



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΟΙΝΟΥ, ΑΜΠΕΛΟΥ ΚΑΙ ΠΟΤΩΝ

Πτυχιακή εργασία

Διαχείριση αποβλήτων απόσταξης

Γκαγκαράκη Αναστασία

A.M.: 171017

Επιβλέπουσα καθηγήτρια:

Κεχαγιά Δέσποινα

Αθήνα, Ιούλιος 2023



UNIVERSITY OF WEST ATTICA
SCHOOL OF FOOD SCIENCE
DEPARTMENT OF WINE, VINE AND BEVERAGE SCIENCES

BACHELOR THESIS

Distillation waste management

Gagaraki Anastasia

AM: 171017

Supervising professor:

Kechagia Despoina

Athens, July 2023



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΟΙΝΟΥ,
ΑΜΠΕΛΟΥ ΚΑΙ ΠΟΤΩΝ**

ΔΗΛΩΣΗ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

Οι υπογράφωντες δηλώνουμε ότι έχουμε εξετάσει τη διπλωματική
εργασία με τίτλο:

« Διαχείριση αποβλήτων απόσταξης»
Και βεβαιώνουμε ότι γίνεται δεκτή.

Ψηφιακή Υπογραφή Επιβλέποντα Καθηγητή Κεχαγιά Δέσποινα	
Ψηφιακή Υπογραφή Καθηγητή Ευαγγέλου Αλεξάνδρα	
Ψηφιακή Υπογραφή Καθηγητή Χατζηλαζάρου Αρχοντούλα	

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η κάτωθι υπογράφουσα Γκαγκαράκη Αναστασία του Κωνσταντίνου με αριθμό μητρώου 170117 φοιτήτρια του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Επιστημών Τροφίμων του Τμήματος Επιστημών Οίνου, Αμπέλου και Ποτών, δηλώνω υπεύθυνα ότι:

« Είμαι ο συγγραφέας αυτής της πτυχιακής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό. Συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από εμένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Πρόσβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».



Η Δηλούσα
Γκαγκαράκη Αναστασία

Περίληψη

Το θέμα της παρούσας πτυχιακής εργασίας είναι η διαχείριση των αποβλήτων απόσταξης ποτοποιίας. Η νομοθεσία που αφορά τη διαχείριση αποβλήτων στην Ευρωπαϊκή Ένωση και στα κράτη μέλη της είναι αυστηρή. Θέτει νόμους που αφορούν τη μείωση των παραγόμενων αποβλήτων, την αύξηση της ποσότητας των υποπροϊόντων και παραπροϊόντων αλλά και προδιαγραφές που αφορούν τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων που θα διαθέτουν τελικά στο περιβάλλον. Σκοπός είναι η προστασία του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας. Η απόσταξη είναι μία από τις πιο παραδοσιακές μεθόδους διαχωρισμού ενός μίγματος στα επιμέρους συστατικά του. Η παραγωγή των αλκοολούχων ποτών γίνεται κυρίως σε χάλκινους άμβυκες και τα αποβαλλόμενα απόβλητα έχουν μεγάλο όγκο και είναι πλούσια σε οργανικά και θρεπτικά συστατικά, αλλά και μεταλλικά στοιχεία, έχουν υψηλή θερμοκρασία, χαμηλό pH και σκούρο χρωματισμό. Μπορούν να εφαρμοστούν στο έδαφος ως λίπασμα, να αποβληθούν στο περιβάλλον, μετά από κατάλληλη επεξεργασία, να μετατραπούν σε ζωοτροφές, κομπόστ ή καύσιμη ύλη, να χρησιμοποιηθούν για την απομόνωση και ανάκτηση βιοδραστικών ουσιών,. Η επεξεργασία των αποβλήτων περιλαμβάνει βιολογικές, φυσικοχημικές και θερμικές διεργασίες όπως αερόβια ή αναερόβια χώνευση, πήξη, καύση. Από τα απόβλητα μίας ποτοποιίας μπορούν να ανακτηθούν πολυφαινόλες, πολυσακχαρίτες και πτητικά λιπαρά οξέα.

Λέξεις κλειδιά: διαχείριση αποβλήτων, απόσταξη, αλκοολούχα ποτά, ποτοποιία, επεξεργασία αποβλήτων

Abstract

The subject of this thesis is the management of distillery waste. The legislation regarding waste management in the European Union and its member states is strict. It establishes laws regarding the reduction of waste produced, the increase in the amount of by-products and by-products, as well as specifications regarding the characteristics of the waste that will eventually be disposed of in the environment. The purpose is to protect the environment and human health. Distillation is one of the most traditional methods of separating a mixture into its individual components. The production of alcoholic beverages is mainly done in copper vats and the discharged waste has a large volume and is rich in organic and nutrient components, but also minerals, has a high temperature, low pH and dark coloration. They can be applied to the soil as fertilizer, discharged into the environment, after appropriate treatment, turned into animal feed, compost or fuel, used for the isolation and recovery of bioactive substances. Waste treatment includes biological, physicochemical and thermal processes such as aerobic or anaerobic digestion, coagulation, combustion. Polyphenols, polysaccharides and volatile fatty acids can be recovered from a distillery waste.

Keywords: waste management, distillation, distillery, alcoholic beverages, waste treatment

Περιεχόμενα

ΔΗΛΩΣΗ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ.....	iii
ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	iv
Περίληψη.....	v
Abstract.....	vi
Περιεχόμενα.....	vii
Κατάλογος πινάκων.....	ix
Κατάλογος Σχημάτων.....	x
Κατάλογος εικόνων.....	x
Σκοπός.....	1
Δομή.....	1
Κεφάλαιο 1.....	2
Εισαγωγή - Νομοθεσία.....	2
1.1 Εισαγωγικά στοιχεία για απόβλητα βιομηχανίας ποτών.....	2
1.2 Ιστορικά στοιχεία για την παραγωγή αλκοολούχων ποτών.....	2
1.3 Νομοθεσία για την παραγωγή αλκοολούχων ποτών.....	3
1.3 Ευρωπαϊκή και εθνική νομοθεσία για τη διαχείριση των αποβλήτων.....	5
Κεφάλαιο 2.....	10
Απόσταξη αλκοολούχων ποτών.....	10
2.1 Εισαγωγικά στοιχεία.....	10
2.2 Τι ονομάζεται απόσταξη.....	11
2.3 Αρχές στις οποίες στηρίζεται η απόσταξη αλκοολούχων ποτών.....	12
2.3.1 Απόσταξη δυαδικού μίγματος αλκοόλης νερού.....	12
2.3.2 Απόσταξη αλκοολούχων ποτών.....	15
2.4 Είδη αποστάξεων και περιγραφή αποστακτικών συσκευών.....	16
2.4.1 Ασυνεχής απόσταξη.....	16

2.4.2 Συνεχής απόσταξη	20
2.5 Περιγραφή διαδικασίας απόσταξης.....	21
Κεφάλαιο 3	24
Διαχείριση αποβλήτων απόσταξης.....	24
3.1 Παραγωγή αποβλήτων κατά την απόσταξη αλκοολούχων ποτών.....	24
3.2 Χαρακτηριστικά αποβλήτων αποστακτηρίων	27
3.3 Διαχείριση αποβλήτων απόσταξης	28
3.4 Επεξεργασία αποβλήτων απόσταξης	29
3.4.1 Βιολογική επεξεργασία	30
3.4.2 Φυσικοχημική επεξεργασία	35
3.4.3 Θερμική επεξεργασία	37
3.5 Παραγωγή υποπροϊόντων και παραπροϊόντων	37
3.5.1 Ανάκτηση βιοδραστικών ουσιών	37
3.5.2 Ανάκτηση πολυσακχαριτών.....	40
3.5.3 Ανάκτηση πτητικών λιπαρών οξέων.....	40
Συμπεράσματα.....	42
Βιβλιογραφία	44

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1: Χρήσιμοι ορισμοί για τη διαχείριση των αποβλήτων	6
Πίνακας 2: Παραγόμενη ποσότητα λυμάτων ανά εργασία κατά την απόσταξη.....	24
Πίνακας 3: Ενδεικτικές τιμές ορισμένων φυσικοχημικών χαρακτηριστικών αποβλήτων αποστακτηρίου	28
Πίνακας 4: Παραδείγματα αποικοδόμησης μελανοιδινών με εφαρμογή ελεύθερων ή ακίνητοποιημένων μικροοργανισμών	34

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1: Ιεράρχηση επιθυμητών επιλογών κατά τη διαχείριση αποβλήτων	9
Σχήμα 2: Διάγραμμα ισορροπίας ατμού- υγρού, δυαδικού δείγματος αιθανόλης-νερού κατά την απόσταξη ενός μείγματος (% w/w περιεκτικότητες αιθανόλης ατμού και υγρού μίγματος)	13
Σχήμα 3: Βασικά μέρη άμβυκα	17
Σχήμα 4: Απόσταξη αιθανόλης και ομοειδών ενώσεων με διαφορετική πτητικότητα	22
Σχήμα 5: Παγκόσμια παραγωγή αιθανόλης κατά τη χρονική περίοδο 1975 – 2019.	25
Σχήμα 6: Κύρια στάδια παραγωγής αποσταγμάτων.....	26

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1: Απεικόνιση και δοχείο για εκχύλιση ~3500 π.Χ., Μεσοποταμία.....	11
Εικόνα 2: Συνεχής στήλη κλασματικής απόσταξης	21
Εικόνα 3: α. Σχηματισμός μελανοϊδίνης b. Χημικός τύπος μελανοϊδίνης.....	33
Εικόνα 4: Δομή των προανθοκυανιδινών. 1, Προκυανιδίνη B2 [επικατεχίνη-(4β-8)-επικατεχίνη]; 2, Προκυανιδίνη B5 [επικατεχίνη-(4β-6)-επικατεχίνη]; 3, Προκυανιδίνη A1 [επικατεχίνη-(4β-8, 2β-O-7)-κατεχίνη].	38

Σκοπός

Σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας είναι η βιβλιογραφική προσέγγιση της διαχείρισης των αποβλήτων που παράγονται κατά τη διαδικασία απόσταξης από μία ποτοποιία. Αναζητούνται παραδοσιακές ή καινοτόμες τεχνικές και σχήματα διαχείρισης που αποσκοπούν στην ελαχιστοποίηση της ποσότητας των παραγόμενων αποβλήτων, στη βελτιστοποίηση της παραγωγής υποπροϊόντων και παραπροϊόντων, στην ορθή επεξεργασία των αποβλήτων, ώστε να μειώνονται στο ελάχιστο οι αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία. Εξετάζεται αν η σωστή διαχείριση των αποβλήτων μίας βιομηχανίας ποτών μπορεί μακροπρόθεσμα να ενισχύσει οικονομικά την επιχείρηση, αν.

Δομή

Η εργασία χωρίζεται σε τρία κεφάλαια.

Το πρώτο κεφάλαιο είναι εισαγωγικό και περιλαμβάνει λίγα ιστορικά στοιχεία που αφορούν την παραγωγή ποτών, καθώς και πληροφορίες για το ευρωπαϊκό νομοθετικό πλαίσιο που αφορά την παραγωγή αλκοολούχων ποτών και τη διαχείριση των αποβλήτων.

Στο δεύτερο κεφάλαιο, προσεγγίζεται η διαδικασία της απόσταξης. Αφού γίνει μία προσπάθεια να ορισθεί η απόσταξη, γίνεται μία αναφορά στις βασικές αρχές που διέπουν τη συγκεκριμένη διαδικασία, περιγράφονται ορισμένες αποστακτικές συσκευές που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία ποτών καθώς και τα κυριότερα στάδια που ακολουθούνται κατά την απόσταξη.

Στο τρίτο κεφάλαιο, αφού γίνει μία αναφορά στα απόβλητα που παράγονται κατά την απόσταξη των αλκοολούχων ποτών, περιγράφονται τα στάδια διαχείρισης των αποβλήτων και εξετάζεται η αποτελεσματικότητα ορισμένων μεθόδων που αφορούν τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας, την αύξηση της παραγωγής χρήσιμων δευτερογενών προϊόντων, είτε άμεσα είτε μετά από κατάλληλη επεξεργασία.

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή - Νομοθεσία

1.1 Εισαγωγικά στοιχεία για απόβλητα βιομηχανίας ποτών

Η ορθή διαχείριση των αποβλήτων μίας βιομηχανίας είναι μία απαιτητική διαδικασία που σήμερα υπόκειται σε νόμους και αυστηρές προδιαγραφές. Η στρατηγική ή το σχήμα διαχείρισης των αποβλήτων που αποφασίζει να ακολουθήσει μία βιομηχανία δεν είναι σταθερό, αλλά εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως από τη φύση και την ποσότητα των αποβλήτων που παράγονται, ο χώρος και ο μηχανολογικός εξοπλισμός που διατίθεται, οι στόχοι που η βιομηχανία έχει θέσει (Samuel et al., 2019).

Η ελαχιστοποίηση και η επαναχρησιμοποίηση των παραγόμενων αποβλήτων είναι δύο έννοιες που απασχολούν όλο και συχνότερα το χώρο της βιομηχανίας ποτών. Μέχρι σήμερα έχουν γίνει πολλές και διαφορετικές μεταρρυθμιστικές κινήσεις ώστε να ελαχιστοποιηθεί η ποσότητα των αποβλήτων που παράγονται, όπως επανασχεδιασμός της παραγωγικής διαδικασίας των αποσταγμάτων, νέες συσκευασίες με βελτιωμένα υλικά που ανακυκλώνονται, παραγωγή υποπροϊόντων και παραπροϊόντων. Η ελαχιστοποίηση των αποβλήτων των βιομηχανιών παραγωγής αλκοόλης και αλκοολούχων ποτών είναι μία πρόκληση και μία ανάγκη, καθώς θα πρέπει τα παραγόμενα απόβλητα να ανταποκρίνονται σε καθορισμένα πρότυπα τα οποία έχουν θέσει οι ρυθμιστικοί φορείς. Η επαναχρησιμοποίηση και η εκμετάλλευση των αποβλήτων προσφέρει εκτεταμένο οικονομικό όφελος για τη βιομηχανία και σημαντικό όφελος για το περιβάλλον. Δύναται να ισοσκελίσει ως ένα βαθμό την αύξηση του κόστους που παρουσιάζουν οι πρώτες ύλες και να βοηθήσει στη βιωσιμότητα της βιομηχανίας, καθώς μειώνεται το λειτουργικό κόστος και βελτιστοποιείται το περιθώριο κέρδους. (Samuel et al., 2019).

1.2 Ιστορικά στοιχεία για την παραγωγή αλκοολούχων ποτών

Η απαρχή της ιστορίας της παραγωγής των αλκοολούχων ποτών και της διαδικασίας της απόσταξης έχει χαθεί στα βάθη των αιώνων. Σήμερα επικρατούν διάφορες εικασίες, οι οποίες στηρίζονται στη λογική και στην παρατήρηση, αλλά ωστόσο δεν έχουν επιβεβαιωθεί από αρχαιολογικά ευρήματα ή επιστημονικά στοιχεία.

Οι δύο πιο διαδεδομένες απόψεις υποστηρίζουν ότι η παραγωγή αλκοολούχων ποτών αρχικά στηρίχθηκε σε συμπτώσεις, αλλά και στην ανθρώπινη φύση, η οποία χαρακτηρίζεται από περιέργεια και επιτρέπει στο άτομο να παρατηρεί και να αναπαράγει τις συνθήκες όπου ένα γεγονός συντελέστηκε. Σύμφωνα με την πρώτη εικασία, η διαδικασία της παραγωγής αλκοολούχων ποτών ήταν αποτέλεσμα μίας τυχαίας ζύμωσης ενός προϊόντος που περιείχε σάκχαρα, όπως είναι τα φρούτα ή τα σιτηρά. Το ζυμώμενο υλικό θερμάνθηκε και η αλκοόλη που είχε παραχθεί, εξατμίστηκε και στη συνέχεια υγροποιήθηκε πάνω σε βράχια ή στα τοιχώματα μίας σπηλιάς. Οι άνθρωποι που ήταν μάρτυρες αυτού του συμβάντος, άρχισαν εσκεμμένα να αναπαράγουν την παραγωγή αυτών των ατμών και να απολαμβάνουν την ευφορία που τους προκαλούσαν. Πιθανότατα, λίγο αργότερα άρχισαν τη συλλογή των ατμών μέσα σε δοχεία, με τη χρήση ενός φυσικού προσροφητικού υλικού (Τσακίρης, 2007).

