jefet/ αραβικά jift/ αραβικά marc/ γαλλικά orujo/ ισπανικά piripina/ελληνικά/τούρκι κα pomace/αγγλικά/ ιταλικά	“διφασικό απόβλητο ελαιοτριβείου (2OMW)” alpeorujo/ ισπανικά alpeorujo/ ισπανικά orujo humedo/ ισπανικά foot cake/ αγγλικά oil-foot/ αγγλικά orujillo/ ισπανικά orujo de dos fases/ ισπανικά
<i>Πυρηνέλαιο</i>	pomace oil/ αγγλικά seed-oil/ αγγλικά	orujo oil/ ισπανικά pomace oil/ αγγλικά seed-oil/ αγγλικά	orujo oil/ ισπανικά pomace oil/ αγγλικά

Το πρόβλημα των αποβλήτων ελαιοτριβείων επιδεινώνεται εξαιτίας της απουσίας μιας κοινής πολιτικής μεταξύ των ελαιοπαραγωγικών χωρών. Κάθε χώρα έχει τη δική της νομοθεσία / κανονισμούς, η οποία συχνά ποικίλλει σημαντικά μεταξύ αυτών με επακόλουθο τη μη ομοιόμορφη εφαρμογή των γενικά αποδεκτών οδηγιών. Γι' αυτό το λόγο υπάρχει η ανάγκη για ενιαία στρατηγική μεταξύ των ευρωπαϊκών κρατών μελών.

Ο μελλοντικός νομοθέτης πρέπει να επισημάνει τα ακόλουθα σημεία (Tomati, 2002):

- Ενημέρωση σχετικά με την κατάσταση των ελαιοπαραγωγικής βιομηχανίας. Υπάρχει έλλειψη αξιόπιστων δεδομένων σχετικά με την ποσότητα των αποβλήτων ελαιοτριβείου που παράγονται και τον τόπο παραγωγής τους.
- Περιβαλλοντική αντίληψη. Εδαφομορφολογική, υδρολογική και κλιματική κατάσταση: αγροτικές εφαρμογές. Για παράδειγμα, η πιθανότητα εδαφικής διάθεσης εξαρτάται από την καταλληλότητα των εδαφών να δεχθούν τα απόβλητα και τις θρεπτικές ανάγκες των



καλλιεργειών. Επίσης πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν και η δυνατότητα εφαρμογής των διαφόρων τεχνολογιών ανάλογα με την περιβαλλοντική κατάσταση της κάθε χώρας.

- Πληροφόρηση του κοινού σχετικά με τεχνικές διάθεσης και ανακύκλωσης αποβλήτων ελαιοτριβείων με έναν αποτελεσματικό και οικονομικό τρόπο.
- Εναρμόνιση των διαφόρων εθνικών κανονισμών. Σύγκριση νομοθεσιών/ κανονισμών των διαφόρων ελαιοπαραγωγών χωρών και ανάπτυξη κοινών κανονισμών σχετικά με τη διαχείριση των αποβλήτων ελαιοτριβείου.
- Επαναχρησιμοποίηση των αποβλήτων ελαιοτριβείου
- Περιβαλλοντικά αποδεκτή διάθεση των αποβλήτων
- Οικονομική εκτίμηση
- Περιβαλλοντική πολιτική για προστασία των πόρων. Προτάσεις για θέσπιση ποικίλων μέτρων που εναρμονίζονται με τις ανάγκες μιας περιβαλλοντικής πολιτικής (αιεφορική διαχείριση των πόρων). Επίσης, απαγορεύσεις και περιβαλλοντικά τέλη, μπορούν να αποβούν αποτελεσματικά.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΟΥ

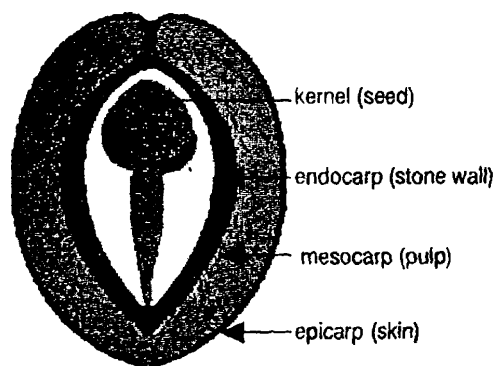


ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΟΥ

2.1 Γενικά για τον ελαιόκαρπο

Η ελιά είναι καρπός ο οποίος αποτελείται ουσιαστικά από τρία μέρη (Σχήμα 2.1). Το επικάρπιο (επιδερμίδα - μεμβράνη), το οποίο καλύπτεται με κερί και παραμένει πράσινο καθ' όλη τη διάρκεια της φάσης ανάπτυξης, στη συνέχεια γίνεται κόκκινο και καφέ ή μαύρο όταν πια ωριμάσει. Το μεσοκάρπιο (ελαιοπολτός ή σάρκα) περιέχει μια πικρή ουσία, γνωστή ως ολευροπεΐνη ($C_{25}H_{32}O_{13}$). Έχει χαμηλό περιεχόμενο σακχάρων (3-7.5%) και υψηλό περιεχόμενο λαδιού (15-30%), το οποίο διαφέρει ανάλογα με την ποικιλία και την ωρίμανση της ελιάς. Το ενδοκάρπιο (πυρηνόξυλο) είναι σκληρό και φτιαγμένο από ινώδη λιγνίνη. Το ωοειδές σχήμα του και ο βαθμός που είναι ρυτιδιασμένο είναι χαρακτηριστικά που ποικίλουν. Στο ενδοκάρπιο βρίσκεται ο σπόρος της ελιάς όπου περιέχεται το 2-4% του λαδιού. Η χημική σύσταση της ελιάς φαίνεται στον Πίνακα 2.1:



Επικάρπιο – Επιδερμίδα (skin)	(1-2,5)%
Μεσοκάρπιο – Ελαιοζύμη (pulp)	(70-85)%
Ενδοκάρπιο – Πυρηνόξυλο (stone wall)	(13-23)%
Ελαιόκαρπος-Σπόρος (seed)	(2-2,5)%

Σχήμα 2.1 : Ανατομία-σύσταση ελαιοκάρπου σύμφωνα με τους Maymone et al., (1961) (Niaounakis and Halvadakis, 2004)

Οι ποικιλίες των ελιών είναι πάρα πολλές, είτε για παραγωγή ελαιολάδου, είτε για βρώση, είτε και για τις δύο χρήσεις. Έχουν διαφορετικά σχήματα και μεγέθη, διαφορετικές αναλογίες πυρηνόξυλου-ελαιοπολτού και μέσο περιεχόμενο λαδιού 18-27% κ.β. του ελαιόκαρπου. Η απόδοση εξαρτάται από πολλούς παράγοντες που επηρεάζουν τον διετή ρυθμό παραγωγής, συμπεριλαμβανομένου του κλίματος και των καλλιεργητικών μεθόδων. Η

πλειονότητα του λαδιού περιέχεται στον ελαιοπολτό και γι' αυτό τον λόγο οι ελιές με υψηλή αναλογία ελαιοπολτού-πυρηνόξυλου προτιμούνται στην παραγωγική διαδικασία.

Η βιομηχανία του ελαιολάδου παράγει μεγάλα ποσά παραπροϊόντων. Υπολογίζεται ότι για 100 Kg επεξεργασμένης ελιάς παράγονται 35 Kg στερεού αποβλήτου (olive cake) και από 55 έως 200 L υγρών αποβλήτων, οι ποσότητες των οποίων εξαρτώνται από τη διεργασία εξαγωγής του λαδιού. Τα φύλλα αντιπροσωπεύουν το 5% του βάρους της ελιάς στην εξαγωγή του λαδιού.

Πίνακας 2.1: Τυπική χημική σύσταση του ελαιοκάρπου (%) (Niaounakis and Halvadakis, 2004)

Συστατικά	Ελαιοπολτός (Olive pulp)	Πυρηνόξυλο (Stone)	Σπόρος (Seed)
Νερό	50-60	9.1	30
Λάδι	15-30	0.7	27.3
Αζωτούχες ενώσεις	2-3	3.4	10.2
Σάκχαρα	3-7.5	41	26.6
Κυτταρίνη	3-6	38	1.9
Ορυκτά άλατα	1-2	4.1	1.5
Πολυφαινόλες	2.25-3	0.1	0.5-1
Άλλες ουσίες	-	3.4	2.4

2.2 Τα παραπροϊόντα της ελιάς

Τα παραπροϊόντα της ελιάς προέρχονται τόσο από την καλλιέργειά της όσο και από την βιομηχανία παραγωγής του ελαιόλαδου. Τα κύρια παραπροϊόντα από την παραγωγή του ελαιόλαδου είναι :

- α) Υπολείμματα από τη διαδικασία του κλαδέματος
- β) Παραπροϊόντα κατά την διεργασία εξαγωγής του ελαιόλαδου

2.2.1 Υπολείμματα από τη διαδικασία του κλαδέματος

Τα ελαιόδεντρα υφίστανται συνήθως έντονο κλάδεμα κάθε δυο χρόνια και πιο ελαφρύ κλάδεμα κάθε χρόνο. Εκτιμάται ότι μόνο το κλάδεμα επιφέρει 25 Kg παραπροϊόντων (κλαδιά και φύλλα) ανά δέντρο ετησίως. Μετά τον διαχωρισμό των μεγάλων κλαδιών, τα φύλλα και τα μικρά κλαδιά (μικρότερα των 3 cm σε διάμετρο) διατείθονται σε μηρυκαστικά ζώα (Sansoucy et al., 1985).

Υπάρχουν διαφορές μεταξύ των φύλλων που συλλέγονται στα ελαιοτριβεία, τα οποία έχουν μικρή αναλογία ξύλου, και των κλαδιών των οποίων η αναλογία τους σε ξύλο είναι μεγαλύτερη. Σε κλαδιά που η διάμετρός τους είναι μικρότερη των 4 cm, η αναλογία των φύλλων είναι περίπου 50% (Civantos, 1981a,b).



Η χημική σύσταση των φύλλων και των κλαδιών ποικίλλει σύμφωνα με πολλούς παράγοντες όπως είναι η ποικιλία της ελιάς, οι κλιματικές συνθήκες, η ηλικία του δέντρου, η αναλογία του ξύλου, κλπ. Το περιεχόμενο της ξηρής ύλης (Dry Matter, DM) και της ακατέργαστης πρωτεΐνης (Crude Protein, CP) είναι ιδιαίτερα μεταβλητό. Το περιεχόμενο των ινωδών συστατικών (Neutral Detergent Fiber, NDF) είναι 33-56 g/100g ξηρής ύλης και το περιεχόμενο της λιγνίνης (Acid Detergent Lignin, ADL) είναι 16-21 g/100g ξηρής ύλης.

Γενικά αυτά τα διαφορετικά παραπροϊόντα έχουν σχετικά ομοιογενή και καλά προσδιορισμένα χαρακτηριστικά.

- η ξηρή ύλη στα χλωρά φύλλα φτάνει το 50% ,ενώ στα ξηρά φύλλα το 90 %
- το ολικό ακατέργαστο πρωτεϊνικό περιεχόμενο (CP) είναι χαμηλό π.χ. 7-8 % σε ξηρά φύλλα και ελαφρώς υψηλότερο στα χλωρά φύλλα
- το εκχύλισμα του αιθέρα (περίπου 6%) είναι υψηλότερο από ότι στις παραδοσιακές ζωοτροφές.
- το περιεχόμενο λίπος των ακατέργαστων ινών (CF) τους είναι μεταβαλλόμενο και σχετικά μικρό
- τα συστατικά των κυτταρικών τοιχωμάτων αυξάνονται σημαντικά με το ποσοστό του ξύλου, ιδίως τα λιγνινοκυτταρινικά περιεχόμενα (το επίπεδο της λιγνίνης είναι σταθερό στο 18-19%).

Το περιεχόμενο ακατέργαστης πρωτεΐνης είναι χαμηλότερο στα κλαδιά από ότι στα χλωρά φύλλα και είναι παρόμοιο με αυτό των ξηρών φύλλων. Επίσης, το περιεχόμενο των ακατέργαστων ινών στα κλαδιά είναι κατά πολύ μεγαλύτερο από αυτό των φύλλων.

Οι πληροφορίες που υπάρχουν για το περιεχόμενο των φαινολικών συστατικών είναι πολύ λίγες (Le Tutour et al., 1993, Delgado-Pertinez, 1994, 1997), αλλά αυτά τα συστατικά ποικίλουν σημαντικά (1.4-6.4 g/100g ξηρής ύλης) (Molina Alcaide and Nezfaoui, 1996, Pinelli et al., 2000). Τα παρακάτω φαινολικά βρέθηκαν στον ιστό του φύλλου της ελιάς: υδροξυτυροσόλη, τυροσόλη, τοκοφερόλη (Lucas et al., 2002), υδροξυτυροσολικό γλυκοζίδιο, παράγωγο ελενολικού οξέος, καφεϊκό οξύ, ολευροπεΐνη (Gariboldi et al., 1986), verbascoside και τα φλαβονοειδή: ρουτίνη, λουτεολίν-7-γλυκοζίδιο, λουτεολίν-4-γλυκοζίδιο, απιγινιν-7-ρουτινοσίδιο και απιγινιν-7-γλυκοζίδιο.

2.2.2 Παραπροϊόντα από την διεργασία εξαγωγής του ελαιολάδου

- Ακατέργαστα στερεά (crude olive cake)



- Κατεργασμένα στερεά (exhausted olive cake)
- Ελαιοπολτός
- OMW
- Φύλλα που συλλέγονται στο ελαιοτριβείο
- Κατάλοιπα από το ραφινάρισμα

2.2.2.1 Στερεά απόβλητα (Olive cake)

Η χημική σύσταση των κατάλοιπων στερεών (olive cake - pomace) που παράγονται από τη διεργασία εξαγωγής του ελαιολάδου ποικίλει σε μεγάλο βαθμό σύμφωνα με τον Πίνακα 2.2:

Πίνακας 2.2. Χαρακτηριστικά των στερεών αποβλήτων (Niaounakis and Halvadakis, 2004)

Παράμετροι	Ελαιοτριβείο με πρέσα	Ελαιοτριβείο 3 φάσεων	Ελαιοτριβείο 2 φάσεων
Υγρασία%	27.21 ± 1.048	50.23 ± 1.935	56.80 ± 2.188
Λίπη και έλαια%	8.72 ± 3.254	3.89 ± 1.449	4.65 ± 1.736
Πρωτεΐνες%	4.77 ± 0.024	3.43 ± 0.01 7	2.87 ± 0.014
Σάκχαρα%	1.38 ± 0.016	0.99 ± 0.012	0.83 ± 0.010
Κυτταρίνη %	24.14 ± 0.283	17.37 ± 0.203	14.54 ± 0.170
Ημικυτταρίνη %	11.00 ± 0.608	7.92 ± 0.438	6.63 ± 0.366
Τέφρα %	2.36 ± 0.145	1.70 ± 0.105	1.42 ± 0.088
Λιγνίνη %	14.18 ± 0.291	10.21 ± 0.209	8.54 ± 0.175
Kjeldahl Nitrogen %	0.71 ± 0.010	0.51 ± 0.007	0.43 ± 0.006
Φώσφορος ως P ₂ O ₅ %	0.07 ± 0.005	0.05 ± 0.004	0.04 ± 0.003
Φαινολικές ενώσεις %	1.146 ± 0.06	0.326 ± 0.035	2.43 ± 0.15
Κάλιο ως K ₂ O %	0.54 ± 0.045	0.39 ± 0,033	0.32 ± 0.027
Ασβέστιο ως CaO %	0.61 ± 0.059	0.44 ± 0.043	0.37 ± 0.036
Ολικός άνθρακας %	42.90 ± 3.424	29.03 ± 2.317	25.37 ± 2.025
C/N αναλογία	60.79 ± 5.352	57.17 ± 5.033	59.68 ± 5.254
C/P αναλογία	588.0 ± 51.25	552.9 ± 48.20	577.2 ± 50.31

Τα ακατέργαστα στερεά κατάλοιπα (orujo), λαμβάνονται από την κατεργασία με πρέσα και περιέχουν συνθλιμμένο πυρηνόξυλο, φλούδες, συνθλιμμένο ελαιοπολτό, νερό (25%) και μια υπολειπόμενη ποσότητα λαδιού (6-9%). Τα ακατέργαστα λίπη (CF) και τα ινώδη συστατικά (NDF) είναι τα περισσότερο ασταθή συστατικά. Το περιεχόμενο της λιγνίνης είναι ιδιαίτερα υψηλό. Το ακατέργαστο πρωτεϊνικό περιεχόμενο (CP) είναι γενικά χαμηλό και κατά μεγάλο ποσοστό είναι αυτό που βρίσκεται στα κυτταρικά τοιχώματα. Η



σύστασή του σε αμινοξέα είναι παρόμοια με αυτή του κριθαριού με χαμηλό όμως ποσοστό σε γλουταμινικό οξύ, προλίνη και λυσίνη (Nefzaoui, 1987).

Τα επεξεργασμένα στερεά που παράγονται κατά την τριφασική και διφασική επεξεργασία (orujiillo) είναι ξηρά υλικά (8-10% υγρασία) αποτελούμενα από πυρηνόξυλο και ελαιοπολτό. Έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε λιγνίνη, κυτταρίνη και ημικυτταρίνη.

2.2.2.2 Υγρά Απόβλητα Ελαιοτριβείου Τριών Φάσεων (OMW)

Η σύσταση των OMW δεν είναι σταθερή τόσο από ποσοτικής όσο και από ποιοτικής άποψης και διαφέρει ανάλογα με:

- το έδαφος της καλλιέργειας
- την περίοδο της συγκομιδής
- τον βαθμό ωρίμανσης του καρπού
- την ποικιλία της ελιάς
- τις κλιματικές συνθήκες
- τη χρήση εντομοκτόνων και λιπασμάτων
- τη διάρκεια ωρίμανσης του αποβλήτου
- την διαδικασία εξαγωγής του ελαιόλαδου

Τα αποτελέσματα της σύστασης των αποβλήτων παρουσιάζουν μεγάλο εύρος τιμών με ανεπαρκείς πληροφορίες για την πηγή του δείγματος και γι' αυτό τον λόγο δεν είναι δυνατόν να υπάρξει κάποια σχέση μεταξύ της χημικής σύνθεσης του OMW και της ποικιλίας της ελιάς, τις αγρονομικές και τεχνικές συνθήκες, το είδος του συστήματος επεξεργασίας του ελαιόλαδου ή τις κλιματικές συνθήκες κάτω από τις οποίες ωριμάζουν οι ελιές. Έτσι, η μόνη δυνατή πληροφορία που μπορεί να αποκτηθεί είναι το εύρος τιμών για κάθε παράμετρο (Πίνακας 2.3). Το εύρος αυτό παρατηρείται μεταξύ δειγμάτων από παρόμοια πηγή, αλλά και μεταξύ δειγμάτων από διαφορετικές χώρες (Πίνακας 2.4). Όπως βλέπουμε στον Πίνακα 2.4 το ισπανικό OMW περιέχει σχεδόν διπλάσιο COD, BOD₅ και ξηρό περιεχόμενο από το ιταλικό OMW (Knurr et al., 1996). Η σημαντική διακύμανση στις τιμές μπορεί μερικώς να δικαιολογηθεί από τις διαφορές στο οργανικό περιεχόμενο (έλαια και σάκχαρα) της ελιάς, λόγω της διαφοράς του βαθμού ωρίμανσης και του θρεπτικού περιεχομένου τους (TKN και Total-P), καθώς αυτά επηρεάζονται από την διαθεσιμότητα των θρεπτικών του εδάφους. Επίσης, η χρήση του νερού στα ελαιοτριβεία ποικίλλει εξαιτίας των διαφορετικών



απαιτήσεων (στα φυγοκεντρικά ελαιοτριβεία χρησιμοποιούνται μεγαλύτερες ποσότητες νερού) και των τοπικών λειτουργικών συνθηκών και μεθόδων. Ακόμη, οι ελαιοπαραγωγοί εργάζονται για περιόδους μικρότερες των 100 ημερών ετησίως και προφανώς χρησιμοποιούν μάλλον διαφορετικά τεχνολογικά συστήματα, παράγοντας έτσι πολύ διαφορετικά ποσά ΟΜΩ. Ο τύπος και η προέλευση των δειγμάτων ΟΜΩ συχνά δεν αναφέρονται και δεν μπορεί έτσι να εξακριβωθεί εάν τα χαρακτηριστικά απεικονίζουν απόβλητο που προέρχεται από τη συνολική παραγωγική διαδικασία ή απόβλητο που από συγκεκριμένο ρεύμα αποβλήτων. Η δυσκολία αυτή μειώνει σημαντικά τη χρησιμότητα των ήδη υπαρχόντων δεδομένων (Tsonis et al., 1987). Ένα άλλο αξιοπρόσεκτο χαρακτηριστικό των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου είναι η μεγάλη ευκολία ζύμωσης κατά την αποθήκευση, η οποία μεταβάλλει τη σύνθεση, χωρίς όμως να οδηγεί απαραίτητα στην ολική του βιοαποδόμηση.

Πίνακας 2.3: Μέγιστες και ελάχιστες τιμές των κυριότερων παραμέτρων –που συνδέονται με ρύπανση- των ΟΜΩ (Gonzalez-Lopez et al., 1994)

Παράμετρος	Μέγιστο	Ελάχιστο
pH	6.7	4
Δυναμικό οξειδοαναγωγής (mV)	-330	-80
Αγωγιμότητα (mS)	16	8
Πυκνότητα (g/l)	1100	1016
Χρώμα (U Pt-Co)	180000	52270
Θολότητα (UNT)	62000	42000
Αιωρούμενα στερεά (g/l)	9	1
Καθιζάνοντα στερεά (ml/l h)	250	10
BOD (mg/l)	110000	35000
COD (mg/l)	170000	45000
OUR (% O ₂ uptake rate, mg/lh)	100	50
Ολικά βακτήρια (10 ⁶ col/ml)	5	-
Ολικές ζύμες και μύκητες (10 ⁶ col/ml)	5	-

Πίνακας 2.4: Δείγματα ισπανικού και ιταλικού ΟΜΩ

Παράμετρος	Ιταλικό ΟΜΩ ^(α)	Ισπανικό ΟΜΩ ^(β)
COD (g/l)	49.0	80.4
BOD ₅ (g/l)	4.2	11.5
Ξηρή ύλη (g/l)	35.1	73.0
pH (24° C)	4.9	5.2

^(α)Προέλευση: Μποργκομάρο, Λιγουρία

^(β)Προέλευση: Περιοχή της Γρανάδας

Το ΟΜΩ περιλαμβάνει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά και συστατικά (Vasquez-Roncero et al., 1974a,b):

- έντονο βιολετί-καφέ χρώμα ως μαύρο



- έντονη χαρακτηριστική οσμή ελαιόλαδου
- υψηλό βαθμό οργανικής ρύπανσης (το COD κυμαίνεται μέχρι 220 g/l)
- το pH κυμαίνεται μεταξύ 3-6 (ελαφρώς όξινο)
- υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα
- υψηλό περιεχόμενο πολυφαινολών (0.5-24) g/l
- υψηλό περιεχόμενο στερεών.

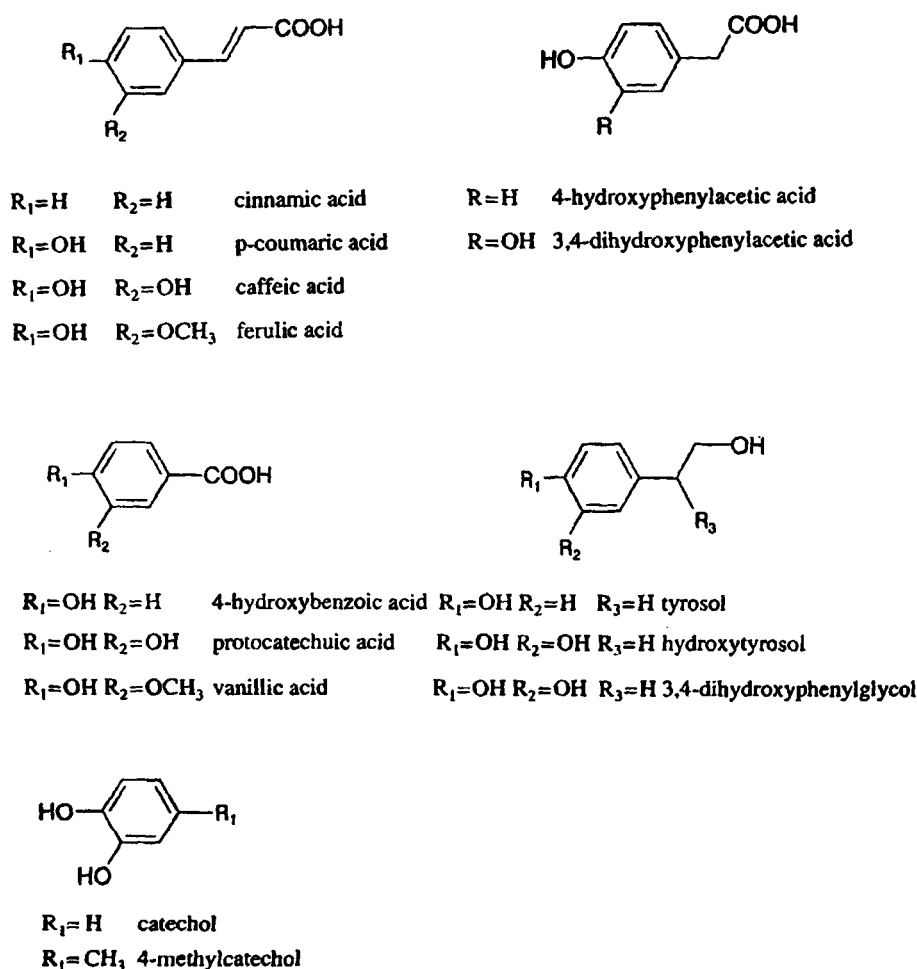
2.2.2.2a Οργανικά συστατικά

Τα OMW περιέχουν σημαντικές ποσότητες σακχάρων που εξαρτώνται από την ποικιλία των ελιών, τις κλιματικές συνθήκες κατά τη διάρκεια ανάπτυξης και των μεθόδων εξαγωγής του ελαιόλαδου που χρησιμοποιούνται. Τα επίπεδα των σακχάρων κυμαίνονται από 1.6-4 (% κ.ο.), αλλά μπορεί να είναι και υψηλότερα σε σπανιότερες περιπτώσεις. Τα σάκχαρα περιέχουν 60% ξηρής ουσίας και μπορεί να είναι σε μειούμενο ποσοστό, φρουκτόζη, μανόζη, γλυκόζη, σακχαρόζη και ίχνη από σουκρόζη και πεντόζη.

Τόσο το πυρηνόξυλο όσο και ο ελαιοπολτός της ελιάς είναι πλούσια σε υδατοδιαλυτά φαινολικά συστατικά. Εξαιτίας των χημικών χαρακτηριστικών των πολυφαινολών, ο διαχωρισμός του λαδιού από το νερό γίνεται έτσι, ώστε το μεγαλύτερο ποσοστό αυτών των ενώσεων να περνάει στην υδάτινη φάση (π.χ.<1% στο ελαιόλαδο, 18% στις ελιές). Οπότε, κατά την διάρκεια της επεξεργασίας του ελαιοκάρπου για την παραγωγή ελαιόλαδου, ένα μεγάλο ποσοστό των πολυφαινολών διοχετεύεται στα OMW. Αυτό εξηγεί γιατί πολλά φαινολικά συστατικά που παράγονται στην ελαιοζύμη, βρίσκονται σε αφθονία στο OMW. Τα φαινολικά αυτά συστατικά που βρίσκονται στα OMW σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 0.5 έως 24 g/L, εξαρτώνται σημαντικά από το σύστημα επεξεργασίας που χρησιμοποιείται για την εξαγωγή του ελαιόλαδου (Ragazzi and Veronese, 1967a-c, Sorlini et al., 1986, Borja et al., 1990a,b). Τα φαινολικά αυτά συστατικά γενικά περιέχουν πολλές οργανικές ουσίες που έχουν κοινό χαρακτηριστικό έναν αρωματικό δακτύλιο με μια ή περισσότερες υδροξυλικές ομάδες και μια λειτουργική αλυσίδα. Τα κύρια φαινολικά συστατικά που ταυτοποιήθηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν στα OMW περιέχουν φαινολικά οξέα, φαινολικές αλκοόλες, σεκοϊριδοειδή και φλαβονοειδή. Μέχρι τώρα, περισσότερα από 30 φαινολικά συστατικά έχουν ανιχνευτεί στα OMW (Πίνακας 2.5). Η παρουσία αυτών των ανθεκτικών οργανικών συστατικών αποτελούν ένα από τα μεγαλύτερα εμπόδια στην αποτοξικοποίηση των OMW.



Μια ομάδα φαινολικών συστατικών που βρίσκονται στα OMW προέρχεται από το κιναμικό οξύ: το μητρικό κιναμικό οξύ χωρίς υποκαταστάτες, το ο- και π-κουμαρικό οξύ (4-υδροξυκιναμικό οξύ), το καφεϊκό οξύ (3,4-διυδροξυκιναμικό οξύ) και το φερουλικό οξύ (4-υδροξυ-3-μεθοξυκιναμικό οξύ) (Σχήμα 2.2). Μια άλλη ομάδα φαινολικών συστατικών που βρίσκεται στο OMW προέρχεται από το βενζοϊκό οξύ: το μητρικό βενζοϊκό οξύ χωρίς υποκαταστάτες, το πρωτοκατεχικό οξύ, β-3,4-διυδροξυφαινυλαιθανολικά παράγωγα, όπως η τυροσόλη και η υδροξυτυροσόλη (Pompei and Codovilly, 1974). Άλλες φαινόλες που βρίσκονται στο OMW περιλαμβάνουν κατεχόλη, 4-μεθυλοκατεχόλη, π-κρεσόλη και ρεσορσινόλη (Capasso et al., 1992a,b, Vinciguerra et al., 1993). Κάποιες από αυτές τις πολυφαινόλες, συγκεκριμένα η 2-υδροξυτυροσόλη και η κατεχόλη είναι υπεύθυνες για πολλές βιολογικές επιδράσεις, συμπεριλαμβανομένης της αντιβίωσης (Paredes M.J. et al., 1986, Rodriguez et al., 1988), και της φυτοτοξικότητας (Capasso et al., 1992a,b).



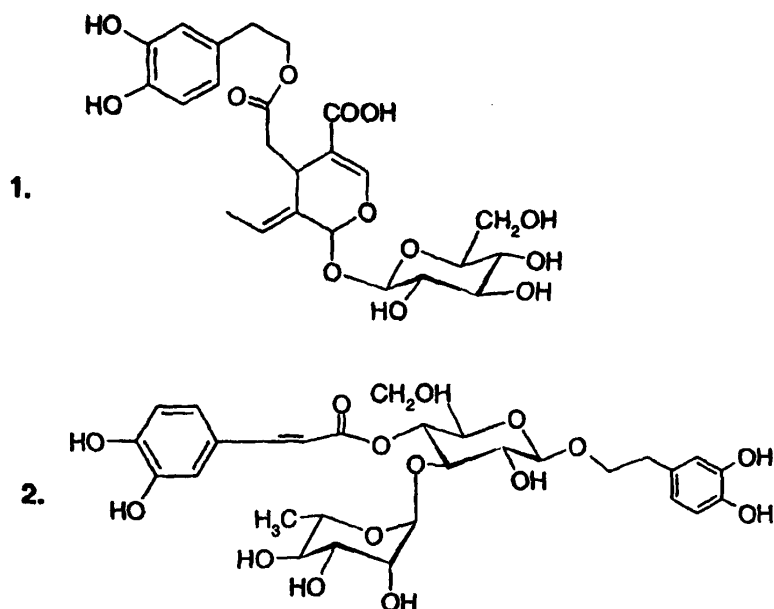
Σχήμα 2.2: Τα φαινολικά συστατικά των OMW, όπως περιγράφονται από τους (Niaounakis and Halvadakis, 2004)

Από όλες τις πολυφαινόλες που αναφέρθηκαν, η υδροξυτυροσόλη θεωρείται ως το κύριο φυσικό πολυφαινολικό συστατικό στα OMW (Ragazzi and Veronese, 1967a-c, Vasquez Roncero et al., 1974b, Capasso et al., 1992a). Πιθανόν προέρχεται από την υδρόλυση της ολευροπεΐνης από μια εστεράση κατά τη διάρκεια της διαδικασίας εξαγωγής του ελαιόλαδου (Amiot et al., 1989). Η υδροξυτυροσόλη χαρακτηρίζεται από ισχυρή βιο-αντιοξειδωτική δράση.

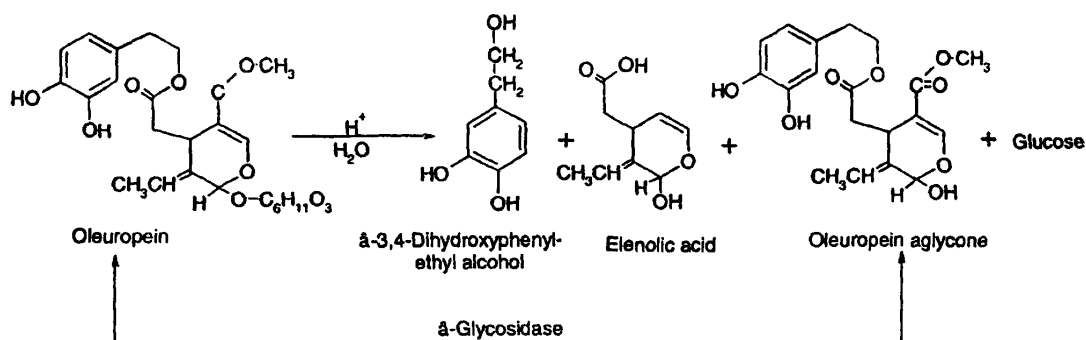
Η τυροσόλη επίσης παρουσιάζει ενδιαφέρον διότι μπορεί να ανακτηθεί σε κρυστάλλους από τα OMW με μια απλή χρωματογραφική διαδικασία (Capasso et al., 1992a). Η τυροσόλη και τα παράγωγά της, από την άλλη μεριά, είναι ισχυρά ανθεκτικά στον αέρα/οξυγόνο, στην βακτηριακή και ενζυμική αποικοδόμηση και είναι επίσης υψηλής ρυπαντικής φύσης.

Τα OMW περιέχουν επίσης ολευροπεΐνη, διμεθυλολευροπεΐνη και βερμπασκοσίδιο (Servili et al., 1999). Οι χημικοί τύποι της διμεθυλολευροπεΐνης (1) και του βερμπασκοσίδιου (2) φαίνονται στην Σχήμα 2.3. Η ολευροπεΐνη και η διμεθυλολευροπεΐνη είναι τα κυρίαρχα σκεοϊριδοειδή του ελαιόκαρπου, που επίσης περιέχει βερμπασκοσίδιο (Ryan et al., 1998, Servili et al., 1999). Στις μη ώριμες πράσινες ελιές η ολευροπεΐνη είναι το κυρίαρχο ο-διφαινολικό συστατικό, ενώ στις ώριμες ελιές κυριαρχεί η διμεθυλολευροπεΐνη (Lo Scalco and Scarpati, 1993). Τα OMW βρέθηκε ότι περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις παραγώγων σκεοϊριδοειδών, όπως το 3,4-DHPEA-EDA το οποίο αποτελεί τη δυαλδεϋδική μορφή του ελενολικού οξέως (EDA) ενωμένο με 3,4-διυδροξυφαινυλαιθανόλη (3,4- DHPEA ή υδροξυτυροσόλη) (Lo Scalco and Scarpati, 1993, Servili et al., 1999). Στην πραγματικότητα, οι σκεοϊριδοειδείς αγλυκόνες, όπως το 3,4-DHPEA-EDA παράγονται από την υδρόλυση της ολευροπεΐνης και της διμεθυλολευροπεΐνης κατά την διάρκεια της μηχανικής παραγωγής του ελαιόλαδου. Η ολευροπεΐνη και τα παράγωγά της αποδομούνται εύκολα (π.χ. κατά την έκθεσή τους στον αέρα/οξυγόνο, σε συγκεκριμένα ένζυμα και βακτήρια) που ουσιαστικά είναι μη ρυπογόνα και μη τοξικά. Η δομή της ολευροπεΐνης και των προϊόντων της υδρόλυσής της φαίνονται στην Σχήμα 2.4.



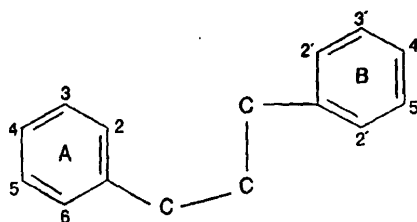


Σχήμα 2.3: Χημική δομή διμεθυλολευροπείνης (1) και βερμπασκοσίδιου (2) (Niaounakis and Halvadakis, 2004)



Σχήμα 2.4: Η δομή της ολευροπείνης και παράγωγα της υδρόλυσής της (Niaounakis and Halvadakis, 2004)

Τα OMW περιέχουν επίσης σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις σε φλαβονοειδή. Τα φλαβονοειδή είναι πολυφαινολικοί σχηματισμοί που περιέχουν 15 άτομα άνθρακα: δυο βενζολικούς δακτυλίους που συνδέονται με μια γραμμική αλυσίδα 3 ατόμων άνθρακα. (Σχήμα 2.5).



Σχήμα 2.5: Δομή των φλαβονοειδών (Niaounakis and Halvadakis, 2004)

Τα κύρια φλαβονοειδή που παρατηρούνται στα OMW είναι απιγενίνη, κυανιδινοφλαβόνη, ανθοκυανίνη, λουτεολίνη, λουτεολίν-7-γλουκοζίδιο και κουερσετίνη (Πίνακας 2.6).

Πίνακας 2.5: Απλές και πολύπλοκες φαινόλες των OMW (Niaounakis and Halvadakis, 2004)

Φαινόλες	Συνώνυμα	Αναφορές
caffeic acid	3-(3,4-dihydroxyphenyl) 2-propenoic acid, 3,4-dihydroxycinnamic acid	Vasquez-Roncero <i>et al.</i> , 1974b, Balice and Vera, 1984, Cichelli and Solinas, 1984, Visioli <i>et al.</i> , 1999, Servili <i>et al.</i> , 1999
catechol	Benzocatechol, o-dihydroxybenzene, o-benzenediol, 1,2-benzenediol, catechin, 1,2-dihydroxybenzene, o-hydroxyphenol, 2-hydroxyphenol, oxyphenic acid	Servili and Montedoro 1989, Capasso <i>et al.</i> , 1992, Vinciguerra <i>et al.</i> , 1993, Capasso, 1999
o-coumaric acid	3-phenyl-2-propenoic acid, β-phenylacrylic acid	Balice and Vera, 1984, Cichelli and Solinas, 1984, Servili and Montedoro, 1989, Ramos-Cormenzana <i>et al.</i> , 1996
p-coumaric acid	3-(4-hydroxyphenyl)-2-propenoic acid, p-hydroxycinnamic acid, β-(4-hydroxyphenyl)- acrylic acid	Balice and Vera, 1984, Cichelli and Solinas, 1984, Servili and Montedoro, 1989, Ramos-Cormenzana <i>et al.</i> , 1996
o-coumaric acid	o-hydroxycinnamic acid	Servili and Montedoro, 1989
cresol	methylphenol, cresylic acid, cresylol, tricresol, hydroxytoluene	Capasso <i>et al.</i> , 1992, Vinciguerra <i>et al.</i> , 1993
demethyloleuropein		Visioli <i>et al.</i> , 1999, Servili <i>et al.</i> , 1999
3,4-dihydroxyphenyl ethanol-elenolic acid dialdehyde	3,4-DHPEA-EDA	Visioli <i>et al.</i> , 1999, Lo Scalzo and Scarpati, 1993, Servili <i>et al.</i> , 1999
3,4-dihydroxyphenylacetic acid		Knupp <i>et al.</i> , 1996
3,4-dihydroxyphenyl glycol		Knupp <i>et al.</i> , 1996



ferulic acid	3-(4-hydroxy-3-ethoxyphenyl)-2-propenoic acid, 4-hydroxy-3-methoxycinnamic acid, 3-methoxy-4-hydroxycinnamic acid, caffeic acid 3-methyl ether	Vasquez-Roncero <i>et al.</i> , 1974b, Martinez-Nieto <i>et al.</i> , 1993, Perez <i>et al.</i> , 1992, Rodriguez <i>et al.</i> , 1988, Saez-Mestre, 1989, Servili and Montedoro, 1989
4-hydroxybenzoic acid	p-hydroxybenzoic acid	Balice and Vera, 1984, Cichelli and Solinas, 1984, Servili and Montedoro 1989, Visioli <i>et al.</i> , 1999, Servili <i>et al.</i> , 1999
4-hydroxyphenylacetic acid		Knupp <i>et al.</i> , 1996
hydroxytyrosol	3,4-dihydroxyphenylethanol; 3,4-DHPEA	Pompeii and Codovilli, 1974, Knupp <i>et al.</i> , 1996, Visioli <i>et al.</i> , 1999, Servili <i>et al.</i> , 1999
4-methylcatechol	3,4-dihydroxytoluene, homocatechol	Capasso <i>et al.</i> , 1992, Vinciguerra <i>et al.</i> , 1993
oleuropein		Servili <i>et al.</i> , 1999
protocatechuic acid	3,4-dihydroxybenzoic acid	Balice and Vera, 1984, Cichelli and Solinas, 1984, Knupp <i>et al.</i> , 1996
resorcinol	1,3-benzenediol, m-dihydroxybenzene, resorcin	Capasso <i>et al.</i> , 1992, Vinciguerra <i>et al.</i> , 1993
syringic acid	4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzoic acid, 3,5-dimethoxy-4-hydroxybenzoic acid	Balice and Vera, 1984, Cichelli and Solinas, 1984, Servili and Montedoro 1989, Ramos-Cormenzana <i>et al.</i> , 1996
3,4,5-trimethoxybenzoic acid		Balice and Vera, 1984, Cichelli and Solinas, 1984
tyrosol	p-hydroxyphenylethanol, 4-hydroxyphenylethanol, 1-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl) ethane, p-HPEA	Pompeii and Codovilli, 1974, Servili and Montedoro 1989, Capasso <i>et al.</i> , 1992, 1994, Knupp <i>et al.</i> , 1996, Visioli <i>et al.</i> , 1999, Servili <i>et al.</i> , 1999, Ramos-Cormenzana <i>et al.</i> , 1996
vanillic acid	4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid	Balice and Vera, 1984, Cichelli and Solinas, 1984, Knupp <i>et al.</i> , 1996, Visioli <i>et al.</i> , 1999, Servili <i>et al.</i> , 1999, Ramos-Cormenzana <i>et al.</i> , 1999
veratric acid	3,4-dimethoxybenzoic acid	Balice and Vera, 1984, Cichelli and Solinas, 1984
verbascoside		Visioli <i>et al.</i> , 1995, Servili <i>et al.</i> , 1999



Πίνακας 2.6: Τα κυρίαρχα φλαβονοειδή που βρίσκονται στα OMW (Niaounakis and Halvadakis, 2004)

anthocyanin		Maestro-Duran <i>et al.</i> 1990
apigenin	2-(p-hydroxyphenyl)-5,7-dihydroxychromone, 5,7-dihydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)-4H-1-benzopyran-4-one, 5,7-dihydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)-chromen-4-on, 4H-1-benzopyran-4-one, 5,7-dihydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)-(9CI), 4',5,7-trihydroxyflavone, apigenol, chamomile, spigenin, apigeninidin, versulin, NSC83244	Maestro-Duran <i>et al.</i> 1990
apigenin-7-glucoside		Maestro-Duran <i>et al.</i> 1990
cyanidin		Maestro-Duran <i>et al.</i> 1990
cyanidin-3-glucoside	Chrysanthemin, asterin, kuromanin	Maestro-Duran <i>et al.</i> 1990
cyanidin-3-rutinoside		Maestro-Duran <i>et al.</i> 1990
flavone	2-phenyl-4H-1-benzopyran-4-one, 2-phenylchromone, 2-phenyl-γ-benzopyrone, 2-phenyl-1,4-benzopyrone	Maestro-Duran <i>et al.</i> 1990
luteolin	digiloflavone, cyanidenon 1470	Vasquez-Roncero <i>et al.</i> 1974b, Maestro-Duran <i>et al.</i> 1990, Visioli <i>et al.</i> 1999
luteolin-7-glucoside	cynaroside	Maestro-Duran <i>et al.</i> 1990, Visioli <i>et al.</i> 1999, Servili <i>et al.</i> 1999
quercetin	meletin; sophoterin, cyanidenolon 1522	Vasquez-Roncero <i>et al.</i> 1974b, Maestro-Duran <i>et al.</i> 1990, Visioli <i>et al.</i> 1999
rutin	birutan, rutoside, 3,3',4',5,7-pentahydroxyflavone, phytomelin, eldrin, quercetin-3-rutinoside, ilixathin, melin, myrticolorin, sophorin, osyritrin	Servili <i>et al.</i> 1999

2.2.2.2b Ανόργανα συστατικά

Οι Paredes M.J. *et al.* (1987) χαρακτήρισαν δείγματα OMW καθώς και δείγματα της λάσπης τους, για γεωπονικούς σκοπούς. Αναλύθηκαν δέκα δείγματα OMW που συλλέχθηκαν από διαφορετικά ελαιοτριβεία στην νότια Ισπανία και άλλα δέκα δείγματα λάσπης από OMW προερχόμενα από δεξαμενές εξάτμισης. Ο σκοπός ήταν η μελέτη της σύστασης αυτών των αποβλήτων και η εύρεση σχέσεων, έτσι ώστε να είναι δυνατή η χρήση εύκολα μετρήσιμων παραμέτρων για επιβεβαίωση της σύστασής τους. Συγκρινόμενα με άλλα οργανικά απόβλητα, τα δείγματα αυτά είχαν υψηλές συγκεντρώσεις καλίου, παρόμοια σύσταση



οργανικής ύλης και σημαντικά επίπεδα αζώτου, φωσφόρου, ασβεστίου, μαγνησίου και σιδήρου. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις καλίου παρατηρήθηκαν στα δείγματα OMW, ενώ τα δείγματα λάσπης έδειξαν υψηλά επίπεδα άλλων θρεπτικών, ιδίως σιδήρου.

Οι Arienzo and Carasso (2000) ανέλυσαν τη σύσταση, και τη φυσικοχημική κατάσταση μεταλλικών κατιόντων και ανόργανων ανιόντων σε ακατέργαστα OMW προερχόμενο από διαφορετικούς τύπους ελαιοτριβείου, με πρέσα και φυγοκέντριση. Ο Πίνακας 2.7 δείχνει τις συγκεντρώσεις των κατιόντων (C_{c1} και C_{c2}) και των ανόργανων ανιόντων (C_{a1} και C_{a2}) στο OMW που συλλέχθηκαν και από τα δυο συστήματα επεξεργασίας. Στην περίπτωση του OMW από επεξεργασία με πρέσα, το K ήταν το κυρίαρχο μέταλλο (17,10 g/l) και ακολουθούν με φθίνουσα σειρά το Mg (2,72 g/l), το Ca (2,24 g/l), το Na (0,40 g/l), ο Fe (0,129 g/l), ο Zn (0,063 g/l), το Mn (0,0147 g/l) και ο Cu (0,0086 g/l). Σε δείγματα OMW από φυγοκέντριση, παρατηρήθηκαν χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων των κατιόντων εξαιτίας της αραίωσης με την προσθήκη νερού κατά τη διάρκεια παραγωγής του ελαιολάδου με φυγοκέντριση. Όσον αφορά στα ανιόντα, το επικρατέστερο ανιόν αποδείχθηκε ότι είναι το Cl^- και ακολουθεί το δισόξινο φωσφορικό $H_2PO_4^-$, το οποίο βρέθηκε σε αυτή τη μορφή σαν συνέπεια του όξινου pH=5.1. Στα δείγματα των OMW που προέρχονται από επεξεργασία με πρέσα, τα ανιόντα F^- και SO_4^- βρίσκονται σχεδόν σε ίδιες συγκεντρώσεις, ενώ στα δείγματα των OMW που προέρχονται από φυγοκέντριση οι συγκεντρώσεις αυτών των ανιόντων διαφέρουν ελαφρώς. Όσον αφορά στα άλλα ανιόντα, τα ιόντα NO_3^- βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις και στα δύο είδη αποβλήτων. Τα περισσότερα μεταλλικά κατιόντα βρέθηκε να είναι συνδεδεμένα στο οργανικό πολυμερισμένο κλάσμα.

Ο περιεχόμενος χαλκός στο OMW από ένα ελαιοτριβείο στην Alcala la Real, στην Ισπανία, βρέθηκε ότι είναι 0,36 mg Cu/l. Στο αναγωγικό περιβάλλον του OMW, ο χαλκός βρίσκεται σε μονοσθενή μορφή ως κρυσταλλικό οξείδιο του Cu (Cu_2O). Το Cu_2O είναι αδιάλυτο στο νερό και έχει κόκκινο χρώμα. Το κόκκινο χρώμα, που μπορεί να παρατηρείται στην επιφάνεια δεξαμενών με OMW, μπορεί να προκαλείται από το ορυκτό του χαλκού. Ο χαλκός χρησιμοποιείται κατά των προσβολών από μύκητες και είναι επίσης τοξικό στα άγλη και σε άλλες μορφές βλάστησης, σε συγκεντρώσεις όμως ενός δεκάτου από αυτές που υπάρχουν στο OMW. Τα λιπάσματα που χρησιμοποιούνται για τα ελαιόδεντρα είναι η πραγματική αιτία παρουσίας του χαλκού στο OMW και η συγκέντρωσή του γίνεται μεγαλύτερη στον πυθμένα των δεξαμενών με τη λάσπη. Αν αυτή η λάσπη χρησιμοποιηθεί σαν λίπασμα μπορεί να μολύνει το έδαφος. Η μόλυνση αυτή συχνά αποδίδεται στην παρουσία των πολυφαινολών στο απόβλητο. Όμως, τα φαινολικά μπορούν να παραχθούν



φυσικά και αποτελούν ένα φυσικό παράγοντα συντήρησης με προσωρινή τοξικότητα, ενώ η τοξική δράση του χαλκού είναι μόνιμη.

Πίνακας 2.7: Συγκεντρώσεις κατιόντων (Cc_1 , and Cc_2) και ανιόντων (Ca_1 και Ca_2) του OMW που λαμβάνονται με πρέσα (OMWP) και με φυγοκέντρωση (OMWC) αντίστοιχα (Arienzo and Capasso, 2000)

Κατιόντα (g/l)			Ανιόντα (g/l)		
Κατιόν	OMWP (Cc_1)	OMWC (Cc_2)	Ανιόν	OMWP (Ca_1)	OMWC (Ca_2)
K^+	17,10 $\pm$ 0,31	9,80 $\pm$ 0,12	CL^-	1,63 $\pm$ 0,06	1,3 $\pm$ 0,02
Mg^{2+}	2,72 $\pm$ 0,13	1,65 $\pm$ 0,11	$H_2PO_4^-$	1,07 $\pm$ 0,06	0,85 $\pm$ 0,04
Ca^{2+}	2,24 $\pm$ 0,14	1.35 $\pm$ 0,010	F^-	0,57 $\pm$ 0,01	0,530 $\pm$ 0,01
Na^+	0,40 $\pm$ 0,17	0,162 $\pm$ 0,08	SO_4^-	0,53 $\pm$ 0,05	0,420 $\pm$ 0,02
Fe^{2+}	0,129 $\pm$ 0,05	0,033 $\pm$ 0,01	NO_3^-	0,023 $\pm$ 0,01	0,0109 $\pm$ 0,008
Zn^{2+}	0,0630 $\pm$ 0,001	0,0301 $\pm$ 0,001			
Mn^{2+}	0,0147 $\pm$ 0,001	0,0091 $\pm$ 0,001			
Cu^{2+}	0,0086 $\pm$ 0,001	0,0098 $\pm$ 0,001			

Τα γενικά χαρακτηριστικά των OMW φαίνονται στον Πίνακα 2.8, καθώς και στους Πίνακες 2.3-2.4. Τα βασικά χαρακτηριστικά των OMW εξαρτώνται από τον τρόπο επεξεργασίας και την ποσότητα του προστιθέμενου νερού. Γενικά κυμαίνονται εντός των ακόλουθων ορίων:

- pH = 4-6
- BOD₅ = 35-110 g/l
- COD = 40-220 g/l
- TOC = 25-45 g/l
- τοξικά συστατικά, όπως φαινόλες, τανίνες και χρωστικές
- τα φαινολικά συστατικά που υπάρχουν στα OMW κυμαίνονται σε συγκεντρώσεις από 0,5 έως 24 g/l
- υπάρχουν 30 τουλάχιστον είδη φαινολών
- τα σάκχαρα καταλαμβάνουν το 60% της ξηρής ύλης και περιλαμβάνουν σε φθίνουσα σειρά, τη φρουκτόζη, τη μανόζη, τη γλυκόζη και τη σακχαρόζη
- το κάλιο είναι το κυρίαρχο ανόργανο συστατικό (4 g/l) και είναι επίσης ένα σημαντικό θρεπτικό συστατικό.
- ένας τόνος ελιάς προς επεξεργασία παράγει ρυπαντικό φορτίο αντίστοιχο με αυτό που παράγουν 50-100 κάτοικοι. Η μέση συγκέντρωση BOD₅ μη αραιωμένου OMW είναι 120-



150 kg/m³, ενώ η αραιώσή του με το νερό στις διάφορες φάσεις της επεξεργασίας δεν επηρεάζει ουσιαστικά το ρυπαντικό φορτίο.

Πίνακας 2.8: Χαρακτηριστικές παράμετροι των OMW (Fiestas 1986b, Martinez et al. 1986)

pH	4,5-6
EC ₂₅ (dS/m)	8-22
BOD ₅ (mg/l)	35.000-100.000
COD (mg/l)	40.000-195.000
Λιπίδια (mg/l)	300-23.000
Οργανική ύλη (g/l)	40-165
Ανόργανη ύλη (g/l)	5-14
Πολυφαινόλες(mg/l)	3.000-24.000
N(g/l)	5-15
P(g/l)	0,3-1,1
K(g/l)	2,7-7,2
Ca(g/l)	0,12-0,75
Mg(g/l)	0,10-0,40
Na(g/l)	0,04-0,90
Στερεά (%)	5,5-17,6

2.2.2.2c Μικροβιακό περιεχόμενο των OMW

Τα OMW περιέχουν μεγάλο αριθμό από βακτήρια, ζύμες και μύκητες. Μεταξύ των διαφόρων στελεχών που αναγνωρίστηκαν υπήρχαν πολλά είδη *Acinetobacter*, *Pseudomonas*, και *Enterobacter*. Η πλειοψηφία αυτής της μικροβιακής δραστηριότητας αντιπροσωπεύεται κυρίως από 71 είδη, που παρουσιάζουν διαφορετικά μεταβολικά μονοπάτια. Επιπρόσθετα, το παθογόνο *Klebsiella pneumoniae ss pneumoniae* επίσης απομονώθηκε από μη επεξεργασμένο και επεξεργασμένο OMW.

Οι Millan et al. (2000) μελέτησαν την μικροβιακή σύσταση των OMW από τέσσερις δεξαμενές αποθήκευσης OMW. Μεταξύ των μελών των μυκήτων βρέθηκαν 12 διαφορετικά γένη (*Acremonium*, *Alternaria*, *Aspergillus*, *Chalara*, *Fusarium*, *Lecytophora*, *Paecilomyces*, *Penicilium*, *Phoma*, *Phycomyces*, *Rhinoctadiella* και *Scopulariopsis*). Τα μέλη από πέντε γένη (*Chalara*, *Fusarium*, *Paecilomyces*, *Penicilium* και *Scopulariopsis*) βρέθηκαν σε αφθονία και ήταν ικανά να αναπτυχθούν ικανοποιητικά σε μη αραιωμένο OMW, χρησιμοποιώντας το ως μόνη πηγή θρεπτικών. Τα στελέχη *Fusarium*, *Paecilomyces*, *Penicilium* και *Scopulariopsis* εμφάνισαν μια αξιοσημείωτη ικανότητα στην αποτοξικοποίηση των OMW, μειώνοντας την αντιβακτηριακή τους δράση σχεδόν ολοκληρωτικά.

2.2.2.3 Διφασικό Απόβλητο Ελαιοτριβείου (2-Phase Olive-Mill Waste, 2POMW)

Τα χαρακτηριστικά των 2POMW είναι προφανώς πολύ διαφορετικά από αυτά των στερεών που προέρχονται από συστήματα με πρέσα και τριφασικές φυγοκεντρίσεις. Το 2POMW είναι μια λεπτή υλός που περιέχει κομμάτια από πυρηνόξυλο και ελαιοπολτό από τον ελαιόκαρπο, καθώς και νερό άρδευσης. Η υγρασία του κυμαίνεται από 55-70 %, ενώ τα παραδοσιακά στερεά απόβλητα έχουν υγρασία μόνο γύρω στο 20-25% στα συστήματα με πρέσα και 40-45% στα συστήματα φυγοκέντρισης τριών φάσεων (Alba et al., 1990). Επίσης περιέχει κατάλοιπα ελαιολάδου (2-4%) και 2% τέφρα με 30% κάλιο. Αυτή η αυξημένη υγρασία, σε συνδυασμό με τα σάκχαρα και τα λεπτόκοκκα στερεά, προσδίδουν στο 2POMW μια πολτώδη υφή, καθιστώντας δυσκολότερη την μεταφορά, την αποθήκευση και τον χειρισμό του (δεν μπορεί να συσσωρευτεί και πρέπει να διατηρείται σε μεγάλες λιμνοδεξαμενές).

Έχουν εξετασθεί πολλά δείγματα 2POMW προερχόμενα από διαφορετικές μεθόδους επεξεργασίας (φρέσκο, απαλλαγμένο από πυρηνόξυλο, χωρίς υπολλείματα λαδιού, καθώς και αποξηραμένο 2POMW) (Giannoutsou et al., 1997). Οι αναλύσεις αφορούσαν ολικά σάκχαρα, ολικό άζωτο, πρωτεΐνες, ολικά λιπίδια, υγρασία, ολικές τανίνες, θερμιδικό περιεχόμενο και pH. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το 2POMW έχει υψηλό περιεχόμενο ολικής τέφρας και λιπιδίων, το οποίο δεν μπορεί να εξηγηθεί αφού μόνο μια μικρή ποσότητα λαδιού παραμένει στο απόβλητο. Σε αντίθεση, οι τανίνες, τα σάκχαρα και το ολικό άζωτο βρίσκονται σε χαμηλότερα επίπεδα (Πίνακας 2.9).

Σύμφωνα με τους Di Giovacchino et al. (2002a), το λάδι που προέρχεται από διπλή κατεργασία παραγωγής, τόσο από τον ελαιοπολτό, όσο και από το φρέσκο 2POMW, στις διφασικές φυγοκέντρους (decanters) χωρίς την προσθήκη νερού, φτάνει σε μια μέση απόδοση το 87% (83.3% από τον πολτό και 3.6% από το 2POMW). Η ποιότητα του ελαιολάδου που εξάγεται από τον πολτό είναι ανώτερη από αυτή του 2POMW, αν και το τελευταίο έχει υψηλότερο ολικό φαινολικό περιεχόμενο σαν αποτέλεσμα της θερμικής επεξεργασίας (στους 60 °C) κατά την διάρκεια της μάλαξης. Το περιεχόμενο των C₅ πτητικών συστατικών βρέθηκε υψηλότερο στο λάδι που λαμβάνεται από την φυγοκέντρωση του 2POMW, αλλά το περιεχόμενο των C₆ πτητικών συστατικών βρέθηκε μικρότερο. Σε μερικά δείγματα, το ποσοστό των τριτερπενικών διαλκοολών (erythrodioI και uvaol) και το περιεχόμενο κεριών των αλειφατικών αλκοολών στο λάδι που λαμβάνεται από το 2POMW είναι πάνω από τα όρια της ΕΕ.



Πίνακας 2.9 Χαρακτηριστικά του 2POMW (Giannoutsou et al., 1997)

	Φεβ. 97-Ιουν. 98			Ιουν 98-Δεκ. 98	
	2POMW	Stone-free 2POMW	Oil reduced stone-free 2POMW	2POMW	Dried 2POMW (400 °C)
pH	5.30	4.87	5.00	5.80	5.80
Τέφρα (%w/w)	7.10	7.65	9.12	ND	ND
Λιπίδια (%w/w)	4.34	7.18	6.38	7.46	12.48
Πρωτεΐνες(%w/w)	13.56	9.44	8.65	14.80	15.96
Σάκχαρα (%w/w)	2.31	1.48	1.21	1.30	1.87
Τανίνες (%w/w)	2.70	2.18	2.61	1.25	1.33
Αζωτο (%w/w)	2.48	2.10	1.96	3.16	3.08
LHV (kcal/kg)	27.61	15.04	22.45	ND	ND

ND: not determined, LHV: Low heating value

2.2.2.3a Μικροβιακό περιεχόμενο του 2POMW

Στο 2POMW απομονώθηκαν και ταυτοποιήθηκαν έντεκα διαφορετικά στελέχη βακτηρίων (EU project: FAIR CT96-1420 "IMPROLIVE"). Το *Bacillus pumilus* ήταν το πιο κοινό βακτηριακό στέλεχος. Τα εννέα διαφορετικά στελέχη ζυμών ταξινομήθηκαν σε τέσσερα γένη και σε οκτώ είδη. Το γένος *Candida* ήταν το επικρατέστερο. Το *Saccharomyces cerevisiae* εμφανίστηκε με τη χαμηλότερη συχνότητα, ενώ το *Candida valida* εμφανιζόταν με τη μεγαλύτερη συχνότητα. Η συχνότητα εμφάνισης νηματοειδών μυκήτων ήταν η μικρότερη. Στελέχη από αυτή την ομάδα έδειξαν ότι ανήκουν σε τρία διαφορετικά γένη: *Rhizopus*, *Penicillium* και *Syncephalastrum* και *Paecilomyces*. Ένα μεγάλο ποσοστό από τα απομονωμένα αναερόβια βακτήρια φαίνεται να έχει στενή σχέση με το *Lactobacillus acidophilus* και το *Bifidobacterium* spp.

2.3 Πειραματικές τεχνικές

Για τον χαρακτηρισμό των αποβλήτων ελαιοτριβείου απαιτείται ένας μεγάλος αριθμός χημικών αναλύσεων. Τέτοιες αναλύσεις περιλαμβάνουν τον καθορισμό του COD, BOD₅, ολικών στερεών, ολικών φαινολικών, ολικών σακχάρων, αναγωγικών σακχάρων, ταννινών και λιγνινών, ολικών λιπιδίων, μεμονωμένων λιπιδίων, μεμονωμένων λιπαρών οξέων, ολικού οργανικού άνθρακα, ολικού φωσφόρου, ολικού αζώτου, μετάλλων και τέφρας.

COD, ολικό οργανικό άζωτο, συγκέντρωση φαινολών, pH

Το COD, το ολικό οργανικό άζωτο, η συγκέντρωση φαινολών και το pH μπορούν να προσδιορισθούν σύμφωνα με το *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (American Public Health Association, 1985).

Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)

Ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) μπορεί να προσδιορισθεί από την φωτοχημική οξείδωση των οργανικών συστατικών.

Χαρακτηρισμός ολικών υδρογονανθράκων

Η μέθοδος του Dubois (Dubois et al., 1956) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του ολικού υδρογονανθρακικού περιεχομένου.

Χαρακτηρισμός λιπιδίων

Τα ανεπεξέργαστα λιπίδια εξάγονται από το OMW με διαιθυλαιθέρα, ο διαλύτης απομακρύνεται με εξάτμιση και το κατάλοιπο καθαρίζεται με επανεξαγωγή με εξάνιο. Ζυγίζεται το βάρος του καθαρού λιπιδίου και υπολογίζεται η συγκέντρωση των λιπιδίων στο δείγμα.

Χαρακτηρισμός φαινολικών

Μια από τις σημαντικότερες αναλύσεις είναι τα φαινολικά συστατικά για τα οποία υπάρχουν πολλές μέθοδοι που περιγράφονται στην βιβλιογραφία :

- Folin-Ciocalteu (Folin and Ciocalteu, 1927, Swain and Hillis, 1959, Singleton and Rossi, 1965, Slinkard and Singleton, 1977, Box, 1983, Waterman and Mole, 1994).
- Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) (Martinez-Nieto et al., 1992, Ceccon et al., 2001).
- Αντίστροφης-φάσης υψηλής απόδοσης υγρή χρωματογραφία (RPLC) (Ryan et al., 1998, Vial et al., 2001).
- Χρωματογραφία λεπτού στρώματος (TLC) (Vasquez-Roncero et al., 1974b, Capasso et al., 1992a).



- Αέρια χρωματογραφία (GC) (Hamdi et al., 1992b, Balice and Cera, 1984).
- Αέρια χρωματογραφία/φασματοσκοπία μάζας (GC/MS) (Lopez Aparicio et al., 1977).
- Εξαγωγή στερεής φάσης (SPE) (Servili et al., 1999).
- Ιονισμός ηλεκτρονίων (EI) (Capasso, 1999).
- Φασματοσκοπία μάζας με γρήγορο ατομικό βομβαρδισμό (EI-και FAB-MS) (Capasso, 1999).
- Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (NMR) (Servili et al., 1999)
- Ενζυματική ανάλυση (Mosca et al., 2000)

Οι πιο κοινές μέθοδοι ευρείας χρήσης υπολογισμού του πολυφαινολικού περιεχομένου του OMW είναι η χρωματογραφική μέθοδος Folin-Ciocalteu και η HPLC. Η μέθοδος Folin-Ciocalteu που έχει τροποποιηθεί με ποικίλους τρόπους (Folin-Ciocalteu 1927, Swain και Hillis 1959, Box 1983, Waterman and Mole, 1994) είναι σχετικά απλή και απαιτεί λίγα αντιδραστήρια, αλλά περιορίζεται από την χαμηλή ακρίβεια των αντιδραστηρίων προς τις πολυφαινόλες καθώς οποιαδήποτε αναγωγική ουσία μπορεί να παρεμποδίσει την μέθοδο. Αυτή η μέθοδος παρέχει μόνο ποσοτικές πληροφορίες για το φαινολικό περιεχόμενο. Μέχρι τώρα, έχουν αναφερθεί τουλάχιστον 30 διαφορετικά φαινολικά συστατικά στο OMW. Ως συνέπεια αυτού, το πολυφαινολικό περιεχόμενο των βιολογικών δειγμάτων πρέπει να αναφέρεται σε ένα μόνο φαινολικό συστατικό που χρησιμοποιήθηκε ως standard.

Η HPLC είναι πολύ ευαίσθητη και ακριβής μέθοδος, από ποιοτικής και ποσοτικής άποψης, αλλά είναι χρονοβόρα λόγω της μεγάλης διάρκειας του χρωματογραφικού «τρέξιματος». Επιπρόσθετα, είναι αδύνατο να προδιοριστούν ποσοτικά όλα τα φαινολικά συστατικά που απεικονίζονται στο φάσμα, αφού είναι δύσκολο να πραγματοποιηθούν όλες οι καμπύλες βαθμονόμησης για κάθε συστατικό.

Οι περισσότερες από τις αναλυτικές μεθόδους είναι κοπιώδεις. Μια βασική ανάγκη είναι η ανάπτυξη κατάλληλης αναλυτικής μεθόδου για μια γρήγορη, ευαίσθητη και αναμφισβήτητη ταυτοποίηση των φαινολικών συστατικών.

Η εξαγωγή της στερεής φάσης (SPE) χρησιμοποιείται στον διαχωρισμό των φαινολικών από το OMW, καθώς και από τα στερεά (olive cake) (Servili et al., 1999).

Ο ιονισμός των ηλεκτρονίων (EI) και η φασματομετρία μάζας με γρήγορο ατομικό βομβαρδισμό (FAB-MS) είναι οι φασματομετρικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται τελευταία για την ανάλυση των φαινολών που υπάρχουν στο OMW. Οι EI- και FAB-MS είναι πολύ



ευαίσθητες στην ανάλυση κατεχόλης, 4-μεθυλκατεχόλης, τυροσόλης και υδροξυτυροσόλης, τα κύρια δηλαδή πολυφαινολικά του OMW (Capasso, 1999).

Ταυτοποίηση των βακτηρίων

Τα απομονωμένα βακτήρια μπορούν να ταυτοποιηθούν χρησιμοποιώντας:

- Standard μικροβιολογικά τεστ
- Βιοχημικές διαφορές κατά την ανάπτυξη (API)
- Σύσταση πολικών λιπιδίων
- Σύσταση λιπαρών οξέων
- Μοριακές βιολογικές αναλύσεις (π.χ. PCR βασισμένη στην 16S rRNA ανάλυση αλληλουχίας)

Η διαδικασία της βιολογικής επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων ελαιολατρικού είναι η εξής:

1. Η πρώτη διαδικασία είναι η αερόβια αποικοδόμηση των υγρών αποβλήτων ελαιολατρικού.

2. Η δεύτερη διαδικασία είναι η αερόβια αποικοδόμηση των υγρών αποβλήτων ελαιολατρικού.

3. Η τρίτη διαδικασία είναι η αερόβια αποικοδόμηση των υγρών αποβλήτων ελαιολατρικού.

4. Η τέταρτη διαδικασία είναι η αερόβια αποικοδόμηση των υγρών αποβλήτων ελαιολατρικού.

5. Η πέμπτη διαδικασία είναι η αερόβια αποικοδόμηση των υγρών αποβλήτων ελαιολατρικού.

6. Η έκτη διαδικασία είναι η αερόβια αποικοδόμηση των υγρών αποβλήτων ελαιολατρικού.

7. Η έβδομη διαδικασία είναι η αερόβια αποικοδόμηση των υγρών αποβλήτων ελαιολατρικού.

8. Η ογδόη διαδικασία είναι η αερόβια αποικοδόμηση των υγρών αποβλήτων ελαιολατρικού.

9. Η εννέα διαδικασία είναι η αερόβια αποικοδόμηση των υγρών αποβλήτων ελαιολατρικού.

10. Η δέκα διαδικασία είναι η αερόβια αποικοδόμηση των υγρών αποβλήτων ελαιολατρικού.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΟΥ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΟΥ

3.1 Αντιμικροβιακή συμπεριφορά

Η αντιμικροβιακή επίδραση των OMW έχει περιγραφεί από πολλούς συγγραφείς (Caro and Ligorì, 1959, Ramos-Cormanzana et al., 1996) και έχει συσχετισθεί με το φαινολικό τους περιεχόμενο, που κυμαίνεται από 0.5 έως 24 g/L, και το οποίο εξαρτάται αυστηρά από το σύστημα επεξεργασίας που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ελαιολάδου (Ragazzi and Veronese, 1967a-b, Ragazzi et al., 1967c, Sorlini et al., 1986, Borja et al., 1990b). Επίσης έχει αποδειχθεί και η προαγωγή οικολογικής διαταραχής του εδάφους, μετά από μόλυνση από αυτά τα απόβλητα (Moreno E. et al., 1987, 1990, Paredes M.J. et al., 1986).

3.2 Φυτοτοξικότητα

Τα OMW εμποδίζουν τη βλάστηση διαφόρων σπόρων και την πρόωρη ανάπτυξη των φυτών διαφόρων φυτικών ειδών (Wang T.S.C. et al., 1967, Perez J.D. et al., 1986, Capasso et al., 1992b, Della Greca et al., 2001). Επίσης έχει αποδειχθεί ότι η άμεση διάθεση ακατέργαστου OMW στα φυτά προκαλεί πτώση των φύλλων και των καρπών (Fiume and Vita, 1977, Bartolini et al., 1994). Η φυτοτοξικότητα των OMW έχει αποδοθεί, από αρκετούς συγγραφείς, στο φαινολικό τους περιεχόμενο και σε κάποια οργανικά οξέα, όπως το οξικό οξύ και το μυρμηκικό οξύ, τα οποία παράγονται κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης, μαζί με άλλους μικροβιακούς μεταβολίτες. Οι διαθέσιμες πληροφορίες σχετικά με την επίδραση του αρωματικού κλάσματος αυτού του τύπου υγρών αποβλήτων στη βλάστηση των σπόρων, είναι ανεπαρκείς. Οι Wang T.S.C. et al. (1967) αναφέρουν ότι αρκετά φαινολικά συστατικά, που υπάρχουν στα OMW, έχουν μια αξιοσημείωτη φυτοτοξική επίδραση.

3.3 Επιδράσεις στο νερό

Παλαιότερα, η διάθεση των OMW γινόταν συνήθως σε κοντινά ποτάμια και ρέματα με σημαντική επίδραση στους υδάτινους αποδέκτες. Από το 1982, στην Ισπανία ο νόμος απαγόρευσε την απόρριψη OMW σε ποτάμια. Αργότερα, και άλλες μεσογειακές χώρες υιοθέτησαν παρόμοια νομοθεσία. Ωστόσο, παρά τους ισχύοντες νόμους και κανονισμούς, εξακολουθούν να γίνονται ανεξέλεγκτες απορρίψεις OMW απευθείας σε φυσικούς υδάτινους αποδέκτες ή στη θάλασσα ή ακόμη και στο αποχετευτικό σύστημα.



Οι βασικές επιδράσεις των OMW στα ύδατα σχετίζονται με τη συγκέντρωση, τη σύσταση και την εποχιακή παραγωγή τους. Η πιο ορατή επίδραση της ρύπανσης από OMW είναι ο επιχρωματισμός των φυσικών υδάτων. Αυτή η αλλαγή του χρώματος αποδίδεται στην οξείδωση και στον επακόλουθο πολυμερισμό των τανινών δίνοντας σκουρόχρωμες πολυφαινόλες, οι οποίες είναι δύσκολο να αφαιρεθούν από το απόβλητο (Hamdi, 1992, Rozzi et al., 1989). Στις μεσογειακές χώρες, η ανεπιθύμητη αυτή επίδραση μπορεί να παρατηρηθεί καθαρά.

Τα OMW έχουν αξιοσημείωτο περιεχόμενο αναγόμενων σακχάρων. Εάν αυτά απορρίπτονταν απευθείας σε φυσικά ύδατα, το αποτέλεσμα θα ήταν η αύξηση του αριθμού των μικροοργανισμών, οι οποίοι θα μπορούσαν να τα χρησιμοποιήσουν σαν υπόστρωμα. Η εναπόθεση αυτή μπορεί να προκαλέσει την κατανάλωση διαλυμένου οξυγόνου στα νερά, και έτσι τη μείωσή του για κατανάλωση από άλλους ζώντες οργανισμούς. Αυτό μπορεί να προκαλέσει τη διαταραχή ολόκληρου του οικοσυστήματος.

Μια άλλη παρόμοια διαδικασία μπορεί να προκύψει από το υψηλό φωσφορικό περιεχόμενο. Ο φώσφορος ενισχύει και επιταχύνει την ανάπτυξη των φυκιών και αυξάνει τις πιθανότητες ευτροφισμού, καταστρέφοντας την οικολογική ισορροπία των φυσικών υδάτων. Σε αντίθεση με τις αζωτούχες και ανθρακικές ενώσεις, οι οποίες απελευθερώνονται μετά από αποδόμηση ως CO₂ και ατμοσφαιρικό άζωτο, ο φώσφορος δεν μπορεί να αποδομηθεί αλλά μπορεί μόνο να εναποτεθεί. Αυτό σημαίνει ότι ο φώσφορος απομακρύνεται σε μικρό μόνο βαθμό μέσω της τροφικής αλυσίδας φυτό – ασπόνδυλο – ψάρι – πουλί.

Η παρουσία μιας τόσο μεγάλης ποσότητας θρεπτικών ουσιών στα OMW παρέχει ένα τέλειο μέσο για τους παθογόνους μικροοργανισμούς να πολλαπλασιαστούν και να μολύνουν τα ύδατα, έχοντας σοβαρές συνέπειες στην τοπική υδρόβια ζωή και στους ανθρώπους που μπορούν να έρθουν σε επαφή με το νερό. Κατά συνέπεια εμποδίζεται η φυσική διαδικασία απολύμανσης των φυσικών υδάτων.

Σχετικά μικρές διαρροές των αποβλήτων ελαιοτριβείων μέσα σε υπονόμους έχουν αξιόλογες επιδράσεις στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, καθώς η ρύπανση από 1m³ OMW, αντιστοιχεί σε 100-200 m³ οικιακών λυμάτων. Αυτή η υπερφόρτωση μπορεί να είναι δραματική, λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι σε μερικές περιοχές το επιπλέον φορτίο αποβλήτων εξαιτίας των OMW κατά την ελαιοκομική περίοδο μπορεί να είναι 10 φορές μεγαλύτερο από το φορτίο των οικιακών αποβλήτων.

Άλλες αρνητικές επιδράσεις των OMW στους υπονόμους σχετίζονται με την οξύτητα και το περιεχόμενο των αιωρούμενων στερεών. Εξαιτίας της υψηλής συγκέντρωσης



οργανικών οξέων (κυρίως πτητικά λιπαρά οξέα), τα απόβλητα ελαιοτριβείων είναι πολύ διαβρωτικά για τους σωλήνες των αποχετεύσεων (Rozzi and Malpei, 1996). Στην Apulia (Mendia L. and Procino, 1964) έχει αναφερθεί εκτεταμένη καταστροφή του δικτύου αποχέτευσης εξαιτίας των OMW, και αυτά τα φαινόμενα διάβρωσης είναι οι κύριοι λόγοι για τους οποίους η απευθείας απόρριψη OMW στους υπονόμους έχει επισήμως απαγορευτεί εδώ και αρκετά χρόνια, αν και στην πράξη η παράνομη απόρριψη OMW και λάσπης στους υπονόμους έχει γίνει από πολλούς ιδιοκτήτες ελαιοτριβείων μια κοινή μέθοδος διάθεσης.

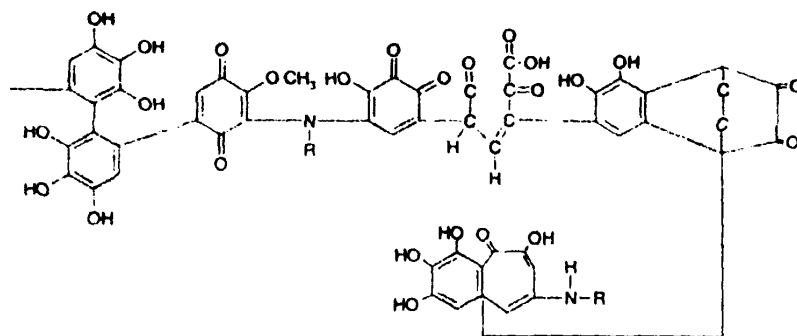
Αξίζει να σημειωθεί ότι στις δεξαμενές επίπλευσης/ιζηματοποίησης των ελαιοτριβείων δεν παρατηρείται διάβρωση από οξέα, ακόμη και αν είναι κατασκευασμένες από ασβεστόλιθο. Πιθανότατα, αυτή η προστασία των δεξαμενών αποδίδεται σε μία μεμβράνη λιπιδίων που επικαλύπτει τις δεξαμενές και η οποία παύει να υπάρχει όταν τα OMW απορρίπτονται στους υπονόμους, επειδή η συγκέντρωση των λιπαρών οξέων μειώνεται κατά πολύ (Mendia L. and Procino, 1964). Ωστόσο, τα λιπίδια των OMW μπορούν να σχηματίσουν μία αδιαπέραστη μεμβράνη στην επιφάνεια των ποταμών, στις όχθες τους αλλά και σε γειτονικούς αγρούς. Αυτή η μεμβράνη εμποδίζει το ηλιακό φως αλλά και το οξυγόνο, που απαιτούν οι μικροοργανισμοί, να εισχωρήσει μέσα στο νερό, οδηγώντας έτσι στη μείωση της φυτικής ανάπτυξης τόσο στο έδαφος όσο και στις όχθες ποταμών και εν τέλει στην διάβρωση, ελλείψει ριζικού συστήματος που να συγκρατεί το έδαφος.

Αν και το κλάσμα των ρυπαντών ως αιωρούμενα στερεά στα OMW είναι χαμηλό (της τάξεως του 10-20%), η επιμέρους συγκέντρωσή τους είναι ιδιαίτερα υψηλή αφού αυτά τα αιωρούμενα στερεά κατακάθονται στους υπονόμους που βρίσκονται κοντά στους σωλήνες εκβολής των ελαιοτριβείων με αποτέλεσμα το σχηματισμό ιζημάτων. Τα ιζήματα παρεμποδίζουν την κανονική κυκλοφορία των αστικών λυμάτων, τα οποία επίσης θα κατακαθίσουν. Τα ιζήματα των OMW αλλά και των οικιακών αποβλήτων, υφίστανται αναερόβια ζύμωση με επακόλουθη τη δυσοσμία και την αύξηση της οξύτητας των υγρών αποβλήτων.

3.4 Επιδράσεις στο έδαφος

Στη φύση, τα OMW μεταβολίζονται από μικροοργανισμούς, έντομα, λάρβες και από γαιοσκώληκες του γένους *oligochaerta* τα οποία απαντώνται στο έδαφος, δίνοντας ένα μίγμα από πολύπλοκα αρωματικά μόρια γνωστά σαν χουμικά ή φουλβικά συστατικά ή, πιο γενικά, σαν χουμικά οξέα (Σχήμα 3.1).





Σχήμα 3.1: Χημική φόρμουλα χουμικού οξέος

Μια πρώτη λύση στο πρόβλημα της διάθεσης OMW, είναι η διασπορά τους στο έδαφος και ο επακόλουθος μεταβολισμός τους από τους προαναφερθέντες φυσικούς οργανισμούς. Δυστυχώς, αυτή η λύση έχει το μειονέκτημα ότι διασπείρονται στο περιβάλλον ουσίες οι οποίες έχουν έντονη οσμή και πιθανώς να εμπεριέχουν παθογόνους μικροοργανισμούς. Επίσης απαιτούνται μεγάλες εδαφικές εκτάσεις για τη διάθεση αυτών των αποβλήτων. Πράγματι, ο υψηλός ρυθμός εφαρμογής ποσοτήτων OMW προκαλεί ανώμαλες ζυμώσεις των διασκορπισμένων οργανικών συστατικών, καταστρέφοντας το υπάρχον γρασίδι και τις δενδροκαλλιέργειες.

Ενώ είναι γνωστό ότι τα OMW εμποδίζουν τη βλάστηση των σπόρων, ωστόσο οι πληροφορίες, σχετικά με τη μικροβιολογική μεταβολή που λαμβάνει χώρα στο έδαφος μετά την απόρριψη αυτών των αποβλήτων, είναι ελλιπείς. Η αύξηση της μικροχλωρίδας του εδάφους διαπιστώθηκε κυρίως από δεδομένα προερχόμενα από φυσικοχημικές μεταβολές του εδάφους. Οι Paredes M. J. et al. (1986) παρατήρησαν αύξηση του συνολικού μικροβιακού αριθμού μετά από ρύπανση του εδάφους με OMW. Η ρύπανση προκάλεσε αύξηση των κορυνοβακτηρίων (*coryneform*) και μείωσε τους βακίλλους (*bacillus*). Οι υπεύθυνοι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιήθηκαν σε πειράματα αποδόμησης των OMW, ήταν μεταξύ αυτών των οποίων ο αριθμός αυξήθηκε με τη ρύπανση (Paredes M. J. et al., 1986).

Τα OMW περιέχουν ανόργανα και οργανικά οξέα, τα οποία μπορούν να καταστρέψουν την ικανότητα κατιονεναλλαγής του εδάφους. Σε αλκαλικά εδάφη που είχαν ρυπανθεί με OMW ανιχνεύτηκαν υψηλότερα επίπεδα εδαφικής αλατότητας εξαιτίας της αντικατάστασης καλίου και νατρίου από εδαφικά κατιόντα. Το pH πρακτικά παρέμεινε αμετάβλητο ενώ ο λόγος C/N στο έδαφος, αυξήθηκε. Επίσης, παρατηρήθηκε μείωση του αριθμού των σπορίων (Paredes M. J. et al., 1987). Αυτό θα μπορούσε να οδηγήσει στην αλλαγή των περιβαλλοντικών συνθηκών για τους μικροοργανισμούς, του εδαφικού αέρα και της ισορροπίας αέρα-νερού, και συνεπώς, στη μείωση της εδαφικής γονιμότητας. Επίσης έχει

αναφερθεί ότι η απόθεση OMW στο έδαφος επηρεάζει το σύνολο των εδαφικών ιδιοτήτων (Colucci et al., 2002).

Η διάθεση OMW σε εδάφη προκαλεί την απελευθέρωση βαρέων μετάλλων που συγκρατούνται σε αυτά.

Τα στερεά απόβλητα ελαιοτριβείου περιέχουν 94% οργανική ύλη και, επομένως, μπορούν να αποβούν ευεργετικά για γεωργικά εδάφη. Ωστόσο, όπως έχει αναφερθεί, τα απόβλητα περιέχουν ελαιόλαδο, το οποίο μπορεί να αυξήσει την υδροφοβική ικανότητα του εδάφους και να μειώσει την κατακράτηση νερού καθώς επίσης και το ρυθμό διήθησης.

3.5 Επιδράσεις στην ατμόσφαιρα

Όταν τα OMW αποθηκεύονται σε ανοιχτές δεξαμενές και/ή αποβάλλονται στο έδαφος ή σε φυσικούς υδάτινους αποδέκτες, τότε λαμβάνουν χώρα φαινόμενα ζύμωσης (Balice et al., 1986). Ως εκ τούτου, μεθάνιο και άλλα αέρια (υδρόθειο, κ.τ.λ.) αναδύονται από εγκαταστάσεις λιμνοδεξαμενών εξάτμισης και μολύνουν το νερό ή το έδαφος, όπου και επιστρέφουν με τη βοήθεια των καιρικών φαινομένων. Αυτό οδηγεί σε μεγάλης έκτασης ρύπανση από οσμές, ακόμη και σε μεγάλες αποστάσεις, ειδικά κατά τη διάρκεια της ελαιοπαραγωγικής περιόδου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΟΥ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΟΥ

4.1 Γενικά

Τα έντονα δυσμενή περιβαλλοντικά προβλήματα, που δημιουργεί η ανεξέλεγκτη διάθεση των αποβλήτων των ελαιοτριβείων, έχουν αναγκάσει τις διάφορες ελαιοπαραγωγές χώρες να λάβουν μέτρα για την αντιμετώπισή τους. Μεταξύ των μέτρων αυτών περιλαμβάνεται και η ενίσχυση των ερευνητικών δραστηριοτήτων, που στοχεύουν σε εξεύρεση μεθόδων, για την αποτελεσματική διαχείριση των αποβλήτων αυτών.

Οι μέθοδοι αυτές, από πλευράς σκοπιμότητας, μπορούν να διακριθούν σε μεθόδους που στοχεύουν στη μείωση του ρυπαντικού φορτίου των αποβλήτων, για να διατεθούν στη συνέχεια στο περιβάλλον χωρίς δυσμενείς επιπτώσεις, και σε μεθόδους που στοχεύουν στη παραλαβή χρήσιμων ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων από την επεξεργασία των αποβλήτων, όπως χρωστικές ουσίες, μικροβιακή πρωτεΐνη για ζωοτροφές, βιοαέριο και εδαφοβελτιωτικά πρόσθετα (compost).

Φυσικά τις περισσότερες φορές οι προσπάθειες γίνονται προς την κατεύθυνση του να επιτευχθεί αποτοξικοποίηση των αποβλήτων, παραλαμβάνοντας ταυτόχρονα χρήσιμα προϊόντα, η αξία των οποίων θα μπορούσε να συμβάλλει στη μείωση του κόστους λειτουργίας της μονάδας επεξεργασίας. Από τις προσπάθειες που έχουν γίνει μέχρι σήμερα, παρατηρείται ότι ο στόχος αυτός δεν είναι πάντα εφικτός και αυτό αποδίδεται κυρίως σε κοινωνικούς και οικονομικούς παράγοντες.

Από άποψη μεθοδολογίας, οι κυριότερες μέθοδοι επεξεργασίας που έχουν εφαρμοστεί για τα απόβλητα των ελαιοτριβείων διακρίνονται σε:

- Φυσικές – φυσικοχημικές
- Βιολογικές

Από τις παραπάνω μεθόδους, για μεν τις φυσικές, η αποτελεσματικότητά τους είναι ανεπαρκής, για τέτοιου είδους επιβαρημένα απόβλητα, ενώ οι πιο σύγχρονες τεχνολογικά φυσικοχημικές μέθοδοι (υπερδιήθηση, χρήση μεμβρανών), που θα μπορούσαν να μας δώσουν καλύτερα αποτελέσματα, κρίνονται ιδιαίτερα αντιοικονομικές. Οι βιολογικές μέθοδοι παρουσιάζουν επαρκή αποτελεσματικότητα ενώ έχουν μικρό οικονομικό κόστος.



4.2 Φυσικοχημικές μέθοδοι

Στις φυσικοχημικές μεθόδους επεξεργασίας περιλαμβάνονται οι παρακάτω διεργασίες:

- Ιζηματοποίηση με ασβέστη (lime)
- Διήθηση
- Προσρόφηση
- Φυγοκέντρωση
- Αντίστροφη όσμωση
- Αποτέφρωση
- Φυσική απόθεση σε λίμνες (lagooning)

4.3 Βιολογικές μέθοδοι

Οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας, με βάση την υπεύθυνη μικροβιακή χλωρίδα, μπορούν να διακριθούν σε αερόβιες και αναερόβιες. Στην αναερόβια επεξεργασία, παράλληλα με την αποτοξικοποίηση του αποβλήτου, επιδιώκεται και η παραγωγή ενέργειας (βιοαέριο), που μπορεί να καλύψει μέρος των ενεργειακών απαιτήσεων για τη λειτουργία της εγκατάστασης. Κατά την αερόβια επεξεργασία, το οργανικό φορτίο του αποβλήτου διασπάται από τους αερόβιους μικροοργανισμούς, αποδίδοντας κυρίως διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και μικροβιακή βιομάζα. Η διεργασία αυτή μπορεί να γίνει με διάφορες μεθοδολογίες, από τις πλέον απλές μέχρι και τις πιο σύγχρονες.

4.3.1. Αναερόβια χώνευση

Πρόκειται για μια σειρά μικροβιολογικών διαδικασιών, οι οποίες μετατρέπουν την οργανική ύλη σε μεθάνιο (CH_4) και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2). Σε αντίθεση με την αερόβια χώνευση, στην οποία λαμβάνουν μέρος διάφοροι μικροοργανισμοί, η αναερόβια πραγματοποιείται κυρίως από βακτήρια.

Τέσσερα είναι τα βασικά στάδια της αναερόβιας χώνευσης (Σχήμα 4.1):

1. Υδρόλυση
2. Οξεογένεση
3. Οξικογένεση
4. Μεθανογένεση

Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται υδρόλυση οργανικών μακρομορίων (λιπίδια, πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες, και νουκλεϊνικά οξέα) στα αντίστοιχα μονομερή (λιπαρά οξέα, μονοσακχαρίτες, αμινοξέα, πουρίνες και πυριμιδίνες).

Κατά το στάδιο της οξεογένεσης, πραγματοποιείται ζύμωση με τη δράση οξεογόνων βακτηρίων, τα οποία αποδομούν τα μονομερή (λιπαρά οξέα, μονοσακχαρίτες, αμινοξέα, πουρίνες και πυριμιδίνες) σε λιπαρά οξέα (οξικό οξύ, προπιονικό οξύ, μυρμηκικό οξύ, βουτυρικό οξύ, γαλακτικό οξύ) αιθανόλη και λακτόζη. Η κύρια αντίδραση είναι η παραγωγή οξικού οξέος, το οποίο παρέχει την απαιτούμενη ενέργεια στα οξεογόνα βακτήρια για την περαιτέρω ανάπτυξή τους και αποτελεί το καταλληλότερο υπόστρωμα στα οξικολυτικά βακτήρια για την παραγωγή μεθανίου.

Κατά το στάδιο της οξικογένεσης, λαμβάνει χώρα η αναερόβια οξείδωση (β - οξείδωση) με τη δράση οξικογόνων βακτηρίων, τα οποία αποδομούν τα προϊόντα της ζύμωσης σε οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα.

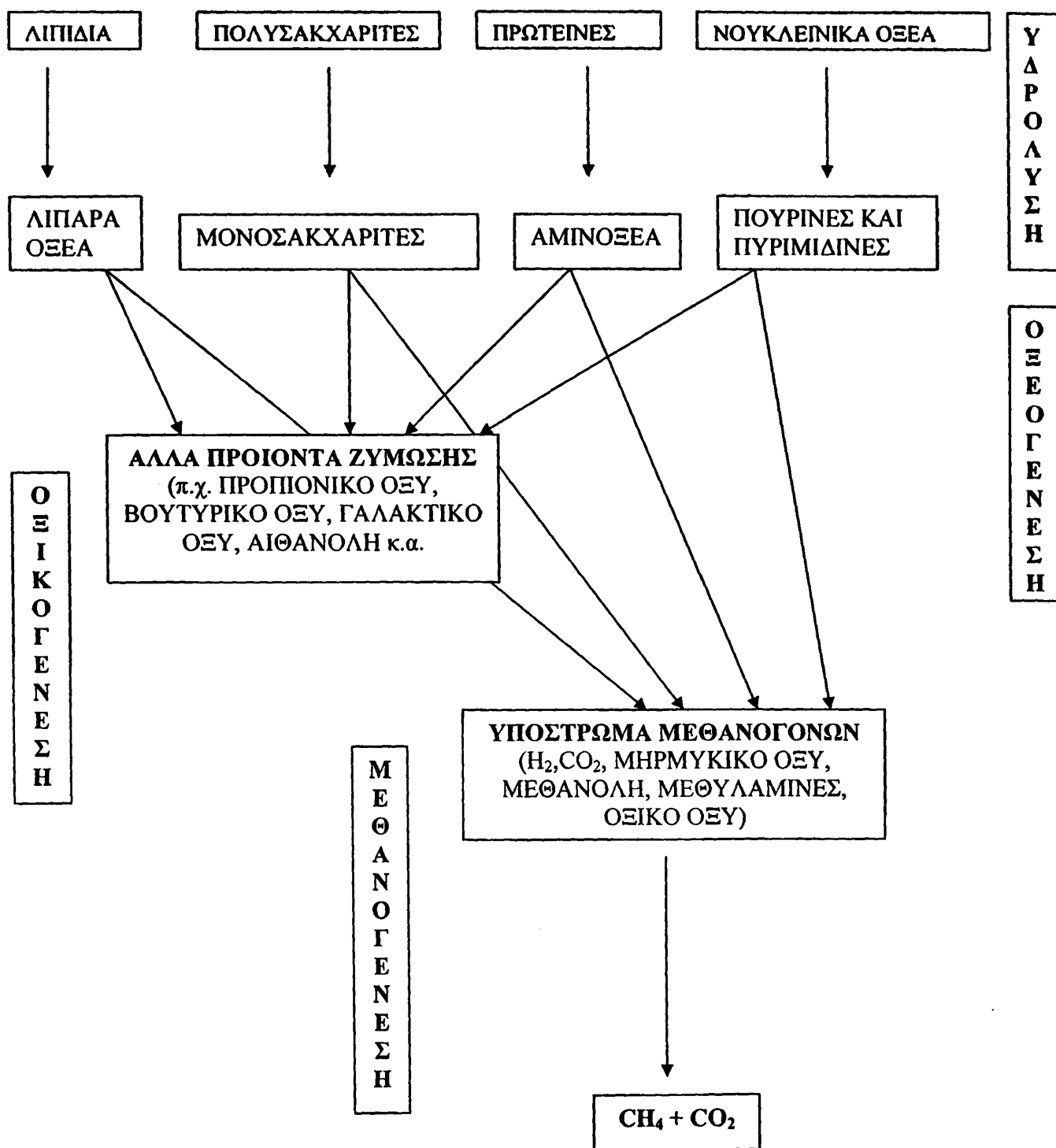
Στο στάδιο της μεθανογένεσης το οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα μετατρέπονται σε μεθάνιο, με τη δράση μεθανογόνων βακτηρίων (κατά gram-θετικά και κατά gram-αρνητικά).

4.3.1.1. Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση

Η αναερόβια χώνευση επηρεάζεται από την θερμοκρασία, τον χρόνο παραμονής, το pH, τη μερική πίεση του H_2 , τη χημική σύσταση του υγρού αποβλήτου και την παρουσία τοξικών ουσιών. Η επιτυχής λειτουργία της αναερόβιας διαδικασίας διασφαλίζεται από τον έλεγχο αυτών των παραγόντων.

Η αναερόβια χώνευση είναι δυνατόν να συμβεί κάτω από ψυχρόφιλες ($<20\text{ }^{\circ}\text{C}$), μεσόφιλες ($25\text{-}40\text{ }^{\circ}\text{C}$) ή θερμόφιλες ($50\text{-}65\text{ }^{\circ}\text{C}$) συνθήκες. Αυτές που επικρατούν πιο πολύ είναι οι θερμόφιλες, καθώς σε αυτές τις συνθήκες μπορούν να επεξεργαστούν απόβλητα με υψηλότερα οργανικά φορτία και επίσης προκαλούν καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών. Σημαντικό μειονέκτημα αποτελεί η υψηλή της ευαισθησία στις τοξικές ουσίες. Λόγω της αργής τους ανάπτυξης, σε σύγκριση με τα οξεογόνα βακτήρια (acidogenic), τα μεθανογόνα είναι πιο ευαίσθητα σε μικρές αλλαγές της θερμοκρασίας, με συνέπεια τη μείωση του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης και αύξηση του ημι-κορεσμένου περιεχομένου.





Σχήμα 4.1 : Μετατροπή του οργανικού υλικού προς μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα κατά τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης.

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT), ο οποίος εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου και τις περιβαλλοντικές συνθήκες, πρέπει να είναι αρκετά μεγάλος ώστε να επιτρέψει τον μεταβολισμό των αναερόβιων βακτηρίων στους αναερόβιους χωνευτήρες. Χωνευτήρες με πληρωτικό υλικό ως μέσο προσκόλησης των βακτηρίων, εμφανίζουν μικρότερο HRT (1-10 ημέρες). Οι χρόνοι παραμονής των μεσόφιλων και θερμοφίλων χωνευτήρων κυμαίνονται μεταξύ 25 με 35 ημέρες, αλλά μπορεί να είναι και πιο σύντομοι.

Το pH και η μερική πίεση του H_2 , επηρεάζουν ισχυρά την β-οξείδωση και την μεθανογένεση. Τα περισσότερα μεθανογόνα βακτήρια αναπτύσσονται σε τιμές pH μεταξύ 6.7 και 7.4 με βέλτιστη περιοχή τιμών από 7.0-7.2. Όταν η τιμή του pH φθάσει στο 6.0, τότε η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης κινδυνεύει να αποτύχει. Δύο παράγοντες που επιδρούν στη τιμή του pH είναι η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων, καθώς και η αλκαλικότητα (εκφρασμένη σε mg $CaCO_3$).

Μία μέθοδος για τη διατήρηση της ισορροπίας στο pH είναι να αυξάνεται η αλκαλικότητα προσθέτοντας χημικά, όπως καυστικό νάτριο (NaOH), ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) κ.α.

Για να είναι σε ικανοποιητικά επίπεδα η λειτουργικότητα του χωνευτήρα, θα πρέπει η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων (κυρίως οξικό, προπιονικό και βουτυρικό οξύ) να είναι συνήθως μεταξύ 100 και 2000 ppm, εκτός και αν υπάρχει διακύμανση στις συνθήκες λειτουργίας του χωνευτήρα π.χ. στη τροφοδοσία ή στη θερμοκρασία. Κάποια συστατικά, όπως η λιγνίνη, είναι δύσκολο να βιοαποδομηθούν από αναερόβια βακτήρια. Ο λόγος για τα θρεπτικά συστατικά (άζωτο:φώσφορο:θείο) πρέπει να κυμαίνεται γύρω στο 700:5:1.

Μερικές από τις ενώσεις ή ομάδες ενώσεων που έχουν αναφερθεί ως τοξικές για την αναερόβια χώνευση, είναι οι εξής: οξυγόνο, αμμωνία, χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, αρωματικές ενώσεις, φορμαλδεΰδη, πτητικά οξέα, ανώτερα λιπαρά οξέα, βαρέα μέταλλα, θειούχα και θειικά ιόντα (HS^- , HS^{2-} , SO_4^{2-}).

4.3.1.2. Πλεονεκτήματα – μειονεκτήματα

Η αναερόβια χώνευση είναι η μέθοδος που έχει μελετηθεί εκτεταμένα στην επεξεργασία των OMW. Τα πλεονεκτήματά της είναι η ικανότητά της να επεξεργάζεται απόβλητα με υψηλό οργανικό φορτίο και οι χαμηλές ενεργειακές της απαιτήσεις, παράγοντας ταυτόχρονα ενέργεια από την έκλυση βιοαερίου. Ωστόσο, η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων αρωματικών συστατικών (κυρίως φαινόλες) και λιπιδίων αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα για τα μεθανογόνα βακτήρια (Boari et al., 1984, Hamdi, 1991a-c).



Beccari et al., 1998). Εξάλλου, οι μεγάλοι χρόνοι παραμονής του αποβλήτου στους χωνευτήρες, απαιτεί κατασκευή μεγάλου όγκου δεξαμενών, αυξάνοντας έτσι κατά πολύ το κόστος εγκατάστασης.

4.3.2. Αερόβια επεξεργασία

Βασίζεται σε βακτήρια τα οποία αναπτύσσονται υπό αερόβιες συνθήκες, δηλαδή παρουσία αρκετής ποσότητας οξυγόνου και θρεπτικών. Περιλαμβάνει τις εξής βασικές κατηγορίες:

- Ομογενείς βιολογικές διεργασίες:
 - ο Ενεργός ιλύς
 - ο Δεξαμενές οξείδωσης
 - ο Αντιδραστήρες διαδοχικών περιόδων διαλείπουσας λειτουργίας (SBR)
- Ετερογενείς βιολογικές διεργασίες:
 - ο Βιοφίλμ (χαλικοδυλιστήρια)
 - ο Περιστρεφόμενοι βιολογικοί δίσκοι (RBC)

4.3.2.1. Ενεργός ιλύς

Αποτελεί την περισσότερο διαδεδομένη μέθοδο σταθεροποίησης των υγρών αποβλήτων που περιέχουν οργανικά συστατικά. Αυτή η μέθοδος εξαρτάται από την ανάπτυξη και διατήρηση μικροοργανισμών που έχουν την ικανότητα βιοαποδόμησης, και από την παροχή του διαλυμένου οξυγόνου. Ένα τυπικό σύστημα ενεργού ιλύος περιλαμβάνει: (1) έναν αντιδραστήρα μέσα στον οποίο διατηρούνται σε αιώρηση και αερίζονται οι μικροοργανισμοί που είναι υπεύθυνοι για την επεξεργασία, (2) μια δεξαμενή καθίζησης όπου συνήθως γίνεται ο διαχωρισμός του υγρού από τα στερεά και (3) ένα σύστημα ανακυκλοφορίας για την επιστροφή των στερεών (όπου εμπεριέχεται ενεργή βιομάζα), που απομακρύνονται από το διαχωρισμό υγρού-στερεών, πίσω στον αντιδραστήρα. Έχουν εξελιχθεί διάφορα συστήματα που περιλαμβάνουν αυτές τις διεργασίες. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της διεργασίας της ενεργού ιλύος είναι ο σχηματισμός συσσωματωμάτων στερεών (floculent settleable solids), που μπορούν να απομακρυνθούν με καθίζηση με βαρύτητα στις δεξαμενές καθίζησης. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η διεργασία της ενεργού ιλύος χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με φυσικές και χημικές διεργασίες που

χρησιμοποιούνται για την προκαταρκτική και πρωτοβάθμια επεξεργασία των υγρών αποβλήτων (Metcalf and Eddy, Inc. 2003).

4.3.2.2. Δεξαμενή οξείδωσης (Oxidation ditch)

Βασισμένη στην αρχική σύλληψη της ενεργού ιλύος είναι και η δεξαμενή οξείδωσης. Πρόκειται για μια μεγάλη δεξαμενή αποθήκευσης, η οποία είναι ρηχή, περίπου ένα μέτρο βάθος, και είναι κατασκευασμένη με μια αδιαπέρατη εσωτερική επένδυση. Αυτό επιτρέπει στο υγρό απόβλητο την άμεση έκθεση του στον αέρα με σκοπό τη διάχυση του οξυγόνου μέσα σε αυτό, αποτρέποντας με αυτό τον τρόπο την ανάπτυξη αναερόβιων συνθηκών. Ένας ή περισσότεροι μηχανισμοί επιφανειακού αερισμού τοποθετούνται στα τοιχώματα της δεξαμενής. Αν και αυτοί οι επιφανειακοί αεριστές ποικίλλουν ανάλογα με το σχέδιο του συστήματος, οι περισσότεροι μοιάζουν με μια μεγάλη κυκλική βούρτσα. Οι αεριστές περιστρέφονται αργά με σκοπό τη διοχέτευση οξυγόνου στο υγρό απόβλητο χωρίς να προκαλέσουν ισχυρή ανάδευση.

Παρόλο που το αρχικό κόστος κατασκευής είναι σχετικά υψηλό, λόγω της μεγάλης έκτασης που απαιτείται, οι ενεργειακές απαιτήσεις του συστήματος μειώνονται. Το σύστημα αυτό απαιτεί εξειδικευμένο προσωπικό για την αποτελεσματική λειτουργία του και δουλεύει ικανοποιητικά κάτω από όλες τις καιρικές συνθήκες. Ωστόσο, αυτή η διαδικασία δεν έχει εφαρμοστεί ακόμη για OMW, αν και μπορεί να ειπωθεί πως το υψηλό οργανικό περιεχόμενο των OMW θα απαιτεί τη συνεχή λειτουργία των αεριστών, αυξάνοντας και το λειτουργικό κόστος.

4.3.2.3. Αντιδραστήρες διαδοχικών περιόδων διαλείπουσας λειτουργίας (SBR)

Εξέλιξη των συστημάτων ενεργού ιλύος αποτελούν τα συστήματα SBR (Sequencing Batch Reactor). Η λειτουργία των αντιδραστήρων SBR είναι περιοδική. Το προς επεξεργασία απόβλητο τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα σε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, υφίστανται διάφορες επεξεργασίες σε έναν μόνο αντιδραστήρα, ενώ διαφορετικές φάσεις λειτουργίας διαδέχονται η μία την άλλη σε συγκεκριμένες χρονικές περιόδους, απομακρύνοντας σταδιακά το ρύπο. Έτσι, ο SBR αντιδραστήρας παρέχει σε χρόνο ό,τι μια μονάδα συνεχούς ροής παρέχει σε χώρο. Η τυπική SBR λειτουργία του αντιδραστήρα περιλαμβάνει πέντε χρονικές περιόδους που συνολικά αποτελούν ένα κύκλο λειτουργίας: τη φάση πλήρωσης (fill phase) του αντιδραστήρα με απόβλητο, τη φάση αντίδρασης (react phase) για την απομάκρυνση του



ρύπου, τη φάση καθίζησης (settle phase) για το διαχωρισμό των βιολογικών στερεών από το επεξεργασμένο υγρό, τη φάση απορροής (draw phase) για την απομάκρυνση του επεξεργασμένου υγρού και τη φάση αδράνειας (idle phase) για την προετοιμασία του αντιδραστήρα μέχρι την έναρξη του επόμενου κύκλου λειτουργίας.

Συνήθως απαιτούνται περισσότεροι από έναν αντιδραστήρες έτσι ώστε καθώς επεξεργάζεται ο αρχικός όγκος αποβλήτου (batch), επιπρόσθετη ροή μπορεί να διατεθεί οπουδήποτε αλλού. Τελικά, ο αριθμός των αντιδραστήρων εξαρτάται από τον αναμενόμενο όγκο της ροής των υγρών αποβλήτων και από τον χρόνο που απαιτείται για επεξεργασία κάθε αρχικού όγκου αποβλήτου στον αντιδραστήρα. Μεγαλύτερος χρόνος παραμονής παράγει λιγότερη λάσπη και πιο καθαρά υγρά απόβλητα.

Το κύριο πλεονέκτημα των SBR είναι ότι παράγουν υγρά απόβλητα χαμηλά σε οργανικά συστατικά. Επίσης, μπορούν να τοποθετηθούν σε μικρές εκτάσεις με τη δυνατότητα επέκτασης του συστήματος με την προσθήκη περαιτέρω αντιδραστήρων.

4.3.2.4. Χαλικοδιωλιστήρια

Το χαλικοδιωλιστήριο είναι μια ετερογενής βιολογική διεργασία που έχει ως στόχο την απομάκρυνση οργανικών ουσιών από τα λύματα, με τις διαδικασίες της οξείδωσης και της σύνθεσης.

Η χρήση χαλικοδιωλιστηρίων και πιο συγκεκριμένα η εφαρμογή συστημάτων προσκολλημένης ανάπτυξης μικροοργανισμών με τη χρήση αντιδραστήρων σταθερής κλίνης (ετερογενείς αντιδραστήρες) για τη απομάκρυνση ρύπων από το πόσιμο νερό και τα υγρά απόβλητα έχει σημαντικά πλεονεκτήματα καθώς οι μικροοργανισμοί παραμένουν προσκολλημένοι πάνω στο πληρωτικό υλικό διατηρώντας τη συγκέντρωση της βιομάζας σε υψηλά επίπεδα, αυξάνεται η ικανότητα επεξεργασίας του αντιδραστήρα, αυξάνεται η σταθερότητα της διεργασίας απομάκρυνσης, μειώνεται δραστικά η ποσότητα της παραγόμενης λάσπης, μειώνεται το φορτίο των στερεών, η παροχή οξυγόνου γίνεται με φυσικό τρόπο και ελαχιστοποιείται το λειτουργικό κόστος καθώς και το κόστος συντήρησης της μονάδας επεξεργασίας (Metcalf and Eddy Inc., 2003).

Το απόβλητο διανέμεται στον αντιδραστήρα μέσω ενός περιστρεφόμενου ψεκαστήρα που βρίσκεται πάνω από το υλικό και το οποίο ρέει μέσα σε αυτό. Το πληρωτικό υλικό (χαλίκια, πλαστικό κ.λ.π.) λειτουργεί ως μέσο προσκόλλησης και ανάπτυξης μικροοργανισμών, το επονομαζόμενο βιοφίλμ, το οποίο αποτελεί το πιο αποτελεσματικό μέρος του συστήματος. Οι μικροοργανισμοί που καλύπτουν την επιφάνεια του πληρωτικού



μέσου, χρησιμοποιούν συστατικά του αποβλήτου ως πηγή τροφής. Η βιολογική ανάπτυξη και δραστηριότητα βασίζονται στη σταθερή παροχή διαλυμένου οξυγόνου. Το υγρό απόβλητο μεταφέρει ζωντανούς και νεκρούς οργανισμούς καθώς επίσης και παραπροϊόντα από τις βιολογικές αντιδράσεις. Τα συσσωματώματα στην εκροή του αντιδραστήρα αποτελούν δείκτες της αποτελεσματικής λειτουργίας του χαλικοδυλιστηρίου και διαχωρίζονται από το νερό σε ξεχωριστές δεξαμενές καθίζησης. Εάν τα OMW περιέχουν στερεή ύλη, αυτή πρέπει να διαχωριστεί ώστε να αποφευχθεί ο κίνδυνος φραξίματος. Εξαιτίας της εποχιακής παραγωγής των OMW και του σχετικά χαμηλού ρυθμού ανάπτυξης των μικροοργανισμών, αυτές οι διαδικασίες είναι λιγότερο κατάλληλες για την επεξεργασία των OMW.

4.3.2.5. Περιστρεφόμενοι βιολογικοί δίσκοι (RBC)

Οι περιστρεφόμενοι βιολογικοί δίσκοι (Rotating Biological Contactors, RBC) εγκαταστάθηκαν για πρώτη φορά στη Δυτική Γερμανία το 1960 και αργότερα εισήχθησαν στις ΗΠΑ. Ένας RBC αποτελείται από μια σειρά στενά τοποθετημένων κυκλικών δίσκων από πολυστυρένιο ή πολυβινυλοχλωρίδιο οι οποίοι είναι εμβαπτισμένοι στα υγρά απόβλητα και περιστρέφονται δια μέσου αυτών. Οι κυλινδρικοί πλαστικοί δίσκοι είναι προσκολλημένοι σε έναν οριζόντιο άξονα, ενώ για την περιστροφή των μονάδων χρησιμοποιείται συνήθως η μηχανική μετάδοση ή και συστήματα πεπιεσμένου αέρα (Metcalf and Eddy Inc., 2003).

Κατά τη λειτουργία ενός RBC, OMW με ουδέτερο pH τοποθετείται σε μια δεξαμενή. Όταν ο δίσκος είναι έξω από το υγρό η παροχή οξυγόνου στην προσκολλημένη βιομάζα γίνεται από τον αέρα, ενώ στην περίπτωση που ο δίσκος είναι μέσα στο υγρό η παροχή γίνεται από το ίδιο το υγρό, καθώς με την ισχυρή επιφανειακή ανάδευση που προκαλεί η περιστροφή του δίσκου, οξυγόνο μεταφέρεται μέσα στο υγρό απόβλητο. Η βιομάζα που αναπτύσσεται στη δεξαμενή του συστήματος είναι διπλής μορφής: αιωρούμενη στο υγρό απόβλητο και προσκολλημένη στο πληρωτικό υλικό. Ο όγκος του υγρού αποβλήτου μέσα στον αντιδραστήρα είναι χαμηλός και σχεδόν ισοδύναμος με τον μισό όγκο του στατικά περιστρεφόμενου δίσκου. Επακολούθως, ο όγκος που απομένει για την ανάπτυξη της αιωρούμενης βιομάζας είναι επίσης μικρός, όπως είναι και ο όγκος του υγρού αποβλήτου που πρόκειται να υποστεί επεξεργασία. Το κόστος αυτής της μεθόδου έγκειται στην απαίτηση συστήματος πολλαπλών δίσκων για την βιομετατροπή μεγάλων ποσοτήτων υγρών αποβλήτων.



4.3.2.6. Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα

Τα αερόβια συστήματα επεξεργασίας παρουσιάζουν τα εξής πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα:

- Στα βιόφιλτρα και πιο συγκεκριμένα η εφαρμογή συστημάτων προσκολλημένης ανάπτυξης μικροοργανισμών με τη χρήση αντιδραστήρων σταθερής κλίνης έχει σημαντικά πλεονεκτήματα καθώς οι μικροοργανισμοί παραμένουν προσκολλημένοι πάνω στο πληρωτικό υλικό διατηρώντας τη συγκέντρωση της βιομάζας σε υψηλά επίπεδα, αυξάνεται η ικανότητα επεξεργασίας του αντιδραστήρα, αυξάνεται η σταθερότητα της διεργασίας απομάκρυνσης, μειώνεται δραστικά η ποσότητα της παραγόμενης λάσπης και μειώνεται το φορτίο των στερεών (Metcalf and Eddy, 2003).
- Στα χαλικοδιυλιστήρια η παροχή οξυγόνου γίνεται με φυσικό τρόπο και ελαχιστοποιείται το λειτουργικό κόστος καθώς και το κόστος συντήρησης της μονάδας επεξεργασίας.
- Η χρήση ομογενών διεργασιών δεν ενδείκνυται στη βιολογική απομάκρυνση ρύπων από μικροοργανισμούς που χαρακτηρίζονται από μικρούς ειδικούς ρυθμούς ανάπτυξης. Αυτό γιατί, προκειμένου να επιτευχθεί μεγάλος χρόνος παραμονής των βακτηρίων μέσα στις δεξαμενές για την ανάπτυξη τους, θα πρέπει να έχουν ή πολύ μεγάλο όγκο ή να λειτουργούν με πολύ μικρές παροχές.
- Οι διεργασίες ενεργού ιλύος, παράγουν μεγάλα ποσά βιοστερεών και απαιτούν προσεκτική παρακολούθηση για την αποφυγή καταστάσεων αιφνίδιας ταραχής από ξαφνικές αλλαγές του φορτίου.
- Τα RBC είναι περισσότερο ανθεκτικά και συμπαγή, αλλά είναι ακριβά και συχνά παρουσιάζουν μηχανικά προβλήματα.
- Οι αντιδραστήρες οι οποίοι χρησιμοποιούν πληρωτικό υλικό για την προσκόλληση βιομάζας, φράσσονται εύκολα από την εκτεταμένη ανάπτυξη βιομάζας, οπότε και απαιτούνται συχνές αντίστροφες πλύσεις.
- Τα SBR είναι πιο πολύπλοκα στη λειτουργία τους από τα άλλα και είναι πιο ακριβά στην κατασκευή και τη λειτουργία τους από τα περισσότερα συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.



4.3.2.7 Χρήση ειδικών αερόβιων μικροοργανισμών

Έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές έρευνες βασιζόμενες στη χρήση ειδικών μικροοργανισμών, ικανών να αναπτύσσονται αερόβια σε αραιωμένο OMW, με σκοπό τη μείωση του αρχικού οργανικού φορτίου και φαινολικού περιεχομένου, καθώς επίσης και τη λήψη πρωτεϊνών και βιταμινών (Fiestas, 1961a, 1966, 1967, Montedoro et al., 1986, Amat et al., 1986, 1987, Rodriguez et al., 1988, Hamdi, 1991a,b, Gharsallah et al., 1994, Borja et al., 1995). Από την άλλη μεριά, οι πληροφορίες σχετικά με τη χρήση των μικροοργανισμών για βιοαποδόμηση των 2POMW είναι πολύ περιορισμένες (Jones et al., 2000).

4.3.2.7a Μύκητες (Fungi)

Ο ρόλος των μυκήτων, στην αντιμετώπιση του σημαντικού προβλήματος της αποτοξικοποίησης των αποβλήτων των ελαιοτριβείων, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Η ικανότητά τους να βιομετατρέπουν τα υγρά απόβλητα, μπορεί να αξιοποιηθεί προς δύο κατευθύνσεις: α) μέσω της παραγωγής ενός ενδιάμεσου προϊόντος επιδεκτικού σε περαιτέρω φυσικοχημικούς και βιολογικούς χειρισμούς και β) στη παραγωγή ενός χρήσιμου τελικού προϊόντος.

Οι Sayadi and Ellouz (1993) παρατήρησαν ότι ο *Aspergillus niger* δεν επέδρασε στις μεγάλου μοριακού βάρους πολυφαινολικές ενώσεις, παρόλο που αποδόμησε μεγάλη ποσότητα τανινών και άλλων αρωματικών ενώσεων.

Η αποτελεσματικότητα της χρήσης ορισμένων μυκήτων στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων, οφείλεται στην ικανότητά τους, να παράγουν εξωκυτταρικά ένζυμα, μεταβολίζοντας φαινολικές ενώσεις, τανίνες, και άλλες ενώσεις παρεμφερών δομών. Επίσης, ιδιαίτερα σημαντική είναι η συσχέτιση της μείωσης της συγκέντρωσης των τανινών και των αρωματικών ενώσεων, με την αποτελεσματικότερη δράση των αναερόβιων μεθανογόνων βακτηρίων, αφού μειώνεται η παρεμποδιστική δράση του αποβλήτου ως προς αυτά (Beccari et al., 1999a,b). Ο *Aspergillus terreus* χρησιμοποιήθηκε επίσης για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων επιτυγχάνοντας μείωση του COD κατά 63% και των φαινολικών ουσιών κατά 64%. Στον πίνακα 4.1 αναφέρονται οι μύκητες που έχουν χρησιμοποιηθεί στη βιβλιογραφία για την επεξεργασία των OMW.

Οι Fountoulakis et al. (2002) μελέτησαν την ικανότητα του μύκητα λευκής σήψης *Pleurotus ostreatus* στην αποδόμηση των φαινολικών ενώσεων από τα OMW σε διάφορες συνθήκες, όπως σε αποστειρωμένο ή θερμικά επεξεργασμένο (στους 100°C) απόβλητο, με ή



χωρίς αραίωση. Βρέθηκε ότι ο *P. ostreatus* απομάκρυνε τις φαινόλες από το απόβλητο στις διάφορες συνθήκες που εξετάστηκαν. Η αποδόμηση των φαινολικών έφτασε το 78.3% για το αποστειρωμένο και αραιωμένο κατά 50% OMW, 66.7% και 64.7% για το θερμικά επεξεργασμένο, με και χωρίς αραίωση, αντίστοιχα.

Πίνακας 4.1: Μερικά είδη μυκήτων που χρησιμοποιούνται για αποτοξικοποίηση των OMW

<i>Aspergillus niger</i>	Hamdi, 1991, Garcia Garcia et al., 2000
<i>Aspergillus terreus</i>	Martínez-Nieto et al., 1993, Borja et al., 1995
<i>Geotrichum candidum</i>	Assas et al., 2001
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Sayadi and Ellouz, 1995
<i>Pleurotus ostreatus</i>	Zervakis et al., 1996, Fountoulakis et al., 2002
<i>Lentinus edodes</i>	Vinciguerra et al., 1993

Ωστόσο, η χρήση τους σε μεγάλη κλίμακα είναι δύσκολη σε σχέση με τα βακτήρια. Η εφαρμογή των μυκήτων σε μεγάλη κλίμακα περιορίζεται από την δυσκολία ανάπτυξης συνεχούς καλλιέργειας σε μη αποστειρωμένες συνθήκες, εξαιτίας της μόλυνσης από τον σχηματισμό νηματοειδών και μικκυλίων. Επιπλέον, η μείωση του COD και ο αποχρωματισμός μετά από βιοεπεξεργασία των OMW διαφέρουν, ακόμη και με τους ίδιους μικροοργανισμούς και λειτουργικές συνθήκες.

4.3.2.7b Βακτήρια (Bacteria)

Τα βακτήρια είναι μονοκύτταρα, προκαρυωτικά ευβακτήρια. Τα περισσότερα βακτήρια ταξινομούνται σε τέσσερις γενικές κατηγορίες: σφαιροειδή, ράβδοι, σπείρες και νηματοειδή. Τα βακτήρια, λόγω του εκτεταμένου και θεμελιώδους ρόλου τους στην αποσύνθεση και σταθεροποίηση της οργανικής ύλης, παίζουν σημαντικό ρόλο στον έλεγχο και στην επεξεργασία των αποβλήτων. Τα ακόλουθα βακτήρια (Πίνακας 4.2) είναι μερικά από αυτά που χρησιμοποιούνται περισσότερο για την αποτοξικοποίηση των OMW.

Γενικά, η χρήση καθαρών βακτηριακών στελεχών στην αποδόμηση των OMW έχει το μειονέκτημα ότι είναι δύσκολη η διατήρηση ασηπτικών συνθηκών για την αποφυγή μολύνσεων, ενώ παράλληλα αυξάνεται δραματικά το κόστος επεξεργασίας από την αποστείρωση του αποβλήτου. Για το λόγο αυτό είναι προτιμότερη η χρήση μικτής καλλιέργειας βακτηρίων, προερχόμενης είτε από βιολογικούς σταθμούς επεξεργασίας αστικών λυμάτων (Benitez et al. 1997), είτε από τον ίδιο τον ελαιόκαρπο (Greco et al. 1999, Tziotzios et al. 2005).



Πίνακας 4.2: Μερικά είδη βακτηρίων που χρησιμοποιούνται για αποτοξικοποίηση των OMW (Niaounakis and Halvadakis, 2004)

<i>Azotobacter chroococcum</i>	Garcia-Barrionuevo et al., 1992, Moreno et al., 1990, Hardisson et al., 1969
<i>Azotobacter vinelandii</i>	Balis et al., 1996, Papadeli et al., 1996, Chatjipavlidis et al., 1996, Ehaliotis, 1999, Piperidou, 2000, Pasetti et al. 1996, Fiorelli et al., 1996
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Yesilada O. and Sam, 1998
<i>Pseudomonas putida</i> DSM1868	Di Giola et al., 2001, Bertin et al., 2001
<i>Ralstonia</i> sp. LD25	Di Giola et al., 2001, Bertin et al., 2001

4.3.3 Αερόβια – αναερόβια επεξεργασία

Η παράλληλη συμμετοχή τόσο αερόβιων όσο και αναερόβιων διεργασιών αποτελεί μια αποτελεσματική μέθοδο επεξεργασίας των OMW. Η χρήση αερόβιας επεξεργασίας με τη συμμετοχή συγκεκριμένων μικροοργανισμών, αποδείχτηκε χρήσιμη για τον περιορισμό του χρόνου παραμονής που απαιτείται στις αναερόβιες διεργασίες (Borja et al., 1991a,b). Ωστόσο, η αερόβια προεπεξεργασία επηρεάζεται από μια σειρά προβλημάτων όπως, την ανάγκη βέλτιστων μυκηλιακών συνθηκών ανάπτυξης, τη διάθεση μεγάλων ποσοτήτων παραγόμενης βιομάζας λόγω των υψηλών συντελεστών απόδοσης κ.α., για τα οποία μέχρι σήμερα δεν έχει βρεθεί αποτελεσματική λύση με στόχο την επιθυμητή απόδοση.