Σύμφωνα με μία δεύτερη εικασία, η διαδικασία παραγωγής αλκοολούχων ποτών αποτέλεσε τυχαίο γεγονός που σχετίστηκε με την ύπαρξη χαμηλών θερμοκρασιών, μικρότερων από 0°C. Πιθανότατα, ένα υγρό προϊόν που είχε ζυμωθεί τυχαία, εκτέθηκε σε χαμηλή θερμοκρασία στο περιβάλλον με αποτέλεσμα να δημιουργηθεί πάγος επιφανειακά στο υγρό. Ο πάγος αυτός ήταν νερό, καθώς το σημείο πήξης της αιθανόλης (-114,1°C) είναι αρκετά χαμηλότερη από το σημείο πήξης του νερού (0°C), οπότε ενώ το νερό στεροποιείται, αιθανόλη παραμένει σε υγρή μορφή. Πιθανολογείται ότι κάποια στιγμή οι άνθρωποι αφαίρεσαν το σχηματιζόμενο στρώμα πάγου και κατανάλωσαν το υποκείμενο υγρό προϊόν, το οποίο όμως είχε αυξημένη συγκέντρωση σε αιθανόλη (Τσακίρης, 2007).

Μέχρι σήμερα, η δυνατότητα παραγωγής αποσταγμάτων κατάλληλων για ανθρώπινη κατανάλωση είναι μία υπόθεση που βασίζεται κυρίως σε ενδείξεις και όχι σε αποδείξεις. Ελάχιστα αρχαιολογικά ευρήματα επιβεβαιώνουν την ικανότητα των αρχαίων πολιτισμών να αποστάζουν πρώτες ύλες και ακόμη λιγότερα επιβεβαιώνουν την παραγωγή αλκοολούχων ποτών (Τσακίρης, 2007).

1.3 Νομοθεσία για την παραγωγή αλκοολούχων ποτών

Η διαδικασία ζύμωσης και η απόσταξη παράγουν μεγάλες ποσότητες αποβλήτων, κυρίως στερεά και υγρά απόβλητα. Αν η παραγωγή Τα απόβλητα που

προκύπτουν από την απόσταξη είναι πλούσια σε οργανική πρώτη ύλη, η περιεκτικότητα της οποίας μπορεί να κυμαίνεται από 31 -54%, τα οποία έχει αποδειχθεί ότι όταν απορρίπτονται στο περιβάλλον μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα στο οικοσύστημα μίας περιοχής. Επίσης, τα στερεά απόβλητα της απόσταξης συνηθίζεται να χρησιμοποιούνται για παραγωγή κομπόστ και ζωοτροφών και, πιο πρόσφατα, για την παραλαβή διαφόρων βιοδραστικών συστατικών, όπως φαινολικές ενώσεις (Barbanera et al., 2021).

Η νομοθεσία σχετικά με τα αλκοολούχα ποτά ορίζει με σαφήνεια τόσο τις πρώτες ύλες οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή τους, όσο και τις μεθόδους παραγωγής των αλκοολούχων ποτών. Σύμφωνα, λοιπόν, με τον κανονισμό (ΕΕ) 2019/787, L 197 της 26.7.2022, άρθρο 2 και το παράρτημα I αυτού, ως «αλκοολούχο ποτό ορίζεται ένα ποτό με αλκοόλη το οποίο πληροί τις εξής προϋποθέσεις:

α) προορίζεται για κατανάλωση από τον άνθρωπο

β) διαθέτει ιδιαίτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά

γ) έχει ελάχιστο αλκοολικό τίτλο κατ' όγκον 15 %, με την εξαίρεση των αλκοολούχων ποτών που ικανοποιούν τις απαιτήσεις της κατηγορίας 39 του παραρτήματος I

δ) έχει παραχθεί είτε:

i) απευθείας ακολουθώντας, μεμονωμένα ή σε συνδυασμό, μία από τις κάτωθι μεθόδους:

▪ απόσταξη ζυμωθέντων προϊόντων, με ή χωρίς προσθήκη αρωματικών υλών ή αρωματικών τροφίμων,

▪ διαβροχή ή παρόμοια επεξεργασία φυτικών υλών σε αιθυλική αλκοόλη γεωργικής προέλευσης, προϊόντα απόσταξης γεωργικής προέλευσης ή αλκοολούχα ποτά ή συνδυασμό αυτών,

▪ προσθήκη, μεμονωμένα ή σε συνδυασμό, σε αιθυλική αλκοόλη γεωργικής προέλευσης, προϊόντων απόσταξης γεωργικής προέλευσης ή αλκοολούχα ποτά οιοδήποτε από τα κάτωθι:

ο αρωματικές ύλες που χρησιμοποιούνται σύμφωνα με τον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 1334/2008,

ο χρωστικές ύλες που χρησιμοποιούνται σύμφωνα με τον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 1333/2008,

ο άλλα επιτρεπόμενα συστατικά που χρησιμοποιούνται σύμφωνα με τους κανονισμούς (ΕΚ) αριθ. 1333/2008 και (ΕΚ) αριθ. 1334/2008,

ο γλυκαντικές ύλες,

ο άλλα γεωργικά προϊόντα,

ο τρόφιμα· ή

ii) με προσθήκη, μεμονωμένα ή σε συνδυασμό, σε αυτό οιοδήποτε από τα κάτωθι:

• άλλα αλκοολούχα ποτά,

• αιθυλική αλκοόλη γεωργικής προέλευσης,

• προϊόντα απόσταξης γεωργικής προέλευσης,

• άλλα τρόφιμα·

ε) δεν εμπίπτει στους κωδικούς ΣΟ 2203, 2204, 2205, 2206 και 2207·

στ) εάν έχει προστεθεί νερό, ενδεχομένως απεσταγμένο, απιονισμένο, καθαρισμένο με ιονανταλλαγή ή αποσκληρυμένο, στην παρασκευή του:

i) η ποιότητα του νερού είναι σύμφωνη με τις διατάξεις της οδηγίας 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου και της οδηγίας 2009/54/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου και

ii) ο αλκοολικός τίτλος του αλκοολούχου ποτού, μετά την προσθήκη του νερού, εξακολουθεί να είναι σύμφωνος με τον ελάχιστο κατ' όγκο αλκοολικό τίτλο που προβλέπεται στο στοιχείο γ) του παρόντος άρθρου ή στο πλαίσιο της σχετικής κατηγορίας αλκοολούχων ποτών όπως εκτίθεται στο παράρτημα Ι».

1.3 Ευρωπαϊκή και εθνική νομοθεσία για τη διαχείριση των αποβλήτων

Το ευρωπαϊκό νομοθετικό πλαίσιο που καθορίζει τη διαχείριση αποβλήτων είναι αυστηρό και απαιτητικό και αποσκοπεί τόσο στην προστασία του περιβάλλοντος, αλλά και της ανθρώπινης υγείας. Κάθε χώρα – μέλος της Ευρωπαϊκής Ένωσης υποχρεούται να εναρμονίζει την εθνική νομοθεσία του με τις οδηγίες και τους κανονισμούς του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου.

Η Οδηγία της ΕΕ 2008/98/ΕΚ για τα απόβλητα καθορίζει το νομοθετικό πλαίσιο που αφορά την επεξεργασία και τη διαχείριση των αποβλήτων στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Θέτει τις βασικές αρχές ιεράρχησης των αποβλήτων και στοχεύει στην

πρόληψη ή στη μείωση της παραγωγής αποβλήτων, στην ελαχιστοποίηση των αρνητικών συνεπειών που η ανεπαρκής διαχείριση αποβλήτων μπορεί να προκαλέσει και στην βελτίωση της αποδοτικότητας αυτής της διαχείρισης (Οδηγία ΕΕ 2008/98/ΕΚ).

Στο άρθρο 3 και στο άρθρο 5 της συγκεκριμένης οδηγίας συμπεριλαμβάνονται ορισμένοι ορισμοί, απαραίτητοι για την κατανόηση της διαμόρφωσης ενός σχεδίου διαχείρισης αποβλήτων σε μία βιομηχανική μονάδα. Στον πίνακα 1, παρουσιάζονται οι ορισμοί των βασικότερων εννοιών που αναφέρονται στο άρθρο αυτό.

Πίνακας 1: Χρήσιμοι ορισμοί για τη διαχείριση των αποβλήτων

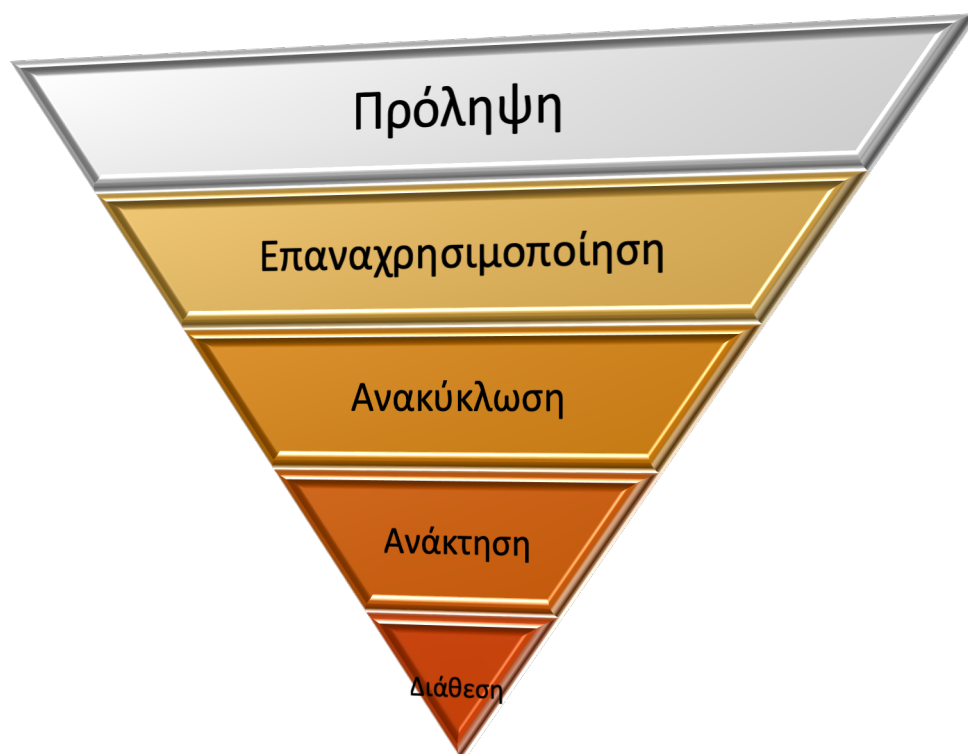
Έννοια	Ορισμός
Απόβλητα	<i>Κάθε ουσία ή αντικείμενο το οποίο ο κάτοχός του απορρίπτει ή προτίθεται ή υποχρεούται να απορρίψει.</i>
Διαχείριση αποβλήτων	<i>Η συλλογή, μεταφορά, ανάκτηση (συμπεριλαμβανομένης της διαλογής) και διάθεση αποβλήτων, συμπεριλαμβανομένων της εποπτείας των εργασιών αυτών και της μετέπειτα φροντίδας των χώρων διάθεσης, καθώς και των ενεργειών στις οποίες προβαίνουν οι έμποροι ή οι μεσίτες.</i>
Πρόληψη	<i>Τα μέτρα που λαμβάνονται πριν μία ουσία, υλικό ή προϊόν καταστούν απόβλητα, και τα οποία μειώνουν:</i> <i>α) την ποσότητα των αποβλήτων, μέσω επαναχρησιμοποίησης ή παράτασης της διάρκειας της ζωής των προϊόντων</i> <i>β) τις αρνητικές επιπτώσεις των παραγόμενων αποβλήτων στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία ή</i> <i>γ) την περιεκτικότητα των υλικών και προϊόντων σε επικίνδυνες ουσίες.</i>
Επαναχρησιμοποίηση	<i>Κάθε εργασία με την οποία προϊόντα ή συστατικά στοιχεία που δεν είναι απόβλητα χρησιμοποιούνται εκ νέου για τον ίδιο σκοπό για τον οποίο σχεδιάστηκαν.</i>

Επεξεργασία	<i>Οι εργασίες ανάκτησης ή διάθεσης, στις οποίες περιλαμβάνεται η προετοιμασία πριν από την ανάκτηση ή τη διάθεση.</i>
Ανάκτηση	<i>Οιαδήποτε εργασία της οποίας το κύριο αποτέλεσμα είναι ότι απόβλητα εξυπηρετούν ένα χρήσιμο σκοπό αντικαθιστώντας άλλα υλικά τα οποία, υπό άλλες συνθήκες, θα έπρεπε να χρησιμοποιηθούν για την πραγματοποίηση συγκεκριμένης λειτουργίας, ή ότι απόβλητα υφίστανται προετοιμασία για την πραγματοποίηση αυτής της λειτουργίας, είτε στην εγκατάσταση είτε στο γενικότερο πλαίσιο της οικονομίας.</i>
Ανακύκλωση	<i>Οιαδήποτε εργασία ανάκτησης με την οποία τα απόβλητα μετατρέπονται εκ νέου σε προϊόντα, υλικά ή ουσίες που προορίζονται είτε να εξυπηρετήσουν και πάλι τον αρχικό τους σκοπό είτε άλλους σκοπούς. Περιλαμβάνει την επανεπεξεργασία οργανικών υλικών αλλά όχι την ανάκτηση ενέργειας και την επανεπεξεργασία σε υλικά που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα ή σε εργασίες επίχωσης.</i>
Διάθεση	<i>Οιαδήποτε εργασία η οποία δεν συνιστά ανάκτηση, ακόμη και στην περίπτωση που η εργασία έχει ως δευτερογενή συνέπεια την ανάκτηση ουσιών ή ενέργειας</i>
Πρόγραμμα διευρυμένης ευθύνης του παραγωγού	<i>Δέσμη κανόνων που καθορίζονται από τα κράτη μέλη προκειμένου να διασφαλίζεται ότι οι παραγωγοί προϊόντων φέρουν οικονομική ευθύνη ή οικονομική και οργανωτική ευθύνη για τη διαχείριση του κύκλου ζωής ενός προϊόντος που καθίσταται απόβλητο.</i>
Υποπροϊόν	<i>Μια ουσία ή ένα αντικείμενο που προκύπτει από διαδικασία παραγωγής πρωταρχικός σκοπός της οποίας δεν είναι η παραγωγή της εν λόγω ουσίας ή του εν λόγω αντικειμένου, θεωρείται ότι δεν συνιστά απόβλητο αλλά υποπροϊόν, εάν πληρούνται οι ακόλουθοι όροι:</i>

	<p>α) είναι βέβαιη η περαιτέρω χρήση της ουσίας ή του αντικειμένου,</p> <p>β) η ουσία ή το αντικείμενο είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν απ' ευθείας χωρίς άλλη επεξεργασία πέραν της συνήθους βιομηχανικής πρακτικής,</p> <p>γ) η ουσία ή το αντικείμενο παράγεται ως αναπόσπαστο μέρος μιας παραγωγικής διαδικασίας, και</p> <p>δ) η περαιτέρω χρήση είναι σύννομη, δηλαδή η ουσία ή το αντικείμενο πληροί όλες τις σχετικές απαιτήσεις περί προϊόντων και προστασίας του περιβάλλοντος και της υγείας για τη συγκεκριμένη χρήση και δεν πρόκειται να έχει δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον ή την ανθρώπινη υγεία</p>
--	--

Πηγή: Οδηγία 2008/98/EK

Σύμφωνα με την Οδηγία 2008/98/EK τα κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης έχουν ιεραρχήσει τις ενέργειες που αφορούν τη διαχείριση των αποβλήτων σε πέντε κύριες βαθμίδες, από την πιο επιθυμητή στην λιγότερο επιθυμητή, οι οποίες λαμβάνουν μορφή ανάστροφης πυραμίδας (εικόνα 1).