4.3.4 Κομποστοποίηση

Η κομποστοποίηση είναι μια ελεγχόμενη βιοξειδωτική διεργασία που περιλαμβάνει ένα ετερογενές οργανικό υπόστρωμα στη στερεή κατάσταση, το οποίο εξελίσσεται μέσω ενός θερμοφιλικού σταδίου, και την προσωρινή απελευθέρωση φυτοτοξινών, οδηγώντας στην παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα, νερού, ορυκτών αλάτων και σταθεροποιημένου αποβλήτου που περιέχει χουμικές ουσίες. Η κομποστοποίηση των στερεών αποβλήτων ελαιοτριβείου και/ή OMW θεωρείται ως μια πιθανή μέθοδος βιοαποκατάστασης αυτών των αποβλήτων (Vlyssides et al., 1999). Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο αυτή, είναι δυνατή η μετατροπή φρέσκου OMW ή λάσπης από λίμνες απόθεσης OMW αναμειγμένα με υλικά που προέρχονται από εγκαταστάσεις επεξεργασίας OMW (carriers) σε οργανικά λιπάσματα (κομπόστ), ώστε να βελτιωθεί η γονιμότητα του εδάφους.

Παρόλα αυτά, η φυτοτοξικότητα των OMW επιβραδύνει την διεργασία της κομποστοποίησης, αποδίδοντας κόμποστ που μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο ως εδαφοβελτιωτικό και όχι ως λίπασμα, κάνοντας ακατάλληλη τη μέθοδο για ευρεία εφαρμογή



(Paraskeva and Diamadopoulos, 2006). Επιπλέον, κατά την κομποστοποίηση των OMW απαιτείται η προσθήκη σημαντικών ποσοτήτων αζώτου για τη ρύθμιση της αναλογίας C/N.

4.3.5 Βιοτεχνολογικές μέθοδοι επεξεργασίας

Οι συμβατικές φυσικοχημικές μέθοδοι είναι ασύμφορες οικονομικά, διότι είναι χρονοβόρες και απαιτούν μεγάλα ποσά ενέργειας. Η βιοτεχνολογία μπορεί να μειώσει σημαντικά τη ρύπανση. Για παράδειγμα, οι περισσότερες εγκαταστάσεις επεξεργασίας χρησιμοποιούν μικροοργανισμούς με σκοπό να μετατρέψουν τα τοξικά χημικά, σε μη τοξικά. Αυτοί οι μικροοργανισμοί μπορούν να τροποποιηθούν γενετικά ούτως ώστε να αυξήσουν τη χωρητικότητα και την αποτελεσματικότητα αυτών των εγκαταστάσεων.

Το πρόγραμμα της ΕΕ ICA-3-1999-00010 "MEDUSA-WATER" προτείνει την εφαρμογή νέων τεχνολογικών διεργασιών για την επεξεργασία των OMW και την επαναχρησιμοποίηση του καθαρού πλέον νερού για άρδευση. Το Linear Matrix Multicellular Photoreactors (LMMP) αποτελεί ένα νέο σύστημα στο οποίο χρησιμοποιούνται καλλιέργειες μικροαλγών για την επεξεργασία του υγρού αποβλήτου. Αυτό το σύστημα έχει ως στόχο την επίτευξη της προσαρμογής της τεχνολογίας σε συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες των περιοχών που εμπλέκονται, το οποίο μπορεί να επιφέρει μεγάλα οικονομικά οφέλη εφόσον δεν απαιτείται η χρησιμοποίηση μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας.

4.3.6 Φυτοαποκατάσταση (Phytoremediation) – Τεχνητοί Υγρότοποι (Wetlands)

Η τεχνολογία της φυτοαποκατάστασης εκμεταλλεύεται την ικανότητα των φυτών και των μικροοργανισμών τους, όπως των ριζικών μυκήτων και βακτηρίων, να απομακρύνουν τους ρυπαντές από τα μολυσμένα νερά ή τα εδάφη. Η φυτοαποκατάσταση χρησιμοποιεί τους φυσικούς μηχανισμούς της μικροβιακής αερόβιας και αναερόβιας αποδόμησης, καθώς και την ικανότητα των φυτών να αναζωογονεί, μέσω των ριζών, το ριζοσφαιρικό πληθυσμό, ο οποίος είναι η μικροβιακή κοινότητα που αποικεί την εδαφική περιοχή δίπλα στις ρίζες. Η φυτοαποκατάσταση αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο στην αντιμετώπιση του προβλήματος των OMW, διότι χαρακτηρίζεται από εύκολο σχεδιασμό εγκατάστασης, χαμηλό κατασκευαστικό και λειτουργικό κόστος, μη αναγκαιότητα εξειδικευμένου δυναμικού και από χαμηλό περιβαλλοντικό αντίκτυπο.

Το σύστημα επεξεργασίας των τεχνητών υγροτόπων (Wetlands) είναι μια μορφή φυτοαποκατάστασης, η οποία χρησιμοποιεί ζωντανούς φυτικούς οργανισμούς (υδρόφυτα, όπως καλαμιές) με στόχο την επίλυση προβλημάτων ρύπανσης των υδάτων. Φυσικά εδάφη



επίσης χρησιμοποιούνται για την απόρριψη αποβλήτων για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η απομάκρυνση των ρυπαντών από τα απόβλητα οφείλεται στα φυτά που υπάρχουν σε αυτά τα εδάφη. Τα τεχνητά εδάφη έχουν αδιαπέραστη βάση και ένα στρώμα από χώμα, χαλίκι ή άλλο μέσο για να υποστηρίξουν τις ρίζες υδατικών φυτικών ειδών.

Τόσο τα φυσικά, όσο και τα τεχνητά εδάφη είναι πιο οικονομικά από τα συμβατικά συστήματα που επεξεργάζονται απόβλητα όπως τα αστικά, τα οικιακά, τα βιομηχανικά κ.α.,. Οι τεχνητοί υγρότοποι έχουν τη δυνατότητα να υποστηρίξουν βιοχημικές διεργασίες απαραίτητες για τη μεταφορά και τη μείωση των ρυπαντών.

4.3.7 Άρδευση γεωργικών εδαφών / Επιφανειακή διάθεση

Η άρδευση μπορεί να γίνει απευθείας σε αλκαλικά και ασβεστολιθικά εδάφη ή να προηγηθεί εξουδετέρωση των αποβλήτων (π.χ. με ασβέστη) που έχει ως συνέπεια και τη μερική καθίζηση των στερεών των αποβλήτων, που το προϊόν της θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη μεθόδων αξιοποίησης των αποβλήτων. Η εκτεταμένη όμως διάθεση των ΟΜW προκαλεί προβλήματα γονιμότητας των εδαφών, εμποδίζοντας τον αερισμό τους, ενώ παράλληλα λαμβάνουν χώρα αναερόβιες ζυμώσεις.



Η βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων του ελαιολάδου γίνεται με τη βοήθεια μικροοργανισμών που καταναλώνουν τα οργανικά υλικά που περιέχονται στα υγρά απόβλητα.

Οι μικροοργανισμοί αυτοί, που ονομάζονται βακτήρια, ζουν και αναπαράγονται σε υγρά περιβάλλοντα, όπως είναι τα υγρά απόβλητα, και τα μετατρέπουν σε απλά υλικά, όπως είναι το νερό και το αέριο διοξείδιο του άνθρακα.

Αυτή η διαδικασία ονομάζεται βιολογική επεξεργασία και είναι η πιο κοινή μέθοδος για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων του ελαιολάδου.

Η βιολογική επεξεργασία μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους, όπως είναι η αερόβια και η αναερόβια επεξεργασία. Στην αερόβια επεξεργασία, οι μικροοργανισμοί χρειάζονται οξυγόνο για να ζήσουν και να αναπαραχθούν.

Στην αναερόβια επεξεργασία, οι μικροοργανισμοί ζουν και αναπαράγονται χωρίς την παρουσία οξυγόνου. Αυτή η διαδικασία είναι πιο γρήγορη και παράγει λιγότερο οξυγόνο από την αερόβια επεξεργασία.

Η βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων του ελαιολάδου είναι μια διαδικασία που γίνεται σε ειδικά διαμορφωμένα βιοαπορροφητές, που ονομάζονται βιοαπορροφητές.

Οι βιοαπορροφητές αυτοί, που είναι κατασκευασμένοι από πλαστικό ή ξύλο, έχουν την μορφή ενός βελώνιου και είναι γεμάτοι με μικροοργανισμούς που καταναλώνουν τα υγρά απόβλητα.

Η βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων του ελαιολάδου είναι μια διαδικασία που γίνεται σε ειδικά διαμορφωμένα βιοαπορροφητές, που ονομάζονται βιοαπορροφητές.

Οι βιοαπορροφητές αυτοί, που είναι κατασκευασμένοι από πλαστικό ή ξύλο, έχουν την μορφή ενός βελώνιου και είναι γεμάτοι με μικροοργανισμούς που καταναλώνουν τα υγρά απόβλητα.

4.3.6 Απορρόφηση (Adsorption): Η απορρόφηση είναι η διαδικασία κατά την οποία οι μικροοργανισμοί προσκολλούνται στα στερεά υλικά.

Η απορρόφηση είναι η διαδικασία κατά την οποία οι μικροοργανισμοί προσκολλούνται στα στερεά υλικά, όπως είναι το ξύλο ή το πλαστικό, και τα μετατρέπουν σε απλά υλικά, όπως είναι το νερό και το αέριο διοξείδιο του άνθρακα.

Αυτή η διαδικασία ονομάζεται απορρόφηση και είναι η πιο κοινή μέθοδος για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων του ελαιολάδου.

Η απορρόφηση μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους, όπως είναι η φυσική και η χημική απορρόφηση. Στην φυσική απορρόφηση, οι μικροοργανισμοί προσκολλούνται στα στερεά υλικά με τη βοήθεια των υδατοδιαλυτών οργανικών ουσιών.

Στη χημική απορρόφηση, οι μικροοργανισμοί προσκολλούνται στα στερεά υλικά με τη βοήθεια των χημικών ουσιών, όπως είναι τα άλατα και τα οξέα.

Η απορρόφηση των υγρών αποβλήτων του ελαιολάδου είναι μια διαδικασία που γίνεται σε ειδικά διαμορφωμένα βιοαπορροφητές, που ονομάζονται βιοαπορροφητές.

Οι βιοαπορροφητές αυτοί, που είναι κατασκευασμένοι από πλαστικό ή ξύλο, έχουν την μορφή ενός βελώνιου και είναι γεμάτοι με μικροοργανισμούς που καταναλώνουν τα υγρά απόβλητα.

Η απορρόφηση των υγρών αποβλήτων του ελαιολάδου είναι μια διαδικασία που γίνεται σε ειδικά διαμορφωμένα βιοαπορροφητές, που ονομάζονται βιοαπορροφητές.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΦΑΙΝΟΛΗ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

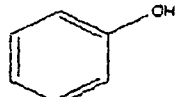
ΦΑΙΝΟΛΗ

5.1 Γενικά

Η κατηγορία των οργανικών ενώσεων στις οποίες μία ή ομάδα υδροξυλίου (-OH) συνδέεται με ένα αρωματικό (βενζολικό) δακτύλιο, ονομάζονται φαινολικές ενώσεις. Η απλούστερη από αυτές τις ενώσεις είναι η φαινόλη. Στην καθαρή μορφή της η φαινόλη είναι ένα άχρωμο ή και άσπρο στερεό. Η καθαρή αυτή μορφή αναμιγνύεται με νερό και πωλείται στο εμπόριο σε υγρή μορφή. Η φαινόλη αποδίδει μια γλυκιά έντονη οσμή, που γίνεται αντιληπτή από τους περισσότερους ανθρώπους σε συγκέντρωση 40 ppb στον αέρα και από 1-8 ppm στο νερό. Εξατμίζεται πιο αργά από το νερό και παρουσιάζει μεγάλη διαλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες και μικρότερη στο νερό. Επίσης η φαινόλη αποτελεί μια εύφλεκτη ουσία (US EPA, 2002). Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται ο μοριακός και συντακτικός τύπος καθώς και οι φυσικοχημικές ιδιότητες της φαινόλης.

Η φαινόλη παράγεται τόσο με φυσικό όσο και με ανθρωπογενή τρόπο. Φυσικά, μπορεί να βρεθεί σε μερικές τροφές, σε ανθρωπογενή και ζωικά περιττώματα, στην οργανική ύλη κατά την αποσύνθεση, ενώ μπορεί να παραχθεί ενδογενώς στο έντερο από το μεταβολισμό αρωματικών αμινοξέων (US EPA, 2002).

Πίνακας 5.1: Φυσικοχημικές ιδιότητες της φαινόλης (Munn et al., 2006)

	C ₆ H ₆ O
Μοριακός τύπος και δομή	
Μοριακό βάρος (g/mol)	94.11
Διαλυτότητα στο νερό στους 20°C	84
Σημείο τήξης (°C)	40.9
Σημείο βρασμού στα 1.013 hPa (°C)	181.8
Πυκνότητα (g/cm ³ στους 25°C)	1.132
Τάση ατμών στους 20°C (hPa)	0.2
Θερμοκρασία ανάφλεξης (°C)	82
Θερμοκρασία αυτανάφλεξης (°C)	595
Σταθερά διάστασης στους 20°C	9.89



Η φαινόλη και κυρίως τα περισσότερα προϊόντα της αντίδρασης της με το χλώριο (2 και 4-χλωροφαινόλη, 2,4- και 2,6-διχλωροφαινόλη, 2,4,6-τριχλωροφαινόλη) έχουν δυσάρεστη οσμή και γεύση. Η ύπαρξη της φαινόλης στο πόσιμο νερό γίνεται ανεπιθύμητη εφόσον αυτή ή κάποιο παράγωγο της μετά την χλωρίωση του πόσιμου νερού, ανιχνευτεί είτε μέσω της οσμής είτε μέσω της γεύσης. Άρα η ύπαρξη φαινόλης στο πόσιμο νερό δεν προσδίδει από μόνη της άσχημη γεύση ή οσμή. Όμως η χλωρίωση πόσιμου νερού που περιέχει έστω και λίγα ppm φαινόλης, μετετρέπει το νερό σε ακατάλληλο προς πόση εξαιτίας του σχηματισμού χλωροφαινολών (Munn et al., 2006).

5.2 Παραγωγή και χρήση

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση υπάρχουν 32 σημεία παραγωγής και/ή μεταποίησης της φαινόλης, ενώ η ποσότητα της φαινόλης που παράγεται ετησίως στην ΕΕ, ανέρχεται στους 1,819,100 τόνους (ποσότητα από 12 βιομηχανίες). Οι περισσότερες βιομηχανίες που χρησιμοποιούν την φαινόλη ως ενδιάμεσο για την παραγωγή άλλων προϊόντων, αγόρασαν την φαινόλη από βιομηχανίες που την παράγουν εντός της ΕΕ. Ωστόσο μία ποσότητα που ανέρχεται στους 113,400 τόνους, εισάγεται ετησίως σε κράτη μέλη της ΕΕ, ενώ 290,000 τόνοι εξάγονται ανά έτος σε χώρες εκτός ΕΕ (Munn et al., 2006).

Η φαινόλη παράγεται κυρίως συνθετικά με την μέθοδο Hock και έχει ως βάση το ισοπροπυλοβενζόλιο (κουμένιο), το οποίο χρησιμεύει ως ενδιάμεσο για την παραγωγή της φαινόλης και προκύπτει από την αλκυλίωση του βενζολίου με προπάνιο, παρουσία $AlCl_3$. Στην βιομηχανία χρησιμοποιείται και η μέθοδος για την παραγωγή φαινόλης που χρησιμοποιεί το τολουόλιο ως πρώτη ύλη. Ωστόσο το 1989 το 93% της παραγωγής φαινόλης στην δυτική Ευρώπη γινόταν με την μέθοδο του κουμενίου και μόλις το 7% με πρώτη ύλη το τολουόλιο. Η φαινόλη μπορεί επίσης να παραχθεί και από την επεξεργασία κλασμάτων της πίσσας (coal tar fractions). Στην ΕΕ παράγονται ετησίως 15000 τόνοι φαινόλης με επεξεργασία κλασμάτων πίσσας (Munn et al., 2006).

Η φαινόλη απομονώθηκε αρχικά από την πίσσα το 1834 και ονομάστηκε καρβολικό οξύ. Η πίσσα ήταν η μόνη πηγή φαινόλης σχεδόν μέχρι τον Α' παγκόσμιο πόλεμο όταν παρήχθη η πρώτη συνθετική φαινόλη. Η μεγαλύτερη χρήση της φαινόλης γίνεται κυρίως ως ενδιάμεση ουσία στην παραγωγή φαινολικών ρητινών, οι οποίες είναι χαμηλού κόστους. Συγκεκριμένα, η φαινόλη ως πλαστικοποιημένη ρητίνη χρησιμοποιείται στην κόλλα για τα κοντραπλακέ, στην



οικοδομική, στην αυτοκίνηση και στις βιομηχανίες οικιακών συσκευών. Χρησιμοποιείται επίσης ως ενδιάμεση ουσία στην παραγωγή “caprolactam”, που είναι χρήσιμη ουσία κατά την παρασκευή του νάylon και άλλων συνθετικών ινών, και της διφαινόλης Α, η οποία χρησιμοποιείται για τον σχηματισμό εποξικών ουσιών και άλλων ρητινών. Η φαινόλη χρησιμοποιείται επίσης ως “slimicide”, το οποίο αποτελεί μια χημική τοξική ουσία για τα βακτήρια και τους μύκητες και χρησιμοποιείται ως απολυμαντικό και ως αναισθητικό στα ιατρικά φαρμακευτικά σκευάσματα, συμπεριλαμβανομένων αλοιφών και αντισηπτικών λοσιόν. Ωστόσο από τις καταχωρήσεις προϊόντων σε πολλές χώρες, αν και η φαινόλη αναφέρεται, δεν είναι ξεκάθαρο ποια ποσότητα της ουσίας χρησιμοποιείται ως ενδιάμεση ουσία για την παρασκευή διαφόρων προϊόντων και πόση ποσότητα φαινόλης παραμένει αναλλοίωτη στο τελικό προϊόν.

5.3 Περιβαλλοντική έκθεση της φαινόλης και επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης

Σύμφωνα με έκθεση της ΕΕ για την αποτίμηση της επικινδυνότητας της φαινόλης για τον άνθρωπο και το περιβάλλον, βάσει των δεδομένων από τις βιομηχανίες αλλά και από εκτιμήσεις σε περιπτώσεις μη διαθέσιμων τιμών, η απελευθέρωση της φαινόλης στην υδρόσφαιρα της Ευρώπης ως αποτέλεσμα της βιομηχανικής παραγωγής και μεταποίησης της ανέρχεται στους 124 τόνους φαινόλης ετησίως. Η αντίστοιχη ετήσια τιμή για την ατμόσφαιρα της Ευρώπης ανέρχεται στους 535 τόνους. Σύμφωνα πάντα με την ίδια έκθεση, 2096 τόνοι φαινόλης ανά έτος απελευθερώνονται στην υδρόσφαιρα της ΕΕ εξαιτίας του ανθρώπινου μεταβολισμού. Επίσης 6 τόνοι φαινόλης ανά έτος καταλήγουν στο έδαφος από τον διασκορπισμό λάσπης βιολογικών καθαρισμών. Έτσι λαμβάνοντας υπόψη όλα τα προαναφερθέντα δεδομένα η εκτίμηση για τις συγκεντρώσεις της φαινόλης στην υδρόσφαιρα, την ατμόσφαιρα και το έδαφος των Ευρωπαϊκών Χωρών είναι 2.41 $\mu\text{g/l}$, 0.026 $\mu\text{g/m}^3$ και 0.59 $\mu\text{g/kg}$ εδάφους αντίστοιχα. Ωστόσο στις παραπάνω τιμές εκτός του ότι σε αρκετές περιπτώσεις γίνονται εκτιμήσεις λόγω έλλειψης δεδομένων, δεν συμπεριλαμβάνονται οι περιπτώσεις στις οποίες γίνεται ακούσια ή μη ελεγχόμενη απελευθέρωση φαινόλης στο περιβάλλον όπως για παράδειγμα διαρροές και ατυχήματα σε δεξαμενές αποθήκευσης ή κατά την μεταφορά (Munn et al., 2006).

Η περιβαλλοντική υπηρεσία της Γερμανίας έχει θεσπίσει ως ελάχιστο όριο για την ποσότητα φαινόλης στο πόσιμο νερό, το 1 μg ανά λίτρο πόσιμου νερού, έτσι ώστε η χλωρίωση



του νερού να μην επηρεάζει την γεύση και την οσμή του (Munn et al., 2006). Στη Γερμανία σύμφωνα με αντίστοιχη τεχνική οδηγία για καθαρή ατμόσφαιρα από αέριους ρύπους έχει θεσπιστεί όριο για την συγκέντρωση της φαινόλης τα 20 mg/m^3 σε εκπομπές αερίων μεγαλύτερες των 0.1 kg/hr . Στο Ηνωμένο Βασίλειο υπάρχει μη θεσμοθετημένο ελάχιστο όριο της μέσης ετήσιας συγκέντρωσης φαινόλης στα επιφανειακά ύδατα ίσο με 30 µg/l και μέγιστο επιτρεπτό στα 0.3 mg/l . Στην Δανία έχει οριστεί όριο για την συγκέντρωση της φαινόλης στο έδαφος ίσο με 70 mg/kg εδάφους (Danish EPA, 1995) και όριο συγκέντρωσης της φαινόλης στο πόσιμο νερό ίσο με 0.5 µg/l (Danish EPA, 2001).

5.4 Επιπτώσεις από την έκθεση στη φαινόλη

Οι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις φαινόλης μπορούν να προκαλέσουν το θάνατο, κατά την πόση, εισπνοή, ή απορρόφηση μέσω του δέρματος. Η συστηματική απορρόφηση προκαλεί σπασμούς, καθώς επίσης και φθορά στο σκώτι και τα νεφρά. Η έκθεση στη φαινόλη μπορεί να προκαλέσει πόνο λόγω καψίματος στο στόμα και το λαιμό, αιματηρή διάρροια, ωχρότητα, ιδρώτα αδυναμία, πονοκέφαλο, ίλιγγο, άλγος των μυών, ρίγος και συσπάσεις, σκούρα ούρα κυάνωση, καμπανισμό στα αυτιά, σοκάρισμα, και ξαφνική πτώση της θερμοκρασίας του σώματος. Η λήψη από το στόμα μπορεί να προκαλέσει έντονη αναπνοή, αφρισμούς στο στόμα και τη μύτη, εκτενή διάβρωση των βλεννοδών μεμβρανών, αλλά και κατάπτωση των κεντρικών νευρικών συστημάτων, κάτι που μπορεί να επιφέρει και το θάνατο. Η επαναλαμβανόμενη έκθεση σε χαμηλά επίπεδα φαινόλης στο πόσιμο νερό έχει συνδεθεί με διάρροια και πληγές στο στόμα. Η έκθεση του δέρματος μπορεί να προκαλέσει πόνο και κάψιμο που ακολουθούνται από μούδιασμα και δερματίτιδα. Όταν το δέρμα εκτίθεται στη φαινόλη, η έκταση της συνολικής επιφάνειας του εκτεθειμένου δέρματος μπορεί να επηρεάσει τη δριμύτητα των τοξικών αποτελεσμάτων (National Safety Council).

Σύμφωνα με έκθεση του U.S. General Accounting Office (GAO) το 1991 η φαινόλη δεν συμπεριλαμβάνεται στις χημικές ενώσεις που έχουν επιπτώσεις στην αναπαραγωγή και ανάπτυξη του ανθρώπου. Ωστόσο υπάρχουν αναφορές σύμφωνα με τις οποίες η φαινόλη έδρασε τοξικά σε έμβρυα ζώων αλλά δεν αναφέρεται ότι προκαλεί τερατογενέσεις και προβλήματα στην ανάπτυξη των ζώων (ATSDR-MMG).

Επίσης αρκετές έρευνες έχουν γίνει για να διαπιστωθεί εάν η φαινόλη σχετίζεται με την καρκινογένεση. Ωστόσο μέχρι σήμερα δεν έχει καταστεί δυνατή η συσχέτιση της δημιουργίας καρκίνου με συγκεκριμένη ποσότητα φαινόλης. Εξαιτίας του γεγονότος ότι τα αντικείμενα



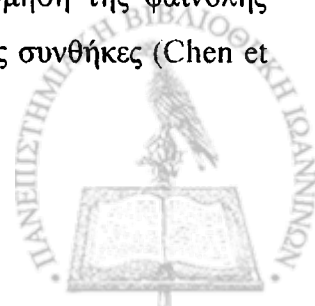
προς μελέτη εκτίθενται και σε άλλα χημικά αλλά και το ότι παραβλέφθηκε ο ρόλος του καπνίσματος, δεν ήταν δυνατό να προκύψουν ικανοποιητικά και βάσιμα συμπεράσματα για την πιθανότητα η φαινόλη να προκαλεί καρκίνο (US EPA, 2002).

5.5 Βιοαποδόμηση της φαινόλης

Τα απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις σε φαινολικές ενώσεις μπορούν να επεξεργαστούν είτε με φυσικοχημικές μεθόδους, είτε με συμβατικές βιολογικές μεθόδους όπως η χρήση ενεργής ιλύος ή αναερόβιων βακτηριακών καλλιιεργειών. Γενικά, η ενεργός ιλύς θεωρείται ως πιο ελκυστική λύση, εξαιτίας των ποικίλων πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει (Joshi and D' Souza, 1999, Melo et al., 2005, Richards and Shieh, 1986). Οι Hu and Shieh (1987), πρότειναν την απονιτροποίηση ως μηχανισμό ανοξικής βιοαποδόμησης της φαινόλης. Παρόλα αυτά, μερικοί ερευνητές εκφράζουν επιφυλάξεις για την αποτελεσματικότητα της χρήσης ενεργούς ιλύος στην αποδόμηση της φαινόλης. Έτσι, οι Prieto et al. (2002) υποστηρίζουν ότι η χρήση ενεργούς ιλύος στην βιοαποδόμηση της φαινόλης δεν είναι πλήρως αποτελεσματική, διότι μπορεί να εμφανίσει δευτερεύοντα προβλήματα στην απορροή με την επεξεργασία. Ο Banerjee (1997), επίσης αναφέρει ότι στην βιβλιογραφία η γενική παραδοχή είναι πως, αν και οι φαινόλες μπορούν να αποδομηθούν σε διεργασίες ενεργούς ιλύος, οι παρουσία τους στα απόβλητα αυξάνει την επιδεκτικότητα των βιολογικών συστημάτων σε διαταραχές.

Πολλά είναι τα αερόβια βακτήρια που μπορούν να χρησιμοποιήσουν τις αρωματικές ενώσεις ως πηγή άνθρακα και ενέργειας. Το τυπικό μεταβολικό μονοπάτι για τον μεταβολισμό μια αρωματικής ένωσης είναι η δι-υδροξυλίωση του βενζολικού δακτυλίου προς το σχηματισμό κατεχόλης και επερχόμενη ρίξη του δακτυλίου μέσω *όρθο*- ή *μέτα*- οξειδωσης (Melo et al., 2005). Είδη βακτηρίων γνωστά ως προς την αποδόμηση της φαινόλης είναι μεταξύ άλλων τα *Alcaligenes* sp. και *Acromobacter* sp. (Watanabe et al., 1996), *Rhodococcus* sp. (Pai et al. 1995), *Rhodococcus erythropolis* (Prieto et al., 2002), *Acinetobacter* sp. (Hao et al., 2002), *Candida tropicalis* (Chen et al., 2002) και *Candida maltosa* (Fialova et al., 2004), *Pseudomonas putida* (Chung et al. 2003, Mordocco et al. 1999, Spigno et al. 2004, Kumar et al., 2005), *Bacillus thermoleovorans* (Feitkenhauer et al., 2003), και μύκητες όπως *Fusarium* sp., *Aspergillus* sp., *Penicillium* sp., και *Graphium* sp. (Santos and Linardi, 2004).

Οι περισσότερες από τις προηγούμενες μελέτες στην βιοαποδόμηση της φαινόλης αφορούσαν καθαρές καλλιέργειες μικροοργανισμών κάτω από ασηπτικές συνθήκες (Chen et



al. 2002, Chung et al. 2003, Mordocco et al. 1999, Spigno et al. 2004, Kumar et al. 2005, Feitkenhauer et al. 2003). Σε μερικές περιπτώσεις καθαρά βακτηριακά στελέχη απομονώθηκαν από βιομηχανικές εκροές (Santos και Linardi 2004, Prieto et al. 2002, Watanabe et al. 1996, Hao et al. 2002, Fialova et al. 2004) ή από το έδαφος (Pai et al., 1995). Μόνο μερικές είναι οι μελέτες που έχουν διεξαχθεί με τη χρήση μικτών βακτηριακών καλλιιεργειών. Οι Nuhoglu and Yalcin (2005) πραγματοποίησαν πειράματα κινητικής σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου με μικτή καλλιέργεια βακτηρίων προερχόμενη από ενεργό ιλύ από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων. Οι Melo et al. (2005), χρησιμοποίησαν ως πηγή βακτηρίων ενεργό ιλύ εγκλιματισμένη σε φαινόλη. Ο Banerjee (1997), χρησιμοποίησε καθιζάμενη λάσπη προερχόμενη από μονάδα επεξεργασίας χάλυβα. Οι Peyton et al. (2002), χρησιμοποίησαν υγρά και εδαφικά δείγματα, καθώς και δείγματα ιζημάτων, τα οποία εμπλούτισαν και εγκλιμάτισαν σε φαινόλη ώστε να επικρατήσουν τα βακτήρια που αποδομούν τη φαινόλη. Οι Al-Hazarin et al. (1991) χρησιμοποίησαν απευθείας βιομηχανική απορροή χωρίς περαιτέρω εμπλουτισμό, ενώ οι Hirata et al. (2000), επίσης χρησιμοποίησαν μικτή καλλιέργεια βακτηρίων που αποδομούν φαινόλη.

Η ακινητοποίηση των μικροοργανισμών σε υλικά πλήρωσης αντιδραστήρων εμφανίζει αυξημένο ενδιαφέρον, αφού η συγκεκριμένη στρατηγική οδηγεί συχνά σε πιο αποτελεσματική διεργασία. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα από τη χρήση ακινητοποιημένων βακτηρίων, σε σχέση με τα βακτήρια σε αιώρηση, είναι η αύξηση της συγκέντρωσης της βιομάζας στο σύστημα, η προστασία των μικροοργανισμών απέναντι σε τοξικές ουσίες και η αποφυγή αιωρούμενης βακτηριακής βιομάζας στην απορροή του αντιδραστήρα. Επιπλέον, η ακινητοποίηση των μικροβιακών κυττάρων παρέχει, σε γενικές γραμμές, μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στην αποδόμηση και καλή λειτουργική σταθερότητα. Επίσης, στην περίπτωση της βιοαποδόμησης της φαινόλης, η ακινητοποίηση φαίνεται να αποτελεί μια υποσχόμενη διεργασία ώστε να υπερνικηθούν τα προβλήματα παρεμπόδισης υποστρώματος ακόμη και σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις φαινόλης.

Για τη βιοαποδόμηση της φαινόλης, οι Prieto et al. (2002), χρησιμοποίησαν έναν εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με ακινητοποιημένα κύτταρα *Rhodococcus erythropolis* UPV-1. Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε αποτελούνταν από μια στήλη, πακτωμένη με σφαιρίδια κεραμικού βιόλιθου. Οι Melo et al. (2005), μελέτησαν την βιοαποδόμηση της φαινόλης σε έναν αντιδραστήρα διαλείποντος έργου με βακτήρια σε αιώρηση, καθώς και σε ένα σύστημα περιστρεφόμενων βιολογικών δίσκων, ενώ παρόμοιο σύστημα χρησιμοποιήθηκε και από τον Banerjee (1997). Οι Pai et al. (1995), χρησιμοποίησαν



βιοαντιδραστήρες σταθερής κλίνης με πληρωτικό υλικό ενεργό άνθρακα και ασβεστόχα σφαιρίδια. Οι Chung et al. (2003), σύγκριναν την αποδόμηση της φαινόλης σε συστήματα αιωρούμενης και ακινητοποιημένης ανάπτυξης σε ασβεστόχο πληρωτικό υλικό. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως τα βακτήρια σε αιώρηση έδειξαν ανεκτικότητα μέχρι τη συγκέντρωση φαινόλης των 600 mg/l, ενώ τα ακινητοποιημένα βακτήρια έδειξαν αυξημένη ανεκτικότητα μέχρι τα 1000 mg/l. Οι Chen et al. (2002), ακινητοποίησαν βακτήρια σε σφαιρίδια από gel πολυακρυλαμίδου, ενώ οι Mordocco et al. (1999), ακινητοποίησαν βακτήρια σε ασβεστόχο πληρωτικό υλικό. Οι Spigno et al. (2004), προκειμένου να μελετήσουν την αποδόμηση της φαινόλης, χρησιμοποίησαν ένα εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, με πληρωτικό υλικό μίγμα τύρφης και γυάλινων σφαιριδίων. Οι Hirata et al. (2000), χρησιμοποίησαν έναν βιοαντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης, στον οποίο ακινητοποίησαν μικτή καλλιέργεια από βακτήρια ικανά στην αποδόμηση της φαινόλης. Οι Sgountzos et al. (2006), μελέτησαν την κινητική ανάπτυξης του βακτηρίου *Pseudomonas fluorescens* κατά την αποδόμηση της φαινόλης. Χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρες τόσο αιωρούμενης όσο και προσκολλημένης ανάπτυξης. Ως αντιδραστήρες σταθερής κλίνης χρησιμοποιήθηκαν κλίνες άμμου.





ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ – ΒΙΟΦΙΛΜ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ - ΒΙΟΦΙΛΜ

6.1 Κινητική μικροβιακής ανάπτυξης σε βιοαντιδραστήρες

Η μελέτη της κινητικής ανάπτυξης των μικροοργανισμών μπορεί να πραγματοποιηθεί σε βιοαντιδραστήρες οι οποίοι διακρίνονται σε:

- α) “κλειστά συστήματα” ή βιοαντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch reactor) και
- β) “ανοικτά συστήματα”, όπως είναι ο αντιδραστήρας πλήρους ανάμειξης και συνεχούς λειτουργίας (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR), ο οποίος παρουσιάστηκε πρώτη φορά από τους Novick and Szilard (1950), οι οποίοι τον ονόμασαν chemostat (χημοστάτη) και από τον Monod (1950) που τον ονόμασε bactogen.

Η μικροβιακή δραστηριότητα σε ένα “κλειστό” σύστημα παραμένει ανεπηρέαστη από την δράση εξωτερικών παραγόντων και η λειτουργία του έχει αρχή και τέλος (διαλείπουσα λειτουργία), ενώ σε ένα “ανοικτό” σύστημα υπάρχει συνεχής αλληλεπίδραση εξαιτίας της δράσης παραγόντων που βρίσκονται εκτός των ορίων που περικλείουν το ανοικτό σύστημα. Έτσι σε ένα “κλειστό” σύστημα ενδεχομένως να υπάρχει περιορισμός σε θρεπτικά συστατικά ή και συσσώρευση κάποιων μεταβολικών προϊόντων. Αντίθετα σε ένα “ανοικτό” σύστημα υπάρχει η δυνατότητα για περίσσεια των θρεπτικών συστατικών εάν αυτά παρέχονται από κάποια εξωτερική πηγή και τα προϊόντα του μεταβολισμού δεν είναι απαραίτητο να συσσωρεύονται στην γειτονιά των μικροβιακών κυττάρων.

Τα ισοζύγια για τη βιομάζα σε έναν αντιδραστήρα διαλείποντος έργου και έναν αντιδραστήρα CSTR, κατά τη διάρκεια ανάπτυξης καθαρής μικροβιακής καλλιέργειας, περιγράφονται από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$\text{Batch:} \quad \frac{dX}{dt} = \mu X \quad (6.1)$$

$$\text{CSTR:} \quad V \frac{dX}{dt} = QX_F - QX + \mu XV \quad (6.2)$$



Όπου X είναι η συγκέντρωση βιομάζας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, X_F είναι η συγκέντρωση βιομάζας στη τροφοδοσία, Q είναι ο ρυθμός τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα, V είναι ο όγκος της υγρής φάσης στον αντιδραστήρα και μ είναι ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών.

Κατά τη μελέτη της ανάπτυξης των μικροοργανισμών στους αντιδραστήρες, όλα τα απαραίτητα θρεπτικά για την ανάπτυξη παρέχονται σε κατάλληλες συγκεντρώσεις, έτσι ώστε μόνο ένα από αυτά να επηρεάζει τον ειδικό ρυθμό ανάπτυξης. Το θρεπτικό συστατικό αυτό ονομάζεται περιοριστικό του ρυθμού και ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης του. Έτσι τα αντίστοιχα ισοζύγια για το περιοριστικό θρεπτικό συστατικό (υπόστρώμα) για τους δύο τύπους αντιδραστήρων μπορούν να γραφούν ως εξής:

$$\text{Batch:} \quad \frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y} \mu X \quad (6.3)$$

$$\text{CSTR:} \quad \frac{dS}{dt} = \frac{Q}{V} (S_F - S) - \frac{1}{Y} \mu X \quad (6.4)$$

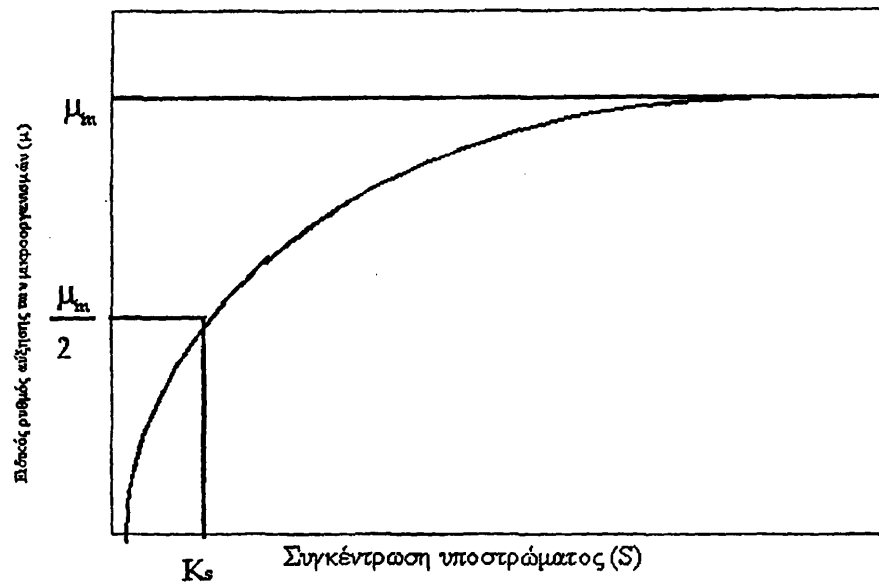
Όπου S είναι η συγκέντρωση του περιοριστικού υποστρώματος στον αντιδραστήρα, S_F είναι η συγκέντρωση του περιοριστικού υποστρώματος στην τροφοδοσία και Y είναι ο συντελεστής απόδοσης ο οποίος εκφράζει τον λόγο της παραγωγής βιομάζας ως προς την κατανάλωση υποστρώματος. Στο ερώτημα εάν ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης είναι συνάρτηση και της συγκέντρωσης του περιοριστικού υποστρώματος S , και της συγκέντρωσης βιομάζας X , απάντησαν πειραματικά οι Grady et al. (1972), οι οποίοι υποδεικνύουν ότι ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης (μ) εξαρτάται μόνο από την συγκέντρωση του περιοριστικού υποστρώματος.

Το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο μοντέλο για την περιγραφή της εξάρτησης του ειδικού ρυθμού ανάπτυξης από την συγκέντρωση ενός υποστρώματος είναι το μοντέλο του Monod (1942):

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_S + S} \quad (6.5)$$

Όπου $\mu_{\max}$ είναι ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης που λαμβάνεται όταν $S \gg K_S$ και K_S είναι η σταθερά κορεσμού ή σταθερά Michaelis η οποία ισούται με την συγκέντρωση του

περιοριστικού υποστρώματος στην οποία ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης είναι το ήμισυ του μεγίστου ρυθμού ανάπτυξης (Σχήμα 6.1).



Σχήμα 6.1.: Γραφική απεικόνιση της κινητικής του Monod

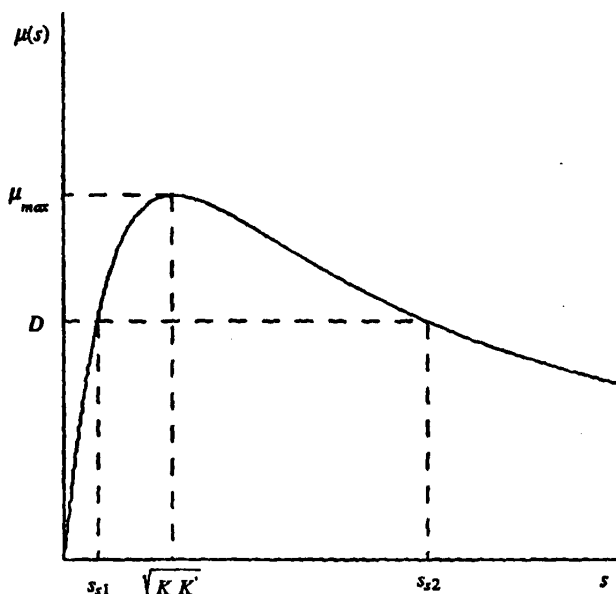
Υπάρχουν περιπτώσεις όπου το περιοριστικό του ρυθμού ανάπτυξης υπόστρωμα, δρα παρεμποδιστικά στην ανάπτυξη των μικροοργανισμών σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Πιο συγκεκριμένα από μία τιμή συγκέντρωσης του υποστρώματος και έπειτα, έχουμε μείωση του ρυθμού ανάπτυξης των μικροοργανισμών με αύξηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος. Χαρακτηριστικά παραδείγματα παρεμποδιστικών υποστρωμάτων σε υψηλές συγκεντρώσεις, αποτελούν πολλές αρωματικές ενώσεις, όπως η φαινόλη (Kumar et al., 2005, Sokol, 1987). Ο Andrews (1968) κατ' αναλογία προς την κινητική ενζυμικών αντιδράσεων με παρεμπόδιση υποστρώματος πρότεινε την παρακάτω έκφραση (εξίσωση Haldane) για τον ειδικό ρυθμό ανάπτυξης (Σχήμα 6.2):

$$\mu = \hat{\mu} \frac{S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i}} \quad (6.6)$$

Όπου η μέγιστη τιμή του ειδικού ρυθμού ανάπτυξης $\mu_{\max}$ προσδιορίζεται από τη σχέση:

$$\mu_{\max} = \frac{\hat{\mu}}{I + 2\sqrt{\frac{K_s}{K_i}}} \quad (6.7)$$

Όπου K_i είναι η σταθερά παρεμπόδισης.



Σχήμα 6.2.: Γραφική απεικόνιση της κινητικής του Andrews

6.2 Βιοφίλμ - Γενικά

Η μελέτη των βιοφίλμ και γενικά η σχέση που έχουν οι μικροοργανισμοί με τις επιφάνειες και μεταξύ τους έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον των ερευνητών. Τα βιοφίλμ αποτελούνται από μία κοινωνία κυττάρων μικροβίων που είναι προσαρτημένα σε μία στερεή επιφάνεια και συγκρατούνται μεταξύ τους μέσω ενός ινώδους δικτύου εξωκυτταρικών πολυμερικών ενώσεων. Στα τέλη του 17^{ου} αιώνα, ο Van Leeuwenhoek χρησιμοποιώντας ένα απλό μικροσκόπιο, παρατήρησε πρώτος μικροοργανισμούς στην επιφάνεια των δοντιών και δικαιωματικά του ανήκει ο τίτλος ως ο πρώτος που ανακάλυψε τα βιοφίλμ. Οι Heukelekian and Heller (1940), παρατήρησαν το “φαινόμενο του ποτηριού” για θαλάσσιους μικροοργανισμούς, παρατηρώντας την επιτάχυνση της δραστηριότητας και της ανάπτυξης τους με την προσθήκη μιας επιφάνειας πάνω στην οποία οι μικροοργανισμοί μπορούσαν να προσκολληθούν. Ο Zobell.

(1943), παρατήρησε ότι ο αριθμός των βακτηρίων που ήταν προσκολλημένα σε στερεή επιφάνεια ήταν αρκετά μεγαλύτερος σε σχέση με τον αριθμό των βακτηρίων που αιωρούνταν στο υγρό που περιέβαλλε την στερεή επιφάνεια.

Ωστόσο, ανάπτυξη της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας έκανε δυνατή τη λεπτομερέστερη παρατήρηση και μελέτη των βιοφίλμ, επιτρέποντας την απόκτηση εικόνων μεγαλύτερης ανάλυσης και σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις σε αντίθεση με το οπτικό μικροσκόπιο. Οι Jones et al. (1969), χρησιμοποιώντας μικροσκόπιο σάρωσης και εκπομπής ηλεκτρονίων, μελέτησαν τα βιοφίλμ που σχηματίστηκαν στα φίλτρα μίας μονάδας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Κατάφεραν να δείξουν ότι τα βιοφίλμ αποτελούνταν από μία ποικιλία μικροοργανισμών με βάση την μορφολογία των κυττάρων. Με τη χρήση μιας ειδικής χρωστικής κατάφεραν να αποδείξουν ότι το υλικό μέσα στο οποίο ήταν ακινητοποιημένα τα κύτταρα στο βιοφίλμ αποτελούνταν από πολυσακχαρίτες. Οι Costerton et al. (1978), ανέπτυξαν μία θεωρία σχετικά με τα βιοφίλμ, που εξηγούσε τους μηχανισμούς με τους οποίους οι μικροοργανισμοί προσκολλούνται σε ζωντανά και μη υλικά, και τα πλεονεκτήματα που προκύπτουν από οικολογικής πλευράς.

Τα βιοφίλμ, στη διάρκεια των δύο τελευταίων δεκαετιών έχουν χαρακτηριστεί ως υψηλά δομημένα συστήματα τα οποία βρίσκονται σχεδόν σε οποιαδήποτε διεπιφάνεια αρκεί αυτή να εκτίθεται για ένα ορισμένο χρονικό διάστημα στο νερό. Το κλασικότερο παράδειγμα βιοφίλμ είναι αυτό που σχηματίζεται στα δόντια των ανθρώπων γνωστό και ως οδοντική πλάκα. Ωστόσο τα βιοφίλμ βρίσκονται σχεδόν παντού, όπως στις επιφάνειες μονάδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, στις πέτρες και τα βράχια σε ποτάμια και θάλασσες, σε δεξαμενές αποθήκευσης νερού, στο δίκτυο σωληνώσεων ύδρευσης, σε ιατρικά εργαλεία, σε δοχεία επεξεργασίας τροφίμων και στο υπέδαφος. Τα βιοφίλμ αποτελούν τα κυριότερα εργαλεία “αυτοκάθαρσης” μολυσμένων συστημάτων. Οι μικροοργανισμοί που αποτελούν το βιοφίλμ χρησιμοποιούν ως πηγή άνθρακα για την ανάπτυξη τους τις οργανικές ενώσεις από τις οποίες αποτελούνται στην πλειοψηφία τους οι ρύποι με αποτέλεσμα να συντελούν ως ένα μεγάλο βαθμό στην αποκατάσταση των μολυσμένων συστημάτων. Μπορεί λοιπόν να γίνει αντιληπτή η σημασία των βιοφίλμ και η επιτακτική ανάγκη της κατανόησης των μηχανισμών δράσης τους στο περιβάλλον.

Προς την κατεύθυνση αυτή, η ανάπτυξη νέων τεχνολογιών τις τελευταίες δύο δεκαετίες όπως η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) και διάφορες μικροβιολογικές τεχνικές έχουν συμβάλλει σημαντικά σε ότι αφορά τον χαρακτηρισμό των βιοφίλμ. Την τελευταία δεκαετία η ανάπτυξη και η εφαρμογή της

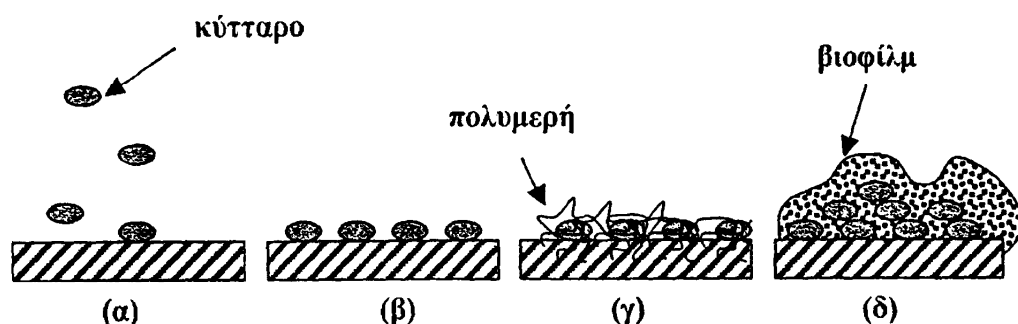


συνεστιακής μικροσκοπίας laser (Confocal Laser Scanning Microscopy, CLSM), όπως και η μελέτη των γονιδίων που εμπλέκονται στην προσκόλληση των κυττάρων στις στερεές επιφάνειες και τον σχηματισμό των βιοφίλμ έχουν συμβάλει σε μεγάλο βαθμό στον λεπτομερή χαρακτηρισμό της δομής του βιοφίλμ.

6.3 Σχηματισμός βιοφίλμ

Σύμφωνα με τους Gantzer et al. (1989), ο σχηματισμός του βιοφίλμ θεωρείται ότι ακολουθεί τα παρακάτω στάδια (Σχήμα 6.3):

- α) Μεταφορά των κυττάρων στην ελεύθερη στερεή επιφάνεια
- β) Αρχική προσρόφηση των κυττάρων στο στερεό υπόστρωμα με τη βοήθεια φυσικοχημικών δυνάμεων.
- γ) Προσκόλληση των κυττάρων στη στερεή επιφάνεια με ταυτόχρονη παραγωγή πολυμερών που συγκρατούν τα κύτταρα στο υπόστρωμα.
- δ) Πολλαπλασιασμός των κυττάρων και σχηματισμός του βιοφίλμ.



Σχήμα 6.3: Στάδια σχηματισμού βιοφίλμ

Η μεταφορά των κυττάρων στο στερεό υπόστρωμα πραγματοποιείται διαμέσου τριών μηχανισμών:

- α) Μεταφορά διαμέσου κίνησης Brown σε συνθήκες αδράνειας με μέση μετατόπιση περίπου 40 $\mu\text{m}/\text{h}$ (Marshall, 1976).
- β) Με μεταφορά διαμέσου οριακών στρωμάτων που δημιουργούνται από την κίνηση ενός ρευστού πάνω από μία επιφάνεια (Characklis, 1981).

γ) με ενεργή κίνηση των κυττάρων που διαθέτουν την απαραίτητη δομή και ικανότητα (π.χ. κύτταρα με ουρά, (*flagella*) (Σχήμα 6.4Γ).

Η κινητικότητα των κυττάρων σε συνδυασμό με μία χημειοτακτική αντίδραση προσδίδουν ένα συναγωνιστικό πλεονέκτημα στον εποικισμό ενός στερεού υποστρώματος κάτω από αδρανείς συνθήκες. Τα κύτταρα μπορούν να προσκολληθούν στη στερεή επιφάνεια όταν συγκρατιούνται σε αυτή με ισχυρούς δεσμούς έχοντας άμεση επαφή ή μέσω πολυμερικών ενώσεων. Εφόσον ένα κύτταρο έχει προσκολληθεί στην επιφάνεια, αρχίζει η ανάπτυξη του και η παραγωγή πολυμερών που οδηγεί στον σχηματισμό του βιοφίλμ. Οι Vandevivere and Kirchman, (1993), απέδειξαν πειραματικά ότι οι στερεές επιφάνειες προκαλούν στα κύτταρα που είναι προσαρτημένα σε αυτές την παραγωγή εξωκυτταρικών πολυμερικών ενώσεων.

Επιπλέον, πολλοί είναι οι παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η προσκόλληση και κατά συνέπεια ο σχηματισμός του βιοφίλμ. Για μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα όσον αφορά την προσκόλληση των κυττάρων σε επιφάνειες, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη παράγοντες όπως η φύση και η μορφολογία της στερεής επιφάνειας, ο σχηματισμός πρώιμων φιλμ στην επιφάνεια, υδροδυναμικά φαινόμενα, τα χαρακτηριστικά του υγρού μέσου καθώς και διάφορα χαρακτηριστικά της επιφάνειας των κυττάρων.

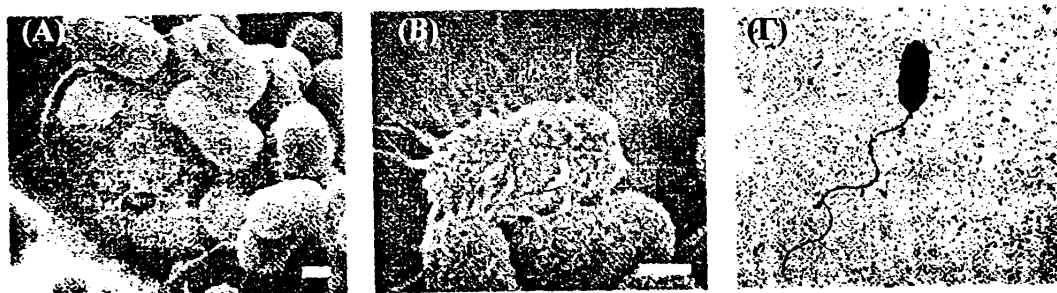
Τα χαρακτηριστικά της στερεής επιφάνειας παίζουν σημαντικό ρόλο στην διαδικασία της προσκόλλησης. Ο σχηματισμός βιοφίλμ γενικότερα ευνοείται όταν αυξάνει η τραχύτητα της στερεής επιφάνειας στην οποία προσκολλούν τα κύτταρα (Gjaltema et al. 1997, Pasmore et al. 2002). Οι φυσικοχημικές ιδιότητες μιας επιφάνειας επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τον ρυθμό και τον βαθμό της προσκόλλησης. Αρκετοί ερευνητές έχουν βρει ότι οι μικροοργανισμοί προσκολλούνται γρηγορότερα σε υδροφοβικές, μη πολικές επιφάνειες, ενώ και η υδροφοβικότητα της επιφάνειας του κυττάρου παίζει σημαντικό ρόλο (Van Loosdrecht et al. 1990).

Υπάρχει περίπτωση, ο σχηματισμός πρώιμων φιλμ πάνω σε επιφάνειες και η παραγωγή πολυμερικών ενώσεων να επηρεάζει την περαιτέρω προσκόλληση νέων κυττάρων. Πρώτοι οι Loeb and Neihof (1975), παρατήρησαν τον σχηματισμό αυτών των φιλμ σε επιφάνειες που εκτίθεντο σε θαλασσινό νερό. Οι συγκεκριμένοι ερευνητές βρήκαν ότι τα φιλμ αυτά αποτελούνταν από οργανική κυρίως ύλη και σχηματίστηκαν σε διάστημα λίγων λεπτών ενώ συνέχισαν να μεγαλώνουν για αρκετές ώρες. Οι Ofek and Doyle (1994), αναφέρουν ότι τα φιλμ αυτά επηρεάζουν τις υδροδυναμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κυττάρων και της επιφάνειας, αλλάζοντας ουσιαστικά τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας.



Στο υγρό μέσο, τα κύτταρα συμπεριφέρονται ως σωματίδια και ο ρυθμός με τον οποίο προσεγγίζουν και προσκολλούνται στην επιφάνεια, εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της ταχύτητας του υγρού. Κάτω από πολύ χαμηλές ταχύτητες του υγρού μέσου, τα κύτταρα πρέπει να διεισδύσουν το ευμέγεθες υδροδυναμικό οριακό στρώμα και επομένως η συσχέτιση τους με την στερεή επιφάνεια θα εξαρτάται ως ένα μεγάλο βαθμό από το μέγεθος του κυττάρου και την κινητικότητα του. Καθώς η ταχύτητα του υγρού μέσου αυξάνει το πάχος του υδροδυναμικού οριακού στρώματος στην διεπιφάνεια υγρού - στερεής επιφάνειας, μικραίνει και επομένως αναμένεται να αυξηθεί και ο ρυθμός προσέγγισης των κυττάρων στην επιφάνεια. Μία τέτοια αύξηση μπορεί να φτάσει μέχρι το σημείο όπου η ταχύτητα είναι τέτοια ώστε οι διατμητικές τάσεις που ασκούνται στα κύτταρα που είναι προσαρτημένα στην στερεή επιφάνεια να μην οδηγούν σε αποκόλληση των κυττάρων (Rijnaarts et al. 1993, Zheng et al. 1994).

Σημαντικό ρόλο στην προσκόλληση των κυττάρων στις επιφάνειες, παίζουν επίσης το pH, τα επίπεδα σε θρεπτικά, η ιοντική ισχύς και η θερμοκρασία. Οι Cowan et al. (1991) έδειξαν σε εργαστηριακά πειράματα ότι η αύξηση της συγκέντρωσης των θρεπτικών οδήγησε σε αύξηση του αριθμού των προσκολλημένων κυττάρων. Ωστόσο ο Mueller (1996), μελετώντας την επίδραση των θρεπτικών στην μεταφορά αλλά και στην προσρόφηση-εκρόφηση των κυττάρων στο στερεό υπόστρωμα, παρατήρησε ότι σε συνθήκες έλλειψης θρεπτικών οι μικροοργανισμοί παρουσίασαν έντονη κινητικότητα, ακολουθώντας τον δρόμο της προσκόλλησης ως κίνηση στρατηγικής για την επιβίωση τους. Οι Jewett et al. (1995) καθώς και οι Deshpande and Shonnard (1999), επιβεβαίωσαν πειραματικά ότι η προσκόλληση των κυττάρων επιταχύνεται με αύξηση της ιοντικής ισχύος του φέροντος διαλύματος.



Σχήμα 6.4: Δομές βακτηριακών κυττάρων που προσκολλούνται σε στερεές επιφάνειες

(Α) κ (Β): Φωτογραφία SEM που δείχνει την συγκράτηση σε αφρό πολυουρεθάνης του βακτηρίου *Acinetobacter* μέσω νηματοιδών απολήξεων τύπου anchor-like (Α) ή fimbriae (Β) (Ishii et al., 2004)

(Γ): Φωτογραφία TEM του βακτηρίου *Pseudomonas fluorescens* P17 με την χαρακτηριστική δομή του μαστιγίου (flagella) (Worcester Polytechnic Institute)

Ο βαθμός ικανότητας των κυττάρων για προσκόλληση σε στερεές επιφάνειες εξαρτάται από τη δομή ενός κυττάρου, την υδροφοβικότητα της επιφάνειάς του, όπως και την ικανότητα για παραγωγή εξωκυτταρικών πολυμερικών ενώσεων. Ορισμένες νηματοειδείς δομές και απολήξεις κυττάρων (fimbriae) (Σχήμα 6.4Α-Β), που αποτελούνται από μεγάλο ποσοστό υδρόφοβων αμινοξέων συνεισφέρουν στην υδροφοβικότητα της επιφάνειάς του κυττάρου και προωθούν την προσκόλληση των κυττάρων, πιθανότατα υπερνικώντας το φράγμα της ηλεκτροστατικής απώθησης μεταξύ του κυττάρου και της στερεής επιφάνειας. (Corpe, 1980).

Οι Korber et al. (1989), μελετώντας είδη του μικροοργανισμού *Pseudomonas fluorescens* που είχαν την ικανότητα κίνησης αλλά και είδη που δεν είχαν την ικανότητα αυτή, διαπίστωσαν πως τα κύτταρα με την ικανότητα κίνησης είχαν μεγαλύτερους αριθμούς προσκολλημένων κυττάρων και μάλιστα προσαρτήθηκαν γρηγορότερα στην επιφάνεια πηγαίνοντας ενάντια στην ροή σε σχέση με τα κύτταρα που δεν είχαν την ικανότητα κίνησης. Τα κύτταρα χωρίς την ικανότητα να κινούνται δεν αποικίζουν ελεύθερες περιοχές του στερεού υποστρώματος, όπως κάνουν αντίθετα τα κύτταρα με δυνατότητα κίνησης με αποτέλεσμα τα πρώτα να χρειάζονται μεγαλύτερους χρόνους για τον σχηματισμό του βιοφίλμ.

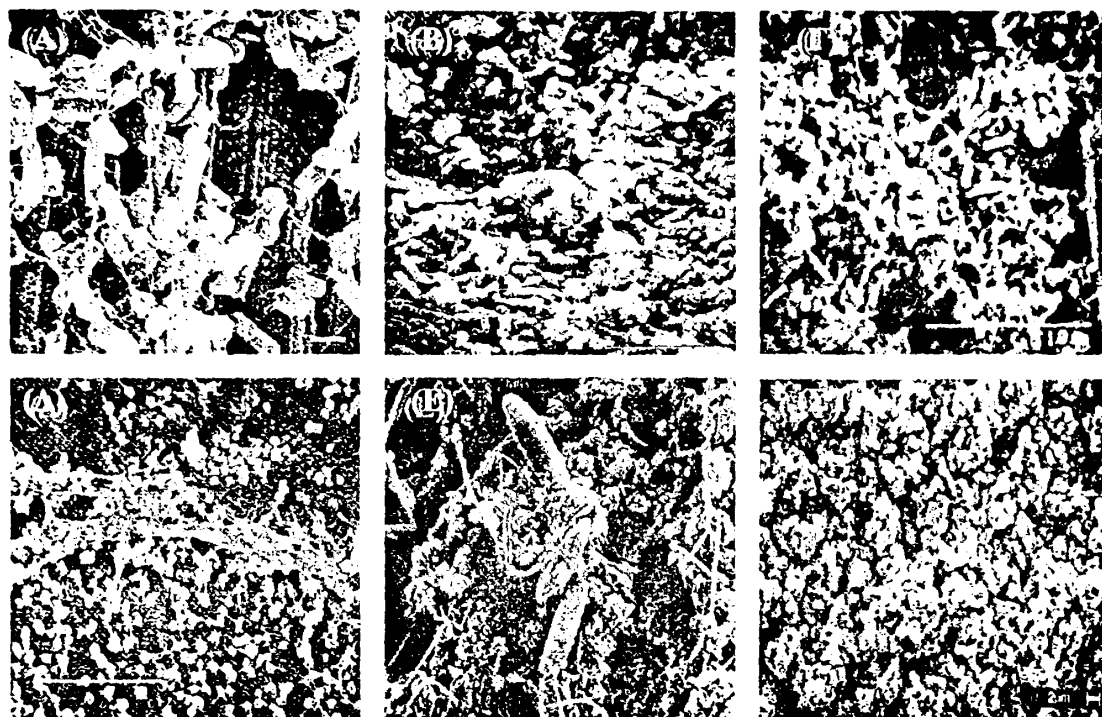
Δομές όπως νηματοειδείς απολήξεις σε σχήμα μαστίγιου (flagella) (Σχήμα 6.4Γ), συμβάλλουν σημαντικά στην επιτάχυνση της διαδικασίας προσκόλλησης των κυττάρων. Ο Mueller (1996), παρατήρησε ότι κύτταρα του μικροοργανισμού *Pseudomonas fluorescens* που διέθεταν μαστίγια κάλυψαν το στερεό υπόστρωμα με μεγαλύτερο ρυθμό σε σχέση με κύτταρα του ίδιου μικροοργανισμού που δεν είχαν μαστίγια.

Συνοψίζοντας, η προσκόλληση των κυττάρων ευνοείται σε επιφάνειες οι οποίες είναι τραχιές, υδρόφοβες είτε καλύπτονται από πρώιμο φιλμ. Η αύξηση της ταχύτητας του υγρού μέσου, της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης σε θρεπτικά ευνοεί την προσκόλληση των κυττάρων, αρκεί οι παράγοντες αυτοί να μην υπερβαίνουν κάποια κρίσιμα επίπεδα. Η δομή αλλά και η σύσταση της επιφάνειας των κυττάρων, ειδικά παρουσία νηματοειδών απολήξεων και δομών αλλά και παρουσία συγκεκριμένων πρωτεϊνών και πολυσακχαριτών, προσδίδουν ένα σημαντικό πλεονέκτημα στο κύτταρο όσον αφορά την εποίκιση μιας επιφάνειας σε ένα περιβάλλον με πληθώρα μικροοργανισμών.



4 Δομή και σύσταση βιοφίλμ

Το δίκτυο του βιοφίλμ αποτελείται από κύτταρα μικροβίων τα οποία στις περισσότερες περιπτώσεων είναι ενσωματωμένα σε ένα δίκτυο πολυμερικών ενώσεων που παράγουν τα μικρόβια (Σχήμα 6.5). από τα συστατικά που αποτελούν το βιοφίλμ, άλλα είναι διαλυτά, άλλα σε κολλοειδή μορφή και άλλα σαν ξεχωριστά σωματίδια.



ια 6.5: Ποικιλότητα στην δομή και μορφολογία των βιοφίλμ όπως αυτή φανερώνεται με την τρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), όπως αναφέρεται από τον Σγούντζο (2006). (Α): Βιοφίλμ του ηρίου *Escherichia coli* σε επιφάνεια ανοξείδωτου χάλυβα (Dewanti and Wong, 1995), (Β): Βιοφίλμ ακτηρίου *Pseudomonas aeruginosa* (Linou et al. 2000) (Γ): Βιοφίλμ του βακτηρίου *Desulfitobacterium ieri* (*Universite du Quebec*) (Δ): Βιοφίλμ του μικροοργανισμού *Staphylococcus* στο εσωτερικό κής συσκευής (Μπάρα: 20μm) (Donlan, 2002), (Ε): Γηγενές βιοφίλμ που αναπτύχθηκε στο δίκτυο οσης μιας βιομηχανίας (Donlan, 2002), (ΣΤ): Βιοφίλμ του μικροοργανισμού *Pseudomonas fluorescens* (asekaran et al. 2004)

Οι εξωκυτταρικές πολυμερικές ενώσεις (EPS), θεωρείται ως μία ανοικτή πορώδης δομή, μοια με ένα σφουγγάρι, στην οποία ο κενός χώρος καλύπτεται από νερό. Ανάλογα με το λος των πόρων του EPS οι ουσίες οι οποίες θα μπορούν να κινούνται ελεύθερα στα κενά, θα αυτές με μικρότερο μέγεθος. Γενικά τα διαλυτά συστατικά ανήκουν στην κατηγορία των

ουσιών που μπορούν να κινούνται ελεύθερα, σε αντίθεση με τα κολλοειδή ή τα ξεχωριστά σωματίδια που παραμένουν εγκλωβισμένα. Τα συστατικά τα οποία δε μπορούν να μετακινηθούν ελεύθερα επειδή συγκρατούνται μεταξύ τους ή είναι παγιδευμένα στην δομή του EPS αποτελούν την στερεή φάση του βιοφίλμ, όπου ο λέξη “φάση” χρησιμοποιείται εδώ με την θερμοδυναμική σημασία του όρου. Κάθε κατηγορία στερεών (κύτταρα μικροβίων, EPS, αβιοτικά σωματίδια, κ.α) αποτελούν και μία ξεχωριστή στερεή φάση. Αντίθετα με τις διάφορες στερεές φάσεις, υπάρχει μόνο μία υγρή φάση η οποία είναι το νερό. Μόνο η υγρή φάση περιέχει ουσίες οι οποίες μπορούν να κινούνται ελεύθερα στον χώρο. Στο κυρίως υγρό και σε συγκεκριμένες περιοχές στο επιφανειακό φιλμ, στερεά σωματίδια μπορεί να αποτελούν κομμάτι της υγρής φάσης. Επομένως όταν το υγρό περικλείει ένα στερεό σωματίδιο μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι κομμάτι της στερεής φάσης κατά αντίστοιχο τρόπο.

Μέσα στο βιοφίλμ τα διάφορα σωματίδια της στερεής φάσης βρίσκονται σε επαφή το ένα με το άλλο. Επομένως οποιαδήποτε αλλαγή όσον αφορά τον όγκο ενός σωματιδίου (ως διαδικασία ανάπτυξης, αναπαραγωγής των κυττάρων, σύνθεση EPS) θα έχει σαν αποτέλεσμα την μετατόπιση των γειτονικών σωματιδίων και κατά συνέπεια του παρακείμενου βιοφίλμ. Συνέπεια αυτού είναι το βιοφίλμ σαν σύνολο να απλώνεται ή να συρρικνώνεται.

Σύμφωνα με τους Zhang et al. (1998), το μεγαλύτερο ποσοστό στην χημική σύσταση ενός τυπικού βιοφίλμ, αποτελείται από νερό (έως 97%). Εκτός από το νερό και τα κύτταρα των μικροβίων η σύσταση του βιοφίλμ είναι ένα μείγμα από πολυμερή, προσροφημένα θρεπτικά, μεταβολίτες, προϊόντα από την λύση των κυττάρων ακόμα και σωματίδια και υπολείμματα από το περιβάλλον του βιοφίλμ. Επομένως οι κυριότερες κατηγορίες μακρομορίων όπως πρωτεΐνες, πολυσακχαρίτες, DNA και RNA μπορούν να βρεθούν μέσα σε ένα βιοφίλμ όπως και λιπίδια, πεπτιδογλυκάνες, φωσφολιπίδια και άλλα συστατικά των κυττάρων. Η σύσταση ενός τυπικού βιοφίλμ σύμφωνα με τον Sutherland (2001), παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.1. Εξαιτίας της πολυπλοκότητας όσον αφορά την σύσταση του βιοφίλμ, η ανάλυση του αποδεικνύεται εξαιρετικά δύσκολη. Οι ερευνητές είτε επιλέγουν να εξαγάγουν από το δίκτυο του βιοφίλμ κάθε συστατικό ξεχωριστά ή μείγματα αυτών και να τα αναλύσουν ή χρησιμοποιούν ειδικές ουσίες (probes) για την σήμανση και μελέτη συγκεκριμένων συστατικών του βιοφίλμ. Όσον αφορά το δεύτερο έχουν επιστρατευτεί πλήθος χημικών, βιολογικών και φυσικών μεθόδων για την διερεύνηση της σύστασης του βιοφίλμ χωρίς βέβαια όλες να έχουν το ίδιο ποσοστό επιτυχίας.



Πίνακας 6.1: Τυπική σύσταση του δικτύου ενός βιοφίλμ (Sutherland, 2001)

Συστατικό	% ποσοστό στο βιοφίλμ
Νερό	έως 97
Κύτταρα μικροβίων	2 - 5
Πολυσακχαρίτες	1-2
Πρωτεΐνες	<1-2
DNA και RNA	<1-2

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η προσπάθεια εύρεσης λύσης στο πρόβλημα διάθεσης των ΟΜW έχει διάρκεια πάνω από 50 χρόνια. Υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τύποι επεξεργασίας που έχουν δοκιμαστεί, καμία όμως από τις τεχνικές αποτοξικοποίησης δεν μπορεί από μόνη της να δώσει λύση στο πρόβλημα διάθεσης των ΟΜW, με έναν αποτελεσματικό και περιβαλλοντικά αποδεκτό τρόπο. Στη φάση που βρίσκεται τώρα η τεχνολογία επεξεργασίας των ΟΜW, δεν βρίσκει ανταπόκριση στη βιομηχανία, ώστε να στηρίξει σε ευρεία κλίμακα καμία από τις παραδοσιακές μεθόδους επεξεργασίας (φυσικές, χημικές, θερμικές ή βιολογικές). Αυτό οφείλεται στο υψηλό επενδυτικό και λειτουργικό κόστος, τη μικρή διάρκεια της παραγωγικής περιόδου (3-5 μήνες) και στα μικρής δυναμικότητας ελαιοτριβεία.

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή έρχεται να συμβάλλει με τη σειρά της στην έρευνα που έχει προηγηθεί στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου. Στόχο της Διατριβής αποτέλεσε η εύρεση μιας αποτελεσματικής, περιβαλλοντικά αποδεκτής, και οικονομικά εφικτής μεθόδου βιολογικής επεξεργασίας αυτών των αποβλήτων.

Προς την κατεύθυνση αυτή χρησιμοποιήθηκαν γηγενείς βακτηριακοί πληθυσμοί του ελαιοκάρπου στην αερόβια απομάκρυνση του οργανικού και του φαινολικού περιεχομένου των αποβλήτων. Η επιλογή αερόβιων διεργασιών έναντι των αναερόβιων, έγινε για το λόγο ότι οι αερόβιες διεργασίες είναι γενικά ταχύτερες στην αποδόμηση. Προκειμένου να βελτιστοποιήσουμε τη διεργασία βιολογικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκαν πειράματα τόσο με απόβλητο ελαιοτριβείου όσο και με την απλούστερη φαινολική ένωση, την φαινόλη (C_6H_5OH). Η πρωτοτυπία της παρούσας διατριβής έγκειται αφενός στη χρήση γηγενών βακτηριακών πληθυσμών του ελαιοκάρπου και αφετέρου στη χρησιμοποίηση αντιδραστήρων σταθερής κλίνης με τέτοιο τρόπο ώστε να μην απαιτείται εξωτερική πηγή μηχανικού αερισμού, μειώνοντας σημαντικά το λειτουργικό κόστος της βιοαποδόμησης των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου.

Αρχικά, στο κεφάλαιο 9 έλαβε χώρα συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων ώστε να ερευνηθεί η ικανότητα γηγενών βακτηριακών πληθυσμών, προερχόμενων από τον καρπό της ελιάς, στην αποδόμηση της φαινόλης. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου με βακτήρια σε αιώρηση, και σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πληρωτικό υλικό ασβεστολιθικό χαλίκι. Οι αντιδραστήρες διαλείποντος έργου με βακτήρια



σε αιώρηση βρισκόταν σε λειτουργία άντλησης-πλήρωσης. Σε λειτουργία άντλησης-πλήρωσης βρισκόταν και ο αντιδραστήρας σταθερής κλίνης, ενώ εξετάστηκε σε αυτόν και η συνεχής λειτουργία. Έγινε σύγκριση της απόδοσης και στους δύο αντιδραστήρες, εφαρμόζοντας διάφορες συγκεντρώσεις φαινόλης, ως μοναδική πηγή άνθρακα και ενέργειας.

Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πληρωτικό υλικό το χαλίκι, παρουσιαζόταν συχνά το φαινόμενο φραξίματος των πόρων εξαιτίας της υπερβολικής ανάπτυξης της βιομάζας. Έτσι, το μικρό πορώδες του φίλτρου με το χαλίκι καθιστούσε αναγκαία τη συχνή αντίστροφη πλύση του. Το συγκεκριμένο είδος φίλτρου είναι δύσκολο να λειτουργήσει σε βιομηχανική κλίμακα, εξαιτίας του μικρού πορώδους. Για να ξεπεραστούν τα προβλήματα φραξίματος των πόρων, εκτελέστηκαν πειράματα άντλησης-πλήρωσης σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, με πληρωτικό υλικό με μεγαλύτερο πορώδες αυτή τη φορά, κομμάτια από πλαστικούς σωλήνες (Κεφάλαιο 10). Με τον τρόπο αυτό έγινε δυνατή η επιλογή του βέλτιστου πληρωτικού υλικού καθώς και του τρόπου λειτουργίας του αντιδραστήρα, αφού εξετάστηκε και η λειτουργία άντλησης-πλήρωσης με την προσθήκη ανακυκλοφορίας.

Εφόσον η λειτουργία άντλησης-πλήρωσης με την προσθήκη ανακυκλοφορίας σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πληρωτικό υλικό πλαστικούς σωλήνες, βρέθηκε ως ο βέλτιστος τρόπος λειτουργίας του αντιδραστήρα αποδίδοντας μεγαλύτερους ρυθμούς απομάκρυνσης της φαινόλης, έγινε προσπάθεια μοντελοποίησης των παραπάνω διεργασιών (Κεφάλαιο 11). Η μοντελοποίηση μπορεί να αποβεί χρήσιμη στην κατανόηση της συμπεριφοράς των βιολογικών διεργασιών, στον σχεδιασμό κατάλληλων συστημάτων επεξεργασίας και στην πρόβλεψη των συγκεντρώσεων των συστατικών στο σύστημα. Η γνώση της κινητικής μικροβιακής ανάπτυξης κρίνεται απαραίτητη προκειμένου να γίνει βελτιστοποίηση της διεργασίας και της απόδοσης στην απομάκρυνση της φαινόλης. Ο κύριος στόχος ήταν να εκτιμηθούν οι κινητικές παράμετροι αυτής της μικτής βακτηριακής καλλιέργειας πραγματοποιώντας πειράματα διαλείποντος έργου (batch), και να εφαρμοστούν σε μαθηματικά μοντέλα που προβλέπουν τη συμπεριφορά βιοαντιδραστήρων αιωρούμενης και προσκολλημένης ανάπτυξης, σε λειτουργία άντλησης-πλήρωσης.

Η συνέχεια των πειραμάτων αφορούσε στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου εστιάζοντας στη χρησιμοποίηση γηγενών βακτηριακών πληθυσμών του καρπού της ελιάς για την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου (COD) και των φαινολικών ενώσεων από τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου (Κεφάλαιο 12). Πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε αντιδραστήρες αιωρούμενης ανάπτυξης με διάφορες αραιώσεις αποβλήτου, καθώς και σε εργαστηριακής και



πilotικής κλίμακας αντιδραστήρες σταθερής κλίνης, κάτω από αερόβιες, μη αποστειρωμένες συνθήκες. Με τον τρόπο αυτό έγινε δυνατός ο έλεγχος της τοξικότητας των αποβλήτων σε διάφορες συγκεντρώσεις, καθώς και η επιλογή του βέλτιστου τρόπου επεξεργασίας, επιτυγχάνοντας τους μεγαλύτερους ρυθμούς απόδοσης. Έχοντας ήδη προσδιορίσει τον βέλτιστο τρόπο λειτουργίας των αντιδραστήρων σταθερής κλίνης από τα προηγούμενα πειράματα με τη φαινόλη, οι εργαστηριακής και pilotικής κλίμακας αντιδραστήρες σταθερής κλίνης για την επεξεργασία του αποβλήτου, βρισκόταν σε λειτουργία άντλησης-πλήρωσης με ανακυκλοφορία, χρησιμοποιώντας ως πληρωτικό υλικό, διαφορετικά μεγέθη πλαστικών σωλήνων.

Η επίτευξη υψηλών αποδόσεων κατά την επεξεργασία της φαινόλης και των αποβλήτων ελαιοτριβείου, με τη χρήση μικτών πληθυσμών από τον καρπό της ελιάς, μειώνοντας παράλληλα το λειτουργικό κόστος των αντιδραστήρων, υποδεικνύει μια οικονομικά εφικτή και αποδοτική τεχνική για την βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου.



The first of these is the fact that the system is not a simple one. It is a complex system, and the complexity is not only in the number of components, but also in the way they are connected. The second is that the system is not a static one. It is a dynamic system, and the components are constantly changing. The third is that the system is not a linear one. It is a non-linear system, and the components are interacting in a non-linear way. The fourth is that the system is not a homogeneous one. It is a heterogeneous system, and the components are of different types. The fifth is that the system is not a uniform one. It is a non-uniform system, and the components are distributed in a non-uniform way. The sixth is that the system is not a simple one. It is a complex system, and the complexity is not only in the number of components, but also in the way they are connected. The seventh is that the system is not a static one. It is a dynamic system, and the components are constantly changing. The eighth is that the system is not a linear one. It is a non-linear system, and the components are interacting in a non-linear way. The ninth is that the system is not a homogeneous one. It is a heterogeneous system, and the components are of different types. The tenth is that the system is not a uniform one. It is a non-uniform system, and the components are distributed in a non-uniform way.



ΜΕΡΟΣ Β΄

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

8.1 Γενικά

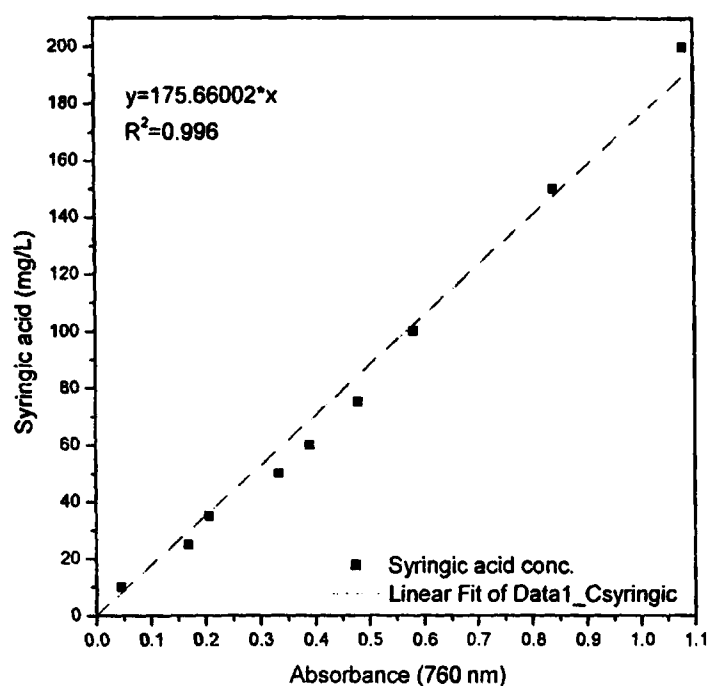
Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφονται όλες οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκπόνηση της παρούσας διατριβής.

8.2 Μέτρηση διαλυτών φαινολικών

Για τον προσδιορισμό των φαινολικών ενώσεων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των Folin & Ciocalteu (Waterman and Mole, 1994). Η μέθοδος αυτή ανιχνεύει το σύνολο των υδροξυ-φαινυλομάδων (phenolic hydroxyl groups) που υπάρχει σε ένα δείγμα χωρίς όμως να τις διαχωρίζει. Βασίζεται στην ικανότητα των φαινολικών ενώσεων να ανάγουν τις ενώσεις του φωσφομολυβδαινικού οξέως (phosphomolybdic acid) και του φωσφοβολφραμικού οξέως (phosphotungstic acid) που περιέχονται στο αντιδραστήριο Folin & Ciocalteu, δημιουργώντας χρωμοφόρες ενώσεις (μπλε χρώματος) και από την τιμή της απορρόφησής τους στα 760nm, προσδιοριζόταν η συγκέντρωση φαινολικών.

Επειδή η αναγωγική δράση (μεταφορά ηλεκτρονίων) των φαινολικών ενώσεων προάγεται σε αλκαλικό περιβάλλον, γινόταν προσθήκη διαλύματος ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3) κατά την εφαρμογή της μεθόδου. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των φαινολικών γινόταν από την πρότυπη καμπύλη συγκέντρωσης, έναντι απορρόφησης για μία συγκεκριμένη φαινολική ένωση. Για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης χρησιμοποιήθηκε το συριγγικό οξύ (syringic acid) και η τιμή της συγκέντρωσης των φαινολικών κάθε δείγματος εκφραζόταν σε ισοδύναμο συριγγικό οξύ (Σχήμα 8.1).



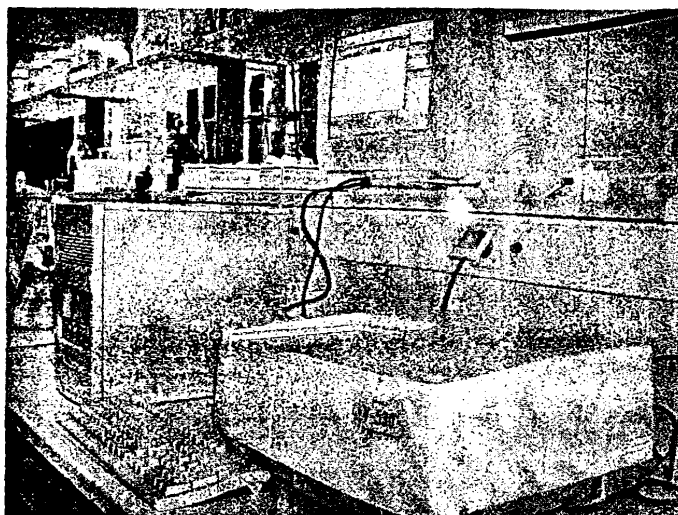


Σχήμα 8.1: Πρότυπη καμπύλη συριγγικού οξέως.

Πιο αναλυτικά, για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των φαινολικών ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

- ♦ Σε τρία φιαλίδια, δύο για το αραιωμένο διήθημα και ένα για το τυφλό, προστίθεται 6 ml απιονισμένο νερό.
- ♦ Στα δύο φιαλίδια προστίθεται από 1 ml διηθήματος σε κατάλληλη αραιώση, ενώ στο τρίτο 1 ml απιονισμένο νερό που αποτελεί το τυφλό διάλυμα, με τελικό όγκο και στα τρία φιαλίδια 7 ml.
- ♦ Προστίθεται 0.5 ml Folin & Ciocalteu Reagent
- ♦ Αναμονή 1-8 min (~2 min στην παρούσα εργασία)
- ♦ Προστίθεται 1.5 ml Na_2CO_3 (200 g $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{L}$)
- ♦ Προστίθεται 1 ml απιονισμένο νερό
- ♦ Αναμονή για 2 h και κατόπιν μετρούνται οι απορροφήσεις στο φασματοφωτόμετρο (760nm)

- ♦ Εξαγωγή του μέσου όρου των δειγμάτων, αφαιρείται η απορρόφηση του τυφλού, προσθήκη της τελικής απορρόφησης στον τύπο της πρότυπης καμπύλης και λήψη της συγκέντρωσης των διαλυτών φαινολικών στο δείγμα.

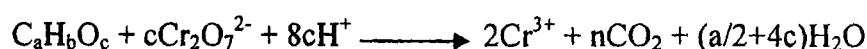


Σχήμα 8.2: Φασματοφωτόμετρο

8.3 Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD)

Ως χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) ορίζεται η ισοδύναμη ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την οξείδωση των συστατικών ενός δείγματος από ισχυρά οξειδωτικό μέσο. Ο προσδιορισμός του COD βασίζεται στο γεγονός ότι όλες οι οργανικές ενώσεις, με ελάχιστες εξαιρέσεις μπορούν να οξειδωθούν από ισχυρά οξειδωτικά. Η οξείδωση του οργανικού υλικού ενός διαλύματος, γίνεται από περίσσεια διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$) με θέρμανση σε ισχυρά όξινες συνθήκες. Ως καταλύτης χρησιμοποιείται θειικός άργυρος ($AgSO_4$). Για την αποφυγή της δέσμευσης των ιόντων αργύρου από χλωριούχα, βρωμιούχα και ιωδιούχα ιόντα, τα οποία συνήθως υπάρχουν στα απόβλητα, γίνεται προσθήκη ιόντων υδραργύρου, με τη μορφή θειικού υδραργύρου ($HgSO_4$), τα οποία συμπλοκοποιούνται με τα ιόντα αλογόνων, οδηγώντας σε ίζημα.

Η αντίδραση οξείδωσης του οργανικού υλικού από τα διχρωμικά ιόντα περιγράφεται από την εξίσωση:



όπου $c = 2/3n + a/6 - b/3$.

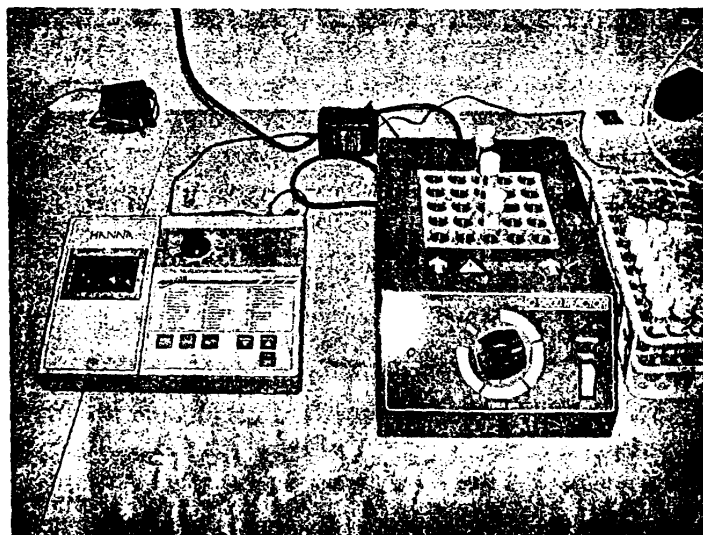


Ο προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο “*closed reflux*” που περιγράφεται στο *Standard Methods for the examination of water and wastewater* (APHA et al. 1989) με φωτομέτρηση στα 600 nm των ιόντων Cr^{3+} που προκύπτουν από την οξείδωση του οργανικού υλικού.

Το COD παριστά την ποσότητα του οξυγόνου που καταναλώνεται για τη χημική οξείδωση των οργανικών ενώσεων, οι οποίες περιέχονται τόσο στα υγρά απόβλητα όσο και στα φυσικά νερά. Η οξείδωση γίνεται με διχρωμικό κάλιο σε όξινο περιβάλλον και τα αποτελέσματα εκφράζονται σε $\text{mg O}_2/\text{L}$ διαλύματος.

Πιο αναλυτικά, σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται στο *Standard Methods for the examination of water and wastewater* (APHA et al. 1989), ο προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου πραγματοποιείται με την εξής διαδικασία:

- ♦ Σε δύο φιαλίδια προσθέτονται από 2 ml διαλύματος σε κατάλληλη αραιώση, ενώ σε ένα τρίτο προσθέτονται 2 ml απιονισμένο νερό.
- ♦ Στη συνέχεια, και στα τρία φιαλίδια προσθέτονται 1.2 ml διάλυμα χώνευσης και 2.8 ml καταλύτη.
- ♦ Ακολουθεί ισχυρή ανάδευση.
- ♦ Τα φιαλίδια τοποθετούνται στον χωνευτήρα του COD ($150\text{ }^\circ\text{C}$) για 2 h.
- ♦ Μετά από 2 h μετρούνται οι απορροφήσεις στο φωτόμετρο COD.



Σχήμα 8.3: Φωτόμετρο COD -Χωνευτήρας COD

Σύμφωνα με τη μέθοδο “*closed reflux*” που περιγράφεται στο *Standard Methods for the examination of water and wastewater* (APHA et al. 1989), το διάλυμα χώνευσης παρασκευάζεται με την εξής διαδικασία:

Σε φιάλη των 1000 ml προσθέτουμε:

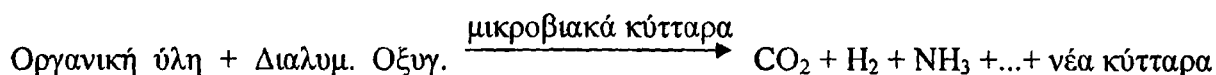
- ♦ 500 ml απεσταγμένο νερό
- ♦ 10.216 g $K_2Cr_2O_7$ (που έχει υποστεί ξήρανση στους 150° C για 2h)
- ♦ 167 ml H_2SO_4
- ♦ 33.3 g $HgSO_4$
- ♦ Αραίωση με απεσταγμένο νερό μέχρι όγκου 1000 ml.

Ο καταλύτης του COD παρασκευάζεται ως εξής:

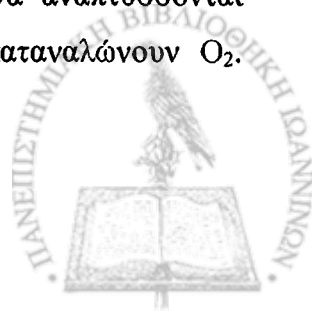
- ♦ Σε πυκνό H_2SO_4 προστίθεται $AgSO_4$ σε αναλογία 5.5 g $AgSO_4$ / kg H_2SO_4 . Αφήνεται 1-2 d να διαλυθεί. Ανάδευση.

8.4 Προσδιορισμός βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD)

Εναλλακτικά το οργανικό περιεχόμενο του υγρού αποβλήτου ελαιοτριβείου μετριέται με το BOD. Η μέθοδος συνίσταται στην μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου που απαιτείται για την βιοχημική οξείδωση της οργανικής ύλης του υγρού αποβλήτου ελαιοτριβείου, σύμφωνα με την αντίδραση:



Το δείγμα αραιώνεται κατάλληλα με απεσταγμένο νερό, ρυθμίζεται το pH από 6.5-7.5 και προστίθεται εμβόλιο (μαγιά) μικροοργανισμών. Η επώαση έχει διάρκεια 5 ημέρες στους 20 °C. Κάθε μέρα μετριέται το BOD ώστε να χαραχτεί η καμπύλη του BOD₅. Μετά την επώαση μετριέται και υπολογίζεται το τελικό BOD₅. Εδώ πρέπει να αναφερθεί ότι η βιοχημική οξείδωση της οργανικής ύλης είναι πλήρης κατά 95-99 % μετά από 20 μέρες, ενώ σε 5 μέρες είναι πλήρης κατά 60-70 %. Όμως, χρησιμοποιείται η μέτρηση του BOD₅ και όχι του BOD₂₀ (BOD), διότι μετά την 5η ημέρα στο διάλυμα αρχίζουν να αναπτύσσονται αυτότροφοι μικροοργανισμοί (*Nitrosomonas*, *Nitrobacter*), οι οποίοι καταναλώνουν O₂.



Επειδή λοιπόν δεν είναι επιθυμητή η μέτρηση της κατανάλωσης οξυγόνου για νιτροποίηση από αυτούς τους μικροοργανισμούς αλλά για την οξείδωση της οργανικής ύλης του υγρού αποβλήτου ελαιοτριβείου, γι' αυτό και λαμβάνεται η μέτρηση μέχρι την 5η ημέρα.

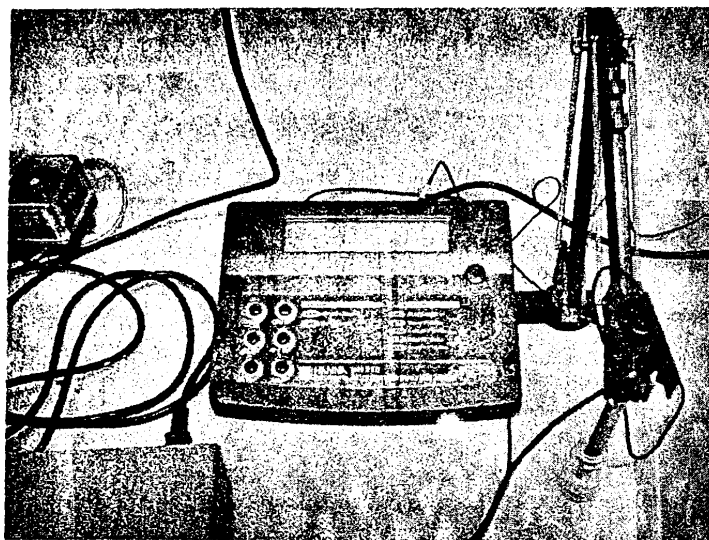
Η μέθοδος μέτρησης του BOD ονομάζεται και “βαρομετρική”. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην ελάττωση της πίεσης σε κλειστό σύστημα (σκοτεινή φιάλη), εξαιτίας της κατανάλωσης του οξυγόνου. Η μέτρηση πραγματοποιείται απευθείας με το ειδικό μανόμετρο (BOD sensor) που βιδώνει πάνω στο καπάκι της φιάλης. Το παραγόμενο CO_2 αφαιρείται συνεχώς με την παγίδα NaOH , την οποία τοποθετούμε στο καπάκι της φιάλης.



Σχήμα 8.4: Σκοτεινή φιάλη με το ειδικό μανόμετρο για τη μέτρηση του BOD

8.5 Μέτρηση pH

Η ενεργός οξύτητα (pH), είναι μία καθοριστική ιδιότητα των υδατικών διαλυμάτων και κατ' επέκταση μία σημαντική παράμετρος του ελέγχου των νερών, αλλά και των υγρών αποβλήτων. Η μέτρηση του pH γινόταν με την χρήση πεχαμέτρου της Hanna (210 microprocessor pH meter).



Σχήμα 8.5: Πεχόμετρο

8.6 Μέτρηση διαλυμένου οξυγόνου (D.O.)

Η μέτρηση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου γινόταν με τη χρήση φορητού οξυγονόμετρου (HANNA HI-9143 Microprocessor D.O. meter).



Σχήμα 8.6: Φορητό οξυγονόμετρο

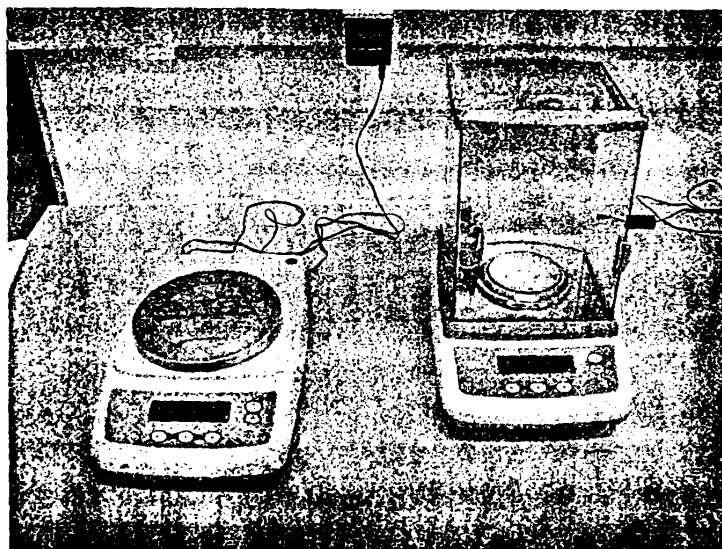
8.7 Μέτρηση ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS)

Ολικά αιωρούμενα στερεά χαρακτηρίζονται τα μη διηθούμενα στερεά. Ο προσδιορισμός τους πραγματοποιείται σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται στο *Standard Methods for the examination of water and wastewater* (APHA et al. 1989) και είναι η εξής:

Γνωστή ποσότητα καλώς αναμεμειγμένου δείγματος διηθείται σε προζυγισμένο φίλτρο Whatman No. 40 (διαμέτρου 70 mm). Το υλικό που κατακρατείται στο φίλτρο ξηραίνεται μέχρι σταθερού βάρους σε φούρνο στους 103-105 °C. Η αύξηση του βάρους του φίλτρου αντιπροσωπεύει τα ολικά αιωρούμενα στερεά.

8.8 Μέτρηση πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS)

Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά αποτελούν το κλάσμα των ολικών αιωρούμενων στερεών, το οποίο εξαερώνεται στους 550 °C. Για τον προσδιορισμό τους ο ηθμός στον οποίο έχουν κατακρατηθεί τα ολικά αιωρούμενα στερεά πυρακτώνεται μέχρι σταθερού βάρους σε πυριαντήριο στους 550 °C. Η μείωση του βάρους του ηθμού αντιστοιχεί στα πτητικά αιωρούμενα στερεά.



Σχήμα 8.7: Ζυγοί Ακριβείας

8.9 Μέτρηση ειδικής επιφάνειας (A_s) πληρωτικών υλικών στους αντιδραστήρες σταθερής κλίνης

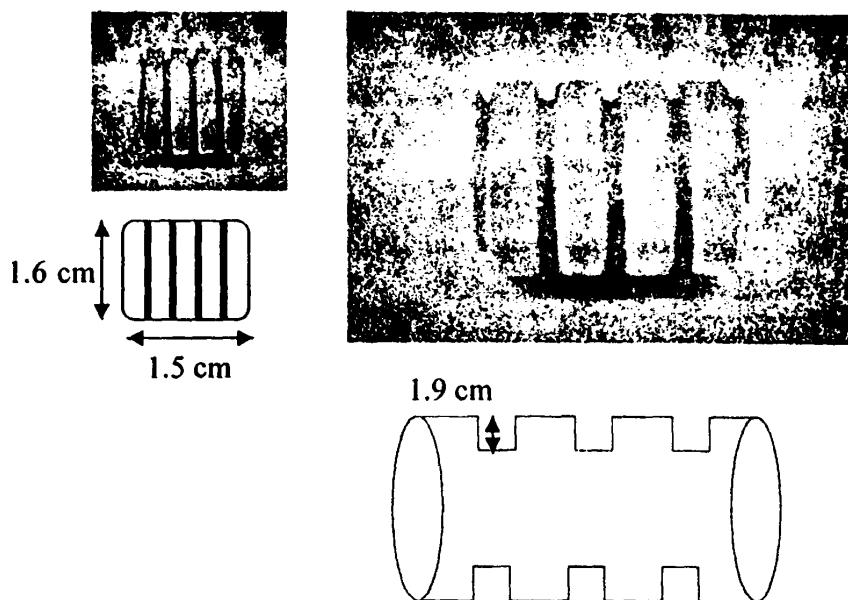
Η ειδική επιφάνεια των χαλικιών μετρήθηκε σύμφωνα με την ακόλουθη μέθοδο. Χρησιμοποιήθηκε δείγμα 50 χαλικιών. Αρχικά υπολογίστηκε ο συνολικός όγκος των χαλικιών μετρώντας τον όγκο που καταλαμβάνουν σε έναν ογκομετρικό κύλινδρο γεμάτο με νερό, υπολογίζοντας τον όγκο που εκτοπίζουν. Στη συνέχεια για τον προσδιορισμό της συνολικής επιφάνειας των χαλικιών μετρήθηκαν σε κάθε χαλίκι (ακανόνιστο σχήμα) με χρήση παχυμέτρου οι διάμετροι ως προς διάφορες κατευθύνσεις και υπολογίστηκε μία μέση διάμετρος. Έτσι κάθε χαλίκι θεωρήθηκε σαν σφαίρα με μια μέση διάμετρο και στη συνέχεια υπολογίστηκε η συνολική επιφάνεια των χαλικιών. Η ειδική επιφάνεια είναι το πηλίκο της συνολικής επιφάνειας των 50 χαλικιών διά του συνολικού τους όγκου:

$$A_s = \frac{\text{επιφάνεια 50 χαλικιών}}{\text{Υεκτοπίζεται}} = \frac{50 \cdot 4\pi^2}{\text{Υεκτοπ.}}$$



Σχήμα 8.8: Ασβεστολιθικά χαλίκια που χρησιμοποιήθηκαν ως πληρωτικό υλικό.

Για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας των πλαστικών σωλήνων, χρησιμοποιήθηκε επίσης ο παραπάνω τύπος. Αυτή τη φορά για τον υπολογισμό της επιφάνειας 50 τεμαχίων πλαστικών σωλήνων υπολογίστηκε το εμβαδόν της επιφάνειας κυλίνδρου, συμπεριλαμβάνοντας και τις πτυχώσεις του κάθε τεμαχίου. Το εμβαδόν αυτό πολλαπλασιάστηκε επί 2 φορές, αφού τα βακτήρια μπορούν να χρησιμοποιήσουν και την εσωτερική επιφάνεια του κάθε τεμαχίου ως μέσο προσκόλλησης.



Σχήμα 8.9: Τεμάχια πλαστικών σωλήνων που χρησιμοποιήθηκαν ως πληρωτικό υλικό.

8.10 Μέτρηση πορώδους (ε) πληρωτικών υλικών στους αντιδραστήρες σταθερής κλίνης

Χρησιμοποιώντας ένα δείγμα χαλικιών/σωλήνων μετρήθηκε ο όγκος που καταλαμβάνουν σε έναν ογκομετρικό κύλινδρο. Ο όγκος αυτός είναι το άθροισμα του πραγματικού όγκου των χαλικιών και του κενού χώρου. Στη συνέχεια τα χαλίκια/σωλήνες τοποθετήθηκαν σε έναν άλλο ογκομετρικό κύλινδρο με νερό γνωστού όγκου και μετρήθηκε ο όγκος του νερού που εκτοπίζουν, δηλαδή μετρήθηκε ο πραγματικός όγκος των χαλικιών/σωλήνων. Η διαφορά του συνολικού όγκου από τον πραγματικό όγκο των χαλικιών/σωλήνων δίνει τον όγκο του κενού χώρου μεταξύ των χαλικιών/σωλήνων. Κατά συνέπεια το πηλίκο της διαφοράς του συνολικού μείον τον κενό όγκο δια τον συνολικό όγκο δίνει το πορώδες του αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε πολλές φορές μέχρι να εκτιμηθεί το τελικό πορώδες των πληρωτικών υλικών.

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{ολικό}} - V_{\text{χαλικιών}}}{V_{\text{ολικό}}} \quad \text{όπου} \quad V_{\text{ολικό}} = V_{\text{χαλικιών}} + V_{\text{αέρα}}$$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

**ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΦΑΙΝΟΛΗΣ ΣΕ
ΦΙΑΛΕΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΚΛΙΝΗΣ**



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΦΑΙΝΟΛΗΣ ΣΕ ΦΙΑΛΕΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΚΛΙΝΗΣ

9.1 Σκοπός των πειραμάτων

Σκοπός της συγκεκριμένης σειράς πειραμάτων ήταν να ερευνηθεί η ικανότητα γηγενών βακτηριακών πληθυσμών, προερχόμενων από τον καρπό της ελιάς, στην αποδόμηση της φαινόλης. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου με βακτήρια σε αιώρηση, και σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Οι αντιδραστήρες διαλείποντος έργου με βακτήρια σε αιώρηση βρισκόταν σε λειτουργία άντλησης-πλήρωσης. Σε λειτουργία άντλησης-πλήρωσης βρισκόταν και ο αντιδραστήρας σταθερής κλίνης, ενώ εξετάστηκε σε αυτόν και η συνεχής λειτουργία. Έγινε σύγκριση της απόδοσης και στους δύο αντιδραστήρες, εφαρμόζοντας διάφορες συγκεντρώσεις φαινόλης, ως μοναδική πηγή άνθρακα και ενέργειας.

9.2 Προέλευση των βακτηρίων

Το αρχικό εμβόλιο βακτηρίων προήλθε από την ελαιοζύμη του καρπού της ελιάς. Η επιλογή αυτής της πηγής των βακτηρίων προέκυψε από σειρά παρατηρήσεων και λογικών συμπερασμάτων. Είναι γνωστό ότι ο καρπός της ελιάς περιέχει φαινολικές ενώσεις που όμως δεν είναι τοξικές για το ίδιο το ελαιόδεντρο. Επίσης, τα απόβλητα ενός ελαιοτριβείου δεν νεκρώνουν τελείως τον υδάτινο αποδέκτη στον οποίο καταλήγουν. Τέλος, στο έδαφος και στο νερό όπου καταλήγουν οι φαινολικές ενώσεις υπάρχουν ενεργοί μικροοργανισμοί.

Επομένως, μπορεί κανείς να καταλήξει στην υπόθεση ότι υπάρχουν στη φύση μικροοργανισμοί που είτε είναι ανθεκτικοί στις φαινολικές ενώσεις, είτε μπορούν και τις αποδομούν.

9.3 Πρωτόκολλο ανάπτυξης μικροοργανισμών για την αποδόμηση των φαινολικών ενώσεων

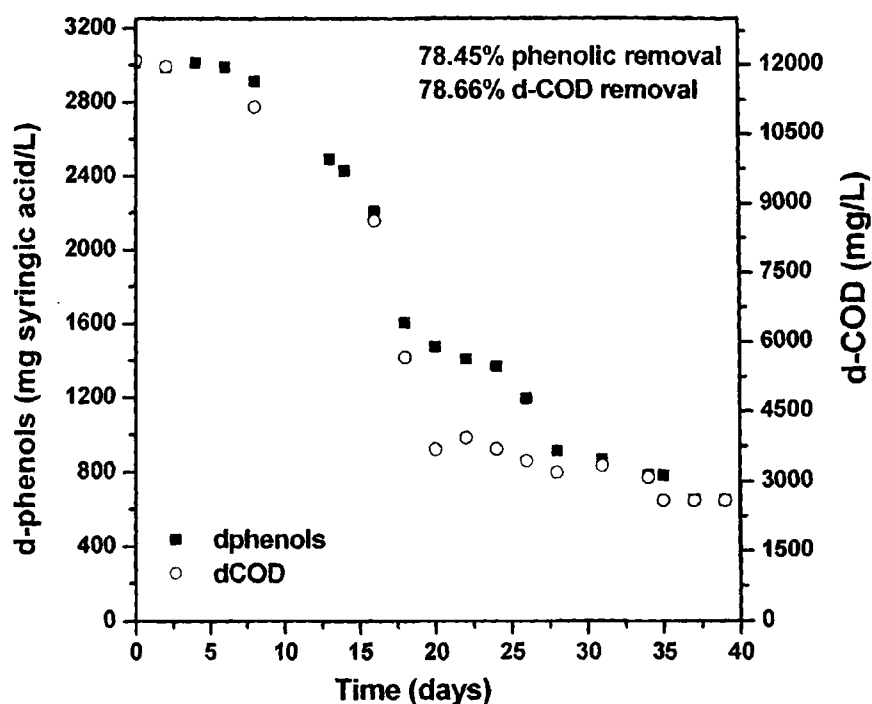
Στο στάδιο αυτό, στόχος ήταν η ανάπτυξη των γηγενών βακτηριακών πληθυσμών του ελαιοκάρπου, και περαιτέρω, με τη μέθοδο της φυσικής επιλογής, ο εγκλιματισμός τους σε φαινολικές ενώσεις. Κατά τη φυσική επιλογή, το σύνολο των βακτηριακών πληθυσμών



βιώνει ένα καινούριο τεχνητό περιβάλλον, παρουσία του προς επεξεργασία ρύπου. Στο νέο αυτό περιβάλλον θα επικρατήσουν μόνο οι ανθεκτικοί στο ρύπο βακτηριακοί πληθυσμοί, ενώ οι υπόλοιποι είτε θα στρεσαριστούν και θα μείνουν ανενεργοί, είτε δε θα επιβιώσουν. Με τον τρόπο αυτό, σε επιλεκτικές συνθήκες, επιβιώνουν και αναπτύσσονται οι πληθυσμοί που μπορούν να χρησιμοποιήσουν τον ρύπο ως πηγή άνθρακα και ενέργειας.

Για την ανάπτυξη των βακτηριακών πληθυσμών του ελαιοκάρπου, σε κωνική φιάλη 1 L, προστέθηκαν 5 g ελαιοζύμης, καθώς και οι απαραίτητες ποσότητες θρεπτικών σε αναλογία C:N:P:Mg=100:5:1:1, ώστε να εξασφαλιστεί η βακτηριακή ανάπτυξη. Η φιάλη βρισκόταν σε συνεχή ανάδευση και αερισμό. Ως πηγές N, P, και Mg χρησιμοποιήθηκαν οι ενώσεις NH_4Cl , K_2HPO_4 , και $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ αντίστοιχα. Αρχικά ως πηγή άνθρακα για τα βακτήρια χρησιμοποιήθηκε μια ουδέτερη και μη τοξική πηγή άνθρακα, το οξικό νάτριο (CH_3COONa). Εφόσον παρατηρήθηκε βακτηριακή ανάπτυξη στο μικροσκόπιο καθώς και αύξηση στην οπτική πυκνότητα της φιάλης, μετά από μερικές ανανεώσεις της φιάλης, έγινε προσπάθεια εγκλιματισμού των βακτηρίων στις φαινολικές ενώσεις των OMW. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε αραίωση της φιάλης κατά 50% (αφαιρέθηκαν 500 ml), και στη συνέχεια προστέθηκαν 50 ml OMW και 450 ml νερού μαζί με τις απαραίτητες ποσότητες θρεπτικών ώστε να διατηρείται σταθερή η αναλογία dissolved-COD:N:P:Mg=100:5:1:1. Σε αυτή την περίπτωση δεν έγινε προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα (CH_3COONa), γιατί στόχος ήταν τα βακτήρια να χρησιμοποιήσουν για την ανάπτυξή τους το οργανικό φορτίο καθώς και τις φαινολικές ενώσεις του αποβλήτου. Σε αυτή τη φιάλη, και μετά από μερικές ανανεώσεις, μετρώντας τις συγκεντρώσεις του d-COD και των διαλυτών φαινολικών ενώσεων αναγμένων σε mg συριγγικού οξέως/L, παρατηρήθηκε απομάκρυνση και στις δύο αυτές παραμέτρους, της τάξεως περίπου 78%, σε διάρκεια 38 ημερών (Σχήμα 9.1).





Σχήμα 9.1: Αποδόμηση φαινολικών ενώσεων και d-COD από εγκλιματισμένα βακτήρια σε απόβλητο ελαιοτριβείου

Η μείωση στις τιμές των παραμέτρων που μετρούσαμε, υποδεικνύει ότι τα βακτήρια είχαν αναπτυχθεί και είχαν εγκλιματιστεί στις φαινολικές ενώσεις.

Καθόλη τη διάρκεια των πειραμάτων, η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή στους 25 ± 0.5 °C. Το pH κυμαινόταν μεταξύ 7.3 και 7.5. Μηχανικός αερισμός με τη βοήθεια αεραντλίας, εξασφάλιζε αερισμό στη φιάλη.

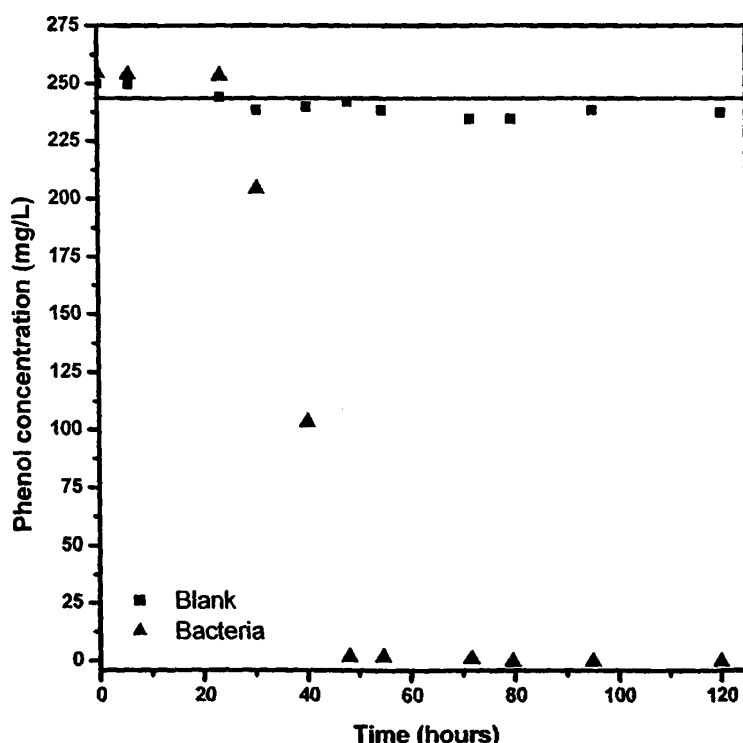
9.4 Ταυτοποίηση βακτηρίων

Σε αυτή τη χρονική στιγμή πάρθηκαν δείγματα από τη φιάλη, από όπου έγινε απομόνωση βακτηρίων. Μετά την απομόνωσή τους σε τριβλία Petri, οι καθαρές πλέον καλλιέργειες στάλθηκαν για αλληλούχιση του 16S rDNA γονιδίου τους. Τα αποτελέσματα της αλληλούχισης έδειξαν ότι τα επικρατώντα βακτήρια στη φιάλη, ικανά στην αποδόμηση των φαινολικών ενώσεων, ήταν του γένους *Alcaligenes* και *Acinetobacter*.

Η παραπάνω διεργασία πραγματοποιήθηκε σε συνεργασία με το εργαστήριο Μοριακής Βιολογίας και Βιοχημείας του Αν. Καθηγητή Κ. Μπούρτζη.

9.5 Έλεγχος φυσικοχημικής απομάκρυνσης φαινόλης

Επειδή όμως η διάρκεια του πειράματος (Σχήμα 9.1) ήταν αρκετά μεγάλη (38 ημέρες), θεωρήθηκε ότι η απομάκρυνση των φαινολικών ενώσεων και του διαλυτού COD (d-COD), μπορεί να οφείλεται μόνο σε φυσικοχημικές διαδικασίες και όχι στη δράση των βακτηρίων. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε πείραμα ελέγχου της φυσικοχημικής οξείδωσης της απλούστερης φαινολικής ένωσης, της φαινόλης C_6H_5OH . Έτσι παρασκευάσαμε 2 φιάλες 1L όπου προσθέσαμε 250 ppm φαινόλης και τις κατάλληλες ποσότητες θρεπτικών (N:P:Mg), εκ των οποίων μόνο στη μία έγινε προσθήκη εμβολίου από την φιάλη με τα εγκλιματισμένα σε απόβλητο ελαιοτριβείου βακτήρια, ενώ η άλλη χρησιμοποιήθηκε ως Τυφλό, χωρίς την προσθήκη βακτηρίων.

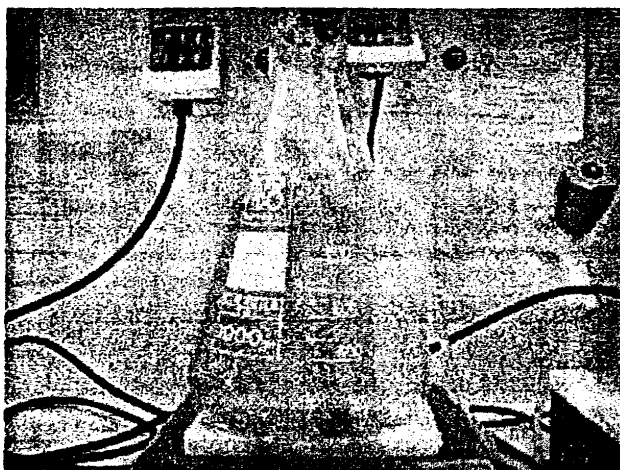


Σχήμα 9.2: Έλεγχος φυσικοχημικής απομάκρυνσης φαινόλης

Από το Σχήμα 9.2 φαίνεται ότι η φαινόλη δεν απομακρύνεται φυσικοχημικά, και άρα η απομάκρυνση των φαινολικών στη φιάλη με το αραιωμένο απόβλητο ελαιοτριβείου, οφειλόταν στη δράση των βακτηρίων.

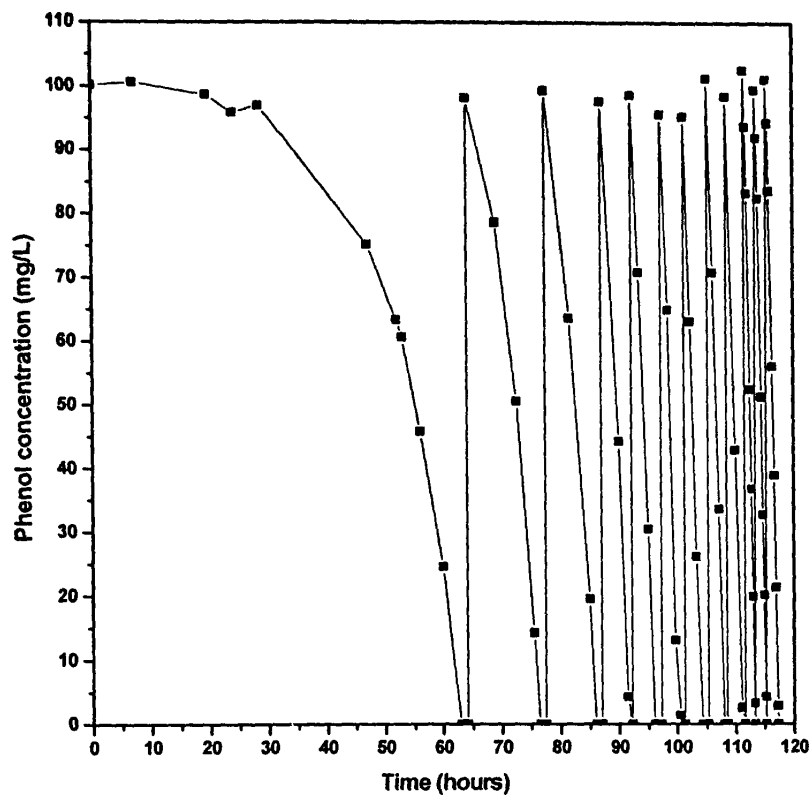
9.6 Πειράματα άντλησης-πλήρωσης με φαινόλη σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου με βακτήρια σε αιώρηση

Εφόσον παρατηρήθηκε ότι τα βακτήρια μπορούν να απομακρύνουν την φαινόλη με ικανοποιητικό ρυθμό, αποφασίστηκε μια σειρά πειραμάτων «άντλησης-πλήρωσης» σε φιάλες με την απλή φαινόλη. Με τον όρο άντληση-πλήρωση χαρακτηρίζεται η διαδικασία όπου στις φιάλες 1 L που χρησιμοποιήθηκαν ως αντιδραστήρες (Σχήμα 9.3), κάθε φορά που μηδενιζόταν η συγκέντρωση της φαινόλης, γινόταν αφαίρεση συγκεκριμένου όγκου 300 ml, προσθέτοντας εκ νέου 300 ml με πυκνό διάλυμα φαινόλης και θρεπτικών, επιτυγχάνοντας την επιθυμητή αρχική συγκέντρωση φαινόλης στη φιάλη.



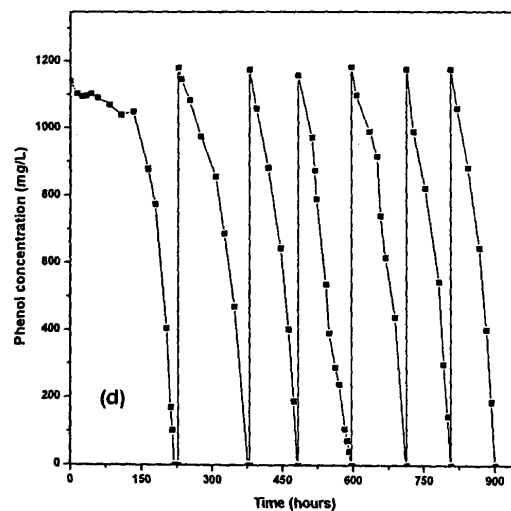
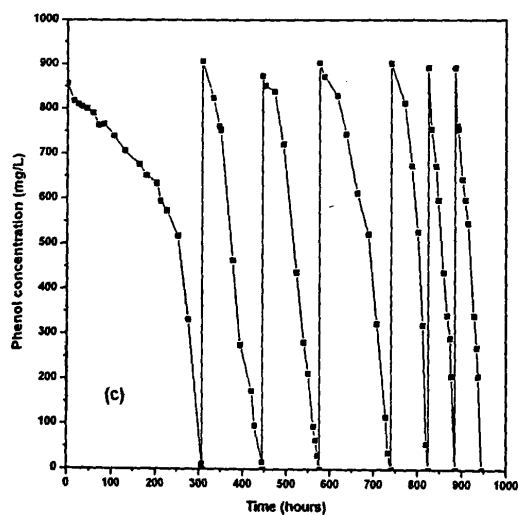
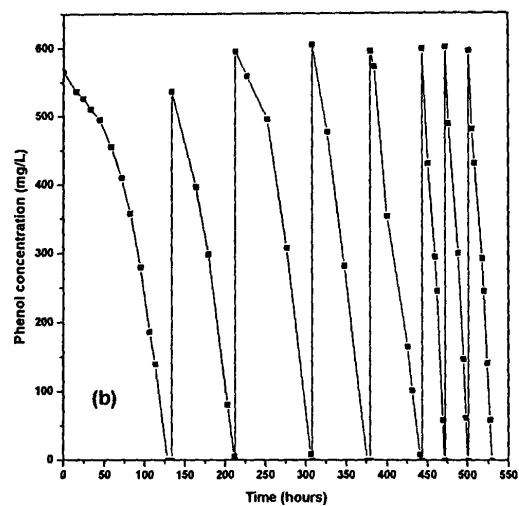
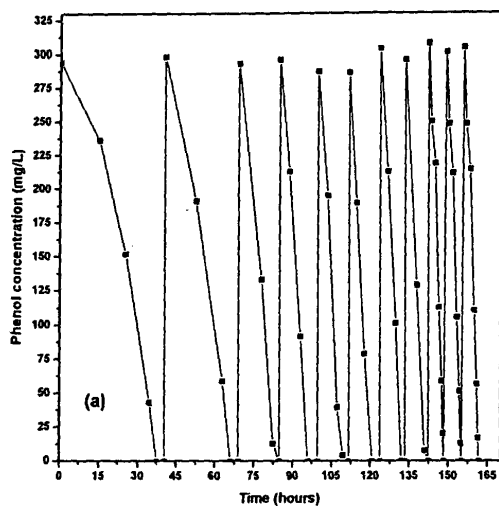
Σχήμα 9.3 : Φιάλη διεξαγωγής πειράματος «άντλησης-πλήρωσης»

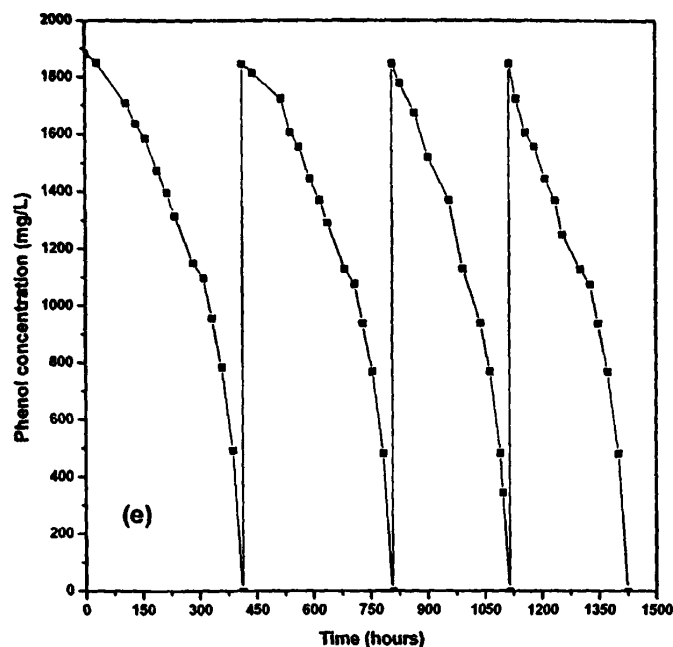
Ξεκινώντας με την συγκέντρωση των 100 ppm και μετά από αρκετούς κύκλους λειτουργίας, παρατηρήθηκε στους τελευταίους κύκλους, σε σταθερή κύκλο προς κύκλο κατάσταση, ο ελάχιστος χρόνος απομάκρυνσης των 100 ppm, να είναι περίπου στις 2 h (Σχήμα 9.4).