Σχήμα 1: Ιεράρχηση επιθυμητών επιλογών κατά τη διαχείριση αποβλήτων

Πηγή: Βασισμένο στην Οδηγία 2008/98/ΕΚ

Κεφάλαιο 2

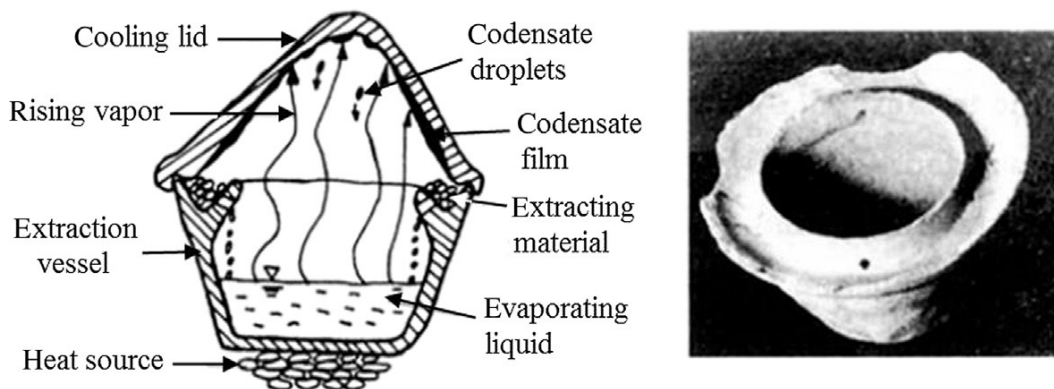
Απόσταξη αλκοολούχων ποτών

2.1 Εισαγωγικά στοιχεία

Η απόσταξη είναι μία από τις κυριότερες μεθόδους διαχωρισμού και απομόνωσης μίας ουσίας από ένα μίγμα ουσιών. Η μέθοδος αυτή έχει διερευνηθεί διεξοδικά και έχει εφαρμοστεί εκτεταμένα στο χώρο της βιομηχανίας τροφίμων και ποτών (Kockmann, 2014).

Ο αγγλικός όρος της λέξης «απόσταξη» είναι “distillation” και έχει λατινική προέλευση. Προέρχεται από το ρήμα “destillare”, που στα λατινικά σημαίνει «πέφτω κάτω ή στάζω». Κατά την περίοδο της αρχαιότητας μέχρι και τη μεσαιωνική περίοδο, ο όρος απόσταξη ήταν γενικός και αναφερόταν σε κάθε εργασία που αφορούσε τον καθαρισμό και τον διαχωρισμό μίας ουσίας, όπως για παράδειγμα, αναφερόταν ως συνώνυμο για τις διαδικασίες της διήθησης, της κρυστάλλωσης, της εκχύλισης, της εξάχνωσης ή της μηχανικής συμπίεσης (Kockmann, 2014).

Τα πρώτα αρχαιολογικά ευρήματα που αφορούν την απόσταξη χρονολογούνται γύρω στο 3500 π.Χ και βρέθηκαν στην περιοχή της Μεσοποταμίας. Πρόκειται για πήλινα σκεύη (εικόνα 2) που όπως φαίνεται συνδύαζαν την εξάτμιση και τη συμπύκνωση ώστε να παραλάβουν αιθέρια έλαια από βότανα. Μπορούν να θεωρούν πρόδρομα της συσκευής Soxhlet. Το φυτικό δείγμα που είχε θρυμματιστεί κατάλληλα πιθανότατα τοποθετούνταν στο κανάλι μεταξύ των στεφανιών, ενώ ένας πτητικός διαλύτης (νερό ή κάποιο πτητικό έλαιο) τοποθετούνταν στον πάτο του δοχείου. Το πτητικό υγρό θερμαινόταν και εξατμιζόταν. Στα ανώτερα τοιχώματα της συσκευής υγροποιούνταν και έρεαν προς το φυτικό υλικό που ήταν στο στεφάνι (Levey, 1955).



Εικόνα 1: Απεικόνιση και δοχείο για εκχύλιση ~3500 π.Χ., Μεσοποταμία

Πηγή: Kockmann, 2014

Επίσης, γραπτή αναφορά στη διαδικασία απόσταξης αιθέριων ελαίων από βότανα υπάρχει στον αιγυπτιακό πάπυρο Ebers, ο οποίος χρονολογείται περίπου στο 1550 π.Χ. Ο πάπυρος αυτός ανακαλύφθηκε το 1873 από τον Γερμανό George Maurice Ebers και αποτελεί μία από τις πρώτες συλλογές ιατρικών κειμένων (Kockmann, 2014).

Οι πρώτες αποστακτικές συσκευές στον ελλαδικό χώρο εμφανίστηκαν την περίοδο που άκμαζε ο μυκηναϊκός πολιτισμός, περίπου τον 16^ο αι. π.Χ.. Ο άνθρωπος άρχισε να χρησιμοποιεί τον χαλκό για την παραγωγή όπλων και εργαλείων και έτσι έφτιαξε μία πρόδρομη αποστακτική συσκευή, η οποία όμως θεωρείται ότι δεν χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή αλκοολούχων αποσταγμάτων (Τσακίρης, 2007). Η πρώτη καταγεγραμμένη διαδικασία απόσταξης που οδήγησε στη διαδικασία αλκοόλης χρονολογείται γύρω στον 12^ο αιώνα μ.Χ. και πραγματοποιήθηκε από ομάδα αλχημιστών. Οι πρώτες γραπτές αναφορές στην απόσταξη οίνου, πραγματοποιείται στο *Mappae Chavacula* (1150 μ.Χ.), ένα κείμενο του Μεσαίωνα γραμμένο σε λατινική γλώσσα (Williams, 2012).

2.2 Τι ονομάζεται απόσταξη

Η απόσταξη είναι μια παραδοσιακή διεργασία διαχωρισμού υγρών μιγμάτων στα επιμέρους συστατικά τους ή σε κλάσματα αυτών με την εφαρμογή θερμότητας. Κατά τη διαδικασία αυτή, το μίγμα των ουσιών που υποβάλλεται σε απόσταξη, θερμαίνεται και ξεκινάει να βράζει. Ένα μέρος του υγρού μετατρέπεται σε ατμό και στη συνέχεια, με τη βοήθεια μία διάταξης, του συμπυκνωτή, ο ατμός ψύχεται, υγροποιείται και ρέει

σε ένα δοχείο συλλογής. Η συγκεκριμένη μέθοδος διαχωρισμού στηρίζεται στις διαφορές που παρουσιάζουν τα διάφορα συστατικά του μίγματος στα σημεία βρασμού τους. Ο ατμός που σχηματίζεται πάνω από το μίγμα που είναι εν βρασμώ είναι πλουσιότερος στα συστατικά που έχουν το πιο χαμηλό σημείο ζέσεως, δηλαδή είναι πιο πτητικά συστατικά. Κατά συνέπεια, κατά τη διάρκεια της απόσταξης, η περιεκτικότητα του υγρού μείγματος που βράζει αυξάνει συνεχώς στα λιγότερα πτητικά συστατικά (Halvorsen & Skogestad, 2000).

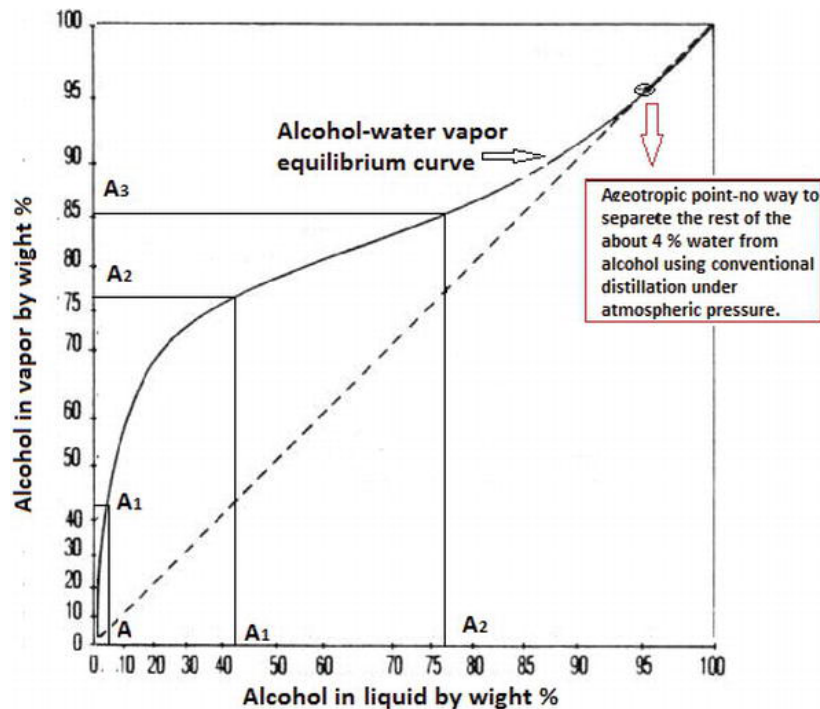
2.3 Αρχές στις οποίες στηρίζεται η απόσταξη αλκοολούχων ποτών

2.3.1 Απόσταξη δυαδικού μίγματος αλκοόλης νερού

Τα συστατικά των αλκοολούχων ποτών που βρίσκονται στη μεγαλύτερη αναλογία είναι η αιθανόλη και το νερό. Από τις δύο αυτές ουσίες η αιθανόλη είναι πιο πτητική ένωση αφού έχει χαμηλότερο σημείο βρασμού ($78,5^{\circ}\text{C}$) συγκριτικά με το νερό (100°C). Ωστόσο, εφόσον το νερό δεν είναι σε καθαρή μορφή, αλλά είναι μίγμα με την αιθανόλη, το σημείο βρασμού του μειώνεται και μπορεί θεωρητικά να πάρει οποιαδήποτε τιμή από $78,5$ και 100°C .

Το σχήμα 2, είναι το διάγραμμα ισορροπίας ατμού- υγρού του δυαδικού μίγματος αιθανόλης -νερού. Γνωρίζοντας την αρχική περιεκτικότητα ενός υγρού μίγματος σε αιθανόλη, μπορεί κανείς να προσεγγίσει την περιεκτικότητα των ατμών όταν θα επέλθει ισορροπία. Οι ατμοί αυτοί αν υγροποιηθούν παράγουν απόσταγμα, το οποίο είναι εμπλουτισμένο σε αλκοόλη συγκριτικά με το αρχικό δείγμα. Για την ακρίβεια η περιεκτικότητα αιθανόλης των ατμών και του υγρού αποστάγματος που προήλθε από τη συμπύκνωσή τους είναι ίδια. Έτσι, αν το νέο υγρό μίγμα (απόσταγμα 1^{ης} απόσταξης) υποβληθεί σε νέα απόσταξη, θα προκύψει ένα νέο αέριο με ακόμη υψηλότερη συγκέντρωση αιθανόλης, το οποίο μπορεί αν συμπυκνωθεί να δώσει νέο απόσταγμα. Η διαδικασία αυτή θεωρητικά μπορεί να επαναληφθεί όσες φορές απαιτείται ώστε να ληφθεί τελικά απόσταγμα 100% σε αλκοόλη. Πρακτικά, είναι γνωστό ότι δημιουργείται αζεοτροπικό μίγμα (95,63% αιθανόλη, 1 bar), το οποίο δε μπορεί να συνεχίσει να διαχωρίζεται με απόσταξη. Ο περαιτέρω διαχωρισμός νερού και αιθανόλης απαιτεί να χρησιμοποιηθούν ορισμένα σχήματα διαχωρισμού, όπως να

γίνει προσθήκη μίας νέας ουσίας ή να πραγματοποιηθεί απόσταξη σε διαφορετική πίεση από την ατμοσφαιρική (Thi et al., 2020).



Σχήμα 2: Διάγραμμα ισορροπίας ατμού- υγρού, δυαδικού δείγματος αιθανόλης-νερού κατά την απόσταξη ενός μείγματος (% w/w περιεκτικότητες αιθανόλης ατμού και υγρού μίγματος)

Πηγή: Spaho, 2017

Έτσι, παρατηρώντας το σχήμα 2, φαίνεται ότι κατά την ισορροπία ατμού-υγρού, η φάση του ατμού παραμένει πλουσιότερη σε αιθανόλη από το υγρό μίγμα , για κάθε σημείο του διαγράμματος. Ισχύει:

- Υγρό μίγμα (A): Είναι το αρχικό μίγμα με περιεκτικότητα σε αιθανόλη 6% w/w
- Ατμός (A₁). Όταν το μίγμα A θα έρθει σε ισορροπία με τον ατμό του, η περιεκτικότητα του ατμού σε αιθανόλη θα είναι περίπου 42% w/w.
- Υγρό μίγμα (A₁). Πρόκειται για το υγρό μίγμα που προκύπτει από τη συμπύκνωση των ατμών (A₁). Η περιεκτικότητα σε αιθανόλη διατηρείται ίση με 42% w/w (όσο και των ατμών από τους οποίους προέκυψε).
- Ατμός (A₂). Όταν το μίγμα A₁ θα έρθει σε ισορροπία με τον ατμό του, η περιεκτικότητα του ατμού σε αιθανόλη θα είναι περίπου 78% w/w.
- Υγρό μίγμα (A₂). Αν ο ατμός A₂ συμπυκνωθεί, θα δημιουργηθεί ένα υγρό υδροαλκοολικό μίγμα ίδιας περιεκτικότητας σε αιθανόλη, δηλαδή 78%

w/w. Όταν το μίγμα αυτό οδηγηθεί εκ νέου σε απόσταξη θα δώσει ατμό με περίπου 86% αιθανόλης (A3).

Κατά συνέπεια, ένα μίγμα 6% w/w σε αιθανόλη μετά από τρεις διαδοχικές αποστάξεις θα δώσει ένα τελικό απόσταγμα 86% w/w σε αιθανόλη (Spraho, 2017).

Ως λόγος ισορροπίας (K-value) για ένα συστατικό A, ορίζεται ως:

$$K_A = \frac{y_A}{x_A} \quad (\text{Εξίσωση 1})$$

όπου y_A και x_A είναι τα μοριακά κλάσματα του συστατικού A στην αέρια φάση (y) και στην υγρή φάση (x), αντίστοιχα. Η τιμή εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την πίεση. Για τα πιο πτητικά συστατικά, οι τιμές K είναι μεγαλύτερες από 1, ενώ για τις λιγότερο πτητικές συνιστώσες είναι μικρότερες από 1 (Halvorsen & Skogestad, 2001).

Η σχετική μεταβλητότητα (relative volatility, α) μεταξύ δύο συστατικών A, B ορίζεται ως:

$$\alpha = \frac{\frac{y_A}{x_A}}{\frac{y_B}{x_B}} = \frac{K_A}{K_B} \quad (\text{Εξίσωση 2})$$

Η σχετική μεταβλητότητα είναι ένα μέτρο των διαφορών στην πτητικότητα μεταξύ δύο συστατικών και ως εκ τούτου των σημείων βρασμού τους.

Σε ιδανικά διαλύματα που ικανοποιούν το νόμο του Raoult, η σχετική μεταβλητότητα διαμορφώνεται ως:

$$\alpha = \frac{\frac{y_A}{x_A}}{\frac{y_B}{x_B}} = \frac{K_A}{K_B} = \frac{P_A^0(T)}{P_B^0(T)} \quad (\text{Εξίσωση 3})$$

Όπου, $P_A^0(T)$, $P_B^0(T)$, οι τάσεις ατμών των καθαρών συστατικών A, B σε δεδομένη θερμοκρασία B. Η τιμή α εξαρτάται λιγότερο από τη θερμοκρασία, από ότι ο λόγος ισορροπίας, γεγονός που διευκολύνει την υπολογιστική διαδικασία. Αποτελεί ένα μέτρο της ευκολίας ή της δυσκολίας διαχωρισμού των δύο συστατικών σε ένα δυαδικό μίγμα (Halvorsen & Skogestad, 2001). Έτσι, εάν η σχετική μεταβλητότητα (α) μεταξύ

δύο συστατικών είναι ίση με 1, ο διαχωρισμός δεν είναι δυνατός με απόσταση. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του α , πάνω από 1, τόσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός διαχωρισμού, δηλαδή τόσο πιο εύκολος είναι ο διαχωρισμός (Sraho, 2017).

2.3.2 Απόσταση αλκοολούχων ποτών

Είναι πολύπλοκο να μετρηθεί η σχετική μεταβλητότητα για κάθε μεμονωμένο συστατικό σε ένα μείγμα πολλαπλών συστατικών. Υπάρχουν πολλοί λόγοι για αυτό, και μερικοί από αυτούς είναι οι ακόλουθοι: οι συνθέσεις και οι συγκεντρώσεις των ενώσεων αλλάζουν συνεχώς με το χρόνο, οι αρωματικές ενώσεις εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την περιεκτικότητα σε αιθανόλη στην υγρή φάση από την οποία εξατμίζονται και οι ενώσεις αλληλεπιδρούν με τον εαυτό τους και μεταξύ τους.