Σχήμα 9.4: Επαναλαμβανόμενοι κύκλοι λειτουργίας άντλησης-πλήρωσης για συγκέντρωση τροφοδοσίας 100 ppm φαινόλης

Ανάλογα πειράματα έγιναν και για μεγαλύτερες των 100 ppm συγκεντρώσεις, για περίπου 300, 600, 900, 1200 και 1850 ppm φαινόλης (Σχήμα 9.5).

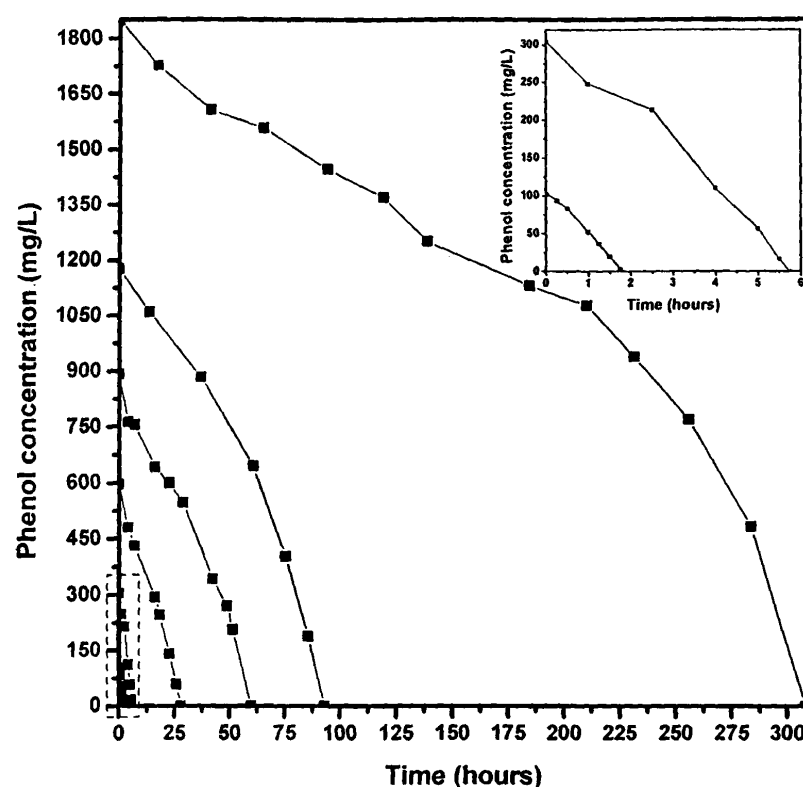




Σχήμα 9.5: Επαναλαμβανόμενοι κύκλοι λειτουργίας άντλησης-πλήρωσης για συγκεντρώσεις τροφοδοσίας α) 300, β) 600, γ) 900, δ) 1200, και ε) 1850 ppm φαινόλης.

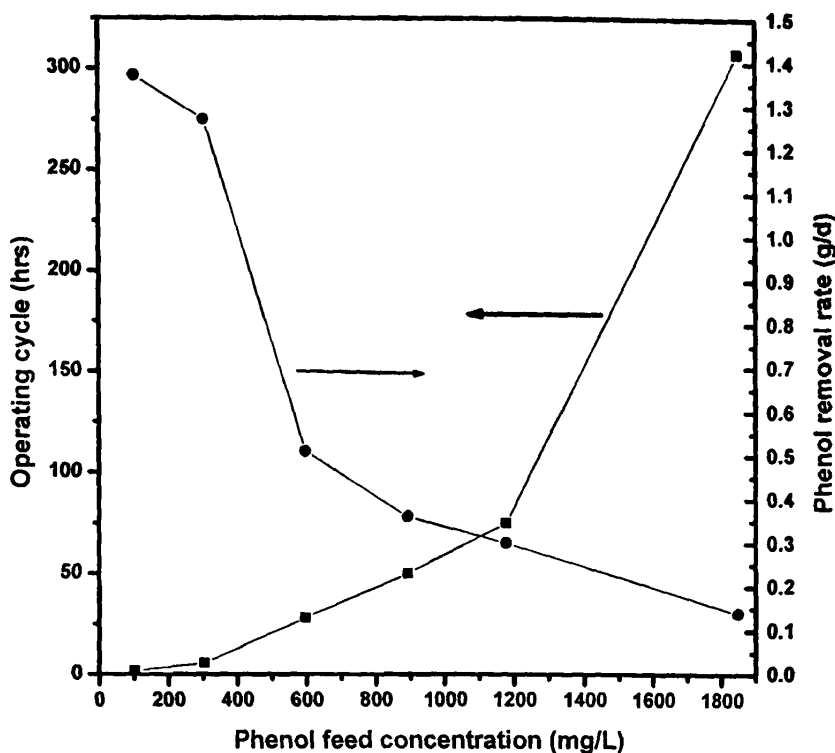
Στο Σχήμα 9.6 που ακολουθεί, αποτυπώνονται οι τελευταίοι κύκλοι λειτουργίας για κάθε συγκέντρωση τροφοδοσίας φαινόλης, όπου παρατηρήθηκε και ο ελάχιστος χρόνος απομάκρυνσης.

Από το σχήμα φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις των 1200 και 1850 ppm, καταναλώνονται σε περίπου 100 και 300 hrs, αντίστοιχα. Αυτά τα χρονικά διαστήματα είναι πράγματι αρκετά μεγάλα. Μπορεί όμως να παρατηρηθεί ότι αυξάνοντας τη συγκέντρωση τροφοδοσίας από τα 1200 στα 1850 ppm, δηλαδή κατά 1.5 φορές, ο χρόνος απομάκρυνσης αυτών των συγκεντρώσεων αυξάνεται κατά 3 φορές (από 100 στις 300 hrs). Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η φαινόλη για υψηλές συγκεντρώσεις γίνεται παρεμποδιστικό υπόστρωμα για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών.



Σχήμα 9.6: Συγκεντρωτικό διάγραμμα αποδόμησης φαινόλης στις φιάλες σε λειτουργία άντλησης-πλήρωσης.

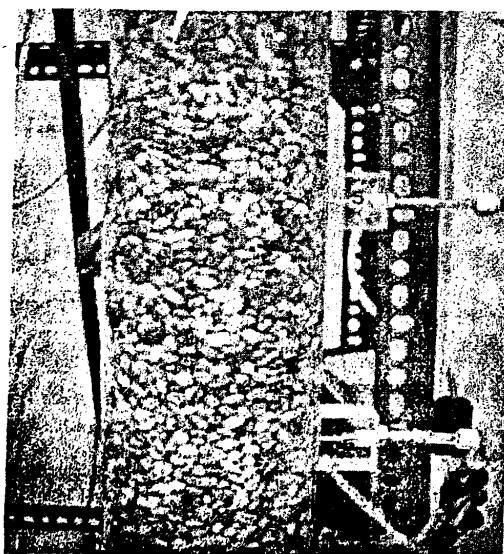
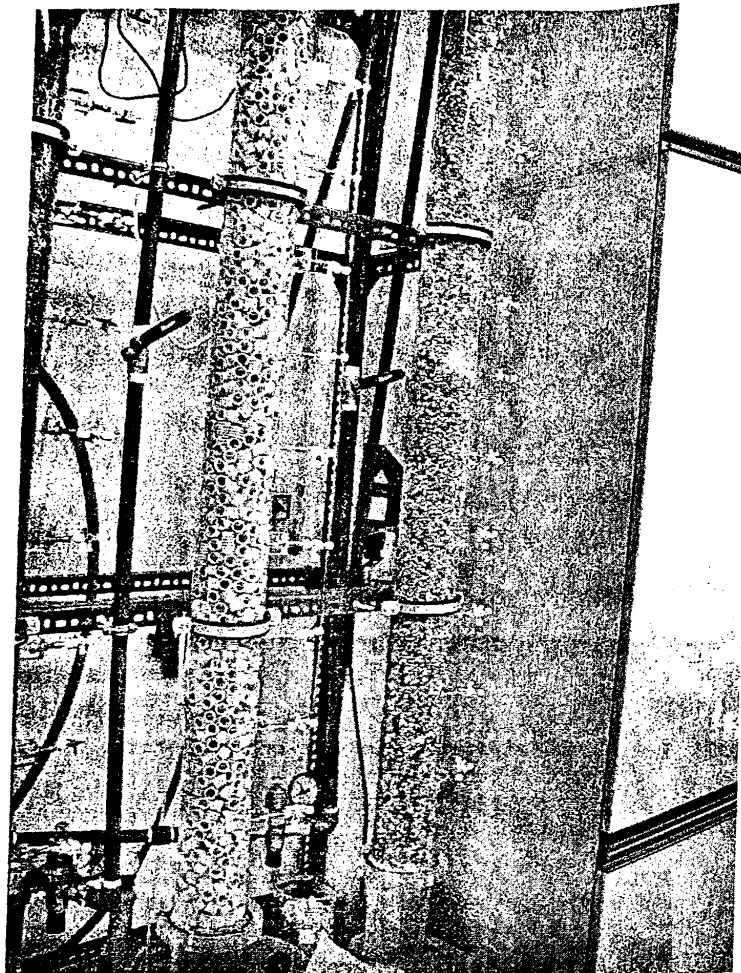
Η τοξικότητα αυτή μπορεί να διακριθεί καλύτερα και στο ακόλουθο λειτουργικό διάγραμμα της φαινόλης για τις φιάλες (Σχήμα 9.7). Στον αριστερό κατακόρυφο άξονα φαίνεται η ελάχιστη χρονική διάρκεια απομάκρυνσης για κάθε συγκέντρωση τροφοδοσίας, ενώ στον δεξιό κατακόρυφο άξονα φαίνεται ο ρυθμός απομάκρυνσης της φαινόλης, πάλι για κάθε συγκέντρωση τροφοδοσίας. Τα βέλη στο διάγραμμα δείχνουν σε ποιον κατακόρυφο άξονα αναφέρεται η κάθε καμπύλη. Πιο συγκεκριμένα, τα μαύρα συμπαγή τετράγωνα αναφέρονται στη χρονική διάρκεια των κύκλων λειτουργίας, ενώ οι μαύροι συμπαγείς κύκλοι αναφέρονται στον ρυθμό απομάκρυνσης της φαινόλης. Από το διάγραμμα λοιπόν παρατηρείται ότι αύξηση στη συγκέντρωση τροφοδοσίας πάνω από τα 300 ppm, επιφέρει δραστική μείωση στο ρυθμό απομάκρυνσης της φαινόλης, γεγονός που δείχνει ακριβώς αυτό, ότι η φαινόλη σε υψηλές συγκεντρώσεις γίνεται παρεμποδιστική για την ανάπτυξη των βακτηρίων. Ενδεικτικά, φαίνεται ότι τα 1000 ppm φαινόλης στις φιάλες καταναλώνονται σε 63 h περίπου.



Σχήμα 9.7: Λειτουργικό διάγραμμα φαινόλης σε φιάλες

9.7 Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης

Ως αντιδραστήρας σταθερής κλίνης χρησιμοποιήθηκε μια στήλη από Plexiglas με διαστάσεις 160 cm ύψος και 9 cm εσωτερική διάμετρο (Σχήμα 9.8). Το πληρωτικό υλικό στον αντιδραστήρα αποτελούνταν από ασβεστολιθικά χαλίκια με μέση διάμετρο 5.75 mm, ειδική επιφάνεια (A_s) $1123 \text{ m}^2/\text{m}^3$ και πορώδες (ε) 0.36. Τα χαλίκια προέρχονταν από την παραλία Άγιος Ιωάννης στο νησί της Λευκάδας. Το ύψος του πληρωτικού υλικού στο φίλτρο έφτανε τα 143 cm. Πριν την έναρξη των πειραμάτων, το πληρωτικό υλικό στον αντιδραστήρα ξεπλύθηκε με νερό από το δίκτυο της πόλης για 48 ώρες. Κατά βάθος του φίλτρου υπήρχαν 10 βαλβίδες δειγματοληψίας, για τη μέτρηση της συγκεντρώσεως της φαινόλης στο υγρό ρεύμα. Έτσι ήταν δυνατή η πειραματική εκτίμηση της συγκέντρωσης της φαινόλης κατά βάθος του φίλτρου, και ο έλεγχος της ομογενοποίησής της στο υγρό ρεύμα. Εξαιτίας της υπερβολικής ανάπτυξης της βιομάζας, ήταν αναγκαία η εβδομαδιαία περίπου αντίστροφη πλύση του φίλτρου, για την αποφυγή φαινομένων φραξίματος των πόρων. Η αντίστροφη πλύση πραγματοποιούνταν με τη χρήση υψηλής ταχύτητας αέρα και νερού.



Σχήμα 9.8: Αντιδραστήρες σταθερής κλίνης (πάνω) – Πληρωτικό υλικό ασβεστολιθικό χαλίκι (κάτω).

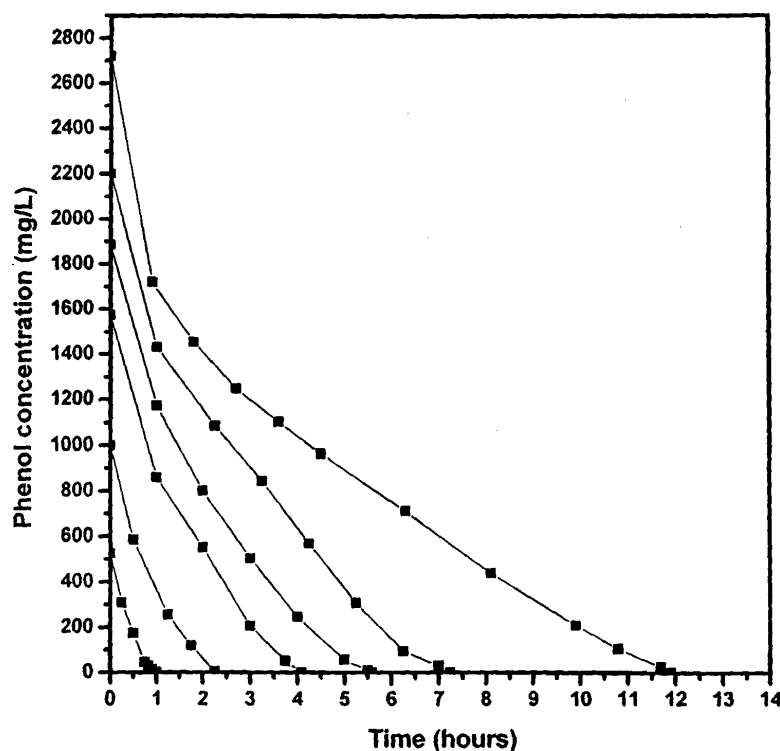
9.8 Περίοδος εκκίνησης του αντιδραστήρα σταθερής κλίνης

Για την εκκίνηση του αντιδραστήρα σταθερής κλίνης χρησιμοποιήθηκε εμβόλιο (50 ml/L λειτουργικού όγκου) από τη φιάλη, που περιείχε εγκλιματισμένα βακτήρια στην απλή φαινόλη, θρεπτικά συστατικά και διάλυμα φαινόλης, ώστε να εξασφαλιστεί η ανάπτυξη των βακτηρίων. Η αρχική συγκέντρωση φαινόλης που χρησιμοποιήθηκε στο φίλτρο ήταν 500 ppm. Επίσης, από τη βάση του φίλτρου παρεχόταν συνεχής αερισμός με τη χρήση μιας αντλίας. Όταν η συγκέντρωση της φαινόλης μηδενιζόταν εξαιτίας της κατανάλωσής της από τα βακτήρια, το φίλτρο άδειαζε εντελώς και ξαναγέμιζε με διάλυμα φαινόλης 500 ppm και θρεπτικά συστατικά. Σε κάθε τέτοιο νέο κύκλο γινόταν χρήση εμβολίου (50 ml/L λειτουργικού όγκου) από τον προηγούμενο κύκλο. Η ποσότητα αυτού του εμβολίου σταδιακά μειωνόταν, καθώς παρατηρούνταν βακτηριακή προσκόλληση στο πληρωτικό υλικό. Όταν τελικά σταμάτησε η προσθήκη εμβολίου στους νέους κύκλους, και το φίλτρο τελικά έφτασε σε μια σταθερή κύκλο προς κύκλο κατάσταση μετά από περίπου 30 ημέρες, έλαβαν χώρα τα πειράματα άντλησης-πλήρωσης. Μετά από ένα μεγάλο χρονικό διάστημα λειτουργίας των φίλτρων, εξαιτίας της ανάπτυξης της βιομάζας, ο λειτουργικός όγκος του φίλτρου με τα χαλίκια μειώθηκε στα 2 L από 2.5 L που ήταν αρχικά.

9.9 Πειράματα άντλησης-πλήρωσης με φαινόλη στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πληρωτικό υλικό ασβεστολιθικό χαλίκι.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν πειράματα άντλησης-πλήρωσης στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πληρωτικό υλικό ασβεστολιθικό χαλίκι. Η αρχική συγκέντρωση της φαινόλης ήταν 500 ppm. Χρειάστηκε να πραγματοποιηθούν αρκετοί επαναλαμβανόμενοι κύκλοι με την ίδια συγκέντρωση φαινόλης, μέχρι που τελικά η διάρκεια του κάθε κύκλου έφτασε στη 1 h για την απομάκρυνση αυτής της συγκέντρωσης φαινόλης. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για συγκεντρώσεις φαινόλης περίπου 1000, 1550, 1900, 2200 και 2720 ppm. Στο Σχήμα 9.9 που ακολουθεί αποτυπώνονται οι τελευταίοι κύκλοι λειτουργίας για κάθε συγκέντρωση τροφοδοσίας φαινόλης, όπου παρατηρήθηκε και ο ελάχιστος χρόνος απομάκρυνσης.





Σχήμα 9.9: Συγκεντρωτικό διάγραμμα αποδόμησης φαινόλης στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πληρωτικό υλικό ασβεστολιθικό χαλίκι.

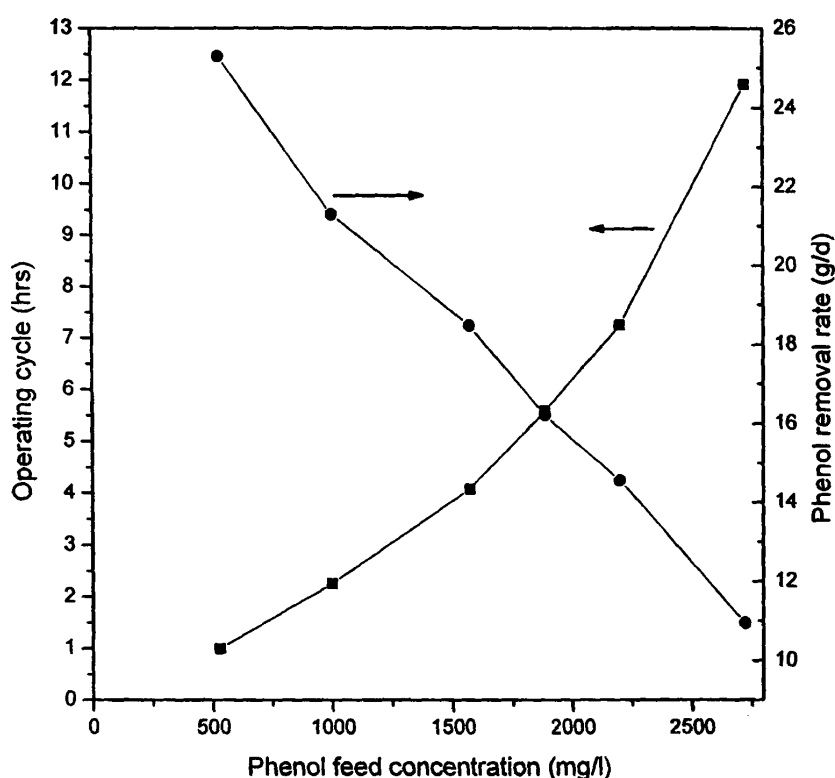
Μια πρώτη παρατήρηση από το Σχήμα 9.9 είναι ότι οι συγκεντρώσεις τροφοδοσίας φαινόλης καταναλώνονται σε μερικές μόνο ώρες, σε σύγκριση με τη χρονική διάρκεια των μερικών ημερών, που παρατηρήθηκε στις φιάλες όπου τα βακτήρια βρισκόταν σε αιώρηση. Επίσης στο φίλτρο έγινε δυνατό να αυξηθεί η συγκέντρωση της φαινόλης ακόμη και μέχρι την αρκετά υψηλή τιμή των 2720 ppm, χωρίς να φαίνεται ότι αυτή η συγκέντρωση δρα ιδιαίτερα παρεμποδιστικά για τη δράση των βακτηρίων. Επομένως γίνεται αντιληπτό ότι οι διεργασίες προσκολλημένης ανάπτυξης μειώνουν σημαντικά την παρεμπόδιση της φαινόλης στην ανάπτυξη των βακτηρίων.

Αυτό φαίνεται καλύτερα και από το αντίστοιχο λειτουργικό διάγραμμα (Σχήμα 9.10) για το φίλτρο με το ασβεστολιθικό χαλίκι, όπου ο ρυθμός απομάκρυνσης της φαινόλης σε σχέση με την συγκέντρωση τροφοδοσίας, μειώνεται σχεδόν γραμμικά. Ενδεικτικά πάλι μπορεί να φανεί ότι στο φίλτρο με το ασβεστολιθικό χαλίκι τα 1000 ppm φαινόλης καταναλώνονται σε 2.25 hrs, ενώ στις φιάλες τα 1000 ppm καταναλώθηκαν σε 63 hrs.



Παρατηρείται δηλαδή η σημασία που έχει το πληρωτικό υλικό ως μέσο προσκόλλησης των βακτηρίων, αυξάνοντας κατά πολύ τη συγκέντρωση της βιομάζας στο σύστημα και οδηγώντας τελικά σε μεγαλύτερες αποδόσεις. Πιο συγκεκριμένα, η μετρούμενη βιομάζα στον αντιδραστήρα με πληρωτικό υλικό το ασβεστολιθικό χαλίκι έφτασε περίπου τα 7.5 g biomass/L αντιδραστήρα. Ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης στον αντιδραστήρα με το χαλίκι φτάνει τα 25.3 g phenol/d για την συγκέντρωση των 500 ppm.

Το μικρό πορώδες του φίλτρου με το χαλίκι και η υπερβολική ανάπτυξη της βιομάζας ήταν οι κυριότερες αιτίες δημιουργίας φαινομένων φραξίματος των πόρων, έτσι ήταν αναγκαία η συχνή αντίστροφη πλύση του φίλτρου.

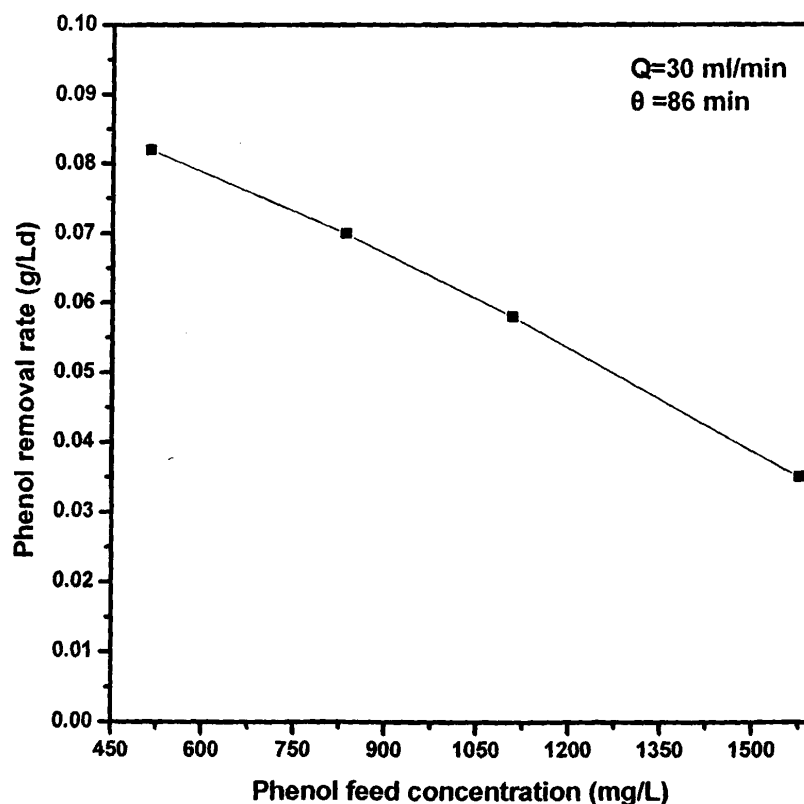


Σχήμα 9.10 : Λειτουργικό διάγραμμα φαινόλης για το φίλτρο με το ασβεστολιθικό χαλίκι

9.10 Πειράματα συνεχούς λειτουργίας με φαινόλη στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πληρωτικό υλικό ασβεστολιθικό χαλίκι

Εκτός από πειράματα άντλησης-πλήρωσης, στο φίλτρο με το ασβεστολιθικό χαλίκι εφαρμόστηκε και η συνεχής λειτουργία. Η παροχή ρυθμίστηκε στα 30 ml/min, και η ροή

στον αντιδραστήρα γινόταν από πάνω προς τα κάτω. Προκειμένου να αυξήσουμε τον υδραυλικό χρόνο παραμονής του αντιδραστήρα, η έξοδος του τοποθετήθηκε στο ύψος του πληρωτικού υλικού το οποίο κατά συνέπεια ήταν εξολοκλήρου πλημμυρισμένο. Με τον τρόπο αυτό, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής στο φίλτρο αυξήθηκε στα 86 min. Κατά τη συνεχή λειτουργία δεν παρεχόταν συνεχής αερισμός γιατί προκαλούσε προβλήματα στη ροή του υγρού στον αντιδραστήρα. Οι συγκεντρώσεις φαινόλης στην είσοδο που εξετάστηκαν ήταν 512, 835, 1108, και 1577 ppm. Από το Σχήμα 9.11 που ακολουθεί παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση εισόδου, ο ρυθμός απομάκρυνσης φαινόλης μειώνεται, όπως άλλωστε αναμενόταν. Γενικά όμως οι ρυθμοί απομάκρυνσης που παρατηρήθηκαν είναι κατά πολύ μικρότεροι από αυτούς που βρέθηκαν στο φίλτρο με το ασβεστολιθικό χαλίκι, κατά τη λειτουργία άντλησης-πλήρωσης.



Σχήμα 9.11: Πείραμα συνεχούς λειτουργίας στον αντιδραστήρα με το ασβεστολιθικό χαλίκι.

9.11 Συμπεράσματα

Από τα πειράματα που διεξάχθηκαν στο κεφάλαιο αυτό, μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Διεργασίες προσκολλημένης ανάπτυξης παρέχουν ανθεκτικότητα σε υψηλές συγκεντρώσεις φαινόλης, μειώνοντας την παρεμπόδιση και οδηγώντας σε μεγαλύτερους ρυθμούς απομάκρυνσης, σε σχέση με τις διεργασίες αιωρούμενης ανάπτυξης.
- Η λειτουργία άντλησης-πλήρωσης στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πληρωτικό υλικό ασβεστολιθικό χαλίκι απέδωσε μεγαλύτερους ρυθμούς απομάκρυνσης της φαινόλης, σε σύγκριση με τη συνεχή λειτουργία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΟΥ
ΤΡΟΠΟΥ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ
ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΚΛΙΝΗΣ ΣΤΗΝ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΦΑΙΝΟΛΗΣ**



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΤΡΟΠΟΥ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΚΛΙΝΗΣ ΣΤΗΝ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΦΑΙΝΟΛΗΣ

10.1 Σκοπός των πειραμάτων

Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πληρωτικό υλικό το χαλίκι, παρουσιαζόταν συχνά το φαινόμενο φραξίματος των πόρων εξαιτίας της υπερβολικής ανάπτυξης της βιομάζας. Έτσι, το μικρό πορώδες του φίλτρου με το χαλίκι καθιστούσε αναγκαία τη συχνή αντίστροφη πλύση του. Το συγκεκριμένο είδος φίλτρου είναι δύσκολο να λειτουργήσει σε βιομηχανική κλίμακα, εξαιτίας του μικρού πορώδους. Για να ξεπεραστούν τα προβλήματα φραξίματος των πόρων, πραγματοποιήθηκαν πειράματα άντλησης-πλήρωσης σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, με πληρωτικό υλικό αυτή τη φορά, πλαστικούς σωλήνες. Με τον τρόπο αυτό γίνεται δυνατή η επιλογή του βέλτιστου πληρωτικού υλικού από αυτά που εξετάστηκαν, καθώς και του τρόπου λειτουργίας του αντιδραστήρα, αφού εξετάστηκε και η λειτουργία άντλησης-πλήρωσης με την προσθήκη ανακυκλοφορίας.

10.2 Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης με πλαστικό πληρωτικό υλικό

Στην περίπτωση αυτή ως αντιδραστήρας σταθερής κλίνης χρησιμοποιήθηκε μια στήλη από Plexiglas πανομοιότυπη με αυτήν που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα με πληρωτικό υλικό το ασβεστολιθικό χαλίκι. Το πληρωτικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε σε αυτόν τον αντιδραστήρα ήταν πλαστικοί σωλήνες με πτυχώσεις κομμένοι σε κομμάτια. Η επιλογή του συγκεκριμένου πληρωτικού υλικού έγινε αφού αποτελεί φθηνό ηλεκτρολογικό υλικό που εύκολα μπορεί να προμηθευτεί στο εμπόριο. Τα κομμάτια των πλαστικών σωλήνων είχαν εσωτερική διάμετρο 1.6 cm, 0.2 cm μήκος, ειδική επιφάνεια (A_s) $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$, ενώ το πορώδες του φίλτρου βρέθηκε (ε) 0.8 (Σχήμα 10.1). Το ύψος του πληρωτικού υλικού στον αντιδραστήρα έφτανε τα 143 cm.



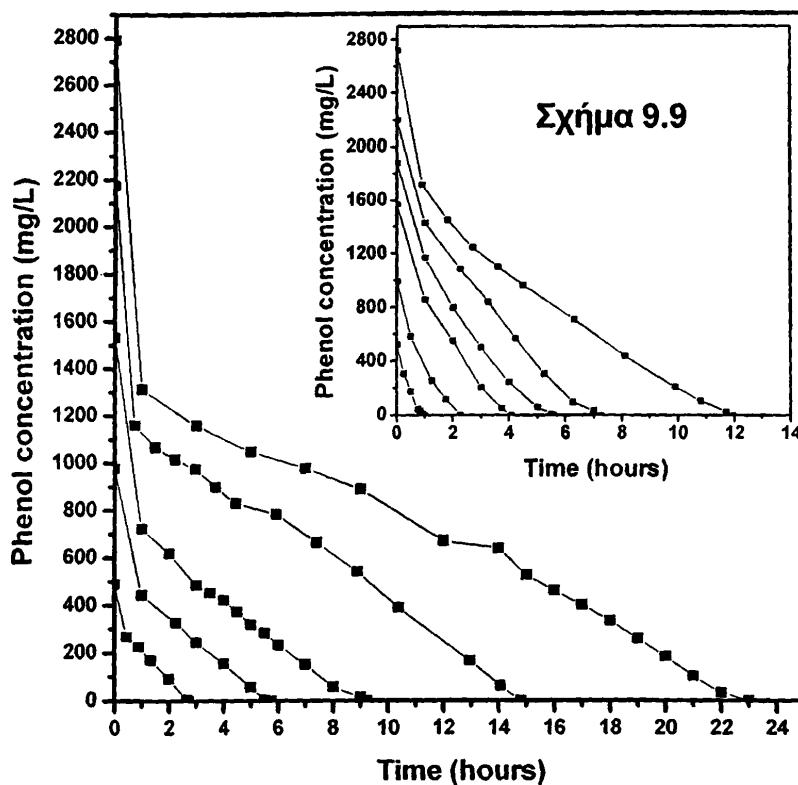
Σχήμα 10.1: Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης με πληρωτικό υλικό πλαστικό σωλήνα

10.3 Περίοδος εκκίνησης των αντιδραστήρων σταθερής κλίνης με πλαστικό πληρωτικό υλικό

Για την εκκίνηση του αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με το πλαστικό πληρωτικό υλικό ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με αυτήν που ακολουθήθηκε στο φίλτρο με το ασβεστολιθικό χαλίκι. Μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα λειτουργίας του αντιδραστήρα, εξαιτίας της ανάπτυξης της βιομάζας, ο λειτουργικός όγκος του φίλτρου με τους πλαστικούς σωλήνες μειώθηκε στα 3.25 L από περίπου 4.25 L που ήταν αρχικά.

10.4 Πειράματα άντλησης-πλήρωσης με φαινόλη στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πληρωτικό υλικό πλαστικούς σωλήνες

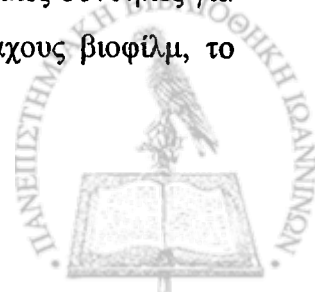
Η αρχική συγκέντρωση φαινόλης ήταν 500 ppm. Χρειάστηκε να γίνουν αρκετοί επαναλαμβανόμενοι κύκλοι με την ίδια συγκέντρωση φαινόλης, μέχρι που τελικά η διάρκεια του κάθε κύκλου έφτασε στις 2.72 h για την απομάκρυνση αυτής της συγκέντρωσης φαινόλης, σε σύγκριση με τη διάρκεια της 1 h, που παρατηρήθηκε στο φίλτρο με το χαλίκι. Στο Σχήμα 10.2 απεικονίζεται η διάρκεια των κύκλων με διάφορες συγκεντρώσεις φαινόλης (500, 1000, 1550, 2200 και 2750 ppm).



Σχήμα 10.2 : Συγκεντρωτικό διάγραμμα αποδόμησης φαινόλης σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πλαστικό πληρωτικό υλικό

Η σύγκριση ανάμεσα στην απόδοση των δύο διαφορετικών πληρωτικών υλικών (Σχήμα 10.2) δείχνει καθαρά την επίδραση της ειδικής επιφάνειας του πληρωτικού υλικού στη βιοαποδόμηση της φαινόλης. Στην περίπτωση του αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, με πληρωτικό υλικό πλαστικούς σωλήνες, η διάρκεια του κάθε λειτουργικού κύκλου για τον μηδενισμό της συγκέντρωσης της φαινόλης, είναι διπλάσια από ότι στην περίπτωση του φίλτρου με τα χαλίκια. Η διαφορά αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι η ειδική επιφάνεια των χαλικιών είναι μεγαλύτερη από την ειδική επιφάνεια των πλαστικών σωλήνων.

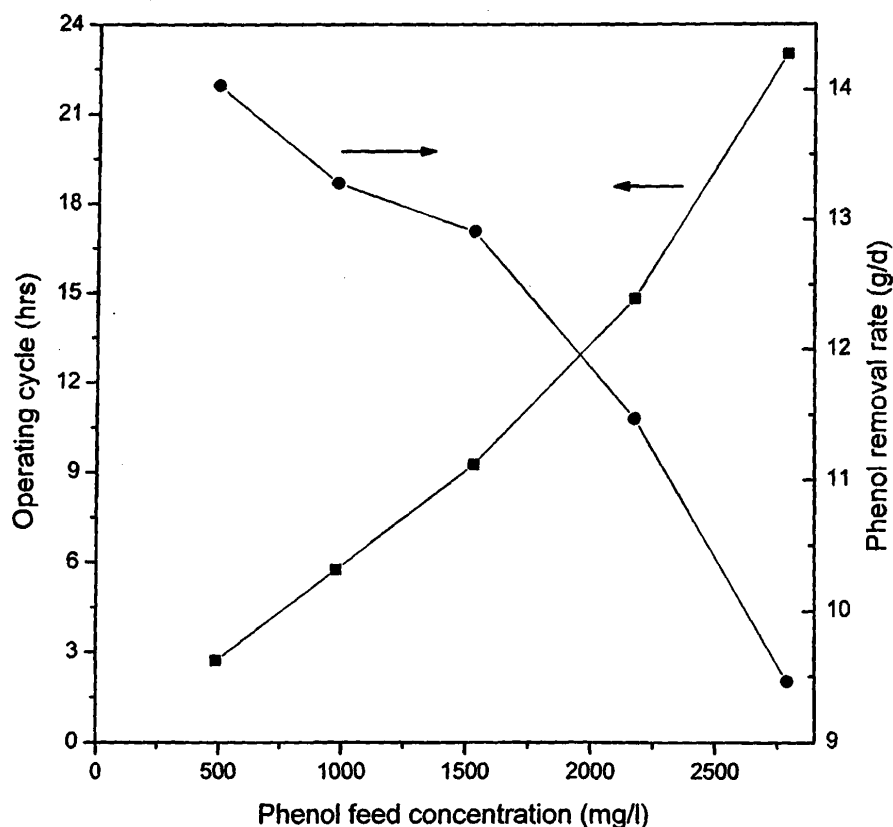
Και στα δύο Σχήματα (9.9 και 10.2) παρατηρείται μια απότομη μείωση της συγκέντρωσης της φαινόλης στην αρχή του κάθε λειτουργικού κύκλου, ενώ στην περίπτωση των πλαστικών σωλήνων η πτώση είναι μεγαλύτερη από ότι στην περίπτωση των χαλικιών. Η μείωση αυτή αποδίδεται στην προσρόφηση της φαινόλης μέσα στο βιοφίλμ, καθώς και σε ένα ποσοστό αραίωσης του εισερχομένου διαλύματος στο υδαρές βιοφίλμ. Το υψηλό πορώδες του φίλτρου με τους πλαστικούς σωλήνες παρέχει κατάλληλες περιβαλλοντικές συνθήκες για την ανάπτυξη του βιοφίλμ, οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό μεγάλου πάχους βιοφίλμ, το



οποίο μπορούμε να το παρατηρήσουμε οπτικά. Η σύσταση του βιοφίλμ περιέχει ενεργή και ανενεργή βιομάζα, ειδικότερα κοντά στην επιφάνεια των πλαστικών σωλήνων. Αντίθετα, στην περίπτωση του φίλτρου με τα χαλίκια, η υπερβολική ανάπτυξη του βιοφίλμ περιορίζεται από τις φυσαλίδες του αέρα, με αποτέλεσμα το πάχος του να είναι λεπτότερο και η σύστασή του να είναι περισσότερο ενεργή. Έτσι, στους πλαστικούς σωλήνες το παχύτερο βιοφίλμ προσροφά αρχικά υψηλότερη συγκέντρωση φαινόλης. Όμως, αυτό το βιοφίλμ δεν είναι εξολοκλήρου ενεργό και η ειδική επιφάνεια των πλαστικών σωλήνων είναι μικρότερη από αυτή των χαλικιών, με αποτέλεσμα σε αυτή την περίπτωση ο μηδενισμός της συγκέντρωσης της φαινόλης να διαρκεί περισσότερο χρόνο.

Για τον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πληρωτικό υλικό πλαστικούς σωλήνες, παρουσιάζεται στο Σχήμα 10.3, η διάρκεια του κάθε λειτουργικού κύκλου σε αντιστοιχία με το μέγιστο ρυθμό απομάκρυνσης των διάφορων συγκεντρώσεων φαινόλης. Σε αυτή την περίπτωση ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης της φαινόλης δύσκολα φτάνει στα 14.03 g phenol/d για τη συγκέντρωση των 500 ppm. Το παραπάνω γεγονός οφείλεται στην επίδραση της ειδικής επιφάνειας του πληρωτικού υλικού στην απόδοση της βιοαποικοδόμησης της φαινόλης.

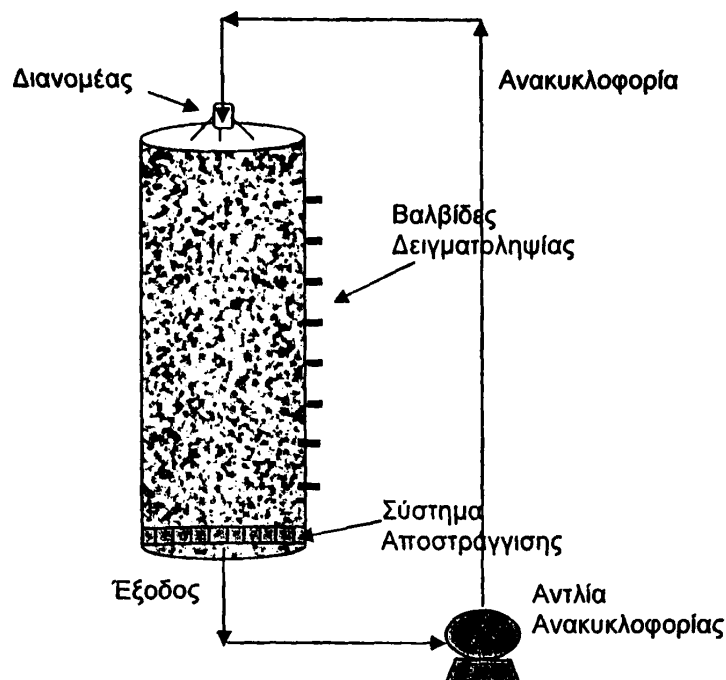




Σχήμα 10.3: Λειτουργικό διάγραμμα φαινόλης για το φίλτρο με πληρωτικό υλικό πλαστικούς σωλήνες.

10.5 Πειράματα άντλησης-πλήρωσης με ανακυκλοφορία με φαινόλη στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πληρωτικό υλικό πλαστικούς σωλήνες

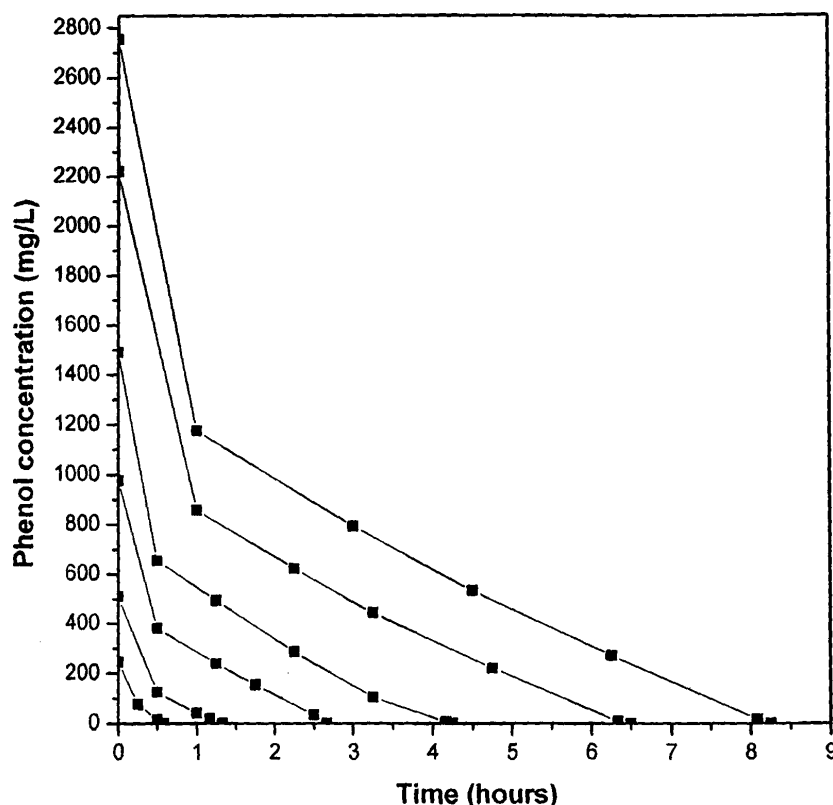
Όταν ολοκληρώθηκαν τα πειράματα άντλησης-πλήρωσης στο φίλτρο με τους πλαστικούς σωλήνες, προκειμένου να εξεταστεί μια ενδεχόμενη αύξηση του ρυθμού απομάκρυνσης της φαινόλης πραγματοποιήθηκε αλλαγή στον τρόπο λειτουργίας του, προσθέτοντας τη χρήση της ανακυκλοφορίας (Σχήμα 10.4).



Σχήμα 10.4: Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης με προσθήκη ανακυκλοφορίας

Το πλεονέκτημα αυτού του τρόπου λειτουργίας ήταν ότι δεν απαιτήθηκε η προσθήκη εξωτερικής πηγής μηχανικού αερισμού, καθώς το υγρό ρεύμα στον αντιδραστήρα οξυγονώνονταν φυσικά κατά την επαφή του με τον αέρα στον διανομέα, στην κορυφή του φίλτρου. Επιπλέον, με αυτό τον τρόπο λειτουργίας, ο όγκος του υγρού στον αντιδραστήρα παρέμενε καλύτερα ομογενοποιημένος, με αποτέλεσμα την καλύτερη αξιοποίηση του όγκου του φίλτρου. Αυτό συμβαίνει γιατί όταν το φίλτρο βρίσκεται σε λειτουργία άντλησης-πλήρωσης, είναι πιθανό μέσα στο μικροπεριβάλλον του βιοφίλμ να υπάρχουν περιοχές και κανάλια, όπου η συγκέντρωση της φαινόλης δεν είναι πλήρως ομογενοποιημένη. Είναι λοιπόν πιθανό, ότι με την προσθήκη της ανακυκλοφορίας, επιτυγχάνεται πλήρης ομογενοποίηση του υγρού ρεύματος μέσα στον αντιδραστήρα. Στο Σχήμα 10.5 φαίνεται η διάρκεια του κάθε λειτουργικού κύκλου, στην περίπτωση του φίλτρου με τους πλαστικούς σωλήνες, για τον τρόπο λειτουργίας της άντλησης – πλήρωσης με ανακυκλοφορία για διάφορες συγκεντρώσεις φαινόλης (500, 1000, 1500, 2200 και 2750 ppm). Παρατηρούμε ότι στην περίπτωση της ανακυκλοφορίας, ο μηδενισμός της συγκέντρωσης της φαινόλης πραγματοποιείται γρηγορότερα σε σχέση με τα δύο φίλτρα (χαλίκι και πλαστικό), όπου διξάχθηκαν πειράματα άντλησης-πλήρωσης χωρίς την προσθήκη ανακυκλοφορίας. Επίσης,

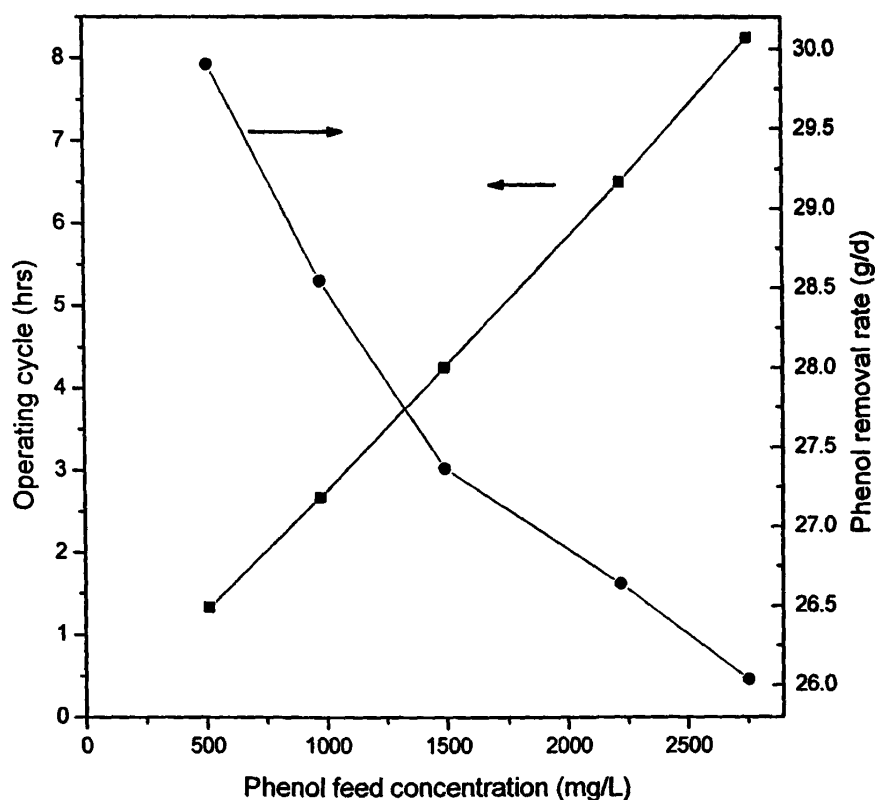
και στην περίπτωση της ανακυκλοφορίας, παρατηρείται έντονο το φαινόμενο της προσρόφησης της φαινόλης.



Σχήμα 10.5 : Συγκεντρωτικό διάγραμμα αποδόμησης φαινόλης με ανακυκλοφορία σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πλαστικό υλικό

Για τα πειράματα άντλησης-πλήρωσης με ανακυκλοφορία στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πληρωτικό υλικό πλαστικούς σωλήνες, απεικονίζεται στο Σχήμα 10.6 η διάρκεια του κάθε λειτουργικού κύκλου σε αντιστοιχία με το μέγιστο ρυθμό απομάκρυνσης φαινόλης για τις διάφορες συγκεντρώσεις της. Ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης της φαινόλης έφτασε στα 29.9 g phenol/d για τη συγκέντρωση των 500 ppm, ξεπερνώντας έτσι το ρυθμό των 25.3 g phenol/d στο φίλτρο με τα χαλίκια για τα πειράματα άντλησης – πλήρωσης χωρίς ανακυκλοφορία, για την ίδια συγκέντρωση φαινόλης. Αυτός ο ρυθμός απομάκρυνσης είναι από τους υψηλότερους, που έχει αναφερθεί μέχρι τώρα στη βιβλιογραφία, στη βιολογική απομάκρυνση της φαινόλης. Για παράδειγμα, οι Feitkenhauer et al. (2003) αναφέρουν ένα μέγιστο ρυθμό απομάκρυνσης 13.5 g phenol/d για συγκέντρωση τροφοδοσίας φαινόλης 188 ppm, χρησιμοποιώντας καθαρή καλλιέργεια από *Bacillus thermoleovorans*

μέσα σε 2 L αντιδραστήρα πλήρους ανάδευσης. Τέλος, οι Prieto et al. (2002) αναφέρουν ένα μέγιστο ρυθμό απομάκρυνσης 2.2 g phenol/d για συγκέντρωση τροφοδοσίας φαινόλης 200 ppm, χρησιμοποιώντας καλλιέργεια από *Rhodococcus erythropolis* μέσα σε 150 ml γυάλινων στηλών με πληρωτικό υλικό σφαιρίδια Biolite.



Σχήμα 10.6 : Λειτουργικό διάγραμμα φαινόλης για το φίλτρο με ανακυκλοφορία με πληρωτικό υλικό πλαστικούς σωλήνες

10.6 Σύγκριση ρυθμών απομάκρυνσης φαινόλης στους διάφορους τύπους αντιδραστήρες που χρησιμοποιήθηκαν, και στους διάφορους τρόπους λειτουργίας

Πίνακας 10.1 : Σύγκριση ρυθμών απομάκρυνσης φαινόλης στους διάφορους τύπους αντιδραστήρων.

Τύπος αντιδραστήρα	Συγκέντρωση φαινόλης (mg/L)	Ρυθμός απομάκρυνσης (g/day)
Φιάλες (άντληση-πλήρωση)	103	1.37
	305	1.27
	596	0.51
	892	0.36
	1848	0.14
Φίλτρο με χαλίκι (άντληση-πλήρωση)	526.59	25.30
	998.64	21.31
	1572.26	18.48
	1884.77	16.21
	2198.9	14.56
Φίλτρο με πλαστικούς σωλήνες (άντληση-πλήρωση)	2721.01	10.95
	489.29	14.03
	978.64	13.28
	1531.06	12.91
	2175.57	11.47
Φίλτρο με πλαστικούς σωλήνες (άντληση-πλήρωση με ανακυκλοφορία)	2789.71	9.46
	510.75	29.90
	976.14	28.54
	1491.48	27.36
	2220.42	26.64
	2753.77	26.04

Συγκρίνοντας τους παραπάνω ρυθμούς απομάκρυνσης φαινόλης σε g phenol/d (Πίνακας 10.1) για τους διάφορους τύπους αντιδραστήρων που χρησιμοποιήθηκαν, παρατηρείται ότι για παρόμοιες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας φαινόλης (περίπου 1000 ppm), ο ρυθμός απομάκρυνσης στο φίλτρο με το χαλίκι είναι σχεδόν διπλάσιος από αυτόν στο φίλτρο με το πλαστικό πληρωτικό υλικό, σε λειτουργία άντλησης-πλήρωσης. Επίσης, ο ρυθμός απομάκρυνσης στο φίλτρο με το χαλίκι σε λειτουργία άντλησης-πλήρωσης, βρέθηκε περίπου δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερος από αυτόν που παρατηρήθηκε στις φιάλες. Παρατηρείται ακόμη, ότι με τη μέθοδο άντλησης-πλήρωσης με ανακυκλοφορία στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πληρωτικό υλικό πλαστικούς σωλήνες, επιτεύχθηκε ρυθμός απομάκρυνσης της φαινόλης λίγο παραπάνω από το διπλάσιο σε σχέση με τη λειτουργία



άντλησης πλήρωσης χωρίς ανακυκλοφορία. Επίσης, με τη χρήση ανακυκλοφορίας επιτεύχθηκαν ρυθμοί απομάκρυνσης υψηλότεροι ακόμη και από αυτούς που παρατηρήθηκαν στον αντιδραστήρα με πληρωτικό υλικό το χαλίκι (μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια) σε λειτουργία άντλησης-πλήρωσης. Έτσι, η μέθοδος άντλησης-πλήρωσης στους αντιδραστήρες σταθερής κλίνης, με την προσθήκη ανακυκλοφορίας, κρίνεται ως ο πλέον αποτελεσματικός τρόπος λειτουργίας, από αυτούς που εξετάστηκαν, στην απομάκρυνση της φαινόλης.

10.7 Συμπεράσματα από τα πειράματα με την απλή φαινόλη

Κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων, η φαινόλη βιοαποδομήθηκε τόσο σε αντιδραστήρες αιωρούμενης ανάπτυξης όσο και σε αντιδραστήρες σταθερής κλίνης. Τα κυριότερα συμπεράσματα που μπορούν να εξαχθούν είναι τα εξής:

- Η χρήση γηγενών βακτηριακών πληθυσμών του καρπού της ελιάς παρέχει σημαντικό πλεονέκτημα στην αποδόμηση της φαινόλης.
- Ο απαιτούμενος χρόνος για πλήρη αποδόμηση της φαινόλης στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πληρωτικό υλικό χαλίκι είναι σχεδόν δύο τάξεις μεγέθους μικρότερος από αυτόν που παρατηρήθηκε στις φιάλες με βακτήρια σε αιώρηση.
- Ο απαιτούμενος χρόνος για την πλήρη αποδόμηση της φαινόλης στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με το χαλίκι, βρέθηκε να είναι περίπου ο μισός από αυτόν στο φίλτρο με το πλαστικό πληρωτικό υλικό.
- Παρατηρήθηκε ότι η ειδική επιφάνεια του πληρωτικού υλικού έχει ισχυρή επίδραση στον ρυθμό βιοαποικοδόμησης της φαινόλης.
- Ο χρόνος που απαιτείται για τον μηδενισμό της συγκέντρωσης της φαινόλης, για τα πειράματα άντλησης-πλήρωσης χωρίς ανακυκλοφορία στο φίλτρο με τα χαλίκια, είναι ο μισός από αυτόν που απαιτείται στο φίλτρο με τους πλαστικούς σωλήνες. Με την προσθήκη ανακυκλοφορίας, ο απαιτούμενος χρόνος για την πλήρη απομάκρυνση της φαινόλης μειώθηκε ακόμη περισσότερο, αποδομώντας την φαινόλη γρηγορότερα και από την περίπτωση του φίλτρου με το χαλίκι σε λειτουργία άντλησης-πλήρωσης.
- Τα πειράματα άντλησης-πλήρωσης με ανακυκλοφορία στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, αποτέλεσαν μια αποτελεσματική μέθοδο, γιατί ο όγκος του υγρού στον αντιδραστήρα παρέμενε αρκετά ομογενοποιημένος, με αποτέλεσμα την καλύτερη αξιοποίηση του όγκου του φίλτρου.



- Η προσκόλληση βιομάζας σε πληρωτικό υλικό, σε υψηλές συγκεντρώσεις φαινόλης, παρείχε υψηλούς ρυθμούς απομάκρυνσης (πάνω από 25.3 g phenol/d για τα χαλίκια, πάνω από 14.03 g phenol/d για τους πλαστικούς σωλήνες και πάνω από 29.9 g phenol/d για τους πλαστικούς σωλήνες με ανακυκλοφορία).

Η διαδικασία επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου περιλαμβάνει την απομάκρυνση των στερεών, την αερόβια αποικοδόμηση των οργανικών υλικών και την επεξεργασία του νερού. Η απομάκρυνση των στερεών γίνεται με τη βοήθεια του καθυστερημένου υαλοπέταλου, το οποίο συγκρατεί τα στερεά υλικά, ενώ το υγρό περνάει στο επόμενο στάδιο. Η αερόβια αποικοδόμηση γίνεται με τη βοήθεια του αερόθραλου, όπου το υγρό αναερόβια αποικοδομείται και το αέριο που παράγεται συλλέγεται και καίγεται. Η επεξεργασία του νερού γίνεται με τη βοήθεια του βιολογικού φίλτρου, το οποίο απομακρύνει τα υπολείμματα των οργανικών υλικών.

Το νερό που προκύπτει από την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου είναι καθαρό και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διάφορους σκοπούς. Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου είναι μια διαδικασία που είναι απαραίτητη για την προστασία του περιβάλλοντος και την υγεία των ανθρώπων.

Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου γίνεται με τη βοήθεια της βιολογικής επεξεργασίας, η οποία είναι μια διαδικασία που βασίζεται στην ανάπτυξη και την αναπαραγωγή των μικροβίων. Οι μικροβίοι καταναλώνουν τα οργανικά υλικά και τα μετατρέπουν σε απλά υλικά, όπως το νερό και το αέριο.

Η βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου είναι μια διαδικασία που είναι πολύ αποτελεσματική και οικονομική. Είναι επίσης μια διαδικασία που είναι πολύ φιλική προς το περιβάλλον, καθώς δεν παράγει καυσαέρια ή άλλους ρυπαντικούς παράγοντες.

Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου είναι μια διαδικασία που είναι απαραίτητη για την προστασία του περιβάλλοντος και την υγεία των ανθρώπων.

Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου γίνεται με τη βοήθεια της βιολογικής επεξεργασίας, η οποία είναι μια διαδικασία που βασίζεται στην ανάπτυξη και την αναπαραγωγή των μικροβίων. Οι μικροβίοι καταναλώνουν τα οργανικά υλικά και τα μετατρέπουν σε απλά υλικά, όπως το νερό και το αέριο.

Η βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου είναι μια διαδικασία που είναι πολύ αποτελεσματική και οικονομική. Είναι επίσης μια διαδικασία που είναι πολύ φιλική προς το περιβάλλον, καθώς δεν παράγει καυσαέρια ή άλλους ρυπαντικούς παράγοντες.

Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου είναι μια διαδικασία που είναι απαραίτητη για την προστασία του περιβάλλοντος και την υγεία των ανθρώπων. Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου γίνεται με τη βοήθεια της βιολογικής επεξεργασίας, η οποία είναι μια διαδικασία που βασίζεται στην ανάπτυξη και την αναπαραγωγή των μικροβίων. Οι μικροβίοι καταναλώνουν τα οργανικά υλικά και τα μετατρέπουν σε απλά υλικά, όπως το νερό και το αέριο.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

**ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΗΣ ΦΑΙΝΟΛΗΣ ΣΕ
ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΑΝΤΛΗΣΗΣ-ΠΛΗΡΩΣΗΣ ΜΕ ΤΗ
ΧΡΗΣΗ ΒΑΚΤΗΡΙΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΗΣ ΚΑΙ
ΠΡΟΣΚΟΛΛΗΜΕΝΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ,
ΠΡΟΕΡΧΟΜΕΝΩΝ ΑΠΟ ΤΟΝ ΕΛΑΙΟΚΑΡΠΟ**



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΗΣ ΦΑΙΝΟΛΗΣ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΑΝΤΛΗΣΗΣ-ΠΛΗΡΩΣΗΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΒΑΚΤΗΡΙΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΗΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΚΟΛΛΗΜΕΝΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ, ΠΡΟΕΡΧΟΜΕΝΩΝ ΑΠΟ ΤΟΝ ΕΛΑΙΟΚΑΡΠΟ

11.1 Σκοπός των πειραμάτων

Η μοντελοποίηση μπορεί να αποβεί χρήσιμη στην κατανόηση της συμπεριφοράς των βιολογικών διεργασιών, καθώς και στην πρόβλεψη των συγκεντρώσεων των συστατικών στο σύστημα. Αρκετά είναι τα μαθηματικά μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί για την ποσοτικοποίηση της παρεμπόδισης τοξικών υποστρώματων στην κινητική της μικροβιακής ανάπτυξης (Pawlowsky and Howell, 1973). Οι περισσότερες από αυτές τις εξισώσεις έχουν προέλθει από μοντέλα που αφορούν στην παρεμπόδιση υποστρώματος ενζυματικών αντιδράσεων, και περιλαμβάνουν έναν κοινό συντελεστή παρεμπόδισης υποστρώματος (K_i). Η εξίσωση του Haldane είναι αυτή που χρησιμοποιείται συχνότερα για την περιγραφή της κινητικής παρεμποδιστικής ανάπτυξης των μικροοργανισμών (Andrews, 1968, Pawlowsky and Howell, 1973, Szetela and Winnicki, 1981, D'Adamo et al., 1984, Rozich et al., 1985, Tang and Fan, 1987, Livingston and Chase, 1989, Nuhoglu and Yalcin, 2005, Hsien and Lin, 2005):

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{K_s + S + (S^2 / K_i)},$$

όπου μ είναι ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης, $\mu_{\max}$ ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης, S η συγκέντρωση υποστρώματος και K_s ο συντελεστής κορεσμού.

Η γνώση της κινητικής μικροβιακής ανάπτυξης κρίνεται απαραίτητη προκειμένου να γίνει βελτιστοποίηση της διεργασίας και της απόδοσης στην απομάκρυνση της φαινόλης. Το κεφάλαιο αυτό αφορά στην παρεμποδιστική από τη φαινόλη κινητική ανάπτυξης μικτής καλλιέργειας βακτηρίων, προερχόμενων από τον καρπό της ελιάς.

Ο κύριος στόχος ήταν να εκτιμηθούν οι κινητικές παράμετροι αυτής της μικτής βακτηριακής καλλιέργειας πραγματοποιώντας πειράματα διαλείποντος έργου (batch), και να εφαρμοστούν σε μαθηματικά μοντέλα που προβλέπουν τη συμπεριφορά βιοαντιδραστήρων αιωρούμενης και προσκολλημένης ανάπτυξης, σε λειτουργία άντλησης-πλήρωσης.



11.2 Αντιδραστήρες άντλησης-πλήρωσης, αιωρούμενης και προσκολλημένης ανάπτυξης

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στους αντιδραστήρες άντλησης-πλήρωσης, όπως επίσης και τα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν στην ανάπτυξη των μοντέλων, περιγράφονται με λεπτομέρεια στο κεφάλαιο 9. Προκειμένου να εξεταστούν τα ισχυρά φαινόμενα προσρόφησης και αραίωσης στο υδαρές βιοφίλμ, ιδιαίτερα στην εκκίνηση του κάθε κύκλου λειτουργίας, τα πειράματα άντλησης-πλήρωσης στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης επαναλήφθηκαν. Έγινε πλέον φανερό (Σχήμα 11.7) ότι σημαντικές ποσότητες φαινόλης προσροφούνται στο βιοφίλμ, σχεδόν αμέσως μετά το 'φόρτωμα' του φίλτρου, οπότε και θεωρήθηκε ότι η βιολογική αποδόμηση της φαινόλης ξεκίνησε 2 min μετά το φόρτωμα.

11.3 Ανάπτυξη μαθηματικού μοντέλου για διαλείποντος έργου αντιδραστήρες αιωρούμενης ανάπτυξης

Πραγματοποιήθηκαν αρκετά πειράματα διαλείποντος έργου προκειμένου να εκτιμηθούν οι κινητικές παράμετροι ανάπτυξης των βακτηρίων του ελαιοκάρπου. Σε καθένα από αυτά τα πειράματα, γινόταν προσθήκη 100 ml εμβολίου ($O.D_{600}=0.2$) από εγκλιματισμένα φαινολοβακτήρια, καθώς και διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις φαινόλης. Ο λειτουργικός όγκος των φιαλών που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 1 L. Τα ισοζύγια μάζας που χρησιμοποιήθηκαν τόσο για την βιομάζα όσο και για τη φαινόλη παρουσιάζονται παρακάτω.

Συγκέντρωση βιομάζας (X):

$$\frac{dX}{dt} = \mu X - K_d X \quad (1)$$

Συγκέντρωση φαινόλης (S):

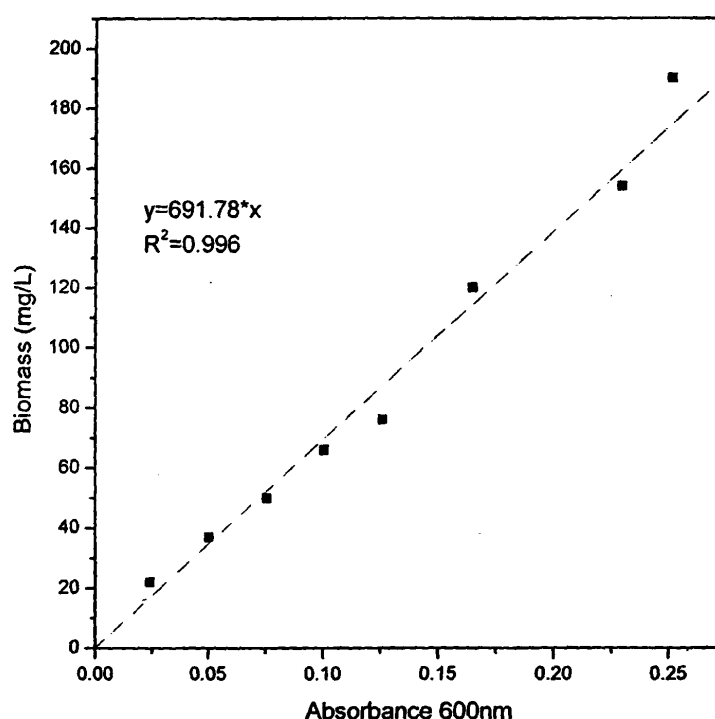
$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y} \mu X \quad (2)$$



Εξίσωση Haldane:

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{K_s + S + (S^2 / K_i)} \quad (3)$$

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης της βιομάζας, κατασκευάστηκε καμπύλη βαθμονόμησης μεταξύ της οπτικής πυκνότητας (O.D.) στα 600 nm και της ξηρής μάζας των αιωρούμενων στερεών (Σχήμα 11.1).



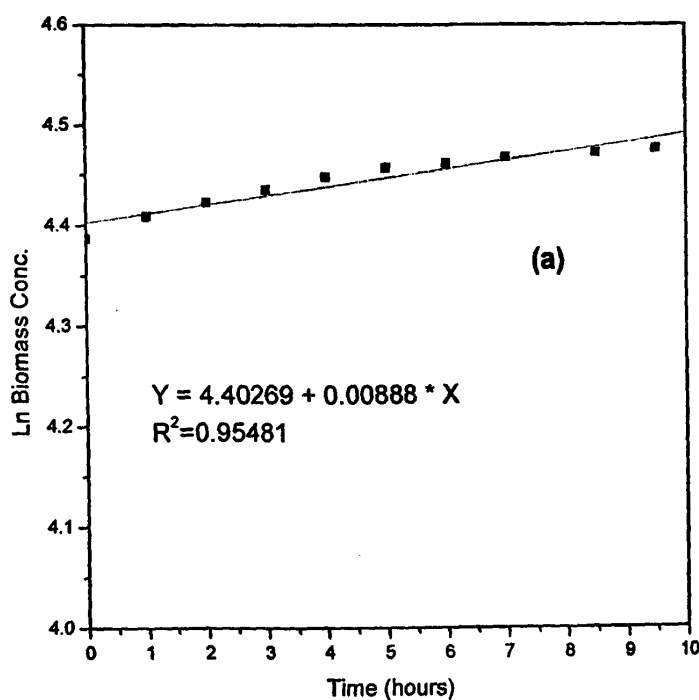
Σχήμα 11.1: Καμπύλη βαθμονόμησης βιομάζας ως προς την οπτική της απορρόφηση (O.D.) στα 600nm

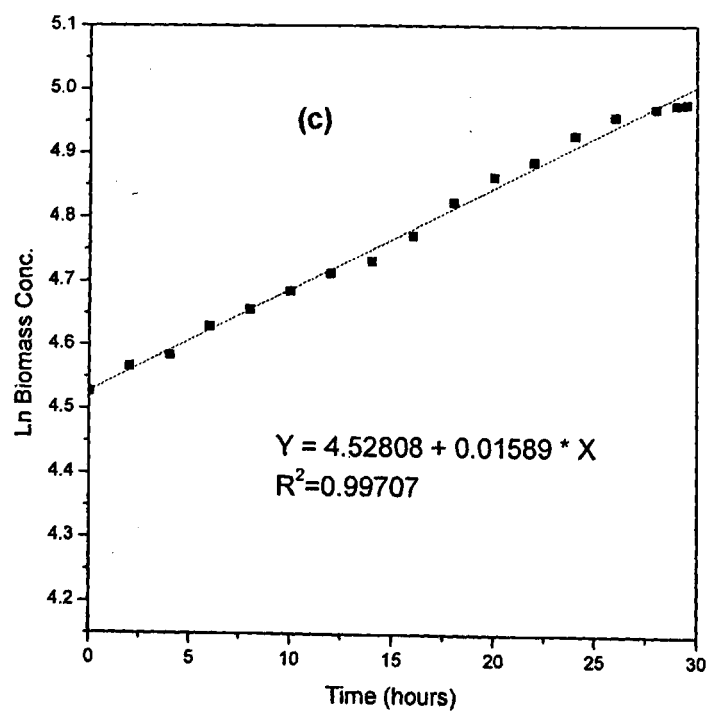
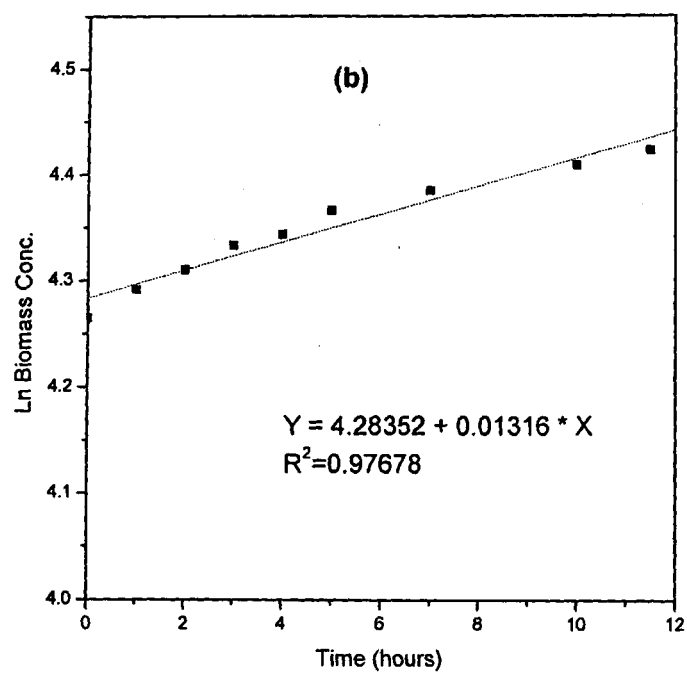
11.4 Προσδιορισμός των κινητικών παραμέτρων

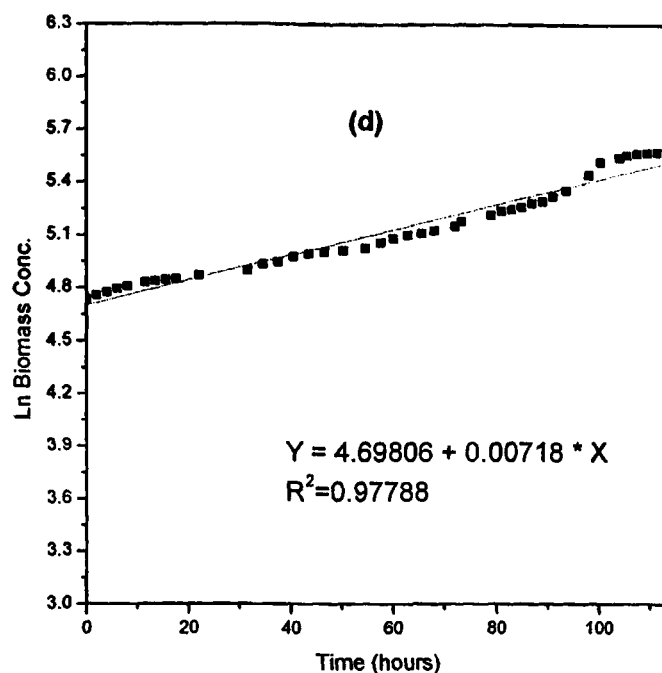
Η κινητική βιοαποδόμησης της φαινόλης από βακτήρια του ελαιοκάρπου προσδιορίστηκε από πειράματα διαλείποντος έργου (batch). Πραγματοποιήθηκαν επτά πειράματα με αρχικές συγκεντρώσεις φαινόλης που κυμαίνονταν από 13 έως 280 mg/L. Για

κάθε πείραμα κατασκευάστηκε και από μια ημι-λογαριθμική καμπύλη της συγκέντρωσης της βιομάζας σε συνάρτηση με το χρόνο. Σε κάθε καμπύλη λήφθηκαν τουλάχιστον 9 πειραματικά σημεία. Οι ημι-λογαριθμικές καμπύλες έδειξαν ότι, για τη μεγαλύτερη διάρκεια του πειράματος και πριν η φαινόλη αποδομηθεί πλήρως, τα πειραματικά σημεία ορίζουν μια ευθεία γραμμή (Σχήμα 11.2). Η κλίση της ευθείας αυτής θεωρήθηκε ως ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των βακτηρίων για κάθε αρχική συγκέντρωση φαινόλης που εξετάστηκε:

$$\ln \frac{X}{X_0} = \mu(t - t_0) \quad (4)$$

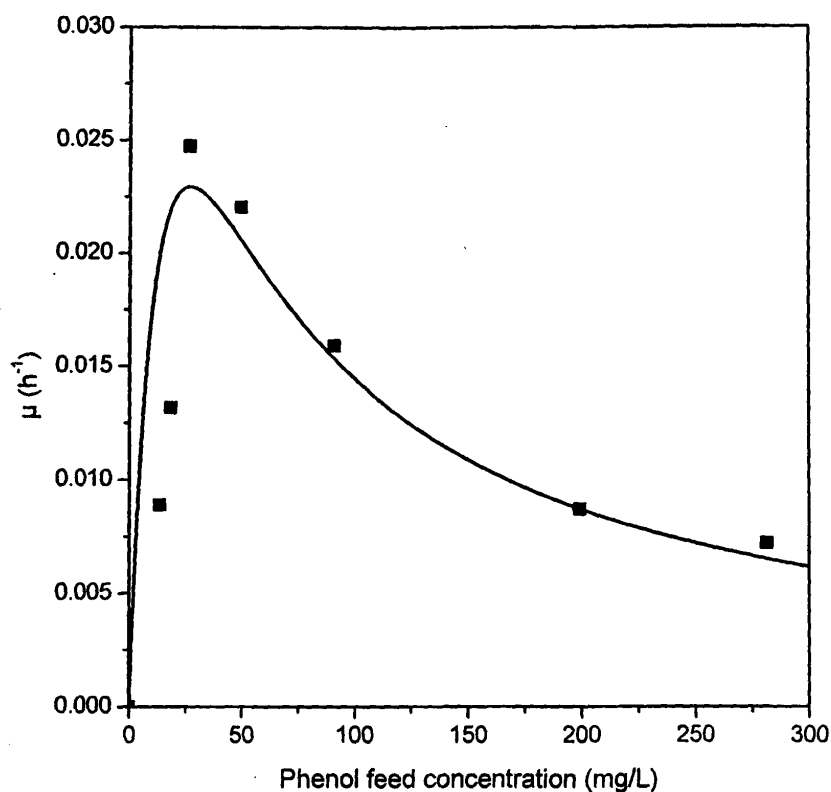






Σχήμα 11.2: Ημιλογαριθμικές καμπύλες της συγκέντρωσης της βιομάζας σε σχέση με το χρόνο, στα πειράματα διαλείποντος έργου για αρχικές συγκεντρώσεις φαινόλης α) 13.41, β) 18.34, γ) 90.92, και δ) 281.4 mg/L.

Στο Σχήμα 11.3 παρουσιάζεται ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης (μ) σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση φαινόλης. Όπως φαίνεται και από το σχήμα, ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης μειώνεται στις υψηλές συγκεντρώσεις φαινόλης, και αποτελεί μια τυπική καμπύλη παρεμποδιστικού υποστρώματος. Οι κινητικές παράμετροι μ_{max} , K_S , K_i , εκτιμήθηκαν με τη χρήση ενός εργαλείου μη γραμμικής προσομοίωσης καμπυλών με τον αλγόριθμο ελαχίστων τετραγώνων Levenberg-Marquadt (Marquadt W. D. 1963). Οι τιμές των παραμέτρων που αποκτήθηκαν ήταν $\mu_{max} = 0.054 \text{ h}^{-1}$, $K_S = 19.23 \text{ mg/L}$, $K_i = 36.95 \text{ mg/L}$. Ο συντελεστής ενδογενούς αναπνοής $K_d = 0.002 \text{ h}^{-1}$ προήλθε από την βιβλιογραφία (Nuhoglu and Yalcin, 2005).

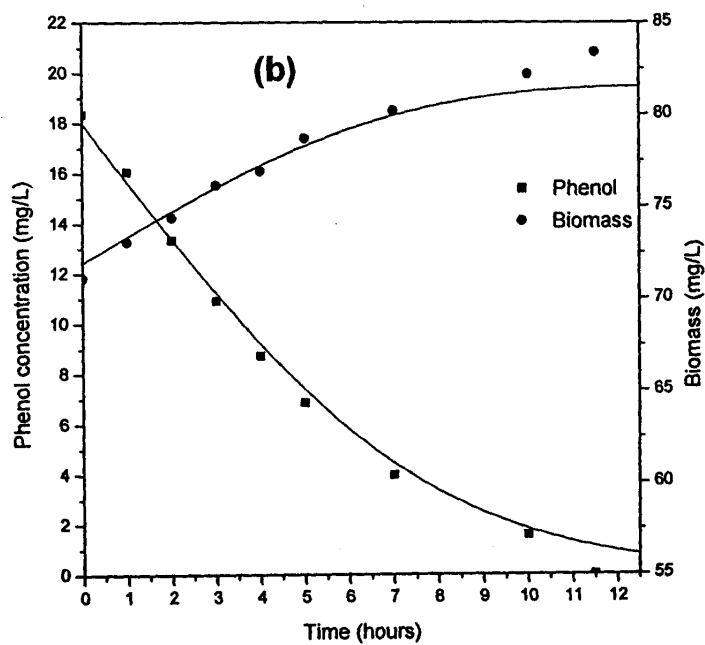
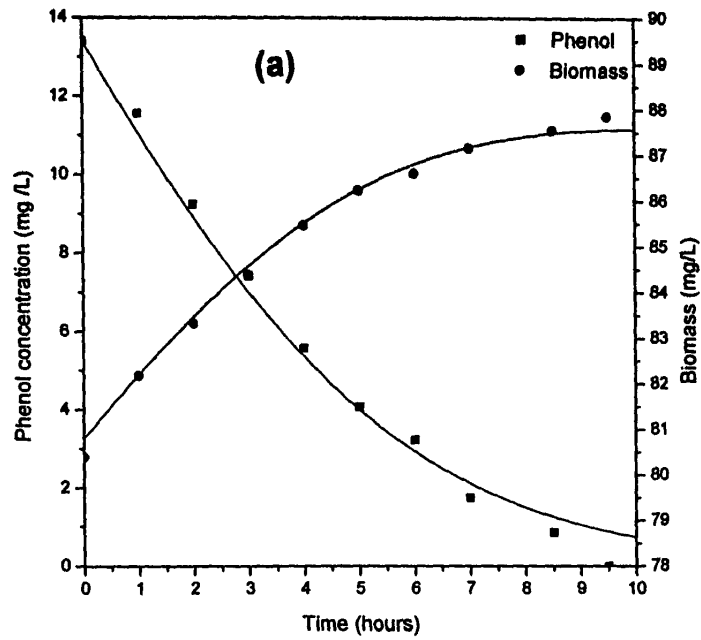


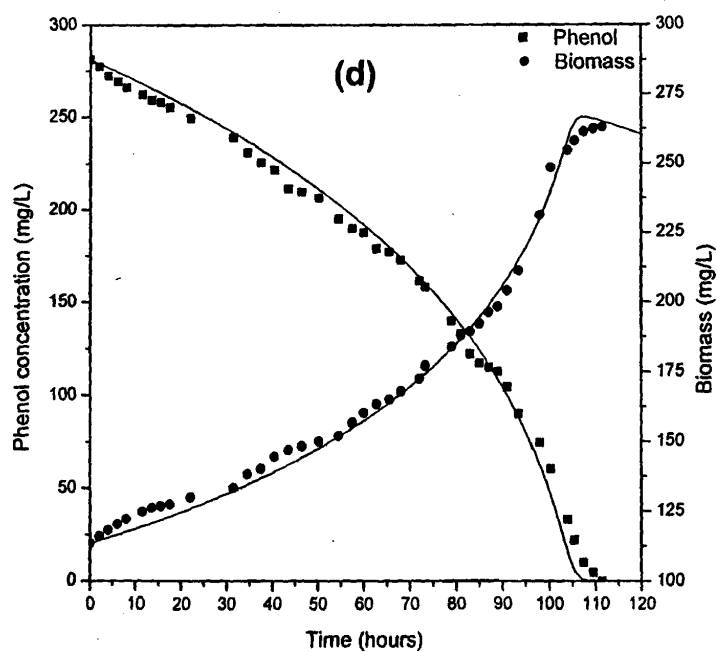
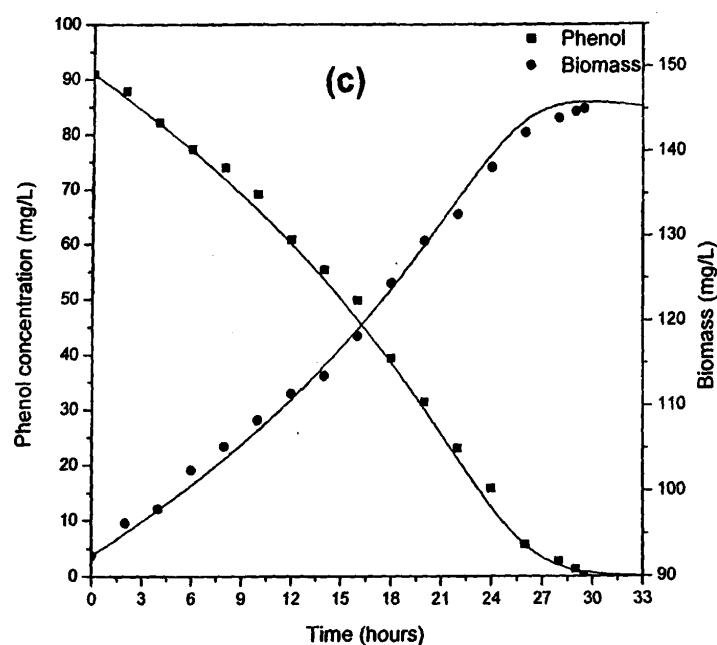
Σχήμα 11.3: Ειδικός ρυθμός ανάπτυξης της αιωρούμενης βιομάζας για διάφορες συγκεντρώσεις φαινόλης.

Ο συντελεστής απόδοσης $Y_{X/S}$ υπολογίστηκε ως 0.64 mg biomass/mg phenol εφαρμόζοντας γραμμική παλινδρόμηση στην παρακάτω εξίσωση:

$$X - X_0 = Y_{X/S}(S_0 - S) \quad (5)$$

Η τελική τιμή του συντελεστή απόδοσης $Y_{X/S}$ προήλθε από προσαρμογή της εξίσωσης (5) σε όλα τα πειραματικά δεδομένα πειραμάτων διαλείποντος έργου. Οι τιμές των παραμέτρων που προέκυψαν από την παραπάνω ανάλυση βρέθηκαν ικανές να προβλέπουν τα πειραματικά δεδομένα από τα πειράματα διαλείποντος έργου για διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις φαινόλης (Σχήμα 11.4).





Σχήμα 11.4: Σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με τις προβλέψεις του μοντέλου (Εξ. 1-3) στα πειράματα διαλείποντος έργου για αρχικές συγκεντρώσεις φαινόλης α) 13.41, β) 18.34, γ) 90.92, και δ) 281.4 mg/L.

Επειδή η φαινόλη έχει αποτελέσει αντικείμενο έρευνας από πολλούς ερευνητές, είναι σκόπιμη η σύγκριση των τιμών των βιοκινητικών παραμέτρων που προέκυψαν από αυτή την έρευνα, με αυτές που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Στον Πίνακα 11.1 συνοψίζονται οι τιμές των παραμέτρων από άλλους ερευνητές. Η σύγκριση αποκαλύπτει ότι ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των βακτηρίων του ελαιοκάρπου, είναι ο μικρότερος που έχει ποτέ αναφερθεί. Θα πρέπει όμως να σημειωθεί ότι αυτή η σύγκριση είναι δύσκολη, αν όχι ουτοπική, επειδή στις περισσότερες μελέτες έχει χρησιμοποιηθεί μη ταυτοποιημένη μικτή καλλιέργεια βακτηρίων, ενώ όπου έχουν χρησιμοποιηθεί καθαρές καλλιέργειες είτε το είδος είτε οι πειραματικές συνθήκες (θρεπτικό μέσο, θερμοκρασία, pH) είναι διαφορετικά από αυτά της παρούσας έρευνας. Το μοναδικό κοινό συμπέρασμα από τη βιβλιογραφία είναι ότι ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης ακολουθεί το μοντέλο Haldane.

Πίνακας 11.1: Σύγκριση των κινητικών παραμέτρων της εξίσωσης Haldane στην απομάκρυνση της φαινόλης σε πειράματα διαλείποντος έργου αιωρούμενης ανάπτυξης.

μ_m (h^{-1})	K_S (mg/L)	K_i (mg/L)	T ($^{\circ}C$)	Θρεπτικό μέσο	Μικροβιακή καλλιέργεια	Αναφορά
0.054	19.23	36.95	26	Mineral medium & yeast extract	Olive pulp	This work
0.418	2.9	370	30	Mineral medium	<i>Acinetobacter sp.</i> <i>Pseudomonas sp.</i>	Livingston and Chase 1989
0.260	25.4	173	28	Mineral medium	Municipal waste	Pawlowsky and Howell 1973
0.223	5.86	934.5	28	Mineral medium	Municipal waste	Pawlowsky and Howell 1973
0.131	5	142	28	Mineral medium	Municipal waste	D'Adamo et al. 1984
0.19	75	449	25	Mineral medium	Municipal waste	Rozich et al. 1985
0.363	226	1199	25	Mineral medium	Municipal waste	D'Adamo et al. 1984
0.143	87.45	107.06	25	Mineral medium	Municipal waste	Nuhoglu and Yalcin 2005
0.326	19.2	229.3	20	Mineral medium	Municipal waste	Szetela and Winnicki 1981

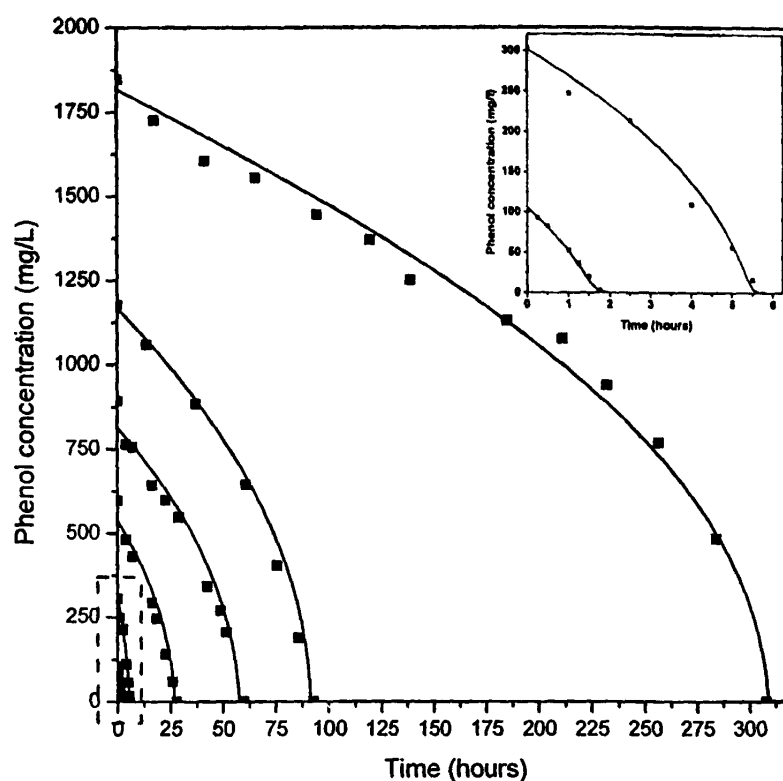


μ_m (h ⁻¹)	K_s (mg/L)	K_i (mg/L)	T (°C)	Θρεπτικό μέσο	Μικροβιακή καλλιέργεια	Αναφορά
0.365	10.95	113	23	Mineral medium	Municipal waste	Tang and Fan 1987
0.116	1.85	94.3		Mineral medium	Phenolic waste	Hsien and Lin 2005

11.5 Μοντελοποίηση των πειραμάτων άντλησης-πλήρωσης στους αντιδραστήρες αιωρούμενης ανάπτυξης

Οι εξισώσεις (1), (2) και (3) επιλύθηκαν με τη βοήθεια του λογισμικού προγράμματος MATHCAD 8.0, ως σύστημα διαφορικών εξισώσεων. Πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις του μοντέλου για κάθε πείραμα άντλησης-πλήρωσης σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις φαινόλης. Η αρχική συγκέντρωση βιομάζας (X_0) που χρησιμοποιήθηκε στο μοντέλο μετρήθηκε στον τελευταίο κύκλο λειτουργίας για κάθε πείραμα άντλησης-πλήρωσης, και κυμαινόταν περίπου στα 2660 ± 330 mg/L. Οι τιμές των κινητικών παραμέτρων (μ_{max} , K_s , K_i , και Y_{XS}) που προσδιορίστηκαν από τα πειράματα διαλείποντος έργου (batch), χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση του μοντέλου στα πειράματα άντλησης-πλήρωσης, και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 11.5. Τα πειραματικά δεδομένα του σχήματος προήλθαν από τον τελευταίο κύκλο άντλησης-πλήρωσης, για κάθε συγκέντρωση τροφοδοσίας φαινόλης. Όπως φαίνεται από το σχήμα, το μοντέλο Haldane μπορεί να προβλέψει με ακρίβεια την κατανάλωση της φαινόλης για όλες τις συγκεντρώσεις που εξετάστηκαν.





Σχήμα 11.5: Προβλέψεις του μοντέλου Haldane σε πειράματα άντλησης-πλήρωσης, στους αντιδραστήρες αιωρούμενης ανάπτυξης.

11.6 Μαθηματικό μοντέλο στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, σε λειτουργία άντλησης-πλήρωσης

Προκειμένου να αναπτυχθεί μαθηματικό μοντέλο που να προβλέπει τις πειραματικές συνθήκες άντλησης-πλήρωσης στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πληρωτικό υλικό χαλίκι, θεωρήθηκαν τρεις διαφορετικές φάσεις: η φάση του βιοφίλμ, η φάση του υγρού ρεύματος και η αέρια φάση (Vayenas et al. 1997). Θεωρήθηκε επίσης ότι στο φίλτρο επικρατούν ομογενείς συνθήκες. Οπότε, η μεταβολή της συγκέντρωσης της φαινόλης μέσα στο βιοφίλμ, μπορεί να περιγραφεί από την ακόλουθη εξίσωση αντίδρασης-διάχυσης:

$$-D_s \frac{\partial^2 S}{\partial z^2} + \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{Y} \mu X = 0 \quad (6)$$

Η εξίσωση αυτή προκύπτει θεωρώντας ότι η διάχυση και η κατανάλωση της φαινόλης λαμβάνει χώρα μέσα στο βιοφίλμ. Ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης της βιομάζας, υποθέτοντας την κινητική έκφραση του Haldane, δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{K_s + S + (S^2 / K_i')} \quad (7)$$

η οποία όπως φαίνεται περιλαμβάνει την σταθερά παρεμπόδισης του Haldane K_i' , που όμως διαφέρει στην τιμή της από τη σταθερά K_i .

Το ισοζύγιο μάζας για τη φαινόλη στο υγρό ρεύμα δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\varepsilon \frac{dS}{dt} = -A_s(1 - \varepsilon)D_s \left. \frac{dS}{dz} \right|_{z=L} \quad (8)$$

Οι όροι στο δεξί μέλος της εξίσωσης (8) αντιπροσωπεύουν τη διάχυση της φαινόλης από το υγρό ρεύμα στο βιοφίλμ.

Υποθέτοντας ότι το πάχος του βιοφίλμ αυξάνεται εξαιτίας της βακτηριακής ανάπτυξης και ότι μειώνεται εξαιτίας του βακτηριακού θανάτου, η μεταβολή του πάχους του βιοφίλμ περιγράφεται από:

$$\frac{dL}{dt} = \int_0^L \frac{\mu X - K_d X}{\rho_x} dz \quad (9)$$

όπου L είναι το συνολικό πάχος του βιοφίλμ, μετρημένο από την επιφάνεια του χαλικιού, και ρ_x είναι η πυκνότητα του βιοφίλμ.

Οι οριακές συνθήκες για το σύστημα των εξισώσεων (6), (8)-(9) είναι: (a)

$$\text{B. C. 1: } \frac{\partial S(0,t)}{\partial z} = 0 \quad (10)$$



(δεν υπάρχει μεταβολή στη συγκέντρωση της φαινόλης στη διεπιφάνεια χαλκιού-βιοφίλμ), και (b)

$$B. C. 2: S(L, t) = S_B \quad (11)$$

(στη διεπιφάνεια βιοφίλμ-υγρού ρεύματος, η συγκέντρωση της φαινόλης ισούται με τη συγκέντρωση της φαινόλης στο υγρό ρεύμα), οπότε και οι αρχικές συνθήκες είναι: (a)

$$I. C. 1: S_B(0) = S_{entrance} \quad (12)$$

(αρχικά η συγκέντρωση της φαινόλης στο υγρό ρεύμα ισούται με τη συγκέντρωση τροφοδοσίας), (b)

$$I. C. 2: S(z, 0) = S_{entrance} \quad (13)$$

(αρχικά η συγκέντρωση της φαινόλης μέσα στο βιοφίλμ ισούται με αυτήν του υγρού ρεύματος), και (c)

$$I. C. 3: L(0) = L_{ini} \quad (14)$$

(αρχικά υπάρχει στρώμα βιοφίλμ, που διαφέρει για τις διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις φαινόλης που εξετάστηκαν).

Το ισοζύγιο μάζας για την συγκέντρωση της βιομάζας, μέσα στο βιοφίλμ, δίνεται από την ακόλουθη έκφραση:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} + \mu X - K_d X \quad (15)$$

Η παραπάνω εξίσωση προκύπτει θεωρώντας ότι η βιομάζα διαχέεται, αναπτύσσεται και πεθαίνει. Παραλείποντας τον όρο της διάχυσης της βιομάζας, που μάλλον είναι αμελητέα, η εξίσωση (15) απλοποιείται στην ακόλουθη:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \mu X - K_d X \quad (16)$$

Η αρχική συνθήκη για την εξίσωση (16) είναι:

$$I. C. 4: X(0) = X_{init} \quad (17)$$

Οι τιμές των παραμέτρων K_i' , X_{init} , L_{init} και D_s που χρησιμοποιήθηκαν στο ολοκληρωμένο μοντέλο για τον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης προσδιορίστηκαν με τη βοήθεια του λογισμικού Aquasim (AQUASIM 2.1d). Όλες οι υπόλοιποι παράμετροι που εκτιμήθηκαν από προηγούμενα πειράματα, χρησιμοποιήθηκαν ως αρχικά δεδομένα. Η τιμή του K_i' προσδιορίστηκε στα 1571 mg/L, που είναι σαφώς μεγαλύτερη από την τιμή του $K_i = 36.95$ mg/L. Οι Carrera et al. (2004) έχουν επίσης αναφέρει την αύξηση κατά πέντε φορές της τιμής της σταθεράς παρεμπόδισης K_i , συγκρίνοντας την παρεμπόδιση στη νιτρικοποίηση και νιτροποίηση, χρησιμοποιώντας συστήματα αιωρούμενης και προσκολλημένης βιομάζας.

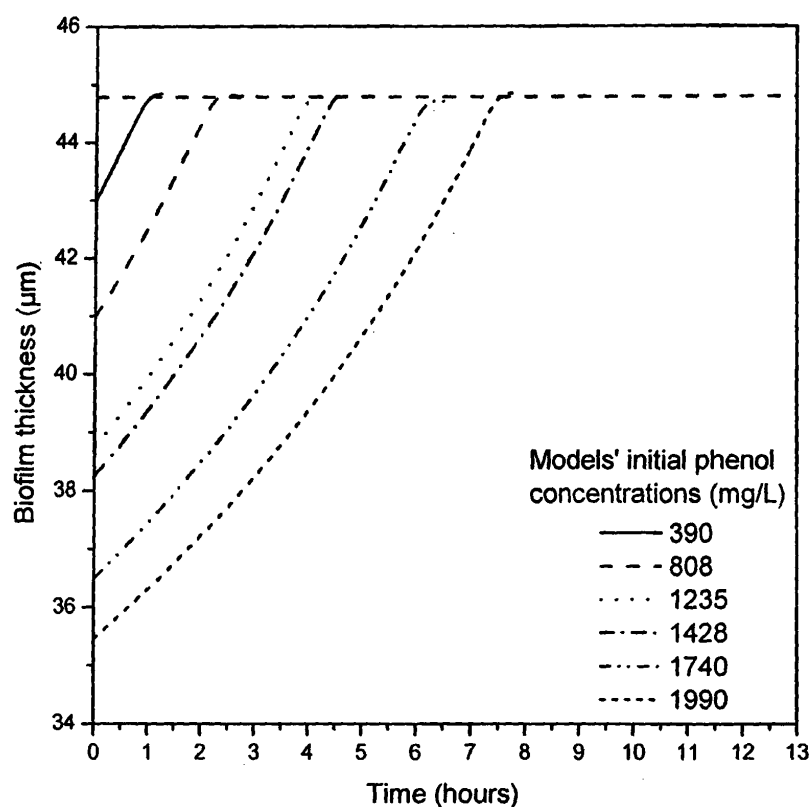
Πιθανή εξήγηση αυτής της διαφοράς στην τιμή της σταθεράς παρεμπόδισης είναι ότι τα βακτήρια μέσα στο σχηματισμό του βιοφίλμ βιώνουν ένα είδος 'καταφυγίου' και ομοιώστασης, ενώ ένα από τα συστατικά 'κλειδί' αυτού του μικροπεριβάλλοντος είναι οι εξωκυτταρικές πολυμερικές ενώσεις (EPS). Η σύσταση των EPS αποτελείται από ένα μίγμα συστατικών, όπως οι εξωπολυσακχαρίτες, οι πρωτεΐνες, τα νουκλεϊκά οξέα, και άλλα συστατικά (Davey and O'Toole, 2000). Έχει βρεθεί πως τα EPS προσροφούν διαλυτά οργανικά συστατικά από το υγρό ρεύμα, παρέχοντας έτσι ένα μηχανισμό με τον οποίο η βακτηριακή κοινότητα μπορεί να συγκεντρώσει απαραίτητα θρεπτικά συστατικά για ανάπτυξη.

Επίσης η ετερογενής δομή του υδαρούς βιοφίλμ, αποτελούμενου από ελεύθερα κανάλια-διόδους, επιτρέπει την ανταλλαγή θρεπτικών και μεταβολιτών με την υγρή φάση, βελτιώνοντας τόσο τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών όσο και την απομάκρυνση πιθανών τοξικών μεταβολιτών (Costerton et al., 1995, Moller et al., 1996). Επιπροσθέτως, σε βιοφίλμ μικτής καλλιέργειας βακτηρίων, απλές πιθανές μεταλλάξεις στο γονιδίωμα ενός είδους μπορεί βελτιώσουν την προσαρμοστικότητά του στην παρουσία ενός άλλου είδους δημιουργώντας μια ιδιαίτερη σχέση, έτσι ώστε η τελική βακτηριακή κοινότητα που θα προκύψει, να είναι περισσότερο σταθερή και παραγωγική, από ότι θα ήταν στην αιωρούμενη μορφή της (Hansen et al., 2007).



Η τιμή της συγκέντρωσης της βιομάζας $X_{init}=180.9 \text{ mg/cm}^3$ προέκυψε από την προσομοίωση του μοντέλου στα πειραματικά αποτελέσματα. Αυτή η τιμή θεωρήθηκε ότι παραμένει σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων, καθώς μπορεί το πάχος του βιολογικού στρώματος να αυξάνει, η συγκέντρωση όμως της βιομάζας X , παραμένει σταθερή. Οι τιμές του αρχικού πάχους του βιοφίλμ L_{init} που χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο, επίσης προέκυψαν από προσομοίωση του μοντέλου στα πειραματικά αποτελέσματα. Οι τιμές των L_{init} βρέθηκαν να διαφέρουν για κάθε αρχική συγκέντρωση φαινόλης στον αντιδραστήρα, ακολουθώντας φθίνουσα πορεία όσο αυξανόταν οι αρχικές συγκεντρώσεις φαινόλης. Στο Σχήμα 11.6 φαίνεται η αύξηση του πάχους του βιοφίλμ κατά τη διάρκεια του τελευταίου κύκλου λειτουργίας άντλησης-πλήρωσης (όπου σημειώθηκε και η μέγιστη απόδοση) για κάθε αρχική συγκέντρωση φαινόλης που εξετάστηκε. Το μέγιστο πάχος του βιοφίλμ των ταχύτερων κύκλων λειτουργίας φτάνει περίπου τα 45 μm . Πάνω από την τιμή αυτή, ο ρυθμός βιοαποδόμησης της φαινόλης μειωνόταν και υπήρχε αστοχία του μοντέλου στην προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων. Αυτό πιθανότατα οφειλόταν σε φαινόμενα φραξίματος των πόρων και ανεπαρκούς αερισμού του φίλτρου.





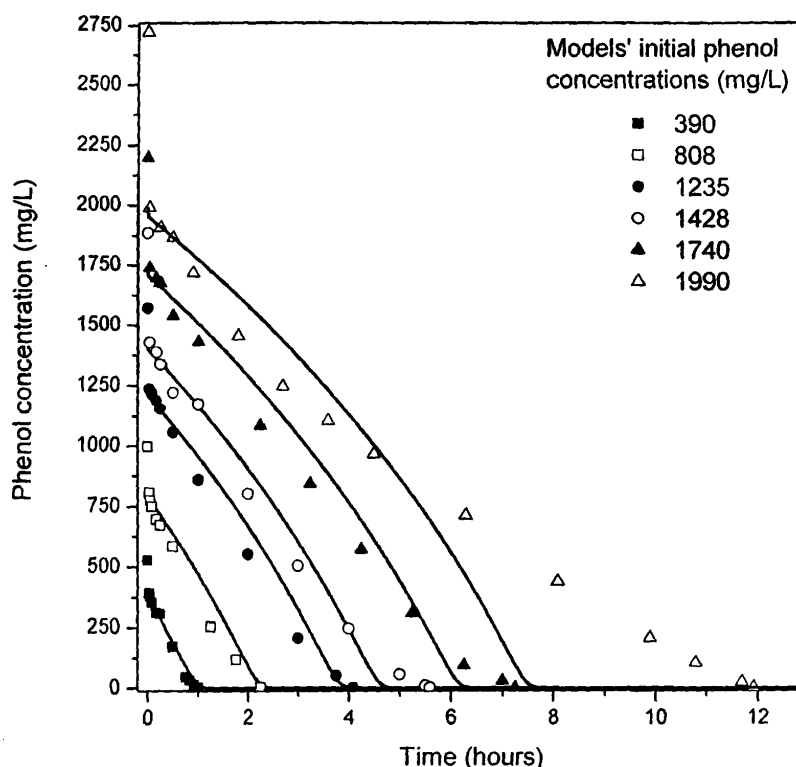
Σχήμα 11.6: Προβλεπόμενο από το μοντέλο πάχος (μm) του βιοφίλμ κατά τους τελευταίους κύκλους άντλησης-πλήρωσης στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, για σταθερή συγκέντρωση βιομάζας στα 180.9 mg/cm^3 .

Οι τιμές στη συγκέντρωση της βιομάζας X , και το πάχος του βιοφίλμ L που προέκυψαν από το μοντέλο βρίσκονται μέσα στο εύρος τιμών που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία (Fan et al., 1990). Η τιμή του μοντέλου για το συντελεστή διάχυσης D_s βρέθηκε $0.0081 \text{ cm}^2/\text{h}$ που ισούται με το 26.57% της μοριακής διαχυτότητας της φαινόλης στο νερό D_w . Η κυτταρική πυκνότητα (ρ_x) που χρησιμοποιήθηκε στο μοντέλο ήταν 670 mg/cm^3 όπως αναφέρεται από τους Chiam and Harris, (1982).

11.7 Αξιολόγηση του μοντέλου στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πληρωτικό υλικό χαλίκι, σε λειτουργία άντλησης-πλήρωσης

Το μοντέλο που αναπτύχθηκε για τον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πληρωτικό υλικό το ασβεστολιθικό χαλίκι, σε λειτουργία άντλησης-πλήρωσης, μπορεί να προβλέψει την βιοαποδόμηση της φαινόλης για τις αρχικές συγκεντρώσεις φαινόλης από 527 έως 2720 mg/L που εξετάστηκαν (Σχήμα 11.7). Η μοντελοποίηση της βιολογικής διεργασίας θεωρήθηκε έγκυρη μετά το πέρας 2 min από το φόρτωμα του φίλτρου, λόγω των ισχυρών φαινομένων προσρόφησης και αραίωσης στο υδαρές βιοφίλμ (φυσικοχημική απομάκρυνση), που λαμβάνει χώρα άμεσα κατά τη διάρκεια του φορτώματος του φίλτρου. Για το λόγο αυτό, οι αρχικές συγκεντρώσεις της φαινόλης που χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο για τη βιολογική απομάκρυνση της φαινόλης, κυμάνθηκαν από 390 έως 1990 mg/L. Όπως μπορεί να διακριθεί και από το Σχήμα 11.7, οι προβλέψεις του μοντέλου βρίσκονται σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα, εκτός από την υψηλότερη αρχική συγκέντρωση φαινόλης που χρησιμοποιήθηκε, την 1990 mg/L. Η διάρκεια του πειράματος για την πλήρη απομάκρυνση των 1990 mg/L βρέθηκε να είναι 11.9 h, ενώ η πρόβλεψη του μοντέλου για την πλήρη απομάκρυνση της ίδιας συγκέντρωσης φαινόλης είναι περίπου 7.5 h.

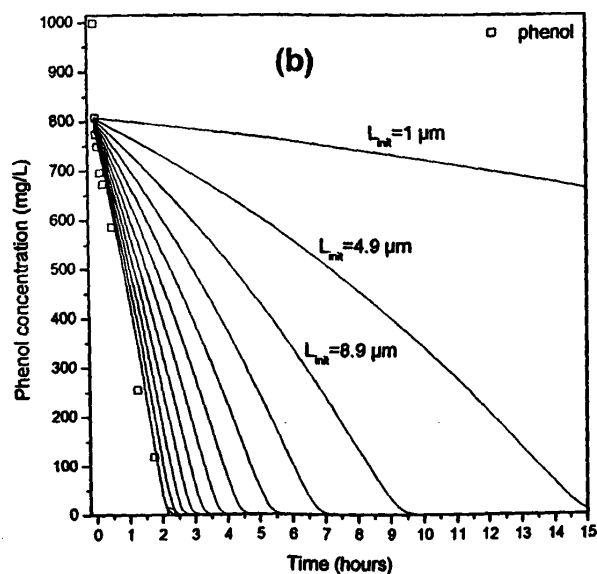
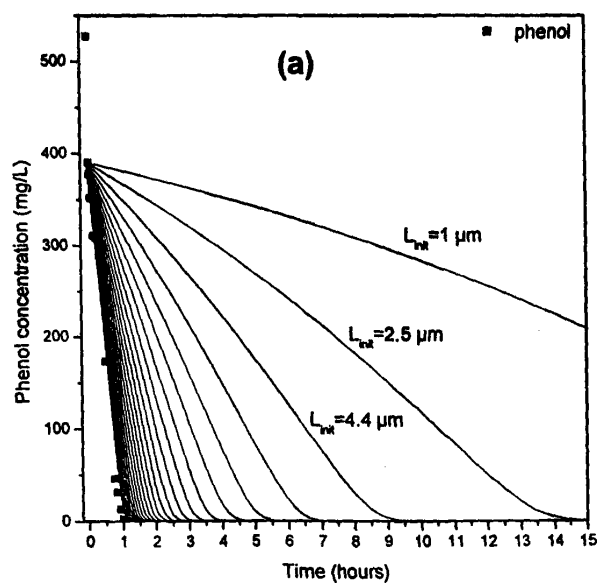


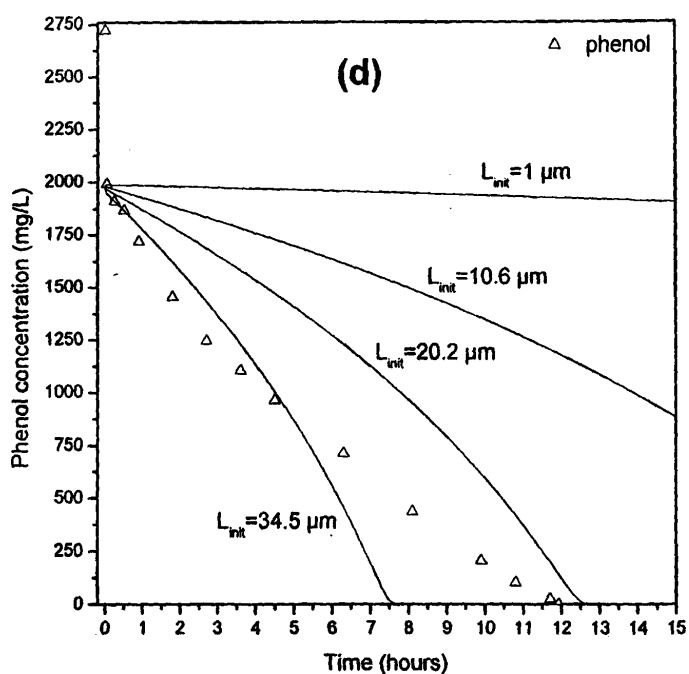
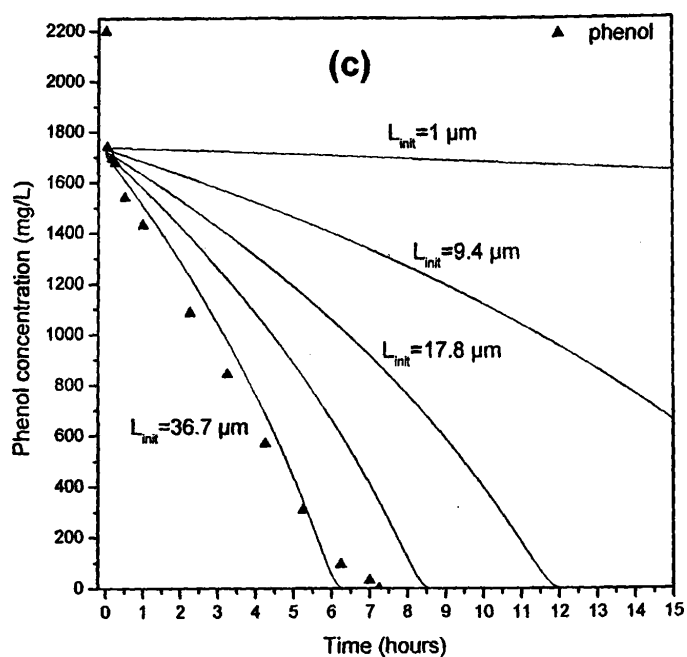


Σχήμα 11.7: Προβλέψεις του μοντέλου Haldane στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, σε λειτουργία άντλησης-πλήρωσης.

Προκειμένου να εξηγηθεί αυτή η αστοχία του μοντέλου, πραγματοποιήθηκαν αλληπαλλά «τρεξίματα» του μοντέλου για όλες τις αρχικές συγκεντρώσεις φαινόλης, μέχρις ότου το πάχος του βιοφίλμ αυξηθεί μέχρι την κρίσιμη τιμή των 45 μm , πέραν της οποίας θεωρήθηκε ότι παρουσιάζονται φαινόμενα φραξίματος των πόρων του φίλτρου. Ως αρχικό πάχος για το βιοφίλμ θεωρήθηκε το 1 μm . Τα αποτελέσματα των δύο χαμηλότερων και των δύο υψηλότερων αρχικών συγκεντρώσεων φαινόλης, παρουσιάζονται στο Σχήμα 11.8(a-d). Από το σχήμα διαφαίνεται πως για τις αρχικές συγκεντρώσεις φαινόλης 390, 808, 1740, και 1990 mg/L , απαιτούνται αντίστοιχα 24, 12, 5 και 4 αλληπαλλά κύκλοι λειτουργίας άντλησης-πλήρωσης μέχρι να αυξηθεί το πάχος του βιοφίλμ από 1 στα 45 μm . Όπως όμως μπορεί να φανεί και από το Σχήμα 11.8d, η αρχική συγκέντρωση των 1990 mg/L είναι αρκετά υψηλή για τη φέρουσα ικανότητα του φίλτρου που χρησιμοποιήθηκε. Το πάχος του βιοφίλμ έφτασε την κρίσιμη τιμή του σε διάρκεια περίπου 7.5 h, ενώ η φαινόλη δεν έχει

ακόμη αποδομηθεί πλήρως. Από εκείνη τη χρονική στιγμή και έπειτα, στο φίλτρο επικρατούν φαινόμενα φραξίματος και ανεπαρκούς αερισμού που επιβραδύνουν την απόδοση του φίλτρου, οπότε και η πλήρης αποδόμηση της φαινόλης τελικά επιτυγχάνεται σε 11.9 h.





Σχήμα 11.8: Απαιτούμενοι αλληπαλλήλοι κύκλοι λειτουργίας άντλησης-πλήρωσης στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με το χαλίκι, μέχρι το πάχος του βιοφίλμ να φτάσει τα 45 μm , για αρχικές συγκεντρώσεις φαινόλης α) 390, b) 808, c) 1740, και d) 1990 mg/L.

11.8 Συμπεράσματα

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα ώστε να μελετηθεί η κινητική βιοαποδόμησης της φαινόλης σε αντιδραστήρες άντλησης-πλήρωσης αιωρούμενης, καθώς και προσκολλημένης ανάπτυξης. Τα ακόλουθα συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν:

- Πειράματα διαλείποντος έργου υπέδειξαν με σαφήνεια πως η φαινόλη αποτελεί παρεμποδιστικό για τη βακτηριακή ανάπτυξη υπόστρωμα, σε υψηλές συγκεντρώσεις.
- Η ανάλυση του μοντέλου στους αντιδραστήρες άντλησης-πλήρωσης αιωρούμενης ανάπτυξης, έδειξε πως το μοντέλο Haldane, χρησιμοποιώντας σε αυτό πειραματικά προσδιορισμένες κινητικές παραμέτρους, μπορεί να προβλέψει την βιοαποδόμηση της φαινόλης ακόμη και σε σχετικά υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις (1850 mg/L).
- Στην περίπτωση του αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πληρωτικό υλικό το χαλίκι, σε λειτουργία άντλησης-πλήρωσης, η παρεμπόδιση υποστρώματος του μοντέλου Haldane μειώθηκε σε σημαντικό βαθμό, οδηγώντας σε υψηλότερη τιμή στη σταθερά παρεμπόδισης (K_i).
- Στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, οι διεργασίες προσκόλλησης οδηγούν σε υπερβολική ανάπτυξη της βιομάζας στο σύστημα με τη μορφή μιας κοινότητας βιοφίλμ, η οποία παρέχει ένα είδος «ασφάλειας» (insurance effects) στους μικροοργανισμούς (Boles et al., 2004). Με την έννοια αυτή, ο σχηματισμός του βιοφίλμ μπορεί να παρέχει προστασία από φυσικό τραυματισμό, ενώ η στενά δομημένη βακτηριακή κοινότητα επιτρέπει πιθανές μεταβολικές αλληλεπιδράσεις, προωθεί απλές μεταλλάξεις στο γονιδίωμα, και βελτιώνει την επικοινωνία μεταξύ των κυττάρων, προωθώντας συνδυασμένες ενέργειες.
- Το μοντέλο που αναπτύχθηκε προβλέπει ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα από τον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης σε λειτουργία άντλησης-πλήρωσης, για όλες τις αρχικές συγκεντρώσεις φαινόλης που εξετάστηκαν, εκτός από την υψηλότερη συγκέντρωση των 1990 mg/L. Θεωρήθηκε πως σε αυτή τη συγκέντρωση, το παχύ στρώμα βιοφίλμ που σχηματίστηκε, ξεπέρασε τη φέρουσα ικανότητα του φίλτρου. Αποτέλεσμα αυτού ήταν να επικρατήσουν φαινόμενα φραξίματος και ανεπαρκούς αερισμού, ελαττώνοντας το ρυθμό βιοαποδόμησης της φαινόλης.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12

**ΑΕΡΟΒΙΑ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ
ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΟΥ (ΟΜΩ) ΜΕ ΤΗ
ΧΡΗΣΗ ΒΑΚΤΗΡΙΩΝ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΚΑΡΠΟΥ**



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12

ΑΕΡΟΒΙΑ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΟΥ (OMW) ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΒΑΚΤΗΡΙΩΝ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΚΑΡΠΟΥ

12.1 Σκοπός των πειραμάτων

Ο σκοπός των πειραμάτων που παρουσιάζονται στο κεφάλαιο αυτό είναι η χρησιμοποίηση γηγενών βακτηριακών πληθυσμών του καρπού της ελιάς για την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου (COD) και των φαινολικών ενώσεων από τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε αντιδραστήρες αιωρούμενης ανάπτυξης, καθώς και σε εργαστηριακής και πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρες σταθερής κλίνης, κάτω από αερόβιες, μη αποστειρωμένες συνθήκες. Στους αντιδραστήρες αιωρούμενης ανάπτυξης, πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος της τοξικότητας των αποβλήτων σε διάφορες αραιώσεις. Στους αντιδραστήρες σταθερής κλίνης έγινε η επιλογή του βέλτιστου τρόπου λειτουργίας, επιτυγχάνοντας τους μεγαλύτερους ρυθμούς απόδοσης.

12.2 Υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου – Olive Mill Wastewaters (OMW)

Τα OMW που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα προήλθαν από δύο διαφορετικά ελαιοτριβεία (τριφασικά φυγοκεντρικά) της περιοχής του Αγρινίου (δυτική Ελλάδα). Αμέσως μετά τη δειγματοληψία, τα OMW διατηρήθηκαν στους -20 °C καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων, ώστε να αποφευχθούν αλλαγές στη σύστασή τους. Η σύνθεσή τους παρουσιάζεται στον Πίνακα 12.1. Το OMWa αναφέρεται στο απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα σε φιάλες (αντιδραστήρες αιωρούμενης ανάπτυξης), και το OMWb αναφέρεται στο απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε στους εργαστηριακής και πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρες σταθερής κλίνης. Η διαφορά στη σύνθεση των δύο OMW αποδίδεται κυρίως στη διαφορετική ποσότητα προσθήκης νερού κατά τη διάρκεια της παραγωγικής διαδικασίας εξαγωγής του ελαιολάδου.



Πίνακας 12.1 Σύνθεση των αποβλήτων ελαιοτριβείου (OMW)

Παράμετρος	OMWa	OMWb
Total Suspended Solids, TSS (g/l)	59.69	41.01
Volatile Suspended Solids, VSS (g/l)	55.65	34.03
Dissolved phenols (g syringic acid/l)	6.7	2.9
Dissolved chemical oxygen demand, d-COD (g/l)	50.72	15.05
Biological oxygen demand, BOD ₅ (g O ₂ /l)	35.79	10.64
pH	5.18	5.5

12.3 Θρεπτικό μέσο

Τα βακτήρια από τον καρπό της ελιάς αναπύχθηκαν σε διάλυμα βασισμένο στη φαινόλη που αποτελούνταν από 1 g K₂HPO₄, 0.644 g Na₂HPO₄, 1.3375 g NH₄Cl, 0.2 g MgSO₄·7H₂O, 0.2 g KCl και 0.02 g yeast extract ανά λίτρο νερού βρύσης. Η φαινόλη προστέθηκε ως μοναδική πηγή άνθρακα και ενέργειας.

Η προσθήκη των παραπάνω εγκλιματισμένων φαινολοβακτηρίων στους αντιδραστήρες αιωρούμενης ανάπτυξης και στον εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρα σταθερής κλίνης ώστε να λάβει χώρα η επεξεργασία των OMW συνοδεύτηκε από την προσθήκη θρεπτικού μέσου αποτελούμενο από NH₄Cl, K₂HPO₄ και MgSO₄·7H₂O, διατηρώντας την αναλογία d-COD:N:P:Mg=100:5:1:1 σταθερή. Προκειμένου να μειωθεί το λειτουργικό κόστος, στην περίπτωση του πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρα σταθερής κλίνης που λειτουργούσε πλησίον ενός ελαιοτριβείου, η αναλογία d-COD:N:P=100:5:1 διατηρήθηκε σταθερή χρησιμοποιώντας κοινά γεωργικά λιπάσματα (αζωτούχο λίπασμα & θειοφωσφορική αμμωνία).

12.4 Θερμοκρασία, pH

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων στις φιάλες και τους εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρες σταθερής κλίνης η θερμοκρασία ήταν σταθερή στους 28°C περίπου και το pH κυμάνθηκε από 5.5±0.2 (αρχικό pH) έως 6.5±0.2 (τέλος του πειράματος). Η μέγιστη ημερήσια θερμοκρασία στον πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρα που λειτούργησε σε ανοιχτό

περιβάλλον πλησίον ενός ελαιοτριβείου κυμάνθηκε μεταξύ 6°C και 20°C, και το pH κυμάνθηκε από 5.5±0.3 ως 7.4±0.3 στο τέλος του πειράματος.

12.5 Επιλογή της βακτηριακής κοινότητας

Το αρχικό εμβόλιο των βακτηρίων λήφθηκε από την ελαιοζύμη του καρπού της ελιάς. Αυτή η πηγή επιλέχτηκε, δεδομένου ότι οι ελιές και τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου περιέχουν ένα σημαντικό ποσό φαινολικών (Fountoulakis et al., 2002, Borja et al., 1992). Η ανάπτυξη και ο εγκλιματισμός των βακτηρίων για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου πραγματοποιήθηκε όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 9 (παρ. 9.3).