Η απόσταση για την παραγωγή αλκοολούχων ποτών πραγματοποιείται με σκοπό τη συμπύκνωση της αιθανόλης και των επιθυμητών αρωματικών ενώσεων, επομένως η σχετική πτητικότητα για κάθε μεμονωμένο συστατικό (i) ορίζεται σε σχέση με την αιθανόλη (E) και συμβολίζεται με (Sraho, 2017):

$$\alpha_i = \frac{K_i}{K_E}$$

Υπό αυτή την έννοια, όλες οι ομοειδείς ουσίες θα μπορούσαν να διαχωριστούν με σεβασμό στην τιμή α τους:

- ενώσεις με $\alpha > 1$ (αυτές οι ενώσεις είναι πιο πτητικές από την αιθανόλη)
- ενώσεις με $\alpha < 1$ (αυτές οι ενώσεις είναι λιγότερο πτητικές από την αιθανόλη)
- ενώσεις με $\alpha = 1$ (ο διαχωρισμός αυτών των ενώσεων από την αιθανόλη δεν είναι δυνατός)

Οι ομοειδείς ουσίες σπάνια έχουν μόνιμη τιμή α μεγαλύτερη από 1 ή μικρότερη από 1, λόγω των ομοειδών που αποσπάζονται διαφορετικά ανάλογα με τις συνθέσεις του αρχικού πολτού, τη διαλυτότητά τους στην αιθανόλη και το νερό, την περιεκτικότητα σε αιθανόλη, τη διακύμανση της περιεκτικότητας σε αιθανόλη στον ατμό κατά τη διάρκεια απόσταξη, τεχνική απόσταξης που χρησιμοποιείται και καθεστώς απόσταξης. Μερικά από τα σημαντικά συγγενή που έχουν σχεδόν πάντα $\alpha > 1$ είναι η ακεταλδεΐδη, τυπική αντιπροσωπευτική του πρώτου κλάσματος

απόσταξης, ή το αντίθετο, το οξικό οξύ που σχεδόν πάντα έχει $\alpha < 1$ και αποστάζει στο τρίτο κλάσμα. Χάρη στις διαφορές στα σημεία βρασμού των ομοειδών ουσιών, η διαφορετική διαλυτότητά τους στην αιθανόλη ή το νερό και η διακύμανση της περιεκτικότητας σε αιθανόλη στον ατμό κατά την απόσταξη όλων των ομοειδών θα αποστάζεται χωριστά. Αποτελεί τη βάση για τον διαχωρισμό ανεπιθύμητων ενώσεων ή πτητικών ενώσεων που επιθυμούν συγκέντρωση κατά την απόσταξη πολτού φρούτων που έχουν υποστεί ζύμωση. Η δυνατότητα διαχωρισμού των πτητικών ενώσεων επιτρέπει στον οινοπνευματοποιοό να έχει τον έλεγχο της διαδικασίας του διαχωρισμού μιας μεγάλης ομάδας πτητικών ενώσεων και να διασφαλίζει την παραγωγή, την υγεία και την ευχάριστη ποιότητα των αποσταγμάτων (Sraho, 2017).

2.4 Είδη αποστάξεων και περιγραφή αποστακτικών συσκευών

Τα κύρια μέρη μίας αποστακτικής μονάδας είναι:

- Μία πηγή θέρμανσης
- Αποστακτήρας (still)/ θάλαμος (retort) / καζάνι. Είναι το δοχείο στο οποίο τοποθεείται το υγρό προϊόν που αποστάζεται
- Συμπυκνωτήρας (condenser). Οι ατμοί στο εσωτερικό του ψύχονται, υγροποιούνται και ρέουν προς το δοχείο συλλογής
- Δοχείο συλλογής (receiving container). Το δοχείο στο οποίο συλλέγονται οι συμπυκνωμένοι ατμοί

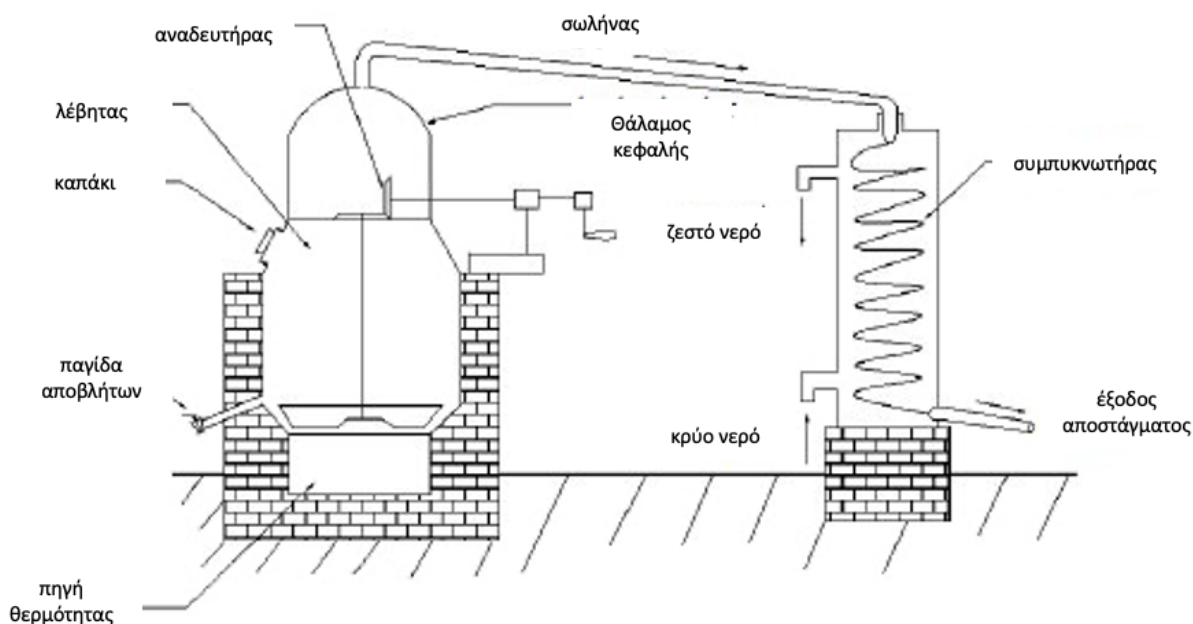
Η συνήθης θερμοκρασία απόσταξης για τα αλκοολούχα ποτά είναι περίπου στους 75°C , ενώ κάτω από ορισμένες συνθήκες μπορεί να φθάσει και τους 93°C .

Η απόσταξη μπορεί να είναι είτε ασυνεχής είτε συνεχής.

2.4.1 Ασυνεχής απόσταξη

Κατά την ασυνεχή απόσταξη (batch distillation), το προς απόσταξη προϊόν τοποθετείται σε κατάλληλα δοχεία (καζάνια) μέχρι πλήρωσης του δοχείου συνήθως περίπου στα $\frac{3}{4}$ του όγκου του. Χαρακτηριστική αποστακτική συσκευή ασυνεχής απόσταξης είναι ο χάλκινος άμβυκας.

Η ασυνεχής απόσταξη χρησιμοποιείται γενικά για μικρές ποσότητες και οινοπνευματώδη ποτά υψηλότερης ποιότητας, ειδικά ούισκι και κονιάκ.



Σχήμα 3: Βασικά μέρη άμβυκα

Πηγή: Coldea et al., 2014

Σε έναν παραδοσιακό άμβυκα, το προς απόσταξη υλικό τοποθετείται στο «καζάνι», το οποίο ονομάζεται επίσης «θάλαμος βρασμού» ή «βραστήρας». Τα υλικά κατασκευής του άμβυκα είναι χαλκός ή μπρούτζος (κράμα από 88% χαλκό και 12% κασσίτερος), ενώ ορισμένα σημεία που δεν επηρεάζουν την ποιότητα των αποσταγμάτων, μπορεί να έχουν κατασκευαστεί από ανοξείδωτο χάλυβα, όπως βαλβίδες ή εξαρτήματα του άμβυκα. Ο χαλκός θεωρείται το καταλληλότερο υλικό καθώς είναι ελατός, καλός αγωγός της θερμότητα, δεν διαβρώνεται εύκολα από τη φωτιά ή σύνθεση του προϊόντος που οδηγείται προς απόσταξη. Τα βασικότερα μέρη του άμβυκα περιλαμβάνουν (Guymon, 1989):

- Μια πηγή θερμότητας. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί φλόγα που παράγεται κατά την καύση φυσικού αερίου, προπανίου ή βουτανίου. Εκτός από φλόγα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ατμός, ο οποίος δημιουργείται με τη βοήθεια ηλεκτρικής αντίστασης.
- Ένα χάλκινο δοχείο (λέβητας ή καζάνι) που περιέχει το μίγμα προς απόσταξη. Καλείται διαφορετικά και θάλαμος βρασμού. Έχει κατασκευασθεί έτσι ώστε να αντέχει σε συνεχή επαφή με φλόγα περίπου ως τους 815°C (~1500°F). Τα εσωτερικά τοιχώματα του λέβητα είναι γυαλισμένα και λεία ώστε να είναι

εύκολος ο καθαρισμός τους. Το σχήμα του καζανιού δεν είναι καθορισμένο. Τα πιο συνηθισμένα σχήματα είναι με ευθεία τοιχώματα, με κυρτά τοιχώματα και διαμορφωμένο σε σχήμα κρεμμυδιού. Το καζάνι φέρει ανοίγματα που βοηθούν στην πλήρωση, την κένωση και τον καθαρισμό του. Στον εξοπλισμό του περιλαμβάνονται ο σωλήνας πλήρωσης του λέβητα, ο αεραγωγός, το πλαϊνό τζάμι, η βαλβίδα που ο λέβητας αδειάζει.

- Το καπέλο. Πρόκειται για το τμήμα του άμβυκα που βρίσκεται ακριβώς πάνω από τον λέβητα. Ο όγκος του ισούται περίπου με το 10 με 12% της χωρητικότητας του λέβητα. Το σχήμα και ο όγκος του αποτελούν καθοριστικούς παράγοντες για τη συγκέντρωση, την επιλογή και των διαχωρισμό των πτητικών ενώσεων. Μέσα στο καπέλο, οι ατμοί των πτητικών συστατικών συμπυκνώνονται και ρέουν προς το λέβητα. Κατά την κάθοδο προς το υγρό που βράζει συναντούν θερμό ατμό, η θερμοκρασία τους αυξάνει και εξατμίζονται ξανά. Οι ατμοί αυτοί που δημιουργούνται για δεύτερη φορά είναι εμπλουτισμένοι σε πιο πτητικά συστατικά. Η διαδικασία αυτή λέγεται επαναρροή.
- Το πλευρικό συνδετικό βραχίονα, δηλαδή ένας σωλήνας, που συνδέει τον καπέλο με τον συμπυκνωτή. Το ύψος αυτού του βραχίονα και η καμπύλη που σχηματίζει έχουν σημαντική επίδραση στη διαδικασία της επαναρροής του αποστάγματος.
- Τον συμπυκνωτή, ο οποίος είναι μία κυλινδρική δεξαμενή που περιέχει εσωτερικά χάλκινου σωλήνα ο οποίος συνήθως είναι διαμορφωμένος σε σχήμα πηνίου και ο οποίος χρησιμοποιείται για τη συμπύκνωση και την ψύξη του αποστάγματος. Μεταξύ των τοιχωμάτων του συμπυκνωτήρα και του σωλήνα ρέει νερό. Κρύο νερό εισέρχεται από τη βάση του συμπυκνωτή, ενώ ζεστό νερό εξέρχεται από το άνω μέρος του συμπυκνωτή. Από την κατώτερη άκρη του σωλήνα εξέρχεται το απόσταγμα που συλλέγεται σε κατάλληλα δοχεία.

Συχνά, κατά την παραγωγή ενός αλκοολούχου ποτού, αν η απόσταξη πραγματοποιείται σε άμβυκα, απαιτούνται περισσότερες από μία αποστάξεις ώστε να επιτευχθεί ο απαιτούμενος αλκοολικός τίτλος και ο επιθυμητός οργανοληπτικός χαρακτήρας του αποστάγματος. Συνήθως πραγματοποιούνται δύο αποστάξεις. Ο στόχος της πρώτης απόσταξης είναι να εξαντληθεί, όσο το δυνατόν περισσότερο η

αιθανόλη από τον ζυμώμενο πολτό. Το απόσταγμα που συλλέγεται σε αυτή την πρώτη απόσταξη έχει χαμηλό αλκοολικό βαθμό περίπου 15–25% (v/v), ανάλογα την περιεκτικότητα σε σάκχαρα που είχε η πρώτη ύλη που ζύμωσε και μετά οδηγήθηκε για απόσταξη. Επίσης, συνήθως, κατά την πρώτη απόσταξη, το απόσταγμα δεν έχει διαμορφώσει ακόμη τον οργανοληπτικό χαρακτήρα του. Έτσι, συνήθως, ακολουθεί μία δεύτερη απόσταξη με σκοπό να παραχθεί ένα τελικό απόσταγμα με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε αιθανόλη και τη σωστή σύνθεση (Xiang et al., 2020).

Συνηθίζεται να γίνεται ο διαχωρισμός του αποστάγματος σε τρία κλάσματα: κεφαλές, καρδιά και ουρά:

- Το κλάσμα κεφαλής αντιστοιχεί σε ποσότητα από 1 έως 2% ανά 100 λίτρα ακατέργαστων οινοπνευματωδών ποτών. Στις κεφαλές περιέχονται ορισμένες τοξικές για τον άνθρωπο όπως η μεθανόλη ή ορισμένες ανεπιθύμητες οργανοληπτικά ενώσεις, όπως ορισμένοι εστέρες. Η ποσότητα των κεφαλών που συλλέγονται εξαρτάται από την κατάσταση της πρώτης ύλης, η οποία διαμορφώνει την κατάσταση και τα χαρακτηριστικά του πολτού που οδηγείται για απόσταξη. Στην περίπτωση που ο πολτός πριν την απόσταξη, υποστεί ζύμωση για μεγάλο χρονικό διάστημα τότε συνήθως η ποσότητα των κεφαλών που συλλέγονται θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη.
- Συνήθως, το κλάσμα της καρδιάς, το οποίο αποτελεί και το κύριο απόσταγμα, συλλέγεται όταν οι αλκοολικοί βαθμοί κυμαίνονται από το 60 - 70% (v/v) αιθανόλης έως ότου η αλκοόλη μειωθεί περίπου στο 40-50% (v/v). Ορισμένα αποστάγματα, όπως το απόσταγμα αχλαδιού Williams, απαιτούν τη συλλογή αποστάγματος με αλκοολικό βαθμό μικρότερο του 40% v/v. Αυτό συμβαίνει λόγω του δεκανοϊκού αιθυλεστέρα, ο οποίος είναι χαρακτηριστική αρωματική ένωση αυτού του αποστάγματος.
- Αφού διαχωριστεί η καρδιά, το κλάσμα της ουράς αποστάζεται μέχρι το τέλος, στην πραγματικότητα, μέχρι να επιτευχθεί ο βαθμός αλκοόλης 3 ή 5% (v/v).