12.6 Αντιδραστήρες αιωρούμενης ανάπτυξης, εργαστηριακής και πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρες σταθερής κλίνης

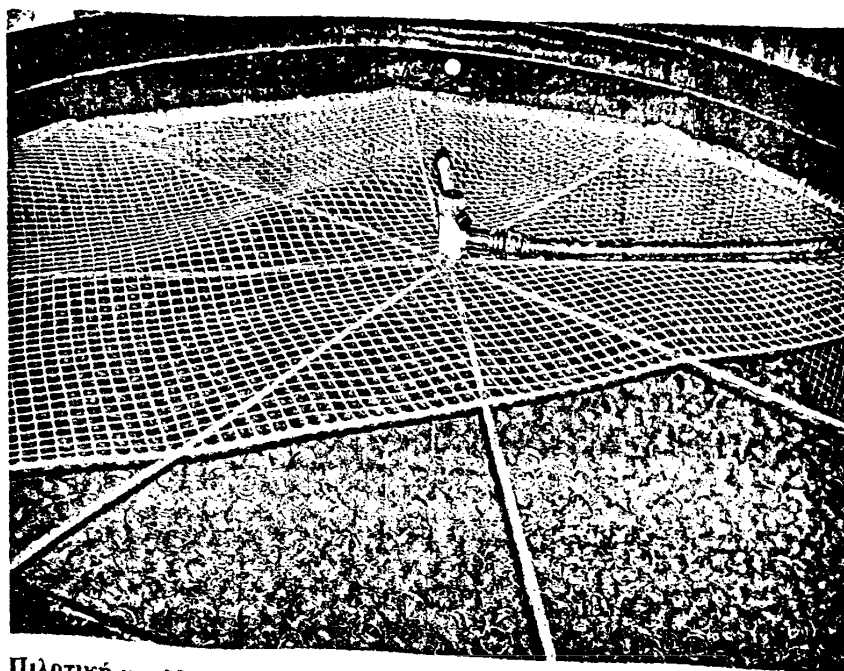
Ως αντιδραστήρες αιωρούμενης ανάπτυξης χρησιμοποιήθηκαν φιάλες Erlenmeyer όγκου 1 L. Μελετήθηκαν διάφορες αραιώσεις OMW (20%, 50% και 100%). Το εμβόλιο που χρησιμοποιήθηκε στους αντιδραστήρες φιαλών ήταν 50 ml. Για την παροχή αερισμού χρησιμοποιήθηκαν αεραντλίες ενυδρείου.

Ο εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρας σταθερής κλίνης που εγκαταστάθηκε στο εργαστήριο αποτελούνταν από έναν σωλήνα Plexiglas, ύψους 160 cm και εσωτερικής διαμέτρου 9cm. Αυτό το ύψος φίλτρου είναι χαρακτηριστικό ενός βιομηχανικού φίλτρου πραγματικού μεγέθους. Δύο διαφορετικά μεγέθη πλαστικών σωλήνων εξετάστηκαν ως υλικό πλήρωσης του αντιδραστήρα. Το συγκεκριμένο αυτό πληρωτικό υλικό επιλέχτηκε, δεδομένου ότι είναι φτηνό και είναι εύκολο να βρεθεί στο εμπόριο. Οι μικροί πλαστικοί σωλήνες ήταν εσωτερικής διαμέτρου 1.6 cm και μήκους 3.02 cm, με ειδική επιφάνεια (A_s) 500 m²/m³ και πορώδες φίλτρου (ϵ) 0.8. Οι μεγάλοι μεγέθους πλαστικοί σωλήνες ήταν εσωτερικής διαμέτρου 2.65 cm και μήκους 3.95 cm, με ειδική επιφάνεια (A_s) 301.9 m²/m³ και πορώδες φίλτρου (ϵ) 0.95. Το ύψος του πληρωτικού υλικού μέσα στο φίλτρο έφτανε τα 143 cm. Η αντίστροφη πλύση του φίλτρου, στο τέλος κάθε πειραματικού κύκλου λειτουργίας, ήταν απαραίτητη λόγω φραξίματος των πόρων από την υπέρμετρη ανάπτυξη βιομάζας, χρησιμοποιώντας υψηλές ταχύτητες αέρα και νερού.

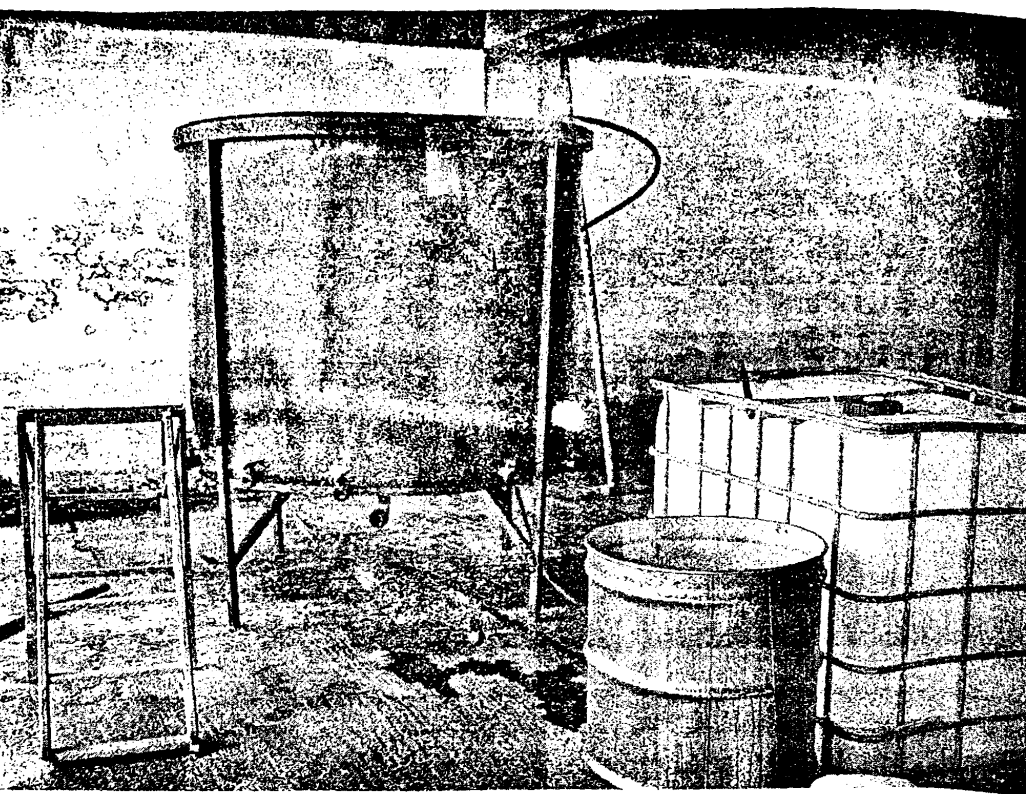
Ο πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρας σταθερής κλίνης που εγκαταστάθηκε στο ελαιοτριβείο αποτελούνταν από μια κυλινδρική δεξαμενή πολυαιθυλενίου με κωνική βάση,



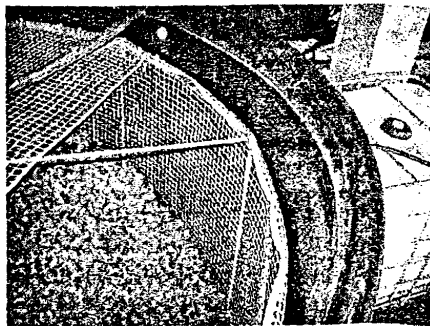
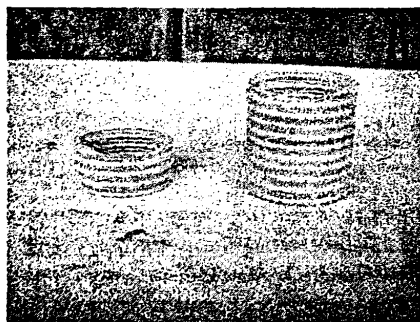
ύψους 1.5 m και εσωτερικής διαμέτρου 1.8 m. Κατά μήκος των χαμηλότερων μερών της δεξαμενής υπήρχαν 11 βαλβίδες αερισμού, μέσω των οποίων ο αέρας μπορούσε να κυκλοφορήσει. Μέσα στη δεξαμενή τοποθετήθηκε ένα καλάθι ύψους 1.2 m και διαμέτρου 1.75 m. Το καλάθι γέμισε με πληρωτικό υλικό μέχρι το 1 m. Το πληρωτικό υλικό αυτού του αντιδραστήρα ήταν πλαστικοί σωλήνες, εσωτερικής διαμέτρου 3.85 cm και μήκους 4 cm, με ειδική επιφάνεια (A_s) $207.8 \text{ m}^2/\text{m}^3$ και πορώδες (ε) 0.93. Το OMW όγκου 500L που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε κύκλο λειτουργίας βρισκόταν σε παρακείμενη δεξαμενή από όπου και ανακυκλοφορούσε συνεχώς στον αντιδραστήρα, από την κορυφή, με τη βοήθεια περιστροφικού διανομέα (Σχήματα 12.1-12.6).



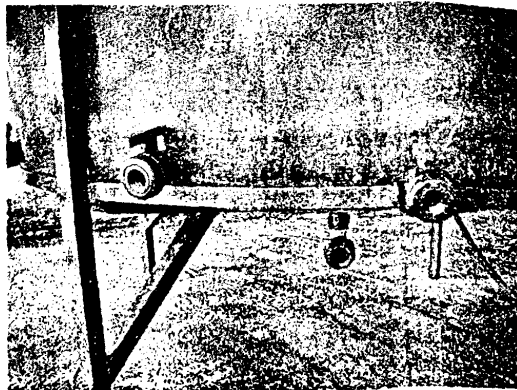
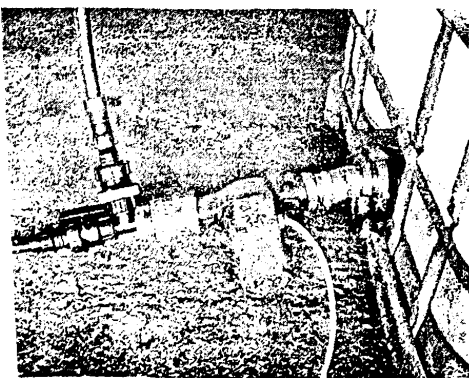
Σχήμα 12.1: Πιλοτική μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με πλαστικό πληρωτικό υλικό



Σχήμα 12.2: Δεξαμενή επεξεργασίας του αποβλήτου



Σχήματα 12.3-12.4: Πλαστικοί σωλήνες μεγάλης διαμέτρου ως πληρωτικό υλικό



Σχήμα 12.5 (αριστερά): Κυκλοφορητής της μονάδας επεξεργασίας
δεξιά): Ανοίγματα για την εξασφάλιση δημιουργίας ρεύματος αέρα μέσα στον αντιδραστήρα

12.7 Περίοδος εκκίνησης (start up) αντιδραστήρων σταθερής κλίνης

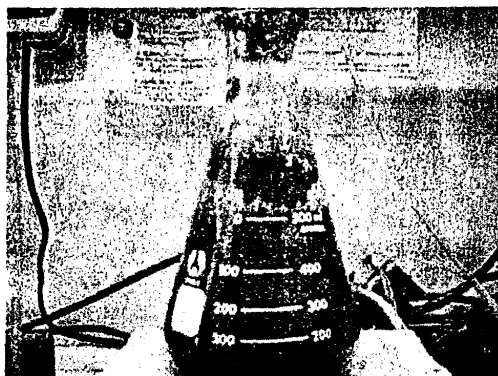
Κατά την περίοδο εκκίνησης του εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, χρησιμοποιήθηκε εμβόλιο (50 ml/L λειτουργικού όγκου) από τον αντιδραστήρα αιωρούμενης ανάπτυξης με τα εγκλιματισμένα στη φαινόλη βακτήρια και προσθέτονταν στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με τις κατάλληλες ποσότητες θρεπτικών, ώστε να εξασφαλιστεί βακτηριακή ανάπτυξη. Η αρχική συγκέντρωση φαινόλης στο φίλτρο ήταν 500 ppm. Επαρκής αερισμός παρέχονταν στη βάση του αντιδραστήρα σταθερής κλίνης μέσω μιας αεραντλίας. Όταν καταγραφόταν πλήρης απομάκρυνση της φαινόλης, το φίλτρο φορτωνόταν ξανά με 500 ppm φαινόλης μαζί με θρεπτικά. Το εμβόλιο (50 ml/L λειτουργικού όγκου) που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε νέο φόρτωμα, προερχόταν από το επεξεργασμένο υγρό του φίλτρου, του προηγούμενου κύκλου λειτουργίας. Το εμβόλιο μειώθηκε βαθμιαία καθώς παρατηρήθηκε προσκόλληση βακτηρίων στο πληρωτικό υλικό. Όταν διακόπηκε η προσθήκη εμβολίου και το φίλτρο έφθασε σε μια σταθερή κύκλο προς κύκλο απόδοση, μετά από περίπου 30 ημέρες, ξεκίνησε η σειρά πειραμάτων με OMW.

Κατά την περίοδο εκκίνησης του πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, εμβόλιο (10 L) από εγκλιματισμένα φαινολοβακτήρια προσθέτονταν στον αντιδραστήρα στην αρχή κάθε κύκλου λειτουργίας. Ο αντιδραστήρας βρισκόταν εξ αρχής σε λειτουργία άντλησης-πλήρωσης με ανακυκλοφορία, οπότε και δεν χρησιμοποιήθηκε εξωτερική πηγή μηχανικού αερισμού. Η προσθήκη εμβολίου συνεχίστηκε έως ότου παρατηρήθηκε σχηματισμός βιοφίλμ στο πληρωτικό υλικό. Ο αντιδραστήρας έφθασε σε μια σταθερή κύκλο προς κύκλο απόδοση σε περίπου 40 ημέρες.

12.8 Πειραματικά αποτελέσματα στους αντιδραστήρες αιωρούμενης ανάπτυξης με OMWa

Τα πειράματα με το OMWa πραγματοποιήθηκαν στους αντιδραστήρες αιωρούμενης ανάπτυξης 1 L (λειτουργικός όγκος 0.5 L) για διαφορετικές αραιώσεις OMW (20%, 50% και 100%) (Σχήμα 12.7).

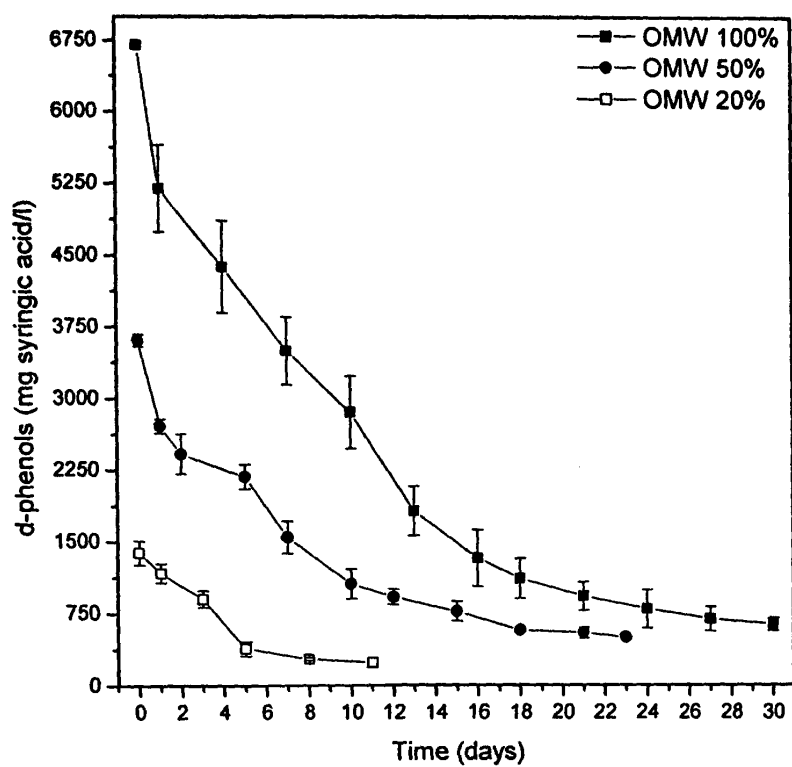




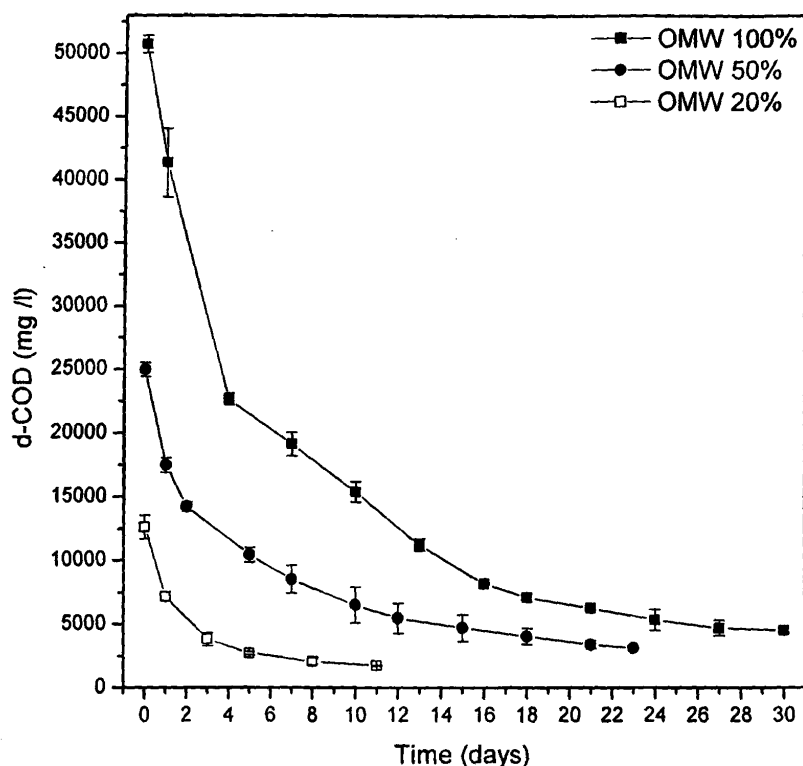
Σχήμα 12.7: Φιάλη διεξαγωγής πειράματος με αποβλήτο ελαιοτριβείου

Παρόλο που χρησιμοποιήθηκαν αεραντλίες για την παροχή αερισμού, η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (D.O.) στις φιάλες δεν ξεπέρασε το 1.5 ppm λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε d-COD. Πραγματοποιήθηκαν τρεις επαναλήψεις για κάθε αραιώση, ενώ σε κάθε επανάληψη γινόταν προσθήκη 50 ml εμβολίου με εγκλιματισμένα φαινολοβακτηρία. Η διάρκεια των κύκλων λειτουργίας καθορίστηκε μέχρι το χρονικό σημείο που δεν παρατηρούνταν περαιτέρω μείωση στις τιμές των φαινολικών και του d-COD. Οι συγκεντρώσεις των φαινολικών και του d-COD σε τακτά χρονικά διαστήματα για τις τρεις επαναλήψεις της κάθε αραιώσης παρουσιάζονται στα Σχήματα 12.8 και 12.9, αντίστοιχα.

- Καταγράφηκε σημαντική μείωση στη συγκέντρωση των φαινολικών και του d-COD. Συγκεκριμένα, για τις αραιώσεις 20%, 50% και 100% που διήρκεσαν 11, 23 και 30 ημέρες αντίστοιχα, καταγράφηκε μείωση 82.62%, 86.01% και 90.44% της συγκέντρωσης των φαινολικών. Η μείωση του d-COD, για τις ίδιες αραιώσεις και χρονικές περιόδους, έφθασε το 86.14%, 87.42% και 91.11%, αντίστοιχα. Τέτοια υψηλή απόδοση φανερώνει ότι τα βακτήρια από τον καρπό της ελιάς είναι ικανά να αποδομούν τα φαινολικά και το d-COD του OMW. Επίσης, η αραιώση του αποβλήτου δεν φαίνεται να επηρεάζει την απόδοση της διεργασίας, αφού επιτεύχθηκαν παρόμοια ποσοστά αποδόμησης και για τις τρεις αραιώσεις αποβλήτου που εξετάστηκαν.



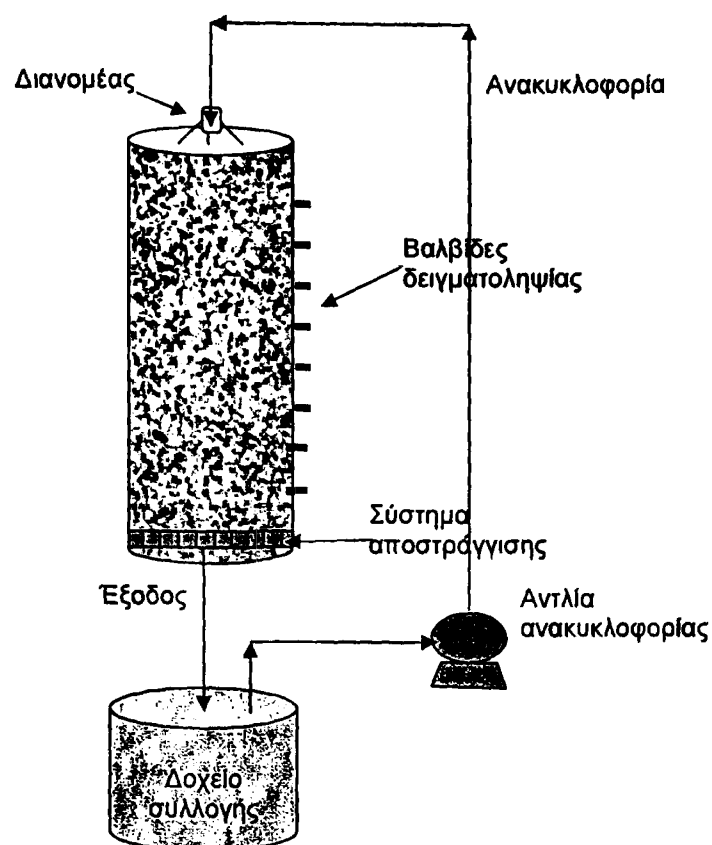
Σχήμα 12.8: Συγκεντρώσεις των φαινολικών στους αντιδραστήρες αιωρούμενης ανάπτυξης για διαφορετικές αραιώσεις OMWα (20%, 50% και 100%).



Σχήμα 12.9: Συγκεντρώσεις d-COD στους αντιδραστήρες αιωρούμενης ανάπτυξης για διαφορετικές αραιώσεις OMWα (20%, 50% και 100%).

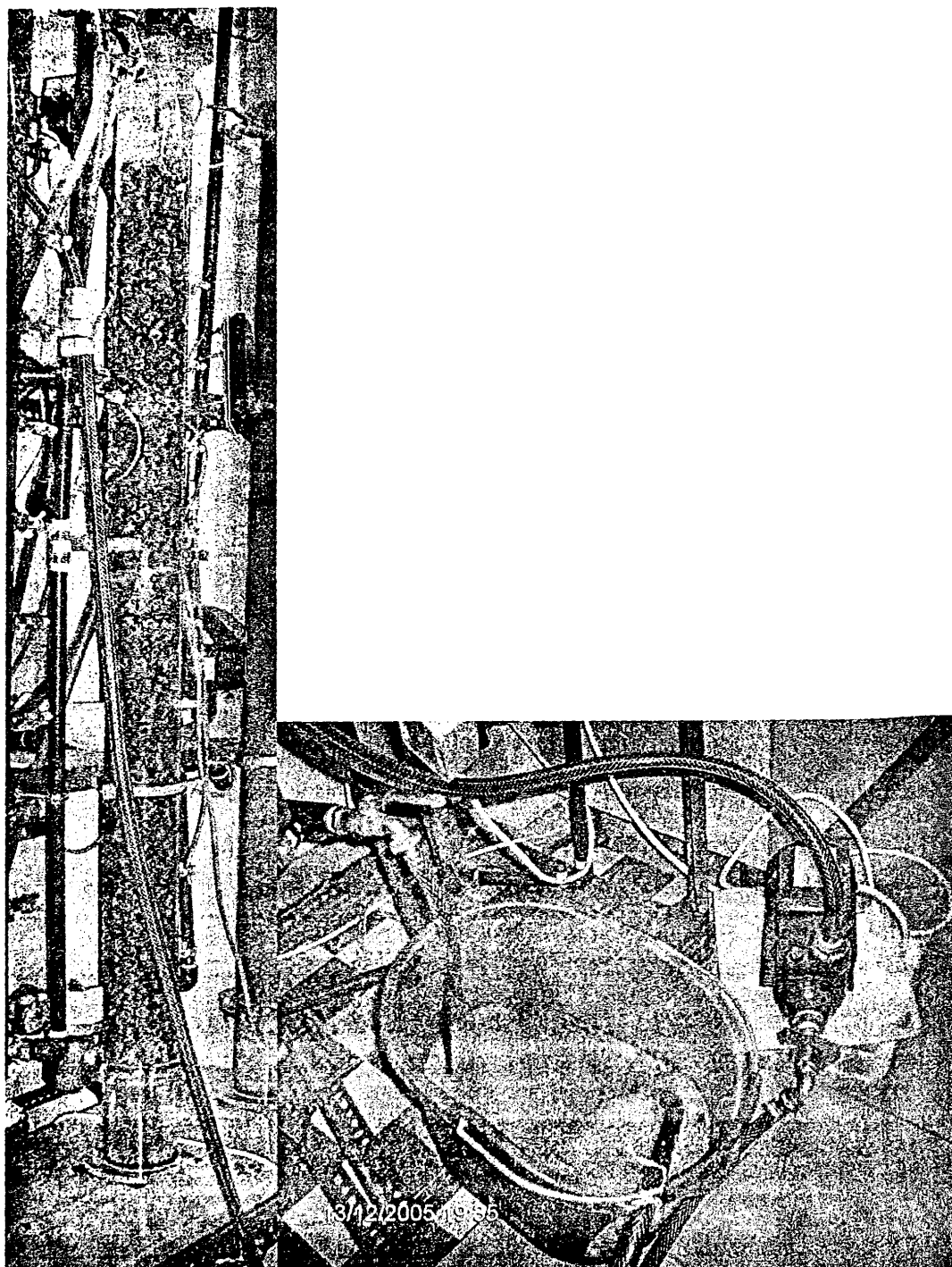
12.9 Πειραματικά αποτελέσματα στον εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με OMWb

Ο εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρας σταθερής κλίνης αρχικά βρισκόταν σε λειτουργία άντλησης-πλήρωσης χρησιμοποιώντας ως πηγή άνθρακα την απλή φαινόλη σε συγκέντρωση 500 ppm. Όταν έφθασε σε σταθερή κύκλο προς κύκλο απόδοση, ο τρόπος λειτουργίας άλλαξε σε άντληση-πλήρωση με την προσθήκη ανακυκλοφορίας οπότε και πραγματοποιήθηκε η σειρά πειραμάτων με το OMWb (Σχήμα 12.10).



Σχήμα 12.10: Σχηματική απεικόνιση του εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με την προσθήκη ανακυκλοφορίας

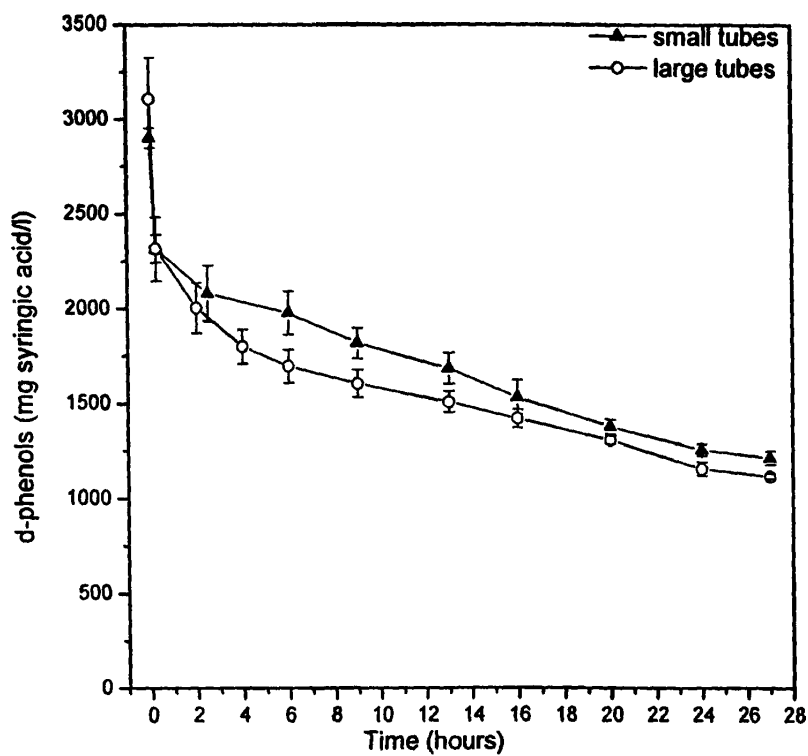
Ο λειτουργικός όγκος του OMWb ήταν 6 L και βρισκόταν σε έναν κάδο κάτω από τον αντιδραστήρα όπου και ανακυκλοφορούσε συνεχώς ($Q_{\text{recirculation}} \sim 5 \text{ l/min}$) (Σχήμα 12.11). Το υγρό στον αντιδραστήρα στάλαζε (trickled), έτσι ώστε ο αέρας να μπορεί να κυκλοφορεί μέσω αυτού, εφόσον το φίλτρο δεν ήταν εξολοκλήρου πλημμυρισμένο. Κατά συνέπεια, η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (D.O.) διατηρήθηκε πάνω από τα 4.5 ppm καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων. Αυτό ακριβώς ήταν και το όφελος αυτού του τρόπου λειτουργίας του αντιδραστήρα. Δεδομένου ότι δεν απαιτήθηκε καμία εξωτερική πηγή μηχανικού αερισμού, το λειτουργικό κόστος του αντιδραστήρα μειώθηκε δραστικά.



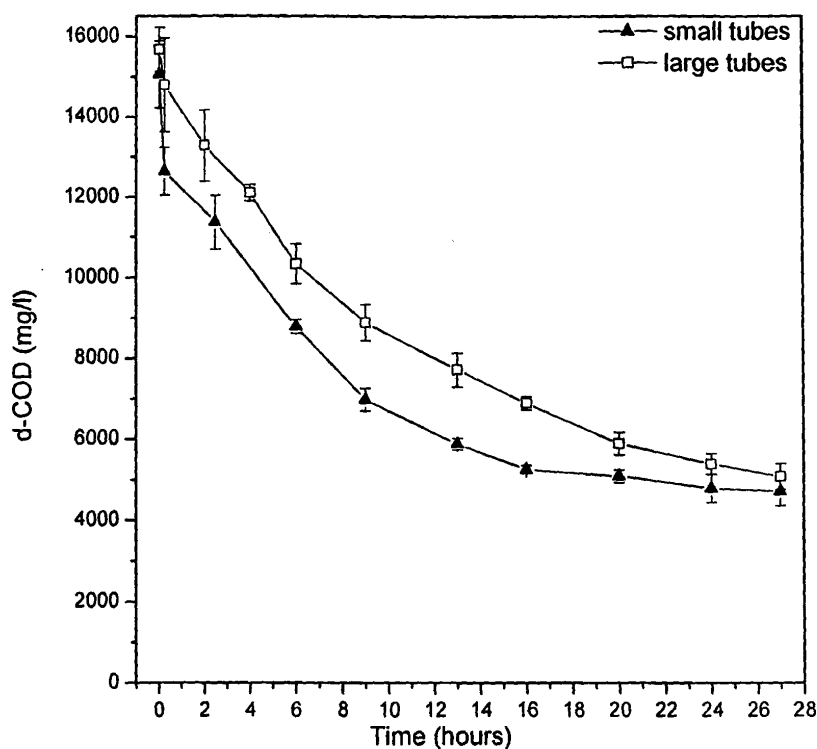
Σχήμα 12.11: Εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρας σταθερής κλίνης με ανακυκλοφορία για την επεξεργασία αποβλήτου ελαιοτριβείου

Τέσσερις κύκλοι λειτουργίας με 6 L OMWb πραγματοποιήθηκαν για τα δύο διαφορετικά μεγέθη πληρωτικού υλικού που δοκιμάστηκαν. Στο τέλος κάθε κύκλου λειτουργίας το φίλτρο υπόκειντο σε αντίστροφη πλύση χρησιμοποιώντας 5 L νερού και υψηλή ταχύτητα αέρα. Η συγκέντρωση των φαινολικών και του d-COD των τεσσάρων

κύκλων λειτουργίας για κάθε πληρωτικό υλικό παρουσιάζονται στα Σχήματα 12.12 και 12.13, αντίστοιχα.



Σχήμα 12.12: Συγκέντρωση φαινολικών στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με OMWb, για διαφορετικά υλικά πλήρωσης.



Σχήμα 12.13: Συγκέντρωση d-COD στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με OMWb, για διαφορετικά υλικά πλήρωσης.

Μια σύγκριση μεταξύ των Σχημάτων 12.8-12.9 και 12.12-12.13 παρουσιάζει σαφώς την επίδραση της ακινητοποίησης των βακτηρίων στα πληρωτικά υλικά. Η διάρκεια των κύκλων λειτουργίας στην περίπτωση του αντιδραστήρα σταθερής κλίνης μειώθηκε σε μόνο 27 ώρες, συγκριτικά με τη διάρκεια αρκετών ημερών στην περίπτωση των αντιδραστήρων αιωρούμενης ανάπτυξης. Διαφαίνεται δηλαδή πως το πληρωτικό υλικό παρέχει μια μεγάλη επιφάνεια για βακτηριακή προσκόλληση, και κατά συνέπεια αυξάνεται κατά πολύ η συγκέντρωση βιομάζας στο σύστημα. Επιπλέον, η χρήση του μεγαλύτερου μεγέθους πλαστικών σωλήνων ως πληρωτικό υλικό δεν φαίνεται να έχει ιδιαίτερη επίδραση στην απόδοση του αντιδραστήρα. Η υπερβολική αύξηση βιομάζας λόγω του υψηλού οργανικού περιεχομένου, καθώς επίσης και η συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών του OMW, οδήγησαν στη γρήγορη κάλυψη του πρόσθετου κενού όγκου του αντιδραστήρα. Η αποδόμηση των φαινολικών και του d-COD, για τα δύο είδη πληρωτικού υλικού που δοκιμάστηκαν, έφθασε περίπου το 60% και 70% αντίστοιχα, για το χρονικό διάστημα των μόλις 27 ωρών.

12.10 Το BOD του επεξεργασμένου και μη επεξεργασμένου OMWb στον εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρα σταθερής κλίνης

Οι μετρήσεις BOD₅ του OMWb πραγματοποιήθηκαν πριν και αμέσως μετά την επεξεργασία του υγρού αποβλήτου. Πραγματοποιήθηκαν δύο επαναλήψεις για κάθε δείγμα. Κατά τη μέτρηση του BOD₅ του ανεπεξέργαστου OMWb, προκειμένου να ξεκινήσει η διεργασία, στη φιάλη του BOD έγινε προσθήκη μαγιάς εγκλιματισμένων φαινολοβακτηρίων, ενώ παρασκευάστηκε και φιάλη BOD, η οποία περιείχε μόνο τη μαγιά αυτή (blank/seed control). Οι συγκεντρώσεις BOD₅ του αρχικού και μετά την επεξεργασία OMWb ήταν 10636 mg O₂/L και 1192 mg O₂/L, αντίστοιχα. Αυτό αντιστοιχεί σε μια μείωση του BOD περίπου 90% μετά από την επεξεργασία του OMWb, υποδεικνύοντας ότι πρακτικά δεν είναι δυνατή περαιτέρω σημαντική βιολογική αποδόμηση.

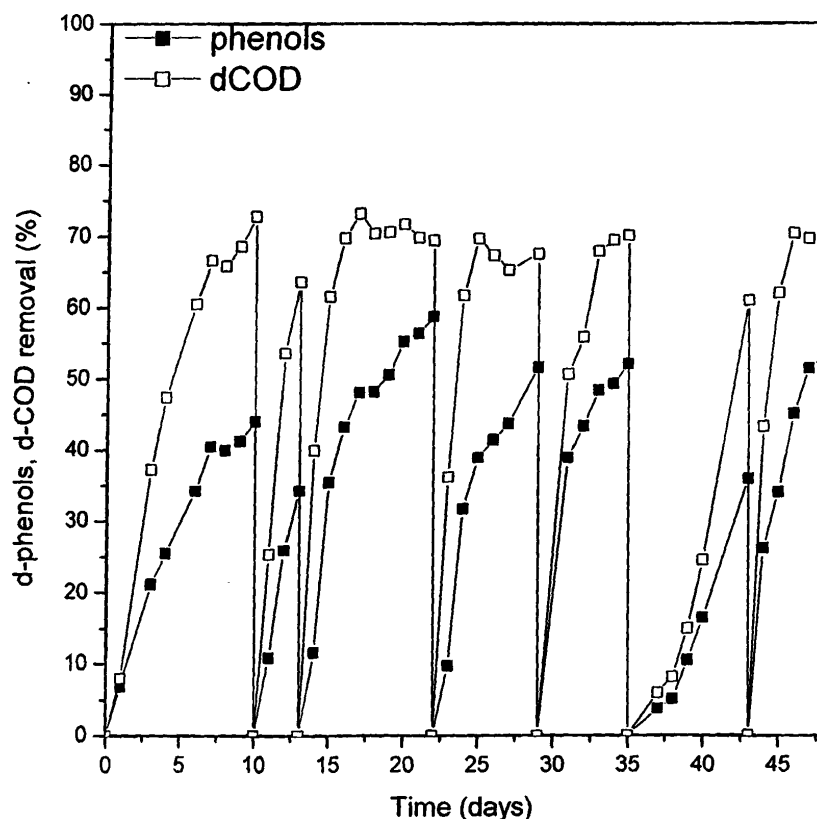
12.11 Πειραματικά αποτελέσματα στον πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με OMWb

Ο πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρας σταθερής κλίνης βρισκόταν σε λειτουργία άντλησης-πλήρωσης με ανακυκλοφορία ($Q_{\text{recirculation}} \sim 100 \text{ l/min}$). Ο όγκος του OMWb σε κάθε κύκλο επεξεργασίας ήταν 500 L. Επίσης σε αυτήν την περίπτωση, καμία εξωτερική πηγή μηχανικού αερισμού δε χρησιμοποιήθηκε. Κατά την περίοδο εκκίνησης, γινόταν προσθήκη εμβολίου εγκλιματισμένων φαινολοβακτηρίων στην αρχή κάθε κύκλου λειτουργίας. Η προσθήκη εμβολίου συνεχίστηκε έως ότου παρατηρήθηκε σχηματισμός βιοφίλμ στο πληρωτικό υλικό. Η δειγματοληψία κατά τη διάρκεια των κύκλων λειτουργίας πραγματοποιήθηκε σε ημερήσια βάση και όχι σε συντομότερα χρονικά διαστήματα, λόγω της μεγάλης απόστασης του εργαστηρίου από το ελαιοτριβείο. Όλα τα δείγματα λήφθηκαν την ίδια ώρα της ημέρας, οπότε και καταγράφηκε η μέγιστη θερμοκρασία του δείγματος. Κατά τη διάρκεια της ημέρας, η θερμοκρασία του υγρού απόβλητου στον αντιδραστήρα μειωνόταν κατά 7-10 °C της μέγιστης.

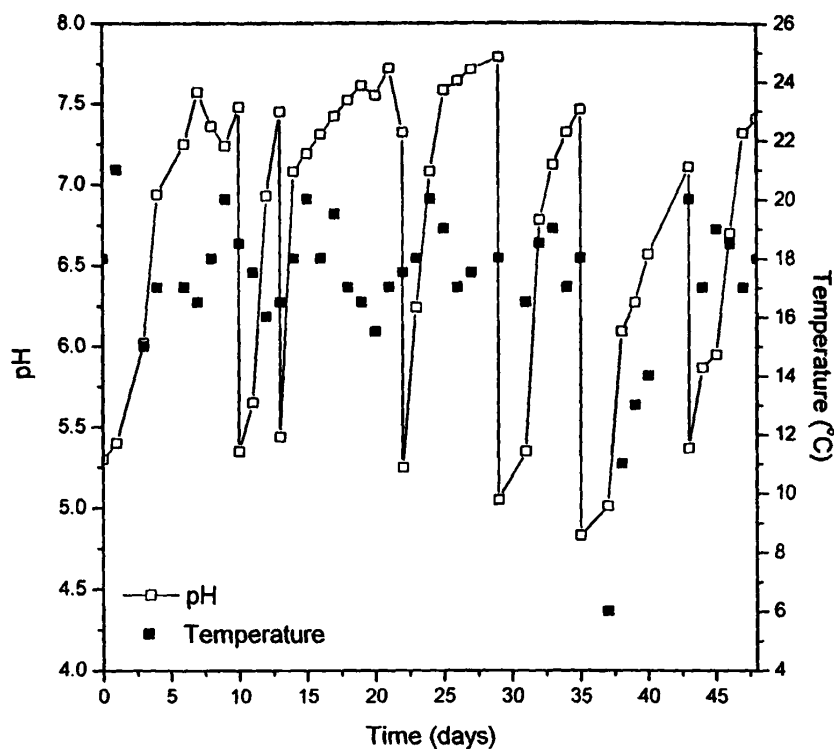
Οι συγκεντρώσεις των φαινολικών και του d-COD των δειγμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 12.14. Το pH και η θερμοκρασία του δείγματος παρουσιάζονται στο Σχήμα 12.15. Παρατηρείται ότι, για κάθε κύκλο λειτουργίας, η απομάκρυνση του d-COD έφθασε περίπου το 70% σε 3 ημέρες, ενώ η απομάκρυνση των φαινολικών έφθασε περίπου το 55% σε 5 ημέρες. Η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια αυτών των κύκλων λειτουργίας κυμάνθηκε μεταξύ



16 °C και 20 °C. Μια ξαφνική πτώση θερμοκρασίας στους 6 °C την 37η ημέρα, επιβράδυνε την απόδοση του φίλτρου έως ότου η θερμοκρασία επανήλθε στις προηγούμενες τιμές της. Αυτό το αποτέλεσμα δείχνει ότι ο αντιδραστήρας σταθερής κλίνης αποτελεί χρήσιμο εξοπλισμό στη βιοαποδόμηση των OMW σε συνθήκες ελεγχόμενης θερμοκρασίας.



Σχήμα 12.14: Απομάκρυνση (%) των διαλυτών φαινολικών και του d-COD στον πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, κάτω από λειτουργία άντλησης-πλήρωσης με ανακυκλοφορία.



Σχήμα 12.15: Διακύμανση των τιμών pH και θερμοκρασίας στον πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, κατά τη διάρκεια κύκλων λειτουργίας άντλησης-πλήρωσης με ανακυκλοφορία.

Κατά τη διάρκεια των κύκλων λειτουργίας, το υψηλό οργανικό φορτίο του αποβλήτου καθώς και τα περιεχόμενα σε αυτό στερεά, οδηγούσε σε υπερβολική ανάπτυξη βιομάζας στον αντιδραστήρα (Σχήμα 12.16), οπότε και ήταν αναγκαία η περιοδική εφαρμογή της αντίστροφης πλύσης, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 12.17.

Διαφαίνεται λοιπόν πως η διαχείριση της παραγόμενης λάσπης από την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπόψη. Για το σκοπό αυτό κρίθηκε απαραίτητος ο σχεδιασμός παρακείμενης μονάδας κομποστοποίησης, η οποία θα επεξεργάζεται την παραγόμενη λάσπη από τον αντιδραστήρα, καθώς και τα στερεά απόβλητα της παραγωγικής διαδικασίας εξαγωγής του ελαιολάδου (π.χ. φύλλα, υπολείμματα κλαδέματος κτλ.).



Σχήμα 12.16: Ανάπτυξη βιοφίλμ στον πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρα σταθερής κλίνης.



Σχήμα 12.17: Αντίστροφη πλύση του πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρα σταθερής κλίνης.

12.12 Συμπεράσματα

Με βάση τα παραπάνω πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου, μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η χρήση γηγενών βακτηριακών πληθυσμών από τον καρπό της ελιάς παρέχει σαφές πλεονέκτημα και εξασφαλίζει ανθεκτικότητα υπό διαφόρους τρόπους λειτουργίας.
- Οι αντιδραστήρες σταθερής κλίνης αποδείχθηκαν ως ένας πολλά υποσχόμενος εξοπλισμός για την απομάκρυνση του d-COD και των φαινολικών από το OMW, εφόσον παρέχουν πληρωτικό υλικό για την ανάπτυξη βιοφίλμ και κατά συνέπεια την υψηλή συγκέντρωση βιομάζας στο σύστημα.
- Ο χρόνος που απαιτείται για κάθε κύκλο λειτουργίας στους αντιδραστήρες σταθερής κλίνης μειώνεται πολύ έναντι αυτού στους αντιδραστήρες αιωρούμενης ανάπτυξης.
- Η λειτουργία άντλησης-πλήρωσης με την προσθήκη ανακυκλοφορίας στους αντιδραστήρες σταθερής κλίνης αποδείχθηκε ένας πολύ αποτελεσματικός τρόπος λειτουργίας, δεδομένου ότι εξασφαλίζει υψηλές αποδόσεις απομάκρυνσης των φαινολικών και του d-COD (απομάκρυνση 60% φαινολικών και 70% d-COD).
- Η λειτουργία άντλησης-πλήρωσης με ανακυκλοφορία μειώνει σημαντικά το λειτουργικό κόστος του αντιδραστήρα, δεδομένου ότι δεν απαιτείται προσθήκη εξωτερικής πηγής μηχανικού αερισμού.

Η επίτευξη τέτοιων υψηλών αποδόσεων απομάκρυνσης με τη χρήση μικτών πληθυσμών από τον καρπό της ελιάς υποδεικνύει μια οικονομικά εφικτή και αποδοτική τεχνική για την βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13

ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13

ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

13.1 Γενικά συμπεράσματα της διδακτορικής διατριβής

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκε η απόδοση των βακτηρίων που προέρχονται από τον ελαιόκαρπο στην απομάκρυνση της απλής φαινόλης, καθώς και του οργανικού περιεχομένου και των φαινολικών συστατικών των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου. Για τη μελέτη και βελτιστοποίηση της βιολογικής απομάκρυνσής τους χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρες αιωρούμενης ανάπτυξης, καθώς και ετερογενή βιολογικά συστήματα, και πιο συγκεκριμένα αντιδραστήρες σταθερής κλίνης, εργαστηριακής και πιλοτικής κλίμακας. Οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας φαινολικών αποβλήτων εξασφαλίζουν κατά κανόνα, σε αντίθεση με τις φυσικοχημικές μεθόδους, σημαντικές αποδόσεις, χαμηλό λειτουργικό κόστος και είναι φιλικές προς το περιβάλλον. Τα βιολογικά φίλτρα παρέχουν τα κατάλληλα υποστρώματα για την ανάπτυξη και συγκράτηση των μικροοργανισμών για μεγάλο χρονικό διάστημα, επιτυγχάνοντας έτσι υψηλές συγκεντρώσεις βιομάζας σε μικρούς όγκους.

Το αρχικό εμβόλιο βακτηρίων για την πραγματοποίηση των πειραμάτων προήλθε από την ελαιοζύμη του καρπού της ελιάς. Η πηγή αυτή επιλέχθηκε εφόσον είναι γνωστό ότι στον ελαιόκαρπο υπάρχουν φαινολικές ενώσεις, και άρα τα βακτήρια που υπάρχουν εκεί είναι τουλάχιστον ανθεκτικά σε αυτές τις ενώσεις. Η προσθήκη κατάλληλων θρεπτικών επέτρεψε αφενός την ανάπτυξη, και αφετέρου τον εγκλιματισμό τους με τη μέθοδο της φυσικής επιλογής, στις φαινολικές ενώσεις των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου.

Αρχικά, τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν αφορούσαν στη βιολογική απομάκρυνση της απλής φαινόλης, τόσο σε αντιδραστήρες αιωρούμενης ανάπτυξης, όσο και σε αντιδραστήρες σταθερής κλίνης. Τα πειράματα στους αντιδραστήρες αιωρούμενης ανάπτυξης, σε λειτουργία άντλησης-πλήρωσης έδειξαν ότι η φαινόλη σε υψηλές συγκεντρώσεις γίνεται παρεμποδιστικό υπόστρωμα για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Προχωρώντας με ανάλογα πειράματα άντλησης-πλήρωσης με την απλή φαινόλη σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πληρωτικό υλικό ασβεστολιθικό χαλίκι, παρατηρήθηκε ότι τα βακτήρια όταν προσκολλώνται σε πληρωτικό υλικό, γίνονται ανθεκτικότερα στη φαινόλη. Έτσι στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης πραγματοποιήθηκαν πειράματα με ακόμη



υψηλότερες συγκεντρώσεις φαινόλης, χωρίς αυτή να φαίνεται ότι δρα ιδιαίτερα παρεμποδιστικά για τους μικροοργανισμούς. Επίσης, ο χρόνος πλήρους απομάκρυνσης της φαινόλης μειώθηκε σε μερικές μόνο ώρες, σε σχέση με τη διάρκεια των μερικών ημερών που παρατηρήθηκε στους αντιδραστήρες όπου τα βακτήρια βρισκόταν σε αιώρηση. Αυτό οδήγησε στην επίτευξη μεγάλων ρυθμών απομάκρυνσης φαινόλης, σε σχέση με αυτούς που παρατηρήθηκαν στη βιβλιογραφία. Τέλος, στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πληρωτικό υλικό το ασβεστολιθικό χαλίκι, εξετάστηκε η συνεχής λειτουργία, η οποία όμως δεν απέδωσε, οδηγώντας σε πολύ μικρούς ρυθμούς απομάκρυνσης.

Στη συνέχεια, και εφόσον διαπιστώθηκε ότι το πληρωτικό υλικό στους αντιδραστήρες σταθερής κλίνης διαδραματίζει κυρίαρχο ρόλο στο ρυθμό αποδόμησης της φαινόλης αυξάνοντας κατά πολύ τη συγκέντρωση βιομάζας στο σύστημα, θεωρήθηκε σκόπιμο να εξεταστεί ο ρόλος της ειδικής επιφάνειας του πληρωτικού υλικού, καθώς και τρόπος λειτουργίας του αντιδραστήρα, σε μια προσπάθεια βελτιστοποίησης της διεργασίας της βιολογικής απομάκρυνσης της φαινόλης. Για το σκοπό αυτό, εκτός από το ασβεστολιθικό χαλίκι, στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης χρησιμοποιήθηκαν και πλαστικοί σωλήνες (ηλεκτρολογικό υλικό) ως μέσο πλήρωσης της στήλης, με σχεδόν διπλάσιο πορώδες από το χαλίκι. Επίσης στον αντιδραστήρα με το πλαστικό πληρωτικό υλικό, εκτός από τη λειτουργία άντλησης-πλήρωσης, εξετάστηκε και η λειτουργία άντλησης-πλήρωσης με την προσθήκη ανακυκλοφορίας. Στον αντιδραστήρα με πληρωτικό υλικό το ασβεστολιθικό χαλίκι, δεν εξετάστηκε η προσθήκη της ανακυκλοφορίας, αφού το μικρό πορώδες του συγκεκριμένου φίλτρου οδηγούσε συχνά σε φράξιμο των πόρων του, με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται η ροή της ανακυκλοφορίας, και να γίνεται αναγκαία η συχνή αντίστροφη πλύση του.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι στην περίπτωση του φίλτρου με τους πλαστικούς σωλήνες σε λειτουργία άντλησης-πλήρωσης, ο χρόνος απομάκρυνσης της φαινόλης ήταν σχεδόν διπλάσιος από αυτόν που παρατηρήθηκε στο φίλτρο με το χαλίκι για παρόμοιες συγκεντρώσεις φαινόλης, πάλι σε λειτουργία άντλησης-πλήρωσης. Επίσης, στο φίλτρο με τους πλαστικούς σωλήνες παρατηρήθηκαν εντονότερα φαινόμενα προσρόφησης της φαινόλης, σχεδόν αμέσως μετά το 'φόρτωμα' του φίλτρου. Αυτό αποδόθηκε στο υψηλό πορώδες του φίλτρου με τους πλαστικούς σωλήνες που δημιούργησε κατάλληλες περιβαλλοντικές συνθήκες για την ανάπτυξη του βιοφίλμ, οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό μεγάλου πάχους βιοφίλμ. Η σύσταση όμως του βιοφίλμ περιέχει ενεργή και ανενεργή βιομάζα, ειδικότερα κοντά στην επιφάνεια των πλαστικών σωλήνων. Αντίθετα, στην περίπτωση του φίλτρου με τα χαλίκια, η υπερβολική ανάπτυξη του βιοφίλμ περιορίστηκε από



τις φυσαλίδες του αέρα, με αποτέλεσμα το πάχος του να είναι λεπτότερο και η σύστασή του να είναι περισσότερο ενεργή. Έτσι, στους πλαστικούς σωλήνες το παχύτερο βιοφίλμ προσρόφησε αρχικά υψηλότερη συγκέντρωση φαινόλης. Όμως, αυτό το βιοφίλμ δεν είναι εξολοκλήρου ενεργό και η ειδική επιφάνεια των πλαστικών σωλήνων είναι μικρότερη από αυτή των χαλικών, με αποτέλεσμα σε αυτή την περίπτωση ο μηδενισμός της συγκέντρωσης της φαινόλης να διαρκέσει περισσότερο χρόνο. Τέλος, στο φίλτρο με το πλαστικό πληρωτικό υλικό, η προσθήκη της ανακυκλοφορίας οδήγησε στην επίτευξη υψηλών ρυθμών απομάκρυνσης της φαινόλης, υψηλότερων ακόμη και από αυτούς που παρατηρήθηκαν στο φίλτρο με την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (χαλίκι) σε λειτουργία άντλησης-πλήρωσης. Έτσι η λειτουργία άντλησης-πλήρωσης με ανακυκλοφορία στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, αποτέλεσε την αποτελεσματικότερη μέθοδο, γιατί ο όγκος του υγρού στον αντιδραστήρα παρέμενε αρκετά ομογενοποιημένος, με αποτέλεσμα την καλύτερη αξιοποίηση του όγκου του φίλτρου.

Επόμενο κομμάτι της έρευνας αποτέλεσε η μελέτη της κινητικής των βακτηρίων του ελαιοκάργου στην αποδόμηση της φαινόλης, προκειμένου να μοντελοποιηθούν τα πειράματα άντλησης-πλήρωσης με την απλή φαινόλη, τόσο στους αντιδραστήρες αιωρούμενης ανάπτυξης, όσο και στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πληρωτικό υλικό ασβεστολιθικό χαλίκι. Η μοντελοποίηση μπορεί να αποβεί χρήσιμη στην κατανόηση της συμπεριφοράς των βιολογικών διεργασιών, στο σχεδιασμό κατάλληλων συστημάτων επεξεργασίας, καθώς και στην πρόβλεψη των συγκεντρώσεων των συστατικών στο σύστημα.

Πειράματα διαλείποντος έργου υπέδειξαν με σαφήνεια πως η φαινόλη αποτελεί παρεμποδιστικό για τη βακτηριακή ανάπτυξη υπόστρωμα, σε υψηλές συγκεντρώσεις. Η ανάλυση του μοντέλου στους αντιδραστήρες άντλησης-πλήρωσης αιωρούμενης ανάπτυξης, έδειξε πως το μοντέλο Haldane, χρησιμοποιώντας σε αυτό κινητικές παραμέτρους προσδιορισμένες από πειράματα διαλείποντος έργου (batch), μπορεί να προβλέψει την βιοαποδόμηση της φαινόλης ακόμη και σε σχετικά υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις (1850 mg/L). Στην περίπτωση όμως του αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πληρωτικό υλικό το χαλίκι, σε λειτουργία άντλησης-πλήρωσης, η παρεμπόδιση υποστρώματος του μοντέλου Haldane μειώθηκε σε σημαντικό βαθμό, οδηγώντας σε υψηλότερη τιμή στη σταθερά παρεμπόδισης (K_i).

Το μοντέλο που αναπτύχθηκε προβλέπει ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα από τον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης σε λειτουργία άντλησης-πλήρωσης, για όλες τις αρχικές συγκεντρώσεις φαινόλης που εξετάστηκαν, εκτός από την υψηλότερη συγκέντρωση των 1990



mg/L. Φαίνεται πως σε αυτή τη συγκέντρωση, το παχύ στρώμα βιοφίλμ που σχηματίστηκε, ξεπέρασε τη φέρουσα ικανότητα του φίλτρου. Αποτέλεσμα αυτού ήταν να επικρατήσουν φαινόμενα φραξίματος και ανεπαρκούς αερισμού, ελαττώνοντας το ρυθμό βιοαποδόμησης της φαινόλης.

Εφόσον διαπιστώθηκε η ικανότητα των βακτηρίων του ελαιοκάρπου στην αποδόμηση της απλής φαινόλης κάτω από διάφορες συνθήκες, το τελευταίο κομμάτι της έρευνας αφορά στην ικανότητα της ίδιας μικτής καλλιέργειας βακτηρίων στην απομάκρυνση τόσο του οργανικού περιεχομένου (COD), όσο και των φαινολικών ενώσεων των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου (OMW).

Προκειμένου να εξεταστεί η τοξικότητα των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου στα βακτήρια του ελαιοκάρπου, πραγματοποιήθηκαν πειράματα διαλείποντος έργου αιωρούμενης ανάπτυξης (flask reactors), με διάφορες αραιώσεις αποβλήτου (20%, 50%, και 100%). Στα αποτελέσματα καταγράφηκε μείωση 83-90% της συγκέντρωσης των φαινολικών. Η μείωση του COD, για τις ίδιες αραιώσεις και χρονικές περιόδους, έφθασε το 86-91%. Η διάρκεια των πειραμάτων έφτασε μέχρι και τις 30 ημέρες για το απόβλητο χωρίς αραιώση, ενώ παρά τη συνεχή παροχή μηχανικού αερισμού το διαλυμένο οξυγόνο στις φιάλες παρέμεινε αρκετά χαμηλό (1.5 ppm), εξαιτίας του υψηλού οργανικού περιεχομένου. Η υψηλή απόδοση που επιτεύχθηκε φανερώνει ότι τα βακτήρια από τον καρπό της ελιάς είναι ικανά να αποδομούν τα φαινολικά και το οργανικό περιεχόμενο του αποβλήτου. Επίσης, η αραιώση του αποβλήτου δεν φάνηκε να επηρεάζει την απόδοση της διεργασίας, αφού επιτεύχθηκαν παρόμοια ποσοστά αποδόμησης και για τις τρεις αραιώσεις αποβλήτου που εξετάστηκαν.

Εκτός από τους αντιδραστήρες αιωρούμενης ανάπτυξης, πειράματα με απόβλητο ελαιοτριβείου πραγματοποιήθηκαν και σε αντιδραστήρες σταθερής κλίνης, εργαστηριακής και πιλοτικής κλίμακας.

Στον εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας, εφαρμόστηκε η λειτουργία άντλησης-πλήρωσης με την προσθήκη ανακυκλοφορίας, ενώ εξετάστηκαν δύο μεγέθη πλαστικών σωλήνων ως υλικό πλήρωσης του αντιδραστήρα. Ο αντιδραστήρας λειτούργησε με τρόπο τέτοιο ώστε να μην είναι εξολοκλήρου πλημμυρισμένος με απόβλητο, επιτυγχάνοντας έτσι φυσική οξυγόνωση του φίλτρου, χωρίς την προσθήκη εξωτερικής πηγής μηχανικού αερισμού, μειώνοντας κατά πολύ το λειτουργικό κόστος. Η αποδόμηση των φαινολικών και του οργανικού περιεχομένου του αποβλήτου έφτασε και σε αυτή την περίπτωση σε υψηλά ποσοστά (60% και 70%, αντίστοιχα), ενώ η διάρκεια του κάθε κύκλου λειτουργίας μειώθηκε στις 27 μόνο ώρες, σε



σύγκριση με τη διάρκεια των αρκετών ημερών που παρατηρήθηκε στις φιάλες. Επιπλέον, η χρήση των μεγαλύτερων σωλήνων ως πληρωτικό υλικό δεν φάνηκε να έχει ιδιαίτερη επίδραση στην απόδοση του αντιδραστήρα. Η υπερβολική αύξηση βιομάζας λόγω του υψηλού οργανικού περιεχομένου, καθώς επίσης και η συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών του OMW, οδήγησαν στη γρήγορη κάλυψη του πρόσθετου κενού όγκου του αντιδραστήρα.

Ο πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρας σταθερής κλίνης εγκαταστάθηκε πλησίον ενός ελαιοτριβείου και βρισκόταν σε λειτουργία άντλησης-πλήρωσης με ανακυκλοφορία, κάτω από μη ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας. Και σε αυτή την περίπτωση δεν χρησιμοποιήθηκε εξωτερική πηγή μηχανικού αερισμού, μειώνοντας το λειτουργικό κόστος του αντιδραστήρα. Η απόδοση του αντιδραστήρα στο ανοιχτό περιβάλλον, όπου η μέγιστη ημερήσια θερμοκρασία κυμάνθηκε μεταξύ 6 °C και 20 °C, έφθασε για το οργανικό περιεχόμενο περίπου το 70% σε 3 ημέρες, ενώ για τα φαινολικά περίπου το 55% σε 5 ημέρες. Ξαφνική πτώση της θερμοκρασίας επιβράδυνε σημαντικά τη λειτουργία του αντιδραστήρα, μειώνοντας κατά πολύ το ρυθμό απομάκρυνσης.

Αυτό το αποτέλεσμα δείχνει ότι ο αντιδραστήρας σταθερής κλίνης αποτελεί χρήσιμο εξοπλισμό στη βιοαποδόμηση των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου, κάτω από συνθήκες ελεγχόμενης θερμοκρασίας. Υπάρχει λοιπόν η δυνατότητα εποχιακής επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου, εφόσον βέβαια η μικτή καλλιέργεια βακτηρίων που είναι υπεύθυνη για την επεξεργασία τους, συντηρείται με κατάλληλες βιοχημικές τεχνικές (π.χ. glycerol stock, -80 °C), ώστε να υπάρχει η δυνατότητα επαναλαμβανόμενης ανάπτυξής της σε κάθε ελαιοκομική περίοδο.