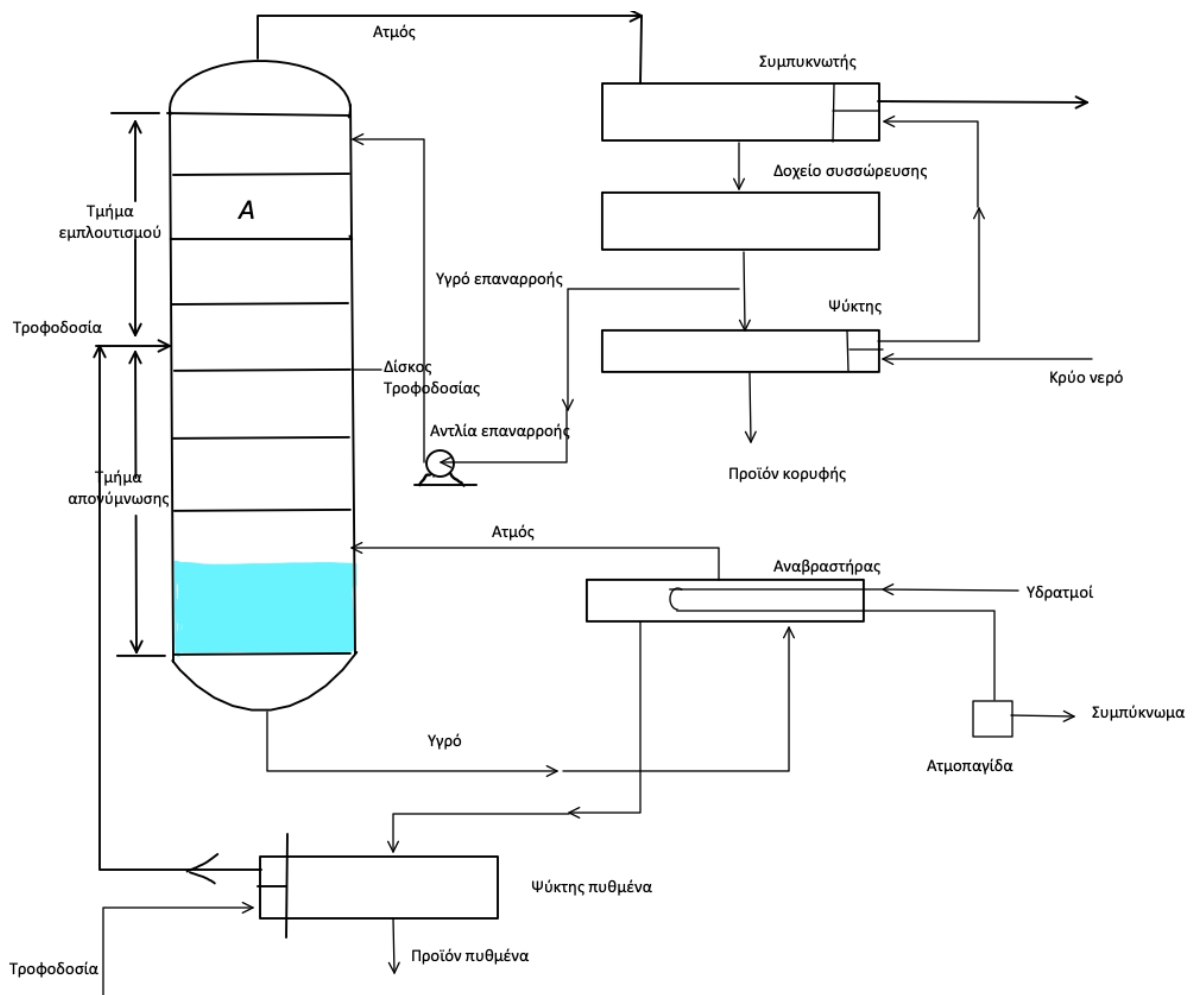
Η μέτρηση το αλκοολικού βαθμού κατά την απόσταξη πραγματοποιείται με αλκοολόμετρο στο εξερχόμενο απόσταγμα. Οι ουρές συνήθως συλλέγονται και αποθηκεύονται ώστε να χρησιμοποιηθούν στην επόμενη απόσταξη. Ο ρυθμός ροής

του αποστάγματος προσαρμόζεται περίπου στα 15–25 mL/min και διατηρείται σταθερός (Spaho, 2017; Xiang et al., 2020)

2.4.2 Συνεχής απόσταξη

Η συνεχής απόσταξη πραγματοποιείται με τη βοήθεια αποστακτικών στηλών ή όπως αλλιώς ονομάζονται, στηλών κλασματοποίησης (fractionating column). Η στήλη τροφοδοτείται με συνεχείς ρυθμούς, ενώ ταυτόχρονα το απόσταγμα απομακρύνεται. Συχνά η στήλη απόσταξης που χρησιμοποιείται είναι μια στήλη ανόρθωσης, στην οποία ο πλούσιος σε αιθανόλη ατμός που εξέρχεται από τη στήλη συμπυκνώνεται και μέρος του αποστάγματος τροφοδοτείται πίσω στη στήλη. Αυτό γίνεται για να αυξηθεί η συγκέντρωση της αιθανόλης στον εξερχόμενο ατμό.

Στην εικόνα 2 απεικονίζεται μία τυπική συνεχής κλασματική στήλη. Στο κέντρο περίπου της στήλης γίνεται η τροφοδοσία του προς απόσταξη υλικού με συγκεκριμένη ροή. Ο δίσκος στον οποίο γίνεται η τροφοδοσία λέγεται δίσκος τροφοδοσίας και διαχωρίζει τη στήλη σε δύο τμήματα: το άνω τμήμα που είναι το τμήμα εμπλουτισμού και το κάτω τμήμα, που μαζί με το δίσκο τροφοδοσίας, αποτελούν το τμήμα απογύμνωσης. Η τροφοδοσία, μόλις εισέλθει στη στήλη ρέει λόγω βαρύτητας προς τα κάτω όπου υπάρχει αναβραστήρας ή θερμαντική σπείρα. Η στάθμη του υγρού διατηρείται σε σταθερά επίπεδα. Στην περίπτωση που η κλασματική στήλη φέρει αναβραστήρα, ποσότητα υγρού από τον πυθμένα της στήλης μεταφέρεται σε αυτόν, όπου με τη βοήθεια υδρατμών εξατμίζεται και οι ατμοί επιστρέφουν πάνω από την επιφάνεια του υγρού. Οι ατμοί αυτοί ανέρχονται στο τμήμα εμπλουτισμού και από εκεί στον συμπυκνωτήρα όπου συμπυκνώνονται παράγοντας το απόσταγμα. Ένα μέρος του συμπυκνώματος επανέρχεται ως υγρό επαναροής, με τη βοήθεια μίας αντλίας επαναροής. Χωρίς την επαναροή, δεν θα ήταν δυνατόν ο εμπλουτισμός του αποστάγματος σε αιθανόλη. Το υγρό που θα διερχόταν από τον δίσκο τροφοδοσίας προς τα πάνω θα είχε σταθερή συγκέντρωση (McCabe et al., 2015).



Εικόνα 2: Συνεχής στήλη κλασματικής απόσταξης

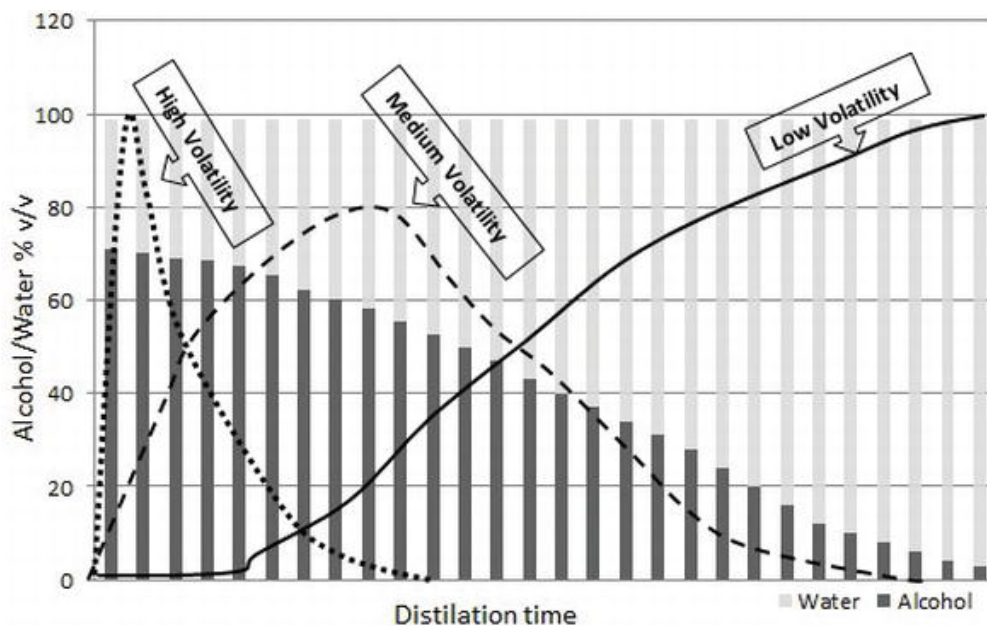
Πηγή: Βασισμένο στο McCabe et al., 2015

Η συνεχής απόσταξη προτιμάται κατά την παραγωγή οινοπνευματωδών ποτών σε μεγάλη κλίμακα λόγω της ικανότητας παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων προϊόντος σχετικά γρήγορα. Το αντάλλαγμα είναι ότι είναι πιο δύσκολο να ελεγχθεί η θερμοκρασία και η ειδική σύνθεση σε συνεχή απόσταξη. Έτσι, η ποιότητα των οινοπνευματωδών ποτών τείνει να είναι χαμηλότερη και η γεύση είναι λιγότερο σταθερή σε σύγκριση με τα οινοπνευματώδη ποτά που παράγονται από άμβυκα.

2.5 Περιγραφή διαδικασίας απόσταξης

Κατά τη διάρκεια της απόσταξης, η αιθανόλη και το νερό είναι τα δύο κύρια συστατικά που είναι στην πραγματικότητα φορείς όλων των άλλων πτητικών ενώσεων (Σχήμα 4). Ο ατμός της αιθανόλης παρασύρει τις αρωματικές πτητικές ενώσεις και τις

ενώσεις που συμβάλουν στη διαμόρφωση της γεύσης των αλκοολούχων ποτών και συνεπώς την ποιότητα και την αποδοχή τους από τον καταναλωτή (Spaho, 2017).



Σχήμα 4: Απόσταξη αιθανόλης και ομοειδών ενώσεων με διαφορετική πτητικότητα

Πηγή: Spaho, 2017

Στην αρχή, οι ατμοί που συμπυκνώνονται και σχηματίζουν το απόσταγμα είναι πλούσιοι σε αιθανόλη, ενώ περιέχουν και τις πιο πτητικές ενώσεις. Με την πάροδο του χρόνου μειώνεται ο όγκος της αλκοόλης, αυξάνει η ποσότητα του νερού που αποστάζει και οι πτητικές ενώσεις με πιο υψηλό σημείο βρασμού γίνονται περισσότερες. Όπως αναφέρθηκε, το απόσταγμα τελικά διαχωρίζεται σε τρία τμήματα ή κλάσματα: κεφαλές, καρδιά και ουρές. Κάθε κλάσμα έχει διαφορετική σύσταση από το άλλο. Έτσι, οι κεφαλές περιέχουν υψηλότερη συγκέντρωση συστατικών χαμηλού σημείου βρασμού και περιέχουν κυρίως ανεπιθύμητες ενώσεις. Αυτές οι ενώσεις θα έδιναν στα αποστάγματα μια δυσάρεστη, δυνατή και έντονη γεύση. Στο πρώτο κλάσμα, υπάρχει μεγαλύτερη συγκέντρωση ορισμένων τοξικών ενώσεων, και ως εκ τούτου πρέπει να απορριφθεί. Το κλάσμα της απόσταξης με την πιο επιθυμητή σύσταση είναι το μεσαίο κλάσμα, η καρδιά, το οποίο αντιστοιχεί και στο τελικό απόσταγμα. Είναι ένα μίγμα πλούσιο σε αιθανόλη που φέρει ένα ευχάριστο και φρουτώδες άρωμα. Το κλάσμα της καρδιάς έχει μια πολύ καθαρή γεύση χωρίς την αιχμηρότητα των κεφαλών. Το τελευταίο κλάσμα είναι οι ουρές, το οποίο πρέπει να διαχωριστεί από την καρδιά, καθώς περιέχει δυσάρεστες λιπαρές και ελαιώδεις

ενώσεις. Σε αυτό το κλάσμα, ο κύριος φορέας είναι το νερό. Το νερό μεταφέρει μακρύτερα μόρια, τα οποία είναι συνήθως δυσάρεστα και μπορούν να αναγνωριστούν από τη χαρακτηριστική μυρωδιά τους. Τα κλάσματα της ουράς (με ή χωρίς προσθήκη κεφαλής) συλλέγονται και επαναποστάζονται, επειδή περιέχει σχετικά υψηλή συγκέντρωση αλκοόλης και πολύτιμες συγγενείς ουσίες (Sraho, 2017).

Για να παραχθεί ένα αρωματικό, εναρμονισμένο και ευχάριστο απόσταγμα φρούτων, είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε την κατάλληλη στιγμή για διαχωρισμό των κλασμάτων. Κατά τη διαδικασία παραγωγής των αποσταγμάτων, μπορούν με κατάλληλο χειρισμό να διαχωριστούν οι πτητικές που είναι επιθυμητές από τις πτητικές ενώσεις που είναι ανεπιθύμητες και να συμπυκνωθούν οι αρωματικές ενώσεις. Το προφίλ του αρωματικού χαρακτήρα ενός αποστάγματος εξαρτάται πολύ συχνά από την ικανότητα και την εμπειρία του αποσταγματοποιού να διαχωρίζει τα κλάσματα απόσταξης μεταξύ τους. Ο διαχωρισμός σε κεφαλές και καρδιά, θα μπορούσε να γίνει με ακρίβεια με οργανοληπτικό έλεγχο του αποστάγματος καθώς η έντονη και δυσάρεστη οσμή χαρακτηρίζει το κλάσμα της κεφαλής. Επίσης, το κλάσμα της ουράς υποβαθμίζει τον χαρακτήρα ενός αποστάγματος και μπορεί να χαρακτηριστεί ότι οργανοληπτικά είναι θαμπό ή ξεθωριασμένο. Ένας έμπειρος αποσταγματοποιός μπορεί με ακρίβεια να αξιολογήσει σε πιο σημείο θα πρέπει να ξεκινήσει να συλλέγει τις ουρές (Sraho, 2017).

Ο δεύτερος τρόπος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό των κλασμάτων είναι το ποσοστό αλκοόλης του αποστάγματος που ρέει έξω από τον αποστακτήρα σε μία δεδομένη χρονική στιγμή. Είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικός τρόπος για τον διαχωρισμό της καρδιάς από τις ουρές. Υπάρχουν, δηλαδή, ορισμένες οριακές τιμές που επιτρέπουν τη μετάβαση από το ένα κλάσμα στο άλλο. Αυτές οι τιμές δεν είναι σταθερές, αλλά ποικίλλουν ανάλογα με τον εξοπλισμό απόσταξης, τη χρησιμοποιούμενη ποικιλία φρούτων, την ποιότητα του πολτού που έχει υποστεί ζύμωση κ.λπ.

Τέλος, ο τρίτος τρόπος που επιτρέπει τον διαχωρισμό των κλασμάτων σχετίζεται με τη θερμοκρασία του ατμού πριν την είσοδό του στον συμπυκνωτή. Το πρώτο κλάσμα διαχωρίζεται συνήθως όταν η θερμοκρασία του ατμού στον χάλκινο σωλήνα φτάσει περίπου τους 74–76°C. Η διάκριση της καρδιάς από τις ουρές μπορεί να γίνει όταν η θερμοκρασία του ατμού στο χαλκοσωλήνα φτάσει περίπου τους 87–88°C. Οι ουρές αποστάζουν μέχρι η θερμοκρασία να φτάσει τους 92–93°C, όπου και η απόσταξη τελειώνει (Sraho, 2017).

Κεφάλαιο 3

Διαχείριση αποβλήτων απόσταξης

3.1 Παραγωγή αποβλήτων κατά την απόσταξη αλκοολούχων ποτών

Τα αποστακτήρια αιθανόλης και οι βιομηχανίες ποτοποιίας θεωρούνται ιδιαίτερα ρυπογόνες. Παράγουν απόβλητα μεγάλου όγκου που αποτελούν πιθανή πηγή περιβαλλοντικής ρύπανση καθώς έχουν υψηλή αντοχή, υψηλές συγκεντρώσεις οργανικής ουσίας και θρεπτικών συστατικών, όπως ενώσεις αζώτου και φωσφόρου, χαμηλό pH, υψηλή θερμοκρασία, σκούρο καφέ χρώμα και υψηλή περιεκτικότητα σε μεταλλικά στοιχεία. Υπολογίζεται ότι για κάθε λίτρο παραγόμενης αλκοόλης παράγονται περίπου 10-15 λίτρα υγρών αποβλήτων (Kharayat, 2012).

Τα υγρά απόβλητα ενός αποστακτηρίου προκύπτουν κατά την πλύση και τον καθαρισμό της αποστακτικής συσκευής, το πλύσιμο του δαπέδου και του εμφιαλωτηρίου. Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται οι ποσότητες των λυμάτων που παράγονται από διάφορες εργασίες κατά την παραγωγική διαδικασία.

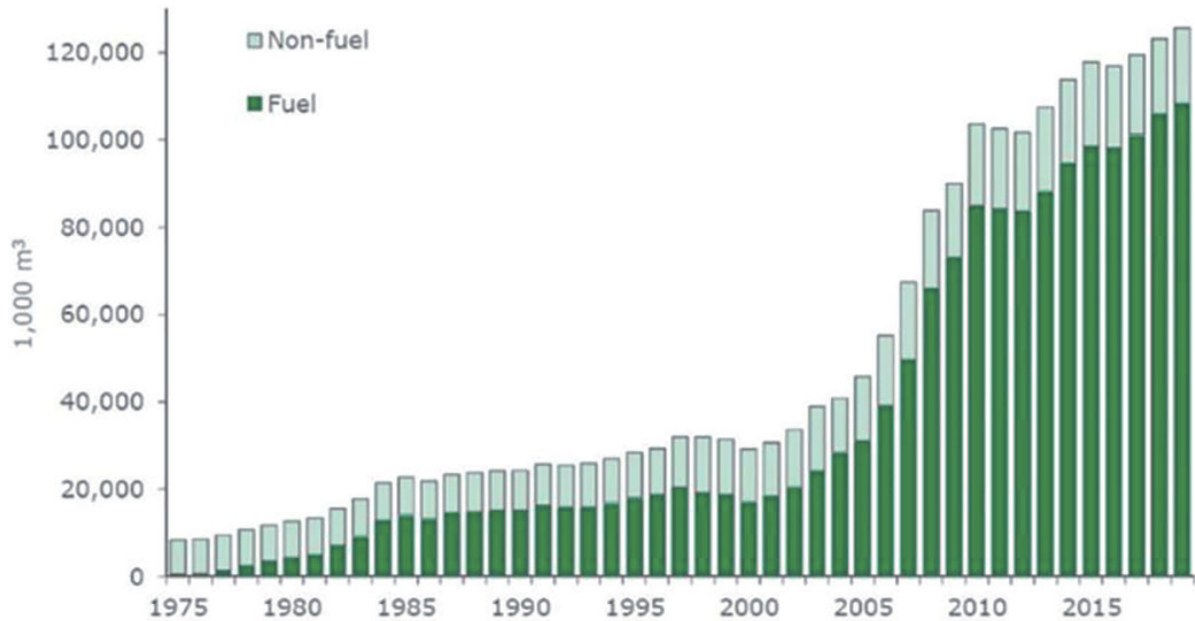
Πίνακας 2: Παραγόμενη ποσότητα λυμάτων ανά εργασία κατά την απόσταξη

Εργασίες κατά την απόσταξη	Παραγόμενη ποσότητα λυμάτων (κL λυμάτων / κL αλκοόλης)
Καθαρισμός και πλύση αποστακτικής συσκευής	11,9
Πλύσιμο δαπέδων	0,5
Εμφιαλωτήριο	1,3
Άλλες εργασίες	1,2
Σύνολο	14,9

Πηγή: Kharayat, 2012

Η παραγωγή αιθανόλης τις τελευταίες δεκαετίες έχει σημειώσει αξιοσημείωτη αύξηση. Κάθε χρόνο η παραγόμενη ποσότητα αιθανόλης αυξάνει, κυρίως λόγω της χρηστικότητας της ως καύσιμη ύλη ή ως συμπληρωματική καύσιμη ύλη. Για την παραγωγή αιθανόλης χρησιμοποιούνται πρωτογενείς πρώτες ύλες όπως σιτηρά,

χυμοί/ εκχυλίσματα ζαχαρότευτλων, μελάσσα, σόργο, άμυλο πατάτας, παντζάρια (Hasner et al., 2019). Στο σχήμα 5, διακρίνεται η ετήσια παραγωγή αιθανόλης κατά τη χρονική περίοδο 1975 -2019 σε χιλιάδες κυβικά μέτρα.



Σχήμα 5: Παγκόσμια παραγωγή αιθανόλης κατά τη χρονική περίοδο 1975 – 2019

Πηγή: Hasner et al., 2019

Η ζύμωση αιθανόλης μπορεί να πραγματοποιηθεί με οποιοδήποτε φυσικό σάκχαρο, άμυλο ή κυτταρικό υλικό σε συνδυασμό με την κατάλληλη προεπεξεργασία. Ενώ οι ζαχαρούχες πρώτες ύλες που περιέχουν υδατάνθρακες μπορούν να αφομοιωθούν άμεσα από τη μαγιά, οι αμυλώδεις πρώτες ύλες απαιτούν όξινη ή ενζυματική υδρόλυση σε γλυκόζη ή φρουκτόζη πριν από τη ζύμωση με αιθανόλη. Σε παγκόσμια κλίμακα, περίπου το 47% της αιθανόλης παράγεται από ζαχαρούχες πρώτες ύλες. Στην Ευρώπη, η Πολωνία είναι ένας από τους μεγαλύτερους παραγωγούς ζάχαρης, η οποία παράγεται από ζαχαρότευτλα με απόδοση 8,58 t/ha. Το 2019/2020 παρήχθησαν 2065,3 χιλιάδες τόνοι (Mickucka & Zielinska, 2020).

Ως υποπροϊόν της παραγωγής ζάχαρης, σχηματίζεται η μελάσσα. Η μελάσσα περιέχει 30% νερό και μπορεί να αποθηκευτεί σε δεξαμενές για μερικούς μήνες. Το 2007, στη Γαλλία παρήχθησαν 539 εκατομμύρια λίτρα βιοαιθανόλης από ζαχαρότευτλα και μελάσσα τεύτλων. Ένας παγκόσμιος ηγέτης στην παραγωγή βιοαιθανόλης είναι η Βραζιλία. Το 2007, παρήχθησαν 21,3 δισεκατομμύρια λίτρα

αλκοόλ, χρησιμοποιώντας μελάσα και χυμό ζαχαροκάλαμου. Τα περισσότερα αποστακτήρια χρησιμοποιούν μελάσα από την παραγωγή ζάχαρης από ζαχαροκάλαμο ως πρώτη ύλη για την παραγωγή αλκοόλης. Αν και διάφορα υλικά βιομάζας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή αιθανόλης, η χρησιμότητά τους ως πρώτες ύλες εξαρτάται από το κόστος, τη διαθεσιμότητα, την περιεκτικότητά τους σε υδατάνθρακες και την ευκολία με την οποία μπορούν να μετατραπούν σε αλκοόλη (Mickucka & Zielinska, 2020).

Η παραγωγή αλκοόλης και αλκοολούχων ποτών περιλαμβάνει την προετοιμασία του υποστρώματος ζύμωσης, τη ζύμωση και την απόσταξη. Το απόσταγμα που παραλαμβάνεται μπορεί να οδηγηθεί για παλαίωση, κυρίως σε δρύινα βαρέλια, όπως στην περίπτωση του ουίσκι, του κονιάκ και του ρούμι (Christoph et al., 2007). Στη συνέχεια, ακολουθεί η εμφιάλωση και η συσκευασία.



Σχήμα 6: Κύρια στάδια παραγωγής αποσταγμάτων

Το υπόστρωμα ζύμωσης, το οποίο θα υποβληθεί σε αλκοολική ζύμωση, περιέχει πρώτες ύλες πλούσιες σε υδατάνθρακες. Οι υδατάνθρακες υδρολύονται σε απλούστερα μόρια σακχάρων τα οποία μετατρέπονται σε αιθανόλη και διοξείδιο του άνθρακα. Συνηθίζεται, για να διευκολυνθεί η ζύμωση, να γίνεται προσθήκη συμπληρωμάτων θρεπτικών συστατικών όπως αζώτου και φωσφορικών αλάτων. Για τη ζύμωση χρησιμοποιούνται κατάλληλοι μικροοργανισμοί με τον κυριότερο να είναι ο *Saccharomyces cerevisiae*. Οι μικροοργανισμοί, στο τέλος της διαδικασίας της

ζύμωσης, καθιζάνουν ως λάσπη και μπορούν, κατά επιλογή του αποσταγματοποιού να προστεθούν ή όχι στο προς απόσταξη υλικό. Το προϊόν που παράγεται μετά τη ζύμωση περιέχει 8-10% αιθανόλη. Κατά την απόσταξη, στο πυθμένα της συσκευής απόσταξης παραμένει ένα σκούρο καφετί υγρό γνωστό ως υπόλειμμα απόσταξης. Σε γενικές γραμμές, το νερό που χρησιμοποιείται για τη πλύση του αποστακτηρίου και το νερό για την ψύξη του συστήματος είναι οι κύριοι συνεισφέροντες στον συνολικό όγκο των λυμάτων που παράγονται σε συγκεκριμένα στάδια της παραγωγής αλκοόλης και αλκοολούχων ποτών (Christoph et al., 2007; Mickucka & Zielinska, 2020).

Ορισμένα αλκοολούχα ποτά παράγονται με διαβροχή και αρωματισμό αλκοόλης από φυτικά υλικά όπως αρωματικά φυτά, φρούτα, αιθέρια έλαια, ρητίνες, όπως τα λικέρ. Συνήθως, στην περίπτωση αυτά τα απόβλητα είναι το φυτικό υλικό που παραμένει τελικά, όταν η αρωματισμένη αλκοόλη απομακρυνθεί και υγρά απόβλητα που δημιουργούνται από τον καθαρισμό των δοχείων εκχύλισης, των φίλτρων διαχωρισμού υγρής από στερεή φάση και τον καθαρισμό του χώρου και του εξοπλισμού (Christoph et al., 2007).

3.2 Χαρακτηριστικά αποβλήτων αποστακτηρίων

Η ρύπανση του αποστακτηρίου εξαρτάται από την ποιότητα των πρώτων υλών και τις λειτουργίες της μονάδας που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή οινόπνεύματος, πράγμα που σημαίνει ότι τα χαρακτηριστικά του αποστακτηρίου μπορεί να διαφέρουν μεταξύ των αποστακτηρίων (Mohana et al., 2009). Για κάθε λίτρο αλκοόλης που παράγεται, τα αποστακτήρια με βάση τη μελάσα παράγουν συνήθως περίπου 8-15 λίτρα αποστράγγισης που χαρακτηρίζεται από υψηλή χημική ζήτηση οξυγόνου (COD) και βιοχημική ζήτηση οξυγόνου (BOD) (Nataraj et al., 2006). Οι τιμές COD και BOD αυτού του υπολείμματος οφείλονται στην παρουσία ενός αριθμού οργανικών ενώσεων, όπως πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες, πολυφαινόλες, κεριά και μελανοϊδίνες.

Το αποστακτήριο έχει υψηλά επίπεδα θρεπτικών ουσιών, όπως άζωτο, φώσφορο, κάλιο, καθώς και ολικά στερεά, ολικά διαλυμένα στερεά, ολικά αιωρούμενα στερεά, θειικό και σίδηρο. Ο Πίνακας 3 παρουσιάζει ορισμένες από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των λυμάτων από τη βιομηχανία αποσταγμάτων.

Πίνακας 3: Ενδεικτικές τιμές ορισμένων φυσικοχημικών χαρακτηριστικών αποβλήτων αποστακτηρίου

Χαρακτηριστικό (μονάδα μέτρησης)	Τιμές
pH	4,0-4,5
Θερμοκρασία (°C)	71-81
Χρώμα	Σκούρο καφέ
Ολικά στερεά συστατικά (mg/l)	59.000-82.000
Πτητικά στερεά συστατικά (mg/l)	38.000-66.000
Ολικά αιωρούμενα συστατικά (mg/l)	2400-5000
COD (mg/l)	100.000-150.000
BOD (mg/l)	35.000-50.000
VFA (mg/l)	2300-2400
Άζωτο (mg/l)	1660-4200
Φώσφορος (mg/l)	225-308
Κάλιο (mg/l)	9600-15.475
Σίδηρος (mg/l)	1550-1800
Θειικά (mg/l)	2100-2300
Ασβέστιο (mg/l)	2300-2500
Μαγνήσιο (mg/l)	220-250

Πηγή: Mickucka & Zielinska, 2020

3.3 Διαχείριση αποβλήτων απόσταξης

Τα απόβλητα απόσταξης αλκοολούχων ποτών μπορούν (Barbarena et al., 2021, Natolino & Da Porto, 2020, Mickucka & Zielinska, 2020):

- Να χρησιμοποιηθούν για τη ρύθμιση του εδάφους ή ως λίπασμα. Για παράδειγμα, η βινάσα που παράγεται από τη ζύμωση χυμού ζαχαροκάλαμου χρησιμοποιείται κυρίως ως λίπασμα στη Βραζιλία. Είναι μία διαδικασία που απαιτεί πάχυνση των λυμάτων και μπορεί να προκαλέσει ρύπανση του εδάφους λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε άζωτο. Σε υψηλές δόσεις (> 250 m³/ha), η χρήση των αποβλήτων του αποστακτηρίου είναι επιβλαβής για την ανάπτυξη των φυτών και τις ιδιότητες του εδάφους, αλλά η εφαρμογή του σε χαμηλότερες δόσεις (125 m³/ha) βελτιώνει σημαντικά τη βλάστηση, την ανάπτυξη και την απόδοση

των φυτών ειδικά σε ξηρά εδάφη, λόγω της περιεκτικότητάς του σε θρεπτικά συστατικά (P, N, K, και Ca). Η συνδυασμένη εφαρμογή αποβλήτων απόσταξης και φυσικών οργανικών ενώσεων (κοπριά βοοειδών, κοπριά πράσινων φύλλων και βιο-κομπόστ) είναι κατάλληλη σε ξηρές συνθήκες.

- Να απορριφθούν στο περιβάλλον, στο έδαφος ή στο υδάτινο περιβάλλον χωρίς να προηγηθεί κάποια επεξεργασία. Ωστόσο σημειώνεται ότι η ανεπαρκής επεξεργασία απόρριψη της βινάσας μπορεί να προκαλέσει σημαντικά προβλήματα, όπως αυξημένη περιεκτικότητα σε άλατα και σε νάτριο (Na) καθώς και σε οξίνιση του εδάφους, λόγω του χαμηλού pH, της υψηλής βιοχημικής ζήτησης οξυγόνου (BOD), της υψηλής ζήτησης χημικού οξυγόνου (COD) και της υψηλής περιεκτικότητας σε στερεά. Σε περίπτωση που τα απόβλητα απόσταξης απορριφθούν στον υδάτινο ορίζοντα, δημιουργούνται προβλήματα που σχετίζονται με το σκούρο χρώμα το οποίο μπορεί να εμποδίσει το ηλιακό φως, αναστέλλοντας τη φωτοσύνθεση και μειώνοντας την οξυγόνωση του νερού, η οποία είναι επιζήμια για την υδρόβια ζωή, αλλά και με το υψηλό φορτίο ρύπανσης που μπορεί να προκαλέσει ευτροφισμό.
- Να μετατραπούν σε ζωοτροφές.
- Να μετατραπούν σε κομπόστ.
- Να χρησιμοποιηθούν για την ανάκτηση βιοδραστικών συστατικών, κυρίως αντιοξειδωτικών, τα οποία περιλαμβάνουν τις πολυφαινόλες, αλλά και την ανάκτηση και άλλων συστατικών όπως πολυσακχαρίτες, πτητικά λιπαρά οξέα.
- Να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας ή μετά από κατάλληλη εργασία ως καύσιμη ύλη.

3.4 Επεξεργασία αποβλήτων απόσταξης

Από περιβαλλοντικής απόψεως, η εξάλειψη των οργανικών ουσιών από τα απόβλητα των αποστακτηρίων γίνεται όλο και πιο σημαντική όσον αφορά τη μείωση της ρύπανσης του εδάφους και των υδάτων. Η επεξεργασία των λυμάτων αποστακτηρίου είναι ένα δύσκολο ζήτημα λόγω της παρουσίας δύσκολα αποικοδομούμενων ενώσεων όπως η καραμέλα, τα προϊόντα αποικοδόμησης

σακχάρων, οι ανθοκυανίνες, οι τανίνες και διάφορες ξενοβιοτικές ενώσεις, συστατικά που μπορεί να έχουν τοξική επίδραση στον άνθρωπο και το περιβάλλον. Τέτοιες ενώσεις δεν απομακρύνονται αποτελεσματικά με συμβατικές διαδικασίες βιολογικής επεξεργασίας. Ως εκ τούτου, έχουν διερευνηθεί αρκετές φυσικοχημικές, βιολογικές και ολοκληρωμένες διαδικασίες επεξεργασίας για την αποτελεσματική αποδόμηση της οργανικής ύλης για την αντιμετώπιση των απαιτήσεων των περιβαλλοντικών κανονισμών. Ορισμένες από τις βασικότερες τεχνολογικές διεργασίες που έχουν χρησιμοποιηθεί, είτε μεμονωμένα είτε συνδυαστικά, είναι:

- Βιολογικές, οι οποίες διακρίνονται σε αερόβιες και αναερόβιες.
- Φυσικοχημικές, όπως πήξη/κροκίδωση, ηλεκτροπηξία, προσρόφηση, προηγμένες μέθοδοι οξειδωσης και διεργασίες μεμβρανών.
- Θερμικές, όπως εξάτμιση/καύση.