Η χρήση αντιδραστήρων σταθερής κλίνης με τη χρήση ανακυκλοφορίας αποτελεί μια πολύ καλή λύση επεξεργασίας φαινολικών αποβλήτων καθώς και υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου ακόμη και σε κάθε μικρή μονάδα παραγωγής ελαιολάδου. Σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής, αποτελεί το χαμηλό πάγιο και λειτουργικό κόστος. Πράγματι, το πάγιο κόστος περιορίζεται μόνο στην αγορά του σκελετού του αντιδραστήρα, του πληρωτικού υλικού, της αντλίας ανακυκλοφορίας, ενός μικρού φυσητήρα για την αντίστροφη πλύση του αντιδραστήρα, και τέλος την προμήθεια σωληνώσεων, βανών κτλ. Όσον αφορά το λειτουργικό κόστος, αυτό είναι ακόμη πιο χαμηλό, αφού περιορίζεται μόνο στις ενεργειακές απαιτήσεις της αντλίας ανακυκλοφορίας. Τονίζεται πως με τη χρήση ανακυκλοφορίας επιτυγχάνεται φυσική οξυγόνωση του αντιδραστήρα, χωρίς την προσθήκη ενεργοβόρας αντλίας αερισμού. Είναι επίσης σημαντικό να αναφερθεί πως κατά τη διάρκεια λειτουργίας του αντιδραστήρα σταθερής κλίνης δεν υπάρχει καμία περιβαλλοντική επίπτωση,



πέραν της παραγόμενης λάσπης από την βακτηριακή ανάπτυξη η οποία χρήζει περαιτέρω επεξεργασίας (π.χ. σταθεροποίηση). Έτσι ενισχύεται η άποψη ότι η αερόβια βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με τη χρήση αντιδραστήρων σταθερής κλίνης αποτελεί μια αποτελεσματική και οικονομικά εφικτή λύση σε ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα.



13.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Ο ευρύτερος στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν η μελέτη της ικανότητας των βακτηρίων του ελαιοκάρπου στην αποδόμηση της απλής φαινόλης καθώς και του οργανικού φορτίου και των φαινολικών ενώσεων των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου. Από τα αποτελέσματα που αναφέρθηκαν αναλυτικά στα γενικά συμπεράσματα της διατριβής προκύπτουν οι προτάσεις για μελλοντική εργασία, ώστε να συνεχιστεί η έρευνα στον τομέα αυτό. Οι προτάσεις αυτές αφορούν στο τεχνολογικό μέρος της διατριβής καθώς και στο μικροβιολογικό.

Στο τεχνολογικό μέρος, η παραγόμενη λάσπη από την ανάπτυξη των βακτηρίων θα πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπόψη προκειμένου να αποφευχθούν περιορισμοί κατά την εφαρμογή της διεργασίας. Για το σκοπό αυτό, κρίνονται απαραίτητα πειράματα ελέγχου της ποσότητας της παραγόμενης λάσπης κατά την επεξεργασία των αποβλήτων ελαιοτριβείου, όπως επίσης και η εύρεση τρόπων χειρισμού αυτής. Πάντως, τα πειράματα κινητικής των βακτηρίων του ελαιοκάρπου που πραγματοποιήθηκαν σε καλλιέργειες διαλείποντος έργου χρησιμοποιώντας την απλή φαινόλη ως μοναδική πηγή άνθρακα, έδειξαν πως περίπου το 64% (Yield factor) της φαινόλης μετατρέπεται σε βιομάζα. Υποθέτοντας ένα παρόμοιο ποσοστό μετατροπής του οργανικού άνθρακα του αποβλήτου ελαιοτριβείου σε βιομάζα, τότε η παραγόμενη λάσπη και ο χειρισμός της αποτελεί ένα υπαρκτό πρόβλημα, όπως εξάλλου και για τις περισσότερες βιολογικές διεργασίες. Κατά κανόνα, οι διεργασίες προσκολλημένης ανάπτυξης παράγουν μικρότερες ποσότητες λάσπης από ότι οι διεργασίες αιωρούμενης ανάπτυξης, και αυτό αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα της προτεινόμενης μεθόδου. Προκειμένου λοιπόν, η παραγόμενη λάσπη να υποστεί περαιτέρω επεξεργασία, μια επικείμενη μονάδα λιπασματοποίησης όπου θα ενταχθούν και τα στερεά απορρίμματα του ελαιοτριβείου (π.χ. φύλλα), βρίσκεται ήδη υπό σχεδιασμό.

Επίσης, στα πλαίσια μιας ολοκληρωμένης διαχείρισης των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου, σημαντικός θα ήταν ο σχεδιασμός ορθολογικής διαχείρισης των επεξεργασμένων ποσοτήτων των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου. Τα επεξεργασμένα απόβλητα, δεδομένου ότι κατά την επεξεργασία προστίθενται σε αυτά ποσότητες γεωργικών λιπασμάτων, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για άρδευση είτε γειτονικών ελαιοκαλλιεργειών είτε άλλων καλλιεργειών, εμπλουτίζοντας παράλληλα τον υπόγειο υδροφόρα.



Στο μικροβιολογικό μέρος, θα ήταν αρκετά ενδιαφέρουσα η μελέτη και η ταυτοποίηση των μικροοργανισμών που είναι υπεύθυνοι τόσο για την αποδόμηση της απλής φαινόλης, όσο και για την αποδόμηση των φαινολικών του αποβλήτου ελαιοτριβείου. Με τον τρόπο αυτό μπορεί να γίνει δυνατή η διεξαγωγή πειραμάτων για την συμπεριφορά κάθε είδους βακτηρίων σε διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες. Αυτό, σε συνδυασμό με την ταυτοποίηση των επιμέρους φαινολικών ενώσεων του αποβλήτου, τόσο πριν όσο και μετά την επεξεργασία, θα μπορούσε να προσδώσει μια πιο σφαιρική εικόνα για τους μηχανισμούς δράσης των μικροοργανισμών και ενδεχομένως να προτείνει επιμέρους αλλαγές κατά την επεξεργασία.

Τέλος, θα μπορούσε να εφαρμοστεί η ίδια τεχνολογία, δηλαδή η χρήση αντιδραστήρων σταθερής κλίνης με τη χρήση ανακυκλοφορίας, για τη μελέτη συνδυασμένης απομάκρυνσης και άλλων ρύπων βιομηχανικών αποβλήτων, που πιθανώς συνυπάρχουν στην ίδια γραμμή αποβλήτων. Προς αυτή την κατεύθυνση, πραγματοποιούνται ήδη πειράματα ταυτόχρονης βιολογικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου και αποδόμησης της φαινόλης, με ενθαρρυντικά αποτελέσματα.



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική:

- Σγούντζος Ι., (2006). Μελέτη της κινητικής ανάπτυξης μικροοργανισμών κατά τη βιοαποδόμηση τοξικών ρύπων σε πορώδη μέσα. Διδακτορική Διατριβή. Τμ. Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- Χατζηπαυλίδης Ι. Γ., (1999). Επιπτώσεις των Υγρών Αποβλήτων των Ελαιοτριβείων στη Δυναμική και τις Δράσεις των Μικροβιακών Πληθυσμών Εμπλουτισμού στο Έδαφος. Διδακτορική Διατριβή. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, τμήμα Γεωπονικής Βιοτεχνολογίας, εργαστήριο Γενικής και Γεωργικής Μικροβιολογίας.

Ξενόγλωσση:

- Alba-Mendoza J., Ruiz-Gomez A. and Hidalgo-Casado F., (1990). Technological evolution of the defferent processes for olive oil extraction. In: Edible Fats and Oils Processing: Basic Principles and Modern Practices. *Am. Oil Chem. Soc.*, 341-347 (Ed.: Erickson D. R.), Champaign, Illinois (USA).
- Al-Harazin I.M., Nakhla G.F. and Farooq S., (1991). Start-up of sequencing batch reactors for toxic wastewater treatment. *J. Environ. Sci. Health A26*, 673-687.
- Amat A. M., Di San Filippo P., Caredda E. and Schino M., (1987). Biomasse utili da acque di vegetazione dell' industria olearia., *Riv. Merceol.* **26**, 255-264.
- Amat A. M., Di San Filippo P., Rinaldi A., Sanjust E., Satt G. and Viola A., (1986). Acque di vegetazione dell' industria olearia: Materia prima o rifiuto inquinante? "Vegetable material in water in the olive oil industry: raw material or polluting waste?" *Riv. Merceol.* **25**, 183-199.
- American Public Health Association, (1985), (1989). Standard Methods of Wastewater Analysis. APHA, Washington, D. C.
- Amiot M. J., Fleuriet A. and Macheix J. J., (1989). Accumulation of oleuropein derivatives during olive maturation. *Phytochemistry* **28**, 67-69.
- Andres M., Cuenca J. M. And Pardo J. E., (2001). Application of environmental management to the olive oil industry I. The polluting power of vegetable water. *Alimentaria* **28**, 85-88.
- Andrews J.F., (1968). A mathematical model for the continuous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates. *Biotechnol. Bioeng.* **10**, 707-723.



- Angerosa F. and Di Giovacchino L., (1996). Natural antioxidants of virgin olive oil obtained by two and tri-phase centrifugal decanters. *Grasas y Aceites* **47**, 247-254.
- AQUASIM Version 2.1d. Computer Program for the Identification and Simulation of Aquatic Systems.
- Arienzo M. and Capasso R., (2000). Analysis of metal cations and inorganic anions in olive oil mill waste waters by atomic absorption spectroscopy and ion chromatography. Detection of metals bound mainly to the organic polymeric fraction. *J. Agric. Food Chem.* **48**, 1405-1410.
- Arpino A. and Carola C., (1978). Lo smaltimento delle acque di vegetazione provenienti dagli impianti di estrazione dell'olio di oliva. Nota II: L'incenerimento delle acque di vedetazione. "Disposal of vegetation water from olive oil extraction plants. II: Incineration of vegetable water". *Riv. Ital. Sostanze Grasse* **55** (LV), 24-28.
- Assas N., Ayed L., Marouani L. and Hamdi M., (2001). Decolorization of fresh and stored-black olive mill wastewaters by *Geotrichum candidum*. *Bioprocess Eng.* **38**, 361-365.
- Balice V. and Cera O., (1984) Acidic phenolic fraction of the olive vegetation water determined by a gas chromatographic method. *Grasas y Aceites* **35**, 178-180.
- Balice V., Carrieri C. and Cera O., (1990). Caratteristiche analitiche delle acque de vegetazione. *Riv. Ital. Sostanze Grasse* **67**, 9-16.
- Balice V., Carrieri C., Cera O. and Di Fazio A., (1986). Natural biodegradation in olive mill effluents stored in open basins. *Proc. Int. Symp. olive by-products valorization*, Seville, Spain, 4-7 March, 1986.
- Banerjee G., (1997). Treatment of phenolic wastewater in RBC reactor. *Wat. Res.* **31**, 705-714.
- Bartolini S., Capasso R., Evidente A., Giorgelli F. and Vitagliano C., (1994). Effect of olive oil mill waste waters and their polyphenols on leaf and fruit abscission. *Acta Horticulturae* **356**, 292-296.
- Beccari M., Bonemazzi F., Majone M. and Riccardi C., (1996). Interaction between acidogenesis and methanogenesis in the anaerobic treatment of olive oil mill effluents. *Water Research* **30**, 183-189.
- Beccari M., Carucci G., Magone M. and Torrisi L., (1999a). Role of lipids and phenolic compounds in the anaerobic treatment of olive mill effluents. *Environ. Technol.* **20**, 105-110.



- Beccari M., Magone M., Riccardi C., Savarese F. and Torrisi L., (1999b). Integrated treatment of olive oil mill effluents: Effect of chemical and physical pretreatment on anaerobic treatability. *Proc. 4th International Symp. on Waste Management Problems in Agro-Industries*, Instabul, Turkey, 23-25 Sep., 1998. *Water Sci. Technol.* **40**, 347-355.
- Beccari M., Majone M. and Torrisi L., (1998). Two-reactor system with partial phase separation for anaerobic treatment of olive oil mill effluents. *Proc. 19th Biennial Conf. Of the Int. Association on Water Quality. Part 4 (of 9)*, 21-26 June, 1998, Vancouver, Canada. *Water Sci. Technol.* **38**, 53-60.
- Benitez J., Beltran-Heredia J., Torregrosa J., Acero J.L. and Cercas V., (1997). Aerobic degradation of olive mill wastewaters. *Applied Microbiology and Biotechnology* **47**, 185-188.
- Boari G., Brunetti A., Passino R. and Rozzi A., (1984). Anaerobic digestion of olive oil mill wastewaters. *Agric. Wastes* **10**, 161-175.
- Boles B.R., Thoendel M. and Singh P.K., (2004). Self-generated diversity produces "insurance effects" in biofilm communities, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **101**, 16630-16635.
- Borja R., Martin A., Maestro R., Alba J., Fiestas J.A., (1992). Enhancement of the anaerobic digestion of oil mill waste by removal of phenolic inhibitors, *Process Biochem.* **27**, 231-237.
- Borja-Padilla R., Alba-Mendoza J. and Banks C. J., (1995a). Anaerobic digestion of wash waters derived from the purification of virgin olive oil using a hybrid reactor combining a filter and a sludge blanket. *Proc. Biochem.* **31**, 219-224.
- Borja-Padilla R., Alba-Mendoza J. and Banks C. J., (1995b). Activated sludge treatment of wash waters derived from the purification of virgin olive oil in a new manufacturing process. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **64**, 25-30.
- Borja-Padilla R., Alba-Mendoza J. and Banks C. J., (1995c). A simplified method for determination of kinetic parameters to describe the aerobic biodegradation of two important phenolic constituents of olive mill wastewater by a heterogeneous microbial culture. *J. Environ. Sci. Health Part A* **30**, 607-626.
- Borja-Padilla R., Alba-Mendoza J. Garrido-Hoyos S. E., Martinez L., Garcia-Pareja M. P., Incerti C. and Ramos-Cormenzana A., (1995e). Comparative study of anaerobic digestion of olive mill wastewater (OMW) and OMW previously fermented with *Aspergillus terreus*. *Bioprocess Eng.* **13**, 317-322.



- Borja-Padilla R., Alba-Mendoza J., Garrido-Hoyos S. E., Martinez L., Garcia-Pareja M. P., Monteoliva-Sanchez M. and Ramos-Cormenzana A., (1995f). Effect of aerobic pre-treatment with *Aspergillus terreus* on the anaerobic digestion of olive mill wastewater. *Biotechnol. Appl. Biochem.* 22, 233-246.
- Borja-Padilla R., Martin M. A. and Duran Barrantes M. M. (1991a). Kinetic study of biomethanation of condensation water from the thermal concentration of olive oil mill wastewater. *Grasas y Aceites* 42, 437-443.
- Borja-Padilla R., Martin M. A. and Fiestas Ros Ursinos J. A. (1991b). Substrate concentration effects on the kinetics of olive mill wastewater biomethanation in fluidized bed reactors with immobilized microorganisms. *Grasas y Aceites* 42, 363-370.
- Borja-Padilla R., Martin M. A. and Fiestas Ros Ursinos J. A., (1990a). "Kinetic study of the anaerobic purification of olive mill wastewater by using various supports for the immobilization of the microorganisms". *Grasas y Aceites* 41, 347-356.
- Borja-Padilla R., Martin M. A., Alonso V., Garcia I. and Banks C. J., (1995d). Influence of different aerobic pre-treatments on the kinetics of anaerobic digestion of olive mill wastewater. *Water Res.* 29, 489-495.
- Borja-Padilla R., Martin M. A., Fiestas Ros Ursinos J. A. and Maestro-Duran R., (1990b). "Effect of the inhibition of olive mill wastewater biomethanation in bioreactors with microorganisms immobilized on various types of support". *Grasas y Aceites* 41, 397-403.
- Box J. D., (1983). Investigation of Folin-Ciocalteu phenol reagent for the determination of polyphenolic substances in natural waters. *Water Res.* 17, 511-525.
- Cabrera F., Lopez R., Martinez-Bordiu A., Dupuy de Lome E. and Murillo J. M., (1996). Land treatment of olive oil mill wastewater. Proc. Olive Oil Processes and By-Products Recycling; Granada, Spain, Sep.10-13, 1995. *Int. Biodegrad. & Biodegrad.* 38, 215-225.
- Capasso R. Evidente A. and Scognamiglio F., (1992a). A simple thin layer chromatographic method to detect the main polyphenols occurring in olive oil vegetation waters, *Phytochemical Analysis* 3, 270-275.
- Capasso R., (1999). A review on the electron ionization and fast atom bombardment mass spectrometry of poly phenols naturally occurring in olive wastes and some of their synthetic derivatives. *Phytochemical Analysis* 10, 299-306.



- Capasso R., Cristinzio G., Evidante A. and Scognamiglio F., (1992b). Isolation spectroscopy and selective phytotoxic effects of polyphenols from vegetable waste waters. *Phytochemistry* **31**, 4125-4128.
- Caro N. de and Ligorì C. N., (1959). Attività antibiotica di un estratto desunto delle acque di vegetazione delle olive. *Rend. Inst. Sup. Sanit.* **22**, 223-243.
- Carrera J., Jubany I., Carvallo L., Chamy R. and Lafuente J., (2004). Kinetic models for nitrification inhibition by ammonium and nitrite in a suspended and an immobilized biomass systems, *Process Biochemistry* **39**, 1159-1165.
- Ceccon L., Saccu B., Procida G. and Cardinali S., (2001). Liquid chromatographic determination of simple phenolic compounds in waste waters from olive oil production plants. *J. AOAC Int.* **84**, 1739-1744.
- Cert A., Alba-Mendoza J., Leon-Camacho M., Moreda W. and Perez-Camino M. C., (1996). Effects of talc addition and operating mode on the quality and oxidative stability of virgin oil obtained by centrifugation. *J. Agric. Food Chem.* **44**, 3930-3934.
- Characklis W.G. (1981). Fouling biofilm development: a process analysis. *Biotechnol. Bioeng.* **23**, 1923-1960.
- Chen K.C., Lin Y.H., Chen W.H. and Liu Y.C., (2002). Degradation of phenol by PAA-immobilized *Candida tropicalis*. *Enzyme Microb. Technol.* **31**, 490-497.
- Chiam H.F. and Harris I.J., (1982). A model for noninhibitory microbial growth, *Biotechnology and Bioengineering* **24**, 37-55.
- Chung T.S., Tseng H.Y. and Juang R.S., (2003). Mass transfer effect and intermediate detection for phenol degradation in immobilized *Pseudomonas putida* systems. *Process Biochem.* **38**, 1497-1507.
- Civantos L., (1981a). Aprovechamiento de ramones y lena en el olivar. *Agricultura* **55**, 1801-181.
- Civantos L., (1981b). Utilisation de broyeurs mobiles en vue de la valorisation de bois de taille de l'olivier. Seminaire International sur la Valorization de Sous-Produits de l'Olivier; Proc. Int. "Symp. On the Reuse of Olive Tree By-Products" PNUD/FAO/COI; Monastir, Tunisia, Dec. 1981, 81-84.
- Colucci R., Di Bari V., Ventrella D., Marrone G. and Mastrorilli M., (2002). *Advances in Geoecology* **35**, 91-100.



- Corpe W.A. (1980). Microbial surface components involved in adsorption of microorganisms onto surfaces. In: Bitton G., Marshall K.C. (eds), *Adsorption of microorganisms to surfaces*. John Wiley & Sons, New York.
- Costerton J.W., Geesey G.G., Cheng K-J, (1978). How bacteria stick. *Sci. Am.* **238**, 86-95.
- Costerton J.W., Lewandowski Z., Caldwell D.E., Korber D.R. and Lappin-Scott H.M., (1995). Microbial biofilms, *Annual Review of Microbiology* **49**, 711-745.
- Cowan M.M., Warren T.M., Fletcher M. (1991). Mixed species colonization of solid surfaces in laboratory biofilms. *Biofouling* **3**, 23-34.
- D'Adamo P.D., Rozich A.F. and Gaudy Jr. A.F., (1984). Analysis of growth data with inhibitory carbon sources, *Biotechnology and Bioengineering* **26**, 397-402.
- Danish EPA, (1995). Toksikologisk kvalitetskriterier for jord og drikkevand. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen, No. 12.
- Danish EPA, (2001). Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg. Statutory Order, No. 871.
- Davey M.E. and O'Toole G.A., (2000). Microbial biofilms: from ecology to molecular genetics, *Microbiology and Molecular Biology Reviews* **64**, 847-867.
- Delgado-Pertinhez M., (1994). Valoracion nutritive de la hoja de olivo. Efecto de su origen y de los tratamientos de manipulation. Ph.D. Thesis. University of Cordoba, Spain.
- Delgado-Pertinez M., Gomez-Cabrera A., Garrido Varo A., and Guerrero Ginel J. E. (1997). Characterization of olive leaf from cleaning oil presses: Moisture level, soil contamination and nutritive value. *Archivos de Zootecnia* **46**, 85-88.
- Della Greca M., Monaco P., Pinto G., Pollio A., Previtera L. and Temussi F., (2001). Phytotoxicity of low-molecular-weight phenols from olive mill waste waters. *Bull. Environ. Toxicol.* **67**, 352-359.
- Deshpande P.A. and Shonnard D.R. (1999). Modelling the effects of systematic variation in ionic strength on the attachment kinetics of *Pseudomonas fluorescens* UPER-1 in saturated sand columns. *Water Resour. Res.* **35**, 1619-1627.
- Di Giovacchino L., Costantini N., Serraiocco A., Surricchio G. and Basti C., (2001). Natural antioxidants and volatile compounds of virgin olive oils obtained by two or three-phases centrifugal decanters. *Eur. J. Lipid Sci. Tech.* **103**, 279-285.
- Di Giovacchino L., Mucciarella M. R., Constantini n. and Surricchio G., (2002a). Double oil extraction from olive paste and olive pomace by centrifugal decanter at 2-phases, type integral. *Riv. Ital. delle Sostanze Grasse* **79**, 351-355.



- Di Giovacchino L., Sestili S. and Di Vincenzo D., (2002b). Influence of olive processing on virgin olive quality. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **104**, 587-601.
- Di Giovacchino L., Solinas M. and Miccoli M., (1994). Effect of extraction systems on the quality of virgin olive oil. (*JAOCs*) *J. Am. Oil Chem. Soc.* **71**, 1189-1194.
- Dubois M., Gilles K. A., Hamilton J. K., Rebers P. A. and Smith F., (1956). Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal. Chem.* **28**, 350-356.
- EP557758 A., (1993). Dopjohann Josef, Geissen Klemens., Vefahren zur Gewinnung von Olivenfl. "Process for producing olive oil".
- EU project: FAIR CT96-1420. IMPROLIVE: Improvements of Treatments and Validation of the Liquid-Solid Waste from the Two-Phase Olive Oil Extraction.
- Fan L.-S., Leyva-Ramos R., Wisecarver K.D. and Zehner B.J., (1990). Diffusion of phenol through a biofilm grown on activated carbon particles in a draft-tube three-phase fluidized-bed bioreactor, *Biotechnology and Bioengineering* **35**, 279-286.
- FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), <http://www.fao.org>
- Feitkenhauer H., Schnicke S., Muller R. and Markl H., (2003). Kinetic parameters of continuous cultures of *Bacillus thermoleovorans* sp. A2 degrading phenol at 65 °C. *J. Biotechnol.* **103**, 129-135.
- Fialova, A. Boschke E. and Bley T., (2004). Rapid monitoring of the biodegradation of phenol-like compounds by the yeast *Candida maltosa* using BOD measurements. *Int. Biodeter. Biodegr.* **54**, 69-76.
- Fiestas Ros de Ursino J. A. (1961a). Estudio del alpechin para su aprovechamiento industrial. V. Cinetica del desarrollo de la levadura *Torulopsis utilis* en el alpechin. *Grasas y Aceites* **12**, 57-66.
- Fiestas Ros de Ursino J.A. (1966). Estudio del alpechin para su aprovechamiento industrial. VII. Instalacion comercia para la obtencion de la leva duras-pienso. *Grasas y Aceites* **17**, 41-47.
- Fiestas Ros de Ursino J.A. (1967). Estudio del alpechin para su aprovechamiento industrial. "Study of the vegetation water of olives for its industrial use". *Grasas y Aceites* **18**, 45-47.
- Fiestas Ros de Ursinos J. A. and Borja-Padilla R., (1992). Use and treatment of olive mill wastewater: current situation and prospects in Spain. *Grasas y Aceites* **43**, 101-106.
- Fiestas Ros de Ursinos J. A., (1986b). Possibilities of using olive mill wastewater (alpechin) as a fertilizer. *Proc. Int. Symp. on olive by-products valorization*, FAO, UNDP (Food



- and Agriculture Organization of the United Nations), Seville, Spain, 5-7 March, 1986, 321-330.
- Fiestas Ros de Ursinos J.A. and Borja-Padilla R., (1990). Aprovechamiento y depuración integral del alpechin. Instituto de la grasa y sus derivados (C.S.I.C.), Seville, Spain.
- Fiume F. and Vita G., (1977). L'impiego delle acque di vegetazione del frutto di olivo per il controllo del *Daccus oleae* Gmel. *Bollettino Laboratorio di Entomologia Agraria 'F. Silvestry' (Portici)* **34**, 25-36.
- Folin O. and Ciocalteu V., (1927). On tyrosine and tryptofan determinations in protein. *J. Biol. Chem.* **73**, 627-650.
- Fountoulakis M.S., Dokianakis S.N., Kornaros M.E., Aggelis G.G., Lyberatos G., (2002). Removal of phenolics in olive mill wastewaters using the white-rot fungus *Pleurotus ostreatus*. *Wat. Res.* **36**, 4735-4744.
- Frankel R., (1984). The history of the processing of wine and oil in the Galilee in the period of the Bible, the Misbna and the Talmud, Tel Aviv.
- Gantzer C.J., Cunningham A.B., Gutzer W., Gutekunst B., Heijnen J.J., Lighfoot E.N., Odham G., Rittmann B.E., Rosenberg E, Stolzenbach KD, Zehnder A.J.B., (1989). Group Report: Exchange processes at the fluid-biofilm interface. In: Characklis W.G., Wilderer P.A., (eds), Structure and function of biofilms, J. Wiley & Sons, New York, 73-79.
- García García I., Peña Jiménez P.R., Venceslada Bonilla J.L., Martín Martín A., Santos Martín M.A. and Gómez Ramos E., (2000). Removal of phenol compounds from olive mill wastewater using *Phanerochaete chrysosporium*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus* and *Geotrichum candidum*. *Process Biochemistry* **35**, 751-758.
- Gariboldi P., Jommi G. and Verotta L., (1986). Secoiridoids from *Olea europaea*. *Phytochemistry* **25**, 865-869.
- Garrido-Fernandez A., (1975). Tratamiento de las aguas residuales de la industria del alderezo. Metodo para su eliminacion o reacondicionamiento para su posterior empleo. *Grasas y Aceites* **26**, 237.
- Gharsallah N., (1994). Influence of dilution and phase separation on the anaerobic digestion of olive mill wastewaters. *Bioprocess Eng.* **10**, 29-34.
- Gianoutsou E., Lambraki M. and Karagouni A. D., (1997). Chemical and microbial characterization of olive oil waste by the two-phase extraction technique. *Proc. 11th Forum for Applied Biotechnology*, Gent, Belgium, 25-26 Sep., 1997, Meded. -Fac. Landbouwk. Toegepaste Biol. Wet. (Univ. Gent), **62**, 1905-1908.



- Gjaltema A., van der Marel N., van Loosdrecht MCM., Heijnen J.J., (1997). Adhesion and biofilm development on suspended carriers in airlift reactors: Hydrodynamic conditions versus surface characteristics. *Biotechnol. Bioeng.* **55**, 880-889.
- Gonzalez-Lopez J., Bellido E. and Benitez C., (1994). Reduction of total polyphenols in olive mill wastewater by physico-chemical purification. *J. Environ. Sci. Health Part A* **29**, 851-865.
- Grady Jr. C.P.L., Harlow L.J. and Riesing J.J., (1972). Effects of growth rate and influent substrate concentration on effluent quality from chemostats containing bacteria in pure and mixed culture. *Biotechnol. Bioeng.* **14**, 391-410.
- Greco G. Jr., Toscano G., Cioffi M., Gianfreda L. and Sannino F., (1999). Dephenolisation of olive mill waste-waters by olive husk. *Water Research* **33**, 3046-3050.
- Hadjisavvas S., (1992). Olive oil processing in Cyprus (From the bronze age to the Byzantine period). *Studies in Mediterranean Archaeology*, XCIX, Nicosia 1992, Paul Astroms Forlag. ISBN 91-7081-033-8.
- Hamdi M., (1991a). Effects of agitation and pre-treatment on the batch anaerobic digestion of olive mill wastewater. *Bioresource Technol.* **36**, 173-178.
- Hamdi M., (1991b). Optimization of *Aspergillus niger* growth on olive mill wastewaters. *Appl. Microbial. Biotechnol.* **36**, 285-288.
- Hamdi M., (1991c). A new conception of biological process for olive mill wastewaters treatment. *Ph. D. Thesis*. Universite de Provence, France, 1991.
- Hamdi M., (1992a). Toxicity and biodegradability of olive mill wastewaters in batch anaerobic digestion. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **37**, 155-163.
- Hamdi M., Festino C. and Aubart C., (1992b). Anaerobic digestion of olive mill wastewaters in fully mixed reactors and in fixed film reactors. *Process Biochem.* **27**, 37-42.
- Hansen S.K., Rainey P.B., Haagsen J.A.J. and Molin S., (2007). Evolution of species interactions in a biofilm community, *Nature Letters* **445**, 533-536.
- Hao O.J., Kim M.H., Seagen E.A. and Kim H., (2002). Kinetics of phenol and chlorophenol utilization by *Acinetobacter* species. *Chemosphere* **46**, 797-807.
- Heukelekian H. and Heller A., (1940). Relation between food concentration and surface for bacterial growth. *J. Bacteriol.* **40**, 547-558.
- Hirata A., Meuita A.A., Osawa M., Arai M. and Tsuneda S., (2000). Effects of oxygen supply condition and specific biofilm interfacial area on phenol removal rate in a three-phase fluidized bed bioreactor. *Can. J. Chem. Eng.* **78**, 95-101.



- Hsien T.-Y. and Lin Y.-H., (2005). Biodegradation of phenolic wastewater in a fixed biofilm reactor, *Biochemical Engineering Journal* **27**, 95–103.
- Hu L.Z. and Shieh W.K., (1987). Anoxic biofilm degradation of monocyclic aromatic compounds. *Biotechnol. Bioeng.* **30**, 1077–1083.
- IOOC, International Olive Oil Council, <http://www.internationaloliveoil.org>
- Ishii S., Koki J. Unno H., Hori K. (2004). Two morphological types of cell appendages on a strongly adhesive bacterium, *Acinetobacter* sp. Strain tol 5. *Appl. Environ. Microbiol.* **70**, 5026-5029.
- Jewett D.G., Hilbert T.A., Logan B.E., Arnold R.G., Bales R.C. (1995). Bacterial transport in laboratory columns and filters: Influence of ionic strength and pH on collision efficiency. *Water Res.* **29**, 1673-1680.
- Jones C. E., Murphy P. J. and Russell N. J., (2000). Diversity and osmoregulatory responses of bacteria isolated from two-phase olive oil extraction waste products. *World J. Microbiol. Biotechnol.* **16**, 555-561.
- Jones H. C., Roth I. L. and Saunders W. M. III, (1969). Electron microscopic study of a slime layer. *J. Bacteriol.* **99**, 316-325.
- Joshi N.T. and D'Souza S.F., (1999). Immobilization of activated sludge for the degradation of phenol, *J. Environ. Sci. Health (A)* **34**, 689-700.
- Knupp G., Rucker G., Ramos-Cormenzana A., Garrido-Hoyos S. E., Neugebauer M. and Ossenkop T., (1996). Problems of identifying phenolic compounds during the microbial degradation of olive mill wastewater. Proc. Olive Oil Processes and By-Products Recycling, Granada, Spain, 10-13 Sep., 1995. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **38**, 277-282.
- Korber D.R., Lawrence J.R., Sutton B. Caldwell D.E. (1989). Effect of laminar flow velocity on the kinetics of surface recolonization by Mot⁺ and Mot⁻ *Pseudomonas fluorescens*. *Microbiol. Ecol.* **18**, 1-19.
- Koutsaftakis A., Kotsifaki F. and Stefanoudaki E., (1999). Effect of extraction system, stage of ripeness and kneading temperature on the sterol composition of virgin olive oils. *JAOCS* **76**, 1477-1481.
- Kumar A., Kumar S. and Kumar S., (2005). Biodegradation kinetics of phenol and catechol using *Pseudomonas putida* MTCC 1194. *Biochem. Eng. J.* **22**, 151–159.
- Le Tutour B. and Guedon D., (1993). Antioxidative activities of *Olea europaea* leaves and related phenolics compounds. *Phytochemistry* **31**, 1173-1178.



- Livingston A.G. and Chase H.A., (1989). Modeling phenol degradation in a fluidized-bed reactor, *AIChE Journal* **35**, 1980-1992.
- Lo Scalzo R. and Scarpati M. L. (1993). A new secoiridoid from olive waste-waters. *J. Nat. Prod.* **56**, 621-623.
- Loeb G.I. and Neihof R.A. (1975). Marine conditioning films. *Advances in Chemistry* **145**, 319-335.
- Lopez Aparicio F. J., Garcia-Granados Lopez de Hierro A. and Rodriguez A. M., (1977). Estudio del contenido en acidos carboxilicos del OMWW de la aceituna y evolution de los mismos. *Grasas y Aceites* **28**, 393-401.
- Lucas A. de, Rincon J. and Gracia I., (2002). Influence of operating variables on yield and quality parameters of olive husk oil extracted with super-critical carbon dioxide. (*JAOCS*) *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **79**, 237-243.
- Marquadt W. D. 1963. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics* **11**, 431-441.
- Marshall K.C. (1976). Interfaces in microbial ecology. Harvard University Press, Cambridge.
- Martinez J., Perez J., Moreno E., and Ramos-Cormenzana A., (1986). Incidencia del efecto antimicrobiano del alpechin en su possible aprovechamiento. *Grasas y Aceites* **37**, 215-223.
- Martinez-Nieto L., Garrido-Hoyos S.E., Camacho R.F., Garcia-Pareja M.P. and Ramos-Cormenzana A., (1993). Biological purification of waste products from olive extraction. *Bioresource Technol.* **43**, 215-219.
- Martinez-Nieto L., Ramos-Cormenzana A., Garcia-Pareja M.P. and Garrido-Hoyos S. E., (1992). Biodegradacion de compuestos fenolicos del alpechin con *Aspergillus terreus*. *Grasa y Aceites* **43**, 75-81.
- Melo J.S., Kholi S., Patwardhan A.W. and D'Souza S.F., (2005). Effect of oxygen transfer limitations in phenol biodegradation. *Process Biochem.* **40**, 625-628.
- Mendia L. and Procino L., (1964). Studio sul trattamento delle acque di rifiuto dei frantoi oleari. *Proc. ANDIS Conf.*, Bologna, Italy.
- Mendia L., Carbone P., D' Antonio G. and Mendia M., (1986). Treatment of olive oil wastewaters. Pollut. of the Mediterr. Sea, Proc. IAWPRC Int. Reg. Conf., Split. Yugoslavia, 2-5 Oct., 1985. *Water Science and Technology* **18**, 125-136.



- Metcalf and Eddy, Inc., (2003) Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, Revised by G. Tchobanoglous, F.L. Burton and D.H. Stensel, 4th Ed., McGraw-Hill Book Company, New York City, New York, 2003.
- Millan B., Lucas R., Robles A., Garcia T., Alvares de Cienfuegos G. and Galvez A., (2000). A study on the microbiotica from olive-mill wastewater (OMW) disposal lagoons, with emphasis on filamentous fungi and their biodegradative potential. *Microbiol. Res.* **155**, 143-147.
- Molina Alcaide E. and Nefzaoui A., (1996). Recycling of olive oil by-products: Possibilities of utilization in animal nutrition. Proc. Olive Oil Processes and By-Products Recycling, Granada, Spain, Sep. 10-13, 1995. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **38**, 227-235.
- Moller S., Pedersen A.R., Poulsen L.K., Arvin E. and Molin S., (1996). Activity and three-dimensional distribution of toluene-degrading *Pseudomonas putida* in a multispecies biofilm assessed by quantitative in situ hybridization and scanning confocal laser microscopy, *Applied and Environmental Microbiology* **62**, 4632-4640.
- Monod J., (1942). Recherches sur la croissance des culture bacteriennes, Hermann et Cie., Paris.
- Monod J., (1950). La technique de culture continue : theorie et applications. *Ann. Inst. Pasteur* **79**, 390-410.
- Montedoro G. F., Petruccioli G. and Parlati M. V., (1986). Interventi chimici e fisici sulle acque di vegetazione ed abbattimento parziale del loro tasso inquinamento. *Proc. Round Table on Olive Mill Effluents Disposal*. Spoleto, Italy, 10 Nov., 1986, 29-52 (in Italian).
- Mordocco A., Kuek C. and Jenkins R., (1999). Continuous degradation of phenol at low concentration using immobilized *Pseudomonas putida*. *Enzyme Microb. Tech.* **25**, 530-536.
- Moreno E., Perez J, Ramos-Cormenzana A. and Martinez J., (1987). Antibacterial effect of waste-water from olive oil extraction plants selecting soil bacteria after incubation with diluted waste. *Microbios*, **51**, 169-174.
- Moreno E., Quevedo-Sarmiento J. and Ramos-Cormenzana A., (1990). Antibacterial activity of wastewater from olive mills. *Encyclopaedie of Environmental Control Technology* **3**, 731-736 (Ed.: Cheremisinoff P. N.), Gulf Publications, USA.
- Mosca L., Marco C. de, Visioli F. and Cannella C., (2000). Enzymatic assay for the determination of olive oil polyphenol content: Assay conditions and validation of the method. *J. Agric. Food Chem.* **48**, 297-301.



- Mueller R.F. (1996). Bacterial transport and colonization in low nutrient environments. *Water Res.* **30**, 2681-2690.
- Munn S.J., Aschberger K., Cosgrove O., Pakalin S., Paya-Perez A., Schwarz-Schulz B. and Vero S., (2006). European Union risk assessment report, phenol, Vol. 64, Office for Official Publications of the European Communities, Luxemburg.
- Nefzaoui A., (1987). Improving the profitability of olive growing by increasing the value of by-products. *Seminaire CEE-CIHEAM sur L'economie de l'olivier*, Tunisia, 20-22.
- Niaounakis M. and Halvadakis C.P., (2004). Olive-Mill Waste Management: Literature Review and Patent Survey, Typothito-George Dardanos Publications, Athens ISBN 960-402-123-0.
- Novick A. and Szilard L., (1950). Description of the chemostat. *Science* **112**, 715-716.
- Nuhoglu A. and Yalcin B., (2005). Modelling of phenol removal in a batch reactor. *Process Biochem.* **40**, 1233-1239.
- Ofek I., Doyle R.J. (1994). Bacterial adhesion to cells and tissues. Chapman & Hall, N. York.
- Pai S.L., Hsu Y.L., Chong N.M., Sheu C.S. and Chen C.H., (1995). Continuous degradation of phenol by *Rhodococcus sp.* immobilized on granular activated carbon and in calcium alginate. *Bioresource Technol.* **51**, 37-42.
- Paraskeva P. and Diamadopoulos E., (2006). Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **81**, 1475-1485.
- Paredes M. J., Monteoliva-Sanchez M., Moreno E., Perez J. D., Ramos-Cormenzana A. and Martinez J., (1986). Effect of wastewaters from olive mill extraction plants on the bacterial population of soil. *Chemosphere* **15**, 659-664.
- Paredes M. J., Moreno E., Ramos-Cormenzana A. and Martinez J., (1987). Characteristics of soil after pollution with waste waters from olive oil extraction plants. *Chemosphere* **16**, 1557-1564.
- Pasmore M., Todd P., Pfiefer B., Rhodes M., Bowman C.N. (2002). Effect of polymer surface properties on the reversibility of attachment of *Pseudomonas aeruginosa* in the early stages of biofilm development. *Biofouling* **18**, 65-71.
- Pawlowsky U. and Howell J.A., (1973). Mixed culture biooxidation of phenol. I. Determination of kinetic parameters. *Biotechnology and Bioengineering* **15**, 889-896.
- Perez J. D. Esteban E., Gomez M. and Gallardo-Lara F., (1986). Effects of wastewater from olive processing on seed germination and early plant growth of different vegetable species. *J. Envir. Sci., Health Part B* **21**, 349-357.



- Peyton B.M., Wilson T. and Yonge D.R., (2002). Kinetics of phenol biodegradation in high salt solutions. *Wat. Res.* **36**, 4811–4820.
- Piacquadio P., Stefano G. de and Sciancalepore V., (1998). Quality of virgin oil extracted with the new centrifugation system using a two-phase decanter. *Fet/Lipid* **100**, 472-474.
- Pinelli P., Galardi C., Mulinacci N., Vincieri F. F., Tattini M., and Romani A., (2000). Qualitative analysis and antioxidant activity of different polyphenolic extracts from *Olea europea* L. leaves, *J. Commodity Sci.* **39** (1)
- Pliny the Elder (A. D. 23-79) "Natural History". Volumes I-X, books 1-37, translated by H. Rackham, Loeb Classical Library, Wm. Heinemann Ltd., London, 1971.
- Prieto M., Hidalgo A., Serra J.L. and Llama M.J., (2002). Degradation of phenol by *Rhodococcus erythropolis* UPV-1 immobilized on Biolite in a packed-bed reactor. *J. Biotechnol.* **97**, 1–11.
- Ragazzi E. and Veronese G., (1967a). Ricerche sui costituenti idrosolubili delle olive. Nota I: Zuccheri e fenoli. *Ann. Chim.* **57**, 1396-1397.
- Ragazzi E. and Veronese G., (1967c) Ricerche sulle fenolissidasi e sul contenuto in o-difenoli delle olive. *Ann. Chim.* **57**, 1456-1492.
- Ragazzi E., Veronese G. and Pietogrande A., (1967b). Ricerche sui costituenti idrosolubili delle olive. Nota II: Pigmenti e polisaccharidi. *Ann. Chim.* **57**, 1398-1413.
- Ranalli A. and Angerosa F., (1996). Integral centrifuges for olive oil extraction. The qualitative characteristics of products. (*JAOCs*) *J. Am. Oil Chem. Soc.* **73**, 417-422.
- Ranalli A. and Martinelli N., (1995). Integral centrifuges for olive oil extraction at the third millennium threshold: Transformation yields. *Grasas y Aceites* **46**, 255-263.
- Richards D.J. and Shieh W.K., (1986). Biological fate of organic priority pollutants in the aquatic environment. *Wat. Res.* **20**, 1077-1090.
- Rijnaarts H.H., Norde W., Bouwer EJ, Lyklema J, Zehnder (1993). Bacterial adhesion under static and dynamic conditions. *Appl. Environ. Microbiol.* **59**, 3255-3265.
- Rodis P. S., Karathanos V. T. and Mantzavinou A., (2002). Partitioning of olive oil antioxidants between oil and water phases. *J. Agric. Food Chem.* **50**, 596-601.
- Rodriguez M. M., Perez J., Ramos-Cormenzana A., and Martinez J., (1988). Effect of extracts obtained from olive oil mill waste on *Bacillus megaterium* ATCC 33085. *J. Appl. Bacteriol.* **64**, 219-222.
- Rozich A.F., Gaudy Jr. A.F. and D'Adamo P.D., (1985). Selection of growth rate model for activated sludges treating phenol, *Water Research* **19**, 481–490.



- Rozzi A. and Malpei F., (1996). Treatment and disposal of olive mill effluents. Proc, Olive Oil Processes and By-Products Recycling, Granada, Spain, Sep. 10-13, 1995. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **38**, 135-144.
- Rozzi A., Passino R. and Limoni N., (1989). Anaerobic treatment of olive mill effluents in polyurethane foam bed reactors. *Process Biochem.* **24**, 68-74.
- Ryan D., Robards K. and Lavee S., (1998). Determination of phenolic compounds in olives by reverse-phase chromatography and mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **832**, 87-96.
- Sansoucy R., Alibes X., Berge Ph., Martilotti F., Nefzaoui A. and Zoiopoulos P., (1985). Olive by-products for animal feed (Review). *FAO Animal Production and Health Paper* **43**, M-23. ISBN 92-5-101488-4.
- Santos V.L. and Linardi V.R., (2004). Biodegradation of phenol by a filamentous fungi isolated from industrial effluents – identification and degradation potential. *Process Biochem.* **39**, 1001–1006.
- Sayadi S. and Ellouz R., (1993). Screening of white-rot fungi for the treatment of olive mill waste-waters. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **57**, 141-146.
- Sayadi S. and Ellouz R., (1995). Roles of lignin peroxidase from *Phanerochaete chrysosporium* in the decolorization of olive mill wastewaters. *Appl. Environ. Microbiol.* **61**, 1098-1103.
- Servili M., Baldioli M., Selvaggini R., Miniati E., Macchioni A. and Montedoro G., (1999). High performance liquid chromatography evaluation of phenols in olive fruit, virgin oil, vegetation waters and pomace in 1D- and 2D Nuclear Magnetic Resonance characterization. *JAOCS* **76**, 873-882.
- Sgountzos I. N., Pavlou S., Paraskeva C.A. and Payatakes A.C., (2006). Growth kinetics of *Pseudomonas fluorescens* in sand beds during biodegradation of phenol. *Biochem. Eng.* **30**, 164-173.
- Singleton V.L. and Rossi J.A. Jr., (1965) Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagent, *Am. J. Enol. Vitig.* **16**, 144-158.
- Slinkard K. and Singleton V. L., (1977). Total phenol analysis: Automation and comparison with manual methods, *Am, J. Enol. Vitic.* **28**, 49-55.
- Sokol W., (1987). Oxidation of an inhibitory substrate by washed cells. Oxidation of phenol by *Pseudomonas putida*. *Biotechnol. Bioeng.* **30**, 921-927.
- Sorlini C., Andreoni V., Ferrari A. and Ranalli G., (1986). The influence of some phenolic acids present in oil mill waters on microbial groups for the methanogenesis. *Proc. Int.*



- Symp. on olive by-products valorization*, FAO, UNDP (Food and Agriculture Organization of the United Nations), Seville, Spain, 5-7 March, 1986, 81-88.
- Spigno G., Zilli M. and Nicoletta C., (2004). Mathematical modeling and simulation of phenol degradation in biofilters. *Biochem. Eng. J.* **19**, 267-275.
- Stefano G. de, Piacquadio P., Servilli M., Di Giovacchino L. and Sciancalepore V., (1999). Effect of extraction systems on the phenolic composition of virgin olive oils. *Fett/Lipid* **101**, 328-332.
- Sutherland I.W. (2001). The biofilm matrix – an immobilized but dynamic microbial environment, *TRENDS Microbiol.* **9**, 222-227.
- Swain T. and Hillis W.E., (1959). The quantitative analysis of phenolic constituents of *Prenus domestica*. *J Sci. Food Adric.* **10**, 63-68.
- Szetela R.W. and Winnicki T.Z., (1981). A novel method for determining the parameters of microbial kinetics, *Biotechnology and Bioengineering* **23**, 1485-1490.
- Tang W.T. and Fan L.S., (1987). Steady state phenol degradation in a draft-tube, gas-liquid-solid fluidized-bed bioreactor, *AIChE Journal* **33**, 239-249.
- Tomati U., (2002). A European regulation about olive mill waste industry. *Int. Conf. Environ. Problems of the Mediterranean Region*, 12-15 April, 2002, Near East University, TRNC.
- Tsonis S. P., Tsola V. P. and Grigoropoulos S. G., (1987). Systematic characterization and chemical treatment of olive oil mill wastewater. Proc. 4th Int. Congress on Environ. Pollut. and its Impact on Life in the Mediterranean Region, Kavala, Greece, 6-11 Sep., 1987. *Toxicol. Environ. Chem.* **20-21**, 437-457.
- Tziotzios G., Teliou M., Kaltsouni V., Lyberatos G., Vayenas D.V., (2005). Biological phenol removal using suspended growth and packed bed reactors. *Biochemical Engineering Journal* **26**, 65-71.
- U.S. EPA, (2002). Toxicological review of phenol (CAS No. 108-95-2), Washington D.C.
- Van Loosdrecht MCM, Lyklema J., Norde W. and Zehnder A.B., (1990). Influence of interfaces on microbial activity. *Microbiol. Rev.* **54**, 75-87.
- Vandevivere P. and Kirchman D.L., (1993). Attachment stimulates exopolysaccharide synthesis by a bacterium. *Appl. Environ. Microb.* **59**, 3280-3286.
- Varro Marcus Terentius (c. 116-27 B.C.) (and Cato) *De Re Rustica*, translated by W.D. Hooper and H.B. Ash, Loeb Classical Library, Wm. Heinmann Ltd., London, 1967.



- Vasquez-Roncero A., Graciani Constante E. and Maestro-Duran R., (1974a). Componentes fenolicos de la aceituna I: Polifenoles del la pulpa. "Phenolic components of olives I: Polyphenols in the pulp". *Grasas y Aceites* **25**, 269-279.
- Vasquez-Roncero A., Maestro-Duran R. and Graciani Constante E., (1974b). Componentes fenolicos de la aceituna II: Polifenoles del alpechin. "Phenolic components of olives II: Polyphenols in vegetable water". *Grasas y Aceites* **25**, 341-345.
- Vayenas D.V., Pavlou S., Lyberatos G., (1997). Development of a dynamic model describing nitrification and nitrification in trickling filters, *Water Res.* **31**, 1135-1147.
- Vial J., Hennion M.-C., Fernandez-Alba A. and Aguera A., (2001). Use of porous graphitic carbon coupled with mass detection for the analysis of polar phenolic compounds by liquid chromatography. *J. Chromatogr.* **937**, 21-29.
- Vinciguerra V., D'Annibale A., Delle Monache G. and Giovannozzi Sermanni G., (1993). Degradation and biotransformation of phenolic compounds of olive waters by the white rot basidiomycete *Lentinus elodes*. *Med. Fac. Landbouw, Univ. Gent* **58**, 1811-1814.
- Vlyssides A.G., Liozidou M. and Zorpas A., (1999). Characteristics of solid residues from olive oil processing as bulking material for co-composting with industrial wastewaters. *J. Environ. Sci. Health Part A* **34**, 737-748.
- Vlyssides A.G., Liozidou M., Gimouhopoulos K. and Zorpas A., (1998). Olive oil processing wastes production and their characteristics in relations to olive oil extraction methods. *Fresen. Environ. Bull.* **7**, 308-313.
- Wang T. S. C., Yang T. K. and Chuang T. T., (1967). Soil phenolic acids as plant growth inhibitors. *Soil Sci.* **103**, 239-246.
- Watanabe K., Hino S. and Takahashi N., (1996). Effects of exogenous phenol-degrading bacteria on performance and ecosystem of activated sludge, *J. Ferment. Bioeng.* **82**, 291-298.
- Waterman P.G. and Mole S., (1994). Analysis of phenolic plant metabolites. In: J.H. Lawton and G.E. Likens, Editors, *Methods in Ecology*, Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- Zervakis G., Yiatras P. and Balis C., (1996). Edible mushrooms from olive oil mill wastes. Proc. Olive Oil Processes and By-Products Recycling. Granada, Spain, 10-13 Sep., 1995. *Int. Biodeter. Biodegrad.* **38**, 237-243.
- Zhang X., Bishop P.L., Kupferle M.J. (1998). Measurement of polysaccharides and proteins in biofilm extracellular polymers. *Water Sci. Technol.* **37**, 345-348.



Zheng D., Taylor G.A., Gyananath G. (1994). Influence of laminar flow velocity and nutrient concentration on attachment of marine bacterioplankton. *Biofouling* 8, 107-120.

Zobell C.E., (1943). The effect of solid surfaces on bacterial activity. *J. Bacteriol.* 46, 39-56.

Ιστοσελίδες Internet:

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Medical Management Guidelines (MMG) for phenol. (<http://www.atsdr.cdc.gov/MHMI/mmg115.pdf>)

National Safety Council. (<http://www.nsc.org/ehc/chemical/phenol.htm>)

Worcester Polytechnic Institute (WPI), Bacterial adhesion and interaction forces-Imaging bacteria biopolymers and colloidal particles (<http://www.wpi.edu/Academics/Depts/CHE/Research/BA/Research/ImagingBacteria/>)



ΣΥΝΤΟΜΟ ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Τζιώτζιος Γεώργιος

Ημερομηνία Γεννήσεως: 16 Οκτωβρίου 1979 (Σέρρες)

Διεύθυνση:

- **Γραφείο:** Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Σχολή Διαχείρισης Φυσικών Πόρων και Επιχειρήσεων, Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων, Γ. Σεφέρη 2 Αγρίνιο, Τ.Κ. 30100
- **Οικία:** Παπαστράτου 77, Αγρίνιο, Τ.Κ. 30100, Τηλέφωνο 6947006597
- **E-mail:** gtziotzi@cc.uoi.gr

Παρούσα Απασχόληση: Υποψήφιος Διδάκτορας του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων με θέμα διδακτορικής διατριβής «Βιολογική Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων Ελαιολαιολιβαίου».

Η παρούσα έρευνα χρηματοδοτείται από την ΓΓΕΤ και το Γ΄ Κοινοτικό πλαίσιο στήριξης, Επιχειρησιακό πρόγραμμα Δυτικής Ελλάδας, “Ανάπτυξη ετερογενών βιολογικών συστημάτων για την ολοκληρωμένη διαχείριση αποβλήτων ελαιολιβαίου” (2006-2008).

Εκπαίδευση: Πτυχιούχος Διαχειριστής Περιβάλλοντος, απόφοιτος του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων της Σχολής Διαχείρισης Φυσικών Πόρων και Επιχειρήσεων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (Ιούλιος 2003, Βαθμός Πτυχίου 7.60).

Θέμα Διπλωματικής εργασίας: «Απομάκρυνση σιδήρου και μαγγανίου από το πόσιμο νερό με τη χρήση πορωδών μέσων».

Ξένες Γλώσσες: Αγγλικά (Proficiency)



Δημοσιεύσεις:

- G. Tziotzios, M. Teliou, V. Kaltsouni, G. Lyberatos, D. V. Vayenas, (2005) "Biological phenol removal using suspended growth and packed bed reactors" *Biochemical Engineering Journal* **26**, 65-71.
- G. Tziotzios, Ch. N. Economou, G. Lyberatos, D. V. Vayenas, (2007) "Effect of the specific surface area and operating mode on biological phenol removal using packed bed reactors" *Desalination* **211**, 158-137.
- G. Tziotzios, S. Michailakis, D. V. Vayenas, (2007) *In Press*, "Aerobic biological treatment of olive mill wastewater by olive pulp bacteria" *International Biodeterioration & Biodegradation*.
- G. Tziotzios, G. Lyberatos, S. Pavlou and D. V. Vayenas (2007) *In Press*, "Modelling of biological phenol removal in draw-fill reactors using suspended and attached growth olive pulp bacteria" *International Biodeterioration & Biodegradation*.
- G. Tziotzios, E. Dermou, D. Politi, D. V. Vayenas (2007) "Simultaneous phenol biodegradation and biological reduction of hexavalent chromium in a packed-bed reactor" *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, (submitted).
- I. A. Vasiliadou, G. Tziotzios, D. V. Vayenas (2007) "A kinetic study of combined aerobic biological phenol and nitrate removal in batch suspended growth cultures" *International Biodeterioration & Biodegradation*, (*In Press, uncorrected Proof*).

Συμμετοχή σε Διεθνή και Ελληνικά Συνέδρια – Δημοσιεύσεις σε Πρακτικά Συνεδρίων:

- Γ. Τζιώτζιος, Δ. Β. Βαγενάς, Γ. Λυμπεράτος, (2005), «Βιολογική Απομάκρυνση Φαινόλης με τη Χρήση Χαλικοδιωλιστηρίου», 5^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 26-28 Μαΐου 2005, Θεσσαλονίκη.



- G. Tziotzios, G. Lyberatos, D. V. Vayenas, (2005), "Biological Phenol Removal", 9th International Conference of Environmental Science and Technology, Rhodes Island, Greece, September 1st - 3rd, 2005.
- Α. Γ. Τεκερλεκοπούλου, Ε. Δέρμου, Γ. Τζιώτζιος, Ι. Α. Βασιλειάδου, και Δ. Β. Βαγενάς (2005), «Εφαρμογές Ετερογενών Βιολογικών για την Επεξεργασία Πόσιμου Νερού και Υγρών Αποβλήτων», 2^ο Περιβαλλοντικό Συνέδριο Μακεδονίας, 8-12 Οκτωβρίου, Θεσσαλονίκη, 2005.
- Τζιώτζιος Γ., Δέρμου Ε., Βασιλειάδου Ι. Α., Βαγενάς Δ. Β., (2006), «Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων με τη Χρήση Αντιδραστήρων Σταθερής Κλίνης», Πανελλήνιο Συνέδριο «Μονάδες Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων Μικρής Κλίμακας», Πορταριά Πηλίου, 8-9 Απριλίου 2006.
- G. Tziotzios and D. V. Vayenas, (2006), "Aerobic Biological Treatment of Olive Mill Wastewater", 8th International Conference "Protection and Restoration of the Environment VIII", Chania 2006
- Γ. Τζιώτζιος, Δ. Β. Βαγενάς, (2006), «Βιολογική Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων Ελαιοτριβείων στη Δυτική Ελλάδα», 5ο Πανελλήνιο Συνέδριο «Γέφυρες», 30 Σεπτεμβρίου, Πάτρα 2006.
- Γ. Τζιώτζιος, Δ. Β. Βαγενάς, (2007), «Αερόβια Βιολογική Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων Ελαιοτριβείου σε Αντιδραστήρες Σταθερής Κλίνης», 6^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 31 Μαΐου-2 Ιουνίου 2007, Αθήνα.
- G. Tziotzios, E. Dermou, D. Politi, D. V. Vayenas, (2007), "Simultaneous biological reduction of hexavalent chromium and degradation of phenol in a packed-bed reactor", 1st International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE), Skiathos island, Greece, June 24 to 28, 2007.



- G. Tziotzios, G. Lyberatos, S. Pavlou, D. V. Vayenas, (2007), "Modelling of biological phenol removal in draw-fill reactors using suspended and attached growth olive pulp bacteria", 10th International Conference of Environmental Science and Technology, Cos Island, Greece, September 5th - 7th, 2007.

Άλλες Δραστηριότητες:

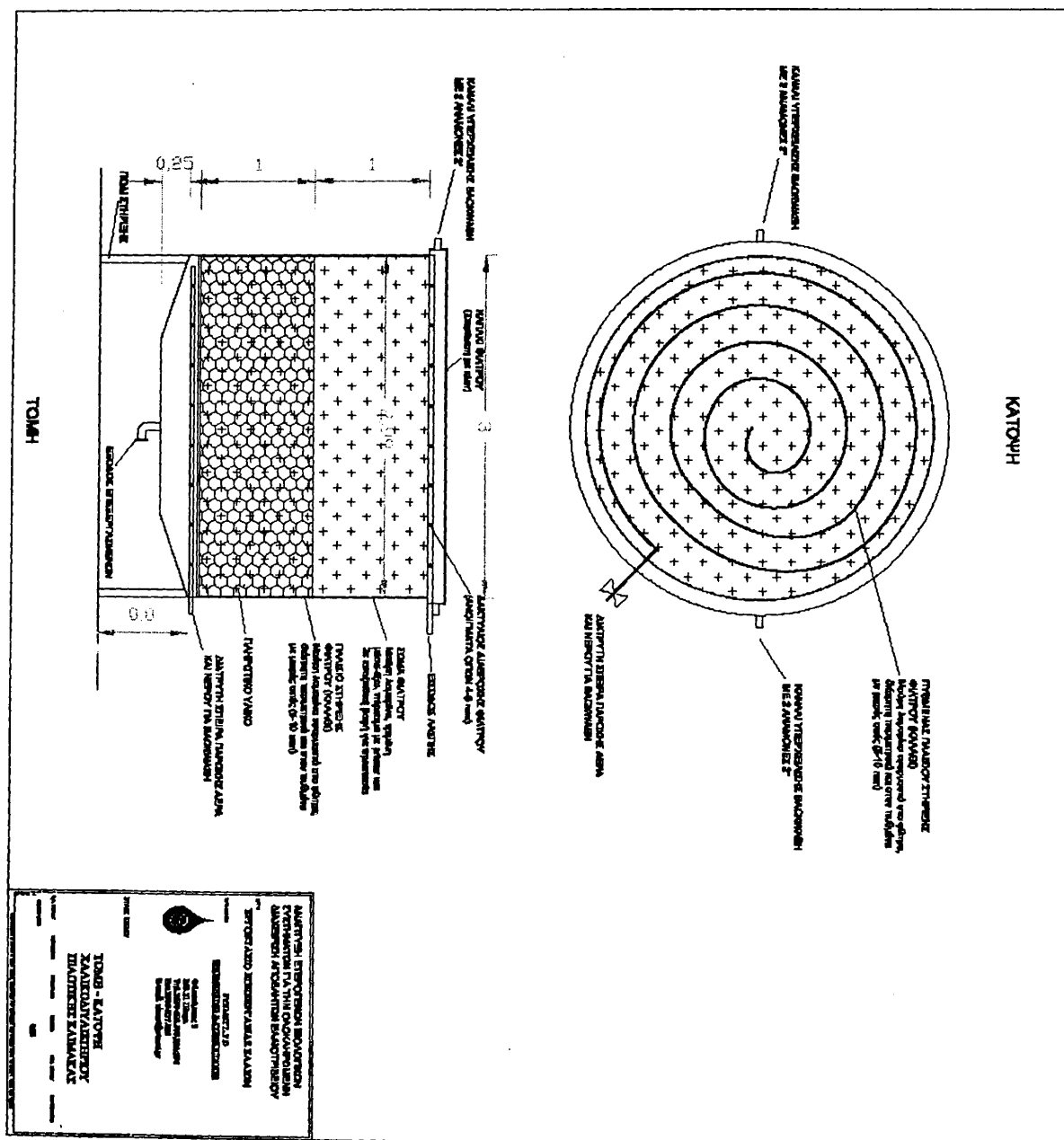
Διδασκαλία των φροντιστηριακών μαθημάτων: «Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων» του 4^{ου} έτους του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Υπεύθυνος μαθημάτων: κ. Βαγενάς Δημήτριος, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων.



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Σχέδιο αντιδραστήρα σταθερής κλίνης βιομηχανικής κλίμακας



Architectural floor plan of a building with dimensions and labels in Greek. The plan shows a large rectangular building with a central corridor and two rooms at the bottom. Dimensions include 100, 60, 10, 10, 50, 20, 20, 31, 15, and 10. Labels include 'KANALIA STIPATTALION ME SXAPA' (Canals for parking with ramps), 'ANAXTEZ AEPIMOIY' (Entrances for disabled), and 'EΛΛΑΔΟΣ' (Greece).