Κάθε βιομηχανική μονάδα επιλέγει την κατάλληλη ή τις κατάλληλες μεθόδους επεξεργασία ανάλογα με την αποτελεσματικότητα, το κόστος, τον τύπο του εδάφους όπου υπάρχει πιθανότητα να απορριφθεί το επεξεργασμένο απόβλητο, τα νομοθετικά όρια που οι ρυθμιστικές αρχές και οι αρμόδιοι φορείς έχουν θέσει (Mickucka & Zielinska, 2020).

3.4.1 Βιολογική επεξεργασία

Η βιολογική επεξεργασία των αποβλήτων απόσταξης εξαρτάται από το είδος και την ποσότητα του μικροβιακού πληθυσμού. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν ρύπους για ανάπτυξη και μετατρέπουν τα οργανικά υποστρώματα σε απλούστερες ουσίες παρουσία ή απουσία οξυγόνου. Και οι δύο μέθοδοι (αερόβιες και αναερόβιες) μπορούν να χρησιμοποιηθούν χωριστά για την επεξεργασία των αποβλήτων απόσταξης, αλλά επειδή αυτού του είδους τα λύματα έχουν υψηλές συγκεντρώσεις οργανικών ρύπων, στις περισσότερες περιπτώσεις, χρησιμοποιείται συνδυασμός και των δύο.

3.4.1.1 Αναερόβια χώνευση

Η **αναερόβια χώνευση** είναι μια φυσική διαδικασία κατά την οποία οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν οργανική ύλη και τη μετατρέπουν σε βιοαέριο, γεγονός που καθιστά αυτή τη θεραπεία πιο ελκυστική από την αερόβια επεξεργασία.

Η διαδικασία διεξάγεται από ένα ολοκληρωμένο οικοσύστημα στο οποίο λειτουργούν και αλληλεπιδρούν μεταξύ τους φυσιολογικά διαφορετικές ομάδες μικροοργανισμών. Ένας αριθμός μικροοργανισμών εμπλέκονται στην αναερόβια πέψη, συμπεριλαμβανομένων των βακτηρίων που σχηματίζουν οξικό οξύ (ακετογόνα) και των αρχαίων που σχηματίζουν μεθάνιο (μεθανογόνα). Η αναερόβια χώνευση μπορεί να χειριστεί πιο αποτελεσματικά την απόσταξη αποστακτηρίου υψηλής αντοχής από την αερόβια επεξεργασία, επειδή υποβαθμίζει τα συγκεντρωμένα λύματα, παράγει μικρή ποσότητα λάσπης, απαιτεί λιγότερη ενέργεια και παράγει οικονομικά πολύτιμη βιοενέργεια (βιοαέριο) (Mohana et al., 2009).

Σύμφωνα με τους Wolmarans & De Villiers (2002), αξιολόγησαν την αποτελεσματικότητα της αναερόβια χώνευσης σε αντιδραστήρες με πολύ καλά αποτελέσματα. Προκλήθηκε μείωση των τιμών COD σε ποσοστό μεγαλύτερο από 90% κατά την επεξεργασία αποστακτηρίου που περιείχε περίπου 30.000 mg/L COD, αλλά παρήγαγε επίσης βιοαέριο με παραγωγικότητα 0,43 m³/kg. Η διαδικασία θα πρέπει να ελέγχεται προσεκτικά λειτουργώντας πρώτα με χαμηλό ρυθμό φόρτωσης (4–8 kg COD/(m³ ημέρα)) για να διασφαλιστεί η επιτυχής εκκίνηση και, στη συνέχεια, όταν η απόδοση αφαίρεσης είναι πάνω από 90%, αυξάνοντας τον ρυθμό φόρτωσης έως και 30 kg COD/(m³ ημέρα) είναι δυνατή.

3.4.2.2 Αερόβια επεξεργασία

Η **αερόβια επεξεργασία** των αποβλήτων απόσταξης παρουσιάζει υψηλή κατανάλωση ενέργειας, ωστόσο έχει υψηλή απόδοση και ευκολία εφαρμογής. Έτσι, εφαρμόζεται συχνά είτε ως προεπεξεργασία όσο και ως τελική επεξεργασία (Bolzonella et al., 2019).

Ένας μεγάλος αριθμός μικροοργανισμών (βακτήρια, κυανοβακτήρια, ζύμες, μύκητες, κ.λπ.) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία των αποβλήτων απόσταξης σε αερόβιες συνθήκες. Οι νηματώδεις μύκητες μπορούν να θεωρηθούν σημαντικοί οργανισμοί που αποικοδομούν τα φαινολικά, καθώς αναπτύσσονται συχνά στο ξύλο, χρησιμοποιώντας τη λιγνίνη ως πηγή άνθρακα. Μία από τις πρώτες δημοσιεύσεις που ασχολούνται με την επεξεργασία των αποβλήτων με αερόβιες μεθόδους προέρχεται από το 1965 από του Smith & Fargay, όπου τα απόβλητα υποβλήθηκαν σε επεξεργασία σε έναν αναδευόμενο αντιδραστήρα, επιτυγχάνοντας εξάλειψη COD 60,7% (Smith & Fargay, 1965).

Ο βαθμός αποτελεσματικότητας της αερόβιας επεξεργασίας είναι συνάρτηση πολλών παραγόντων, όπως η θερμοκρασία, το pH, οι αρχικές τιμές COD και η ποσότητα θρεπτικών συστατικών, (άζωτο αμμωνίας και φωσφορικός φώσφορος) (Bolzonella et al., 2019).

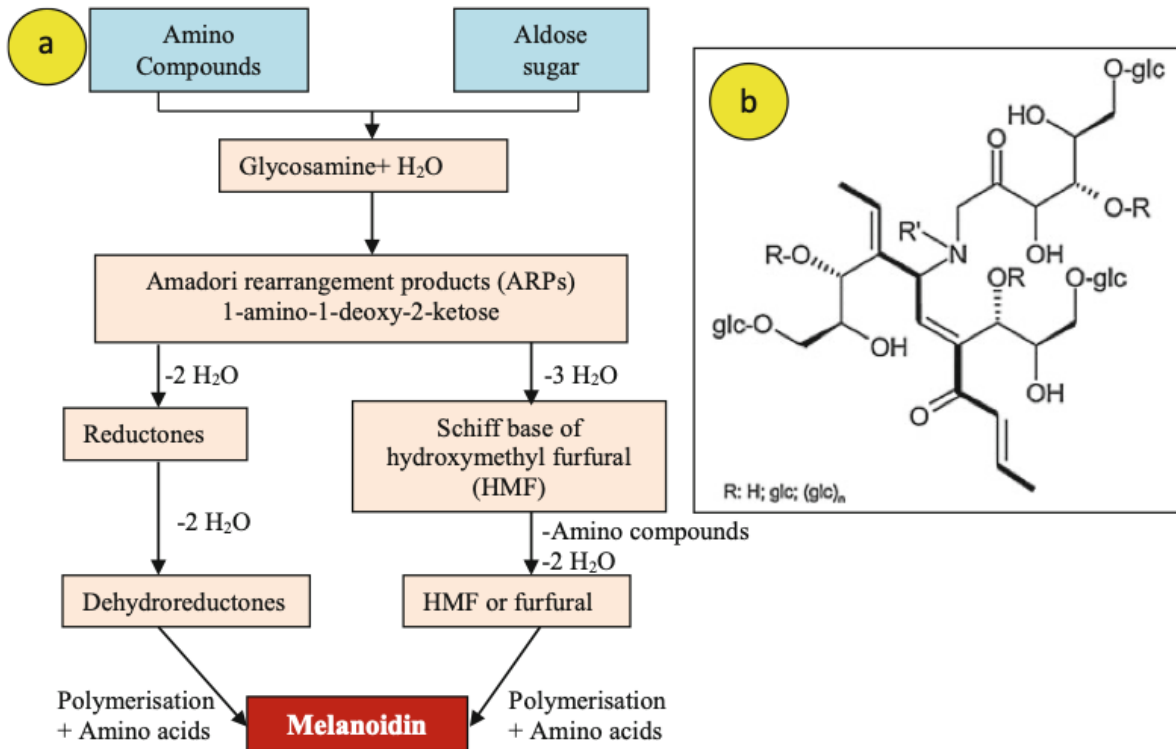
3.4.2.3 Συνδυασμός αναερόβια και αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας

Ο **συνδυασμός αναερόβιων και αερόβιων** τεχνικών, σύμφωνα με τα αποτελέσματα επιστημονικών μελετών, είναι αποτελεσματικότερος τρόπος για την απομάκρυνση βιολογικών ρύπων. Για παράδειγμα, οι Karpan et al. (2003) πέτυχαν μείωση 95% COD και 85% αποτελεσματικότητα αφαίρεσης χρώματος στην αναερόβια-αερόβια επεξεργασία υποπροϊόντων από τη βιομηχανία αποστακτηρίων. Οι Jimenez et al. (2003) ερεύνησαν, επίσης, τη συνδυασμένη αερόβια-αναερόβια επεξεργασία των αποβλήτων απόσταξης. Λαμβάνοντας υπόψιν ότι οι φαινολικές ενώσεις θεωρούνται τοξικές για τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς και η υψηλή αλατότητα μπορεί να προκαλέσει προβλήματα οσμωτικής πίεσης στα μεθανογόνα, επέλεξαν να εφαρμόσουν τις διαδικασίες διαδοχικά. Επομένως, στο πρώτο βήμα, οι περισσότερες από τις φαινολικές ενώσεις, το χρώμα και μέρος του COD αφαιρέθηκαν υπό αερόβιες συνθήκες. Στο δεύτερο βήμα, η αναερόβια επεξεργασία εξάλειψε το υπόλοιπο οργανικό περιεχόμενο. Οι συγγραφείς πέτυχαν αφαίρεση COD στο επίπεδο του 96,5%. Ο χρόνος που απαιτείται για την αποσύνθεση ενός δεδομένου οργανικού φορτίου, κατά τη χρήση συνδυασμένης αερόβιας-αναερόβιας επεξεργασίας, είναι μικρότερος από εκείνον που απαιτείται για μια μεμονωμένη επεξεργασία.

3.4.2.4 Αντιμετώπιση μελανοϊδινών ενώσεων με βιολογική επεξεργασία

Η επεξεργασία των λυμάτων των αποστακτηρίων δυσχεραίνεται από την παρουσία μελανοϊδινών. Οι μελανοϊδίνες είναι σκούρες καφέ ως μαύρες χρωστικές ενώσεις. Αποτελούν το προϊόν συμπύκνωσης σακχάρων και αμινοξέων και η παραγωγή του πραγματοποιείται κατά το βρασμό από μία σειρά μη ενζυμικών αντιδράσεων που ονομάζονται αντιδράσεις Maillard (Agarwal et al., 2010).

Στην εικόνα, παρουσιάζεται η πορεία σχηματισμού των μελανοϊδινών και η οχημικός τύπος της μελανοϊδίνης.



Εικόνα 3: α. Σχηματισμός μελανοϊδίνης b. Χημικός τύπος μελανοϊδίνης

Πηγή: Kumar & Chandra, 2020

Η παρουσία τους στα λύματα των βιομηχανιών ποτοποιίας μπορεί να οδηγήσει σε περιβαλλοντική ρύπανση. Όταν διαλύονται στο νερό λιμνών ή ποταμών προκαλούν μείωση της διεισδυτικής ικανότητας της ηλιακής ακτινοβολίας και κατά συνέπεια μείωση της φωτοσυνθετικής ικανότητας των υδρόβιων φυτών και μείωση της περιεκτικότητας σε διαλυμένο οξυγόνο, με τελικό αποτέλεσμα το υδρόβιο οικοσύστημα να διαταράσσεται. Επίσης, οι μελανοϊδίνες παρουσιάζουν σημαντική αντιοξειδωτική δράση, καθιστώντας τες τοξικές για τους μικροοργανισμούς που υπάρχουν στις διαδικασίες επεξεργασίας των λυμάτων. Οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας δεν επαρκούν για την εξάλειψη των μελανοειδινών. Ως εκ τούτου, τα επεξεργασμένα λύματα αποστακτηρίου εξακολουθούν να περιέχουν σχεδόν το ίδιο σκούρο καφέ χρώμα όπως πριν από την επεξεργασία λόγω της μη βιοδιασπασιμότητας των έγχρωμων ενώσεων (Pant & Adholeya, 2007; Agarwal et al., 2010).

Με τη βοήθεια των μικροοργανισμών μπορεί να πραγματοποιηθεί αποχρωματισμός των μελανοϊδινών, λόγω αποσύνθεσης. Ο μηχανισμός αποσύνθεσης για τις μελανοϊδίνες μικρότερου μοριακού βάρους είναι διαφορετικός

από το μηχανισμό από το μικροβιολογικό μηχανισμό για την αποσύνθεση των μελανοϊδινών μεγαλύτερου μοριακού βάρους (Singh et al., 2021).

Πίνακας 4: Παραδείγματα αποικοδόμησης μελανοϊδινών με εφαρμογή ελεύθερων ή ακινητοποιημένων μικροοργανισμών

Μικροβιακά στελέχη	Πειραματικές συνθήκες	Μείωση μελανοϊδινών	Πηγή
<i>Bacillus sp. DP4,</i>	-Απόβλητα αποστακτηρίου	84%	Singh et al., 2021
<i>Stenotrophomonas sp. DP7</i>	-Ακινητοποιημένα στελέχη για 7 ημέρες	50%	
<i>Bacillus sp. DP4,</i>	-Απόβλητα αποστακτηρίου	52%	
<i>Stenotrophomonas sp. DP7</i>	-Ελεύθεροι μικροοργανισμοί για 7 ημέρες	50%	
<i>Bacillus licheniformis</i> (RNBS1)	-Απόβλητα αποστακτηρίου και ζυθοποιείου	52,69%	Bharagava et al., 2009
<i>Bacillus sp.</i> (RNBS3)		48,92%	
<i>Alcaligenes sp.</i> (RNBS4)		59,64%	
Μικτή καλλιέργεια		69,83%	
<i>Pediococcus acidilactici</i> B-25	Λύματα αποστακτηρίου μελάσσας, Ινδία / ακινητοποίηση σε αλγινικό νάτριο (2% w/v) / 24h	85%	Tiwari & Gaur, 2014
<i>Paracoccus pantotrophus</i> SAG1	Λύματα αποστακτηρίου	81,2 ± 2,43%	Santal et al., 2016

Οι Singh et al (2021) αξιολόγησαν την δυνατότητα βιοαποικοδόμησης λυμάτων αποστακτηρίων με τη βοήθεια βακτηρίων. Χρησιμοποίησαν δύο βακτηριακά στελέχη, *DP4 Bacillus* και *DP7 Stenotrophomonas*, σε ακινητοποιημένη και ελεύθερη καλλιέργεια με πολύ θετικά αποτελέσματα. Το στέλεχος *Bacillus* όταν ακινητοποιήθηκε πέτυχε μείωση των μελανοϊδινών κατά 84%. Παρόμοιο ποσοστό μείωσης των μελανοϊδινών επιτεύχθηκε με την εφαρμογή ακινητοποιημένων στελεχών σε απόβλητα αποστακτηρίου με τα στελέχη *Pediococcus acidilactici* και *Paracoccus pantotrophus* (Tiwari & Gaur, 2014; Santal et al., 2016).

3.4.2 Φυσικοχημική επεξεργασία

Οι φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων αποστακτηρίων συνδυάζουν φυσικές και χημικές διεργασίες, στις οποίες η πρώτη διεργασία οδηγεί στην απομάκρυνση των αιωρούμενων υλικών και η δεύτερη στην εξάλειψη του διαλυτού COD. Τέτοιες διαδικασίες περιλαμβάνουν

- Πήξη/κροκίδωση. Η πήξη είναι μια διαδικασία συσσωμάτωσης αιωρούμενων σωματιδίων που υπάρχουν στα λύματα από ανόργανα πηκτικά, όπως θειικά άλατα και χλωριούχα άλατα σιδήρου, αλουμινίου ή χαλκού, ή βιοσυσσωμάματα. Η χημική πήξη είναι μια αποτελεσματική διαδικασία προεπεξεργασίας όταν χρησιμοποιείται πριν από διεργασίες βιολογικής επεξεργασίας ή επεξεργασίας μεμβράνης ή χρησιμοποιείται ως τελική επεξεργασία στίλβωσης για την εξάλειψη της μη βιοαποικοδομήσιμης οργανικής ύλης από τα υποπροϊόντα της βιομηχανίας οινόπνευματοποίησης. Τα μειονεκτήματα της πήξης είναι οι υψηλές δόσεις των απαιτούμενων αντιδραστηρίων, οι μη ικανοποιητικοί ρυθμοί ανάκτησης του πηκτικού και η δημιουργία λάσπης (Wagn & Nemade, 2015).
- Ηλεκτροπηξία ή ηλεκτροκροκίδωση (electrocoagulation). Πρόκειται για μια πολύπλοκη, αποτελεσματική εναλλακτική λύση στη διαδικασία χημικής πήξης για την επεξεργασία λυμάτων πλούσιων σε COD. Η ηλεκτροπηξία βασίζεται στην ηλεκτρολυτική διάλυση μετάλλων όπως ο σίδηρος ή το αλουμίνιο και η *in situ* παραγωγή αδιάλυτου εναιωρήματος που μπορεί να απομακρύνει τους ρύπους από τα λύματα με πήξη. Στη λειτουργία επιφανειακής συμπλοκοποίησης, ο ρύπος δρα ως σημείο πρόσδεσης για να δεσμεύει χημικά τον ένυδρο σίδηρο ή το αλουμίνιο. Στην ηλεκτροπηξία χρησιμοποιείται συνεχές ρεύμα. Σημειώνεται ότι πρόκειται για μία μέθοδο η οποία έχει σοβαρούς περιορισμούς λόγω της κατανάλωσης μεγάλων ποσοτήτων ηλεκτρικής ενέργειας. Άλλα μειονεκτήματα περιλαμβάνουν την παραγωγή χημικής λάσπης, η οποία απαιτεί πρόσθετα μέτρα για αποτελεσματικό χειρισμό, αποθήκευση και χρήση ή διάθεση (Krishna et al., 2011).
- Προσρόφηση (adsorption). Η προσρόφηση με τη βοήθεια του ενεργού άνθρακα χρησιμοποιείται για την εξάλειψη του χρώματος και συγκεκριμένων οργανικών ρύπων. Η αποτελεσματικότητα της τεχνολογίας προσρόφησης

εξαρτάται από τους όγκους πόρων του προσροφητικού, οι οποίοι επηρεάζουν τις αντιδράσεις μεταξύ του προσροφητικού και του προσροφητικού, τη φύση του προσροφητικού και τον τύπο του παράγοντα ενεργοποίησης και τις συνθήκες ενεργοποίησης (Gottipati et al., 2010). Ο ενεργός άνθρακας θεωρείται αποτελεσματικό προσροφητικό λόγω των ιδιοτήτων του: αυξημένη επιφάνεια, μικροπορώδης δομή και υψηλός βαθμός αντιδραστικότητας. Το κύριο μειονέκτημα της προσρόφησης για την επεξεργασία των λυμάτων του αποστακτηρίου είναι το υψηλό λειτουργικό κόστος και η παραγωγή μεγάλου όγκου στερεών αποβλήτων (Satyawali & Balakrishnan, 2008)

- Προηγμένες διαδικασίες οξειδωσης. Η διαδικασία Fenton, η οξείδωση, ο οζονισμός και η υγρή οξείδωση θεωρούνται προηγμένες διεργασίες οξείδωσης που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επεξεργασία των λυμάτων απόσταξης. Η διαδικασία Fenton βασίζεται στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) με εξαιρετικά υψηλό δυναμικό οξείδωσης, μέσω της κατάλυσης H_2O_2 από ιόν Fe^{2+} υπό όξινες συνθήκες. Οι ηλεκτροχημικά δραστικές οργανικές ενώσεις αντιδρούν με το οξυγόνο, το οποίο κατά συνέπεια οδηγεί σε ανοργανοποίηση των συστατικών του χρώματος και των βιοανθεκτικών κλασμάτων που υπάρχουν στο υπόλειμμα της απόσταξης (Prajapati et al., 2014). Η υψηλότερη αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας της απόσταξης απόσταξης με τη χρήση προηγμένης οξείδωσης μπορεί να επιτευχθεί με το συνδυασμό αυτών των διεργασιών με άλλες μεθόδους. Η οξείδωση του όζοντος μετά από αερόβια επεξεργασία του αποστακτηρίου εξαλείφει τις περισσότερες από τις αποικοδομήσιμες οργανικές ενώσεις. Οι μη αποσυντεθειμένες φαινολικές ενώσεις και η οργανική ύλη που απομένουν μετά την αερόβια επεξεργασία μπορούν να οξειδωθούν πλήρως από το όζον (Benitez et al., 1999). Το κυριότερο μειονέκτημα των προηγμένων διαδικασιών οξείδωσης είναι η υψηλή κατανάλωση ενέργειας και κατά συνέπεια το αυξημένο κόστος.
- Επεξεργασία με τη βοήθεια μεμβράνης. Οι διεργασίες με μεμβράνες θεωρούνται οι πιο αξιόπιστες τεχνολογίες για την επεξεργασία των λυμάτων που προέρχονται από διαφορετικές βιομηχανίες. Πρόκειται για φυσικές διεργασίες που διαχωρίζουν το ρεύμα τροφοδοσίας σε διήθημα και συγκρατούμενο, στις οποίες τα σωματίδια διαχωρίζονται με βάση το μοριακό

τους μέγεθος και το σχήμα τους, με τη χρήση ειδικά σχεδιασμένων ημιπερατών μεμβρανών. Αν και υπάρχει ένας αριθμός διαφορετικών μεθόδων επεξεργασίας μεμβράνης, η καταλληλότερη για την επεξεργασία των αποβλήτων απόσταξης είναι η διήθηση με μεμβράνη που βασίζεται στην πίεση. Η μικροδιήθηση και η υπερδιήθηση έχουν μελετηθεί για την επεξεργασία των λυμάτων του αποστακτηρίου.

Μέθοδος	Σκοπός	Αποτέλεσμα	Πηγή
Ηλεκτροπηξία,	Έλεγχος αποικοδόμησης υψηλής συγκέντρωσης οργανικής ύλης αποβλήτων αποστακτηρίου	79% αποχρωματισμός	David et al., 2015
ElectroFenton		44% αποχρωματισμός	
Fenton		66% αποχρωματισμός	

3.4.3 Θερμική επεξεργασία

Η θερμική επεξεργασία των υψηλά μολυσμένων λυμάτων από αποστακτήρια θεωρείται ένα οικονομικό και αποτελεσματικό συμπλήρωμα στις διαδικασίες αναερόβιας χώνευσης και οξείδωσης. Η θέρμανση του στάσιμου σε υψηλές θερμοκρασίες (160–250 °C) έχει ως αποτέλεσμα μεγάλες ποσότητες οργανικού υποστρώματος με τη μορφή στερεών ιζημάτων. Αυτό το απανθρακωμένο στερεό απόσταγμα έχει υψηλή θερμαντική αξία (17–24 MJ/kg) και θα μπορούσε εύκολα να διαχωριστεί με διήθηση και στη συνέχεια να στεγνώσει (Szymajda & Laska, 2019).

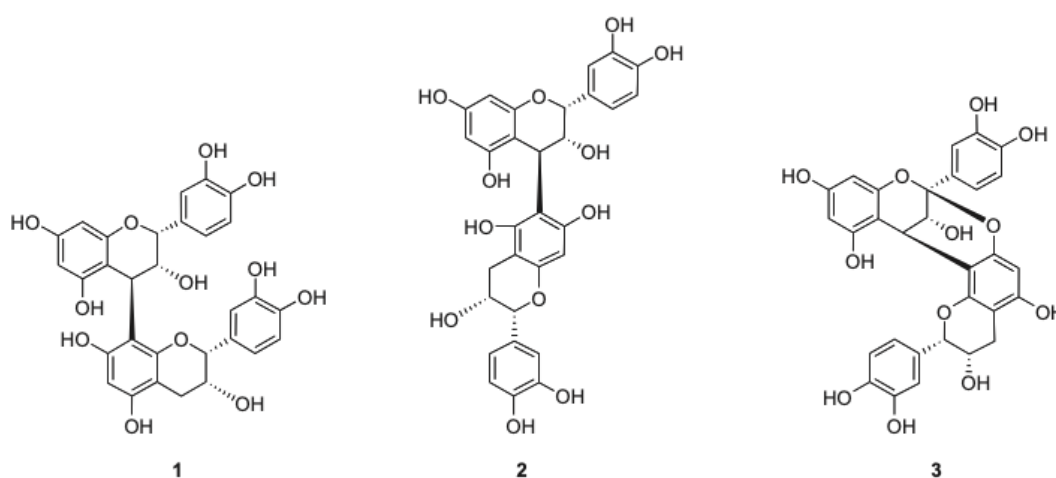
3.5 Παραγωγή υποπροϊόντων και παραπροϊόντων

3.5.1 Ανάκτηση βιοδραστικών ουσιών

Από τα απόβλητα μίας απόσταξης μπορεί να γίνει ανάκτηση ορισμένων συστατικών, τα οποία μπορούν στη συνέχεια να διατεθούν στο εμπόριο και να επαναχρησιμοποιηθούν. Μία κατηγορία τέτοιων συστατικών είναι οι πολυφαινόλες. Στα απόβλητα απόσταξης έχει παρατηρηθεί σημαντική συγκέντρωση πολυφαινολών.

Οι πολυφαινόλες που ανακτώνται από τα υπολείμματα της απόσταξης στεμφύλων ή ορισμένων φρούτων είναι συστατικά υψηλής προστιθέμενης αξίας που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον εμπλουτισμό τροφίμων ή σε συμπληρώματα διατροφής. Επίσης, πρόκειται για ενώσεις που έχουν κερδίσει το ενδιαφέρον όχι μόνο της βιομηχανίας τροφίμων, αλλά των βιομηχανιών που ασχολούνται με την παρασκευή φαρμάκων αλλά και καλλυντικών (Natolino & Da Porto, 2020).

Τα φρούτα περιέχουν προανθοκυανιδίνες. Οι προανθοκυανιδίνες αποτελούνται από τις μονομερείς μονάδες φλαβαν-3-όλης οι οποίες συνδέονται κυρίως μέσω δεσμών C4-C8 και μερικές φορές C4-C6 που ονομάζονται δεσμοί τύπου Β. Επιπλέον, ένας επιπλέον δεσμός μεταξύ C2 και C7 μπορεί επίσης να συμβεί, με αποτέλεσμα προανθοκυανιδίνες τύπου Α (εικόνα 3). Σύμφωνα με το μέγεθος του βαθμού πολυμερισμού, τα πολυμερή με 2 ως 10 μονάδες ονομάζονται συνήθως ολιγομερείς προανθοκυανιδίνες και οι μονάδες φλαβαν-3-όλης που σχηματίζουν τα πολυμερή είναι περισσότερες από 10 τότε ονομάζονται πολυμερείς προανθοκυανιδίνες (Shoji, 2014).



Εικόνα 4: Δομή των προανθοκυανιδινών. 1, Προκυανιδίνη B2 [επικατεχίνη-(4β-8)-επικατεχίνη]; 2, Προκυανιδίνη B5 [επικατεχίνη-(4β-6)-επικατεχίνη]; 3, Προκυανιδίνη A1 [επικατεχίνη-(4β-8, 2β-O-7)-κατεχίνη].

Πηγή: Shoji, 2014

Η περιεκτικότητα και η σύνθεση των φλαβονολών και των προανθοκυανιδινών στα φρούτα μπορεί να επηρεαστεί σημαντικά από πολλούς παράγοντες όπως η ποικιλία, η περιοχή καλλιέργειας, ο χρόνος και το έτος συγκομιδής. Διάφορες χημικές

αντιδράσεις, όπως ο επιμερισμός, η αποδόμηση, ο πολυμερισμός και ο αποπολυμερισμός, οι οποίες λαμβάνουν χώρα κατά τα στάδια επεξεργασίας και αποθήκευσης των τροφίμων, μπορούν να επηρεάσουν την περιεκτικότητα των προανθοκυανιδινών (Shoji, 2014).

Αρκετές έρευνες έχουν επισημάνει το ρόλο των πολυφαινολών μετά από τη διαδικασία απόσταξης φρέσκων στεμφύλων σταφυλιών που πραγματοποιείται για την παραγωγή αιθανόλης ή αλκοολούχων ποτών, ως ενώσεων υψηλής προστιθέμενης αξίας με πιθανές ευεργετικές επιδράσεις στην υγεία και βιολογικές δραστηριότητες, όπως αντιοξειδωτικές, καρδιοπροστατευτικές, αντικαρκινικές, αντιφλεγμονώδεις, αντιγηραντικές και αντιμικροβιακές ιδιότητες (Bagchi et al., 2014; Kruger et al., 2014; Nunes et al., 2016).

Για τη παραλαβή των πολυφαινολών από τη μάζα των αποσταγμένων στεμφύλων ή γενικότερα από τα υπολείμματα μίας απόσταξης απαιτείται κάθε φορά να επιλέγεται μία κατάλληλη μέθοδο εκχύλισης. Μελετώνται οι παράγοντες που την επηρεάζουν, αλλά, ταυτόχρονα, αναζητούνται τρόποι βελτιστοποίησης της επιλεγμένης μεθόδου. Ορισμένες μέθοδοι εκχύλισης που έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανάκτηση αυτών των ουσιών, είναι (Natolino & Da Porto, 2020):

- Η συμβατική εκχύλιση στερεού-υγρού (Solid–Liquid Extraction, SLE), έχει χρησιμοποιηθεί για την ανάκτηση πολυφαινολών από στέμφυλα και έχουν μελετηθεί οι παράγοντες βελτιστοποίησης.
- Μία πιο σύγχρονη μέθοδο εκχύλισης για την ανάκτηση πολυφαινολών σε στέμφυλα είναι η υποβοηθούμενης με υπερήχους εκχύλισης (Ultrasound-assisted Extraction, UAE). Ανήκει στις «πράσινες» μεθόδους εκχύλισης, δηλαδή έχει μικρότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις, καθώς δεν απαιτείται την προσθήκη διαλυτών, οι οποίοι συχνά είναι τοξικοί ή επιβλαβείς για το περιβάλλον και τον άνθρωπο. Είναι μία μέθοδος που μπορεί να προσφέρει υψηλή αναπαραγωγικότητα σε μικρότερους χρόνους, απλοποιημένο χειρισμό, μειωμένη κατανάλωση και θερμοκρασία διαλύτη και χαμηλότερη εισροή ενέργειας Εκτός από το φαινόμενο της σπηλαίωσης, έχουν εντοπιστεί αρκετοί μηχανισμοί που εμπλέκονται στην εκχύλιση με τη βοήθεια υπερήχων (Chemat et al., 2017). Πρόκειται για μια απλή και σχετικά χαμηλού κόστους μέθοδος

εκχύλισης που μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο σε μικρή όσο και σε μεγαλύτερη κλίμακα για την ανάκτηση βιοδραστικών ενώσεων.

3.5.2 Ανάκτηση πολυσακχαριτών

Οι πολυσακχαρίτες είναι υλικά χαμηλού κόστους και έχουν πολλές εφαρμογές κυρίως στη βιομηχανία τροφίμων. Μερικοί λειτουργούν ως γαλακτωματοποιητές και επιφανειοδραστικοί παράγοντες, και πολλοί χρησιμοποιούνται ως απλά πυκνωτικά. Μπορούν να ταξινομηθούν ως παράγοντες αύξησης του ιξώδους και ως παράγοντες πηκτωματοποίησης. Ορισμένοι πολυσακχαρίτες χρησιμοποιούνται για την παρασκευή δεξτράνης και πουλλουλάνης και σπάνιων σακχάρων (Miao et al., 2018).

Οι Giacobbo et al. (2013) πέτυχαν ανάκτηση πολυφαινολών και πολυσακχαριτών από λύματα οινοποιείου με καθίζηση και διαδικασίες υπερδιήθησης. Οι συνθήκες καθίζησης βελτιστοποιήθηκαν αλλάζοντας το pH από 3,8 σε 8,0, ενώ το σύστημα υπερδιήθησης (UF) βελτιστοποιήθηκε με αλλαγή της διαμεμβρανικής πίεσης από 0,5 σε 4,0 bar και της ταχύτητας τροφοδοσίας από 0,44 σε 0,87 m/s. Αυτή η διεργασία μείωσε την περιεκτικότητα σε TOC κατά 56,6%, ενώ οι πολυφαινόλες και οι πολυσακχαρίτες κατακρατήθηκαν σε συγκεντρώσεις 7.014 mg/L και 23.892 mg/L, αντίστοιχα.

Οι Giacobbo et al. (2017) ερεύνησαν τη χρήση υδατικής εκχύλισης και διήθησης μέσω μεμβράνης για την ανάκτηση πολυσακχαριτών και πολυφαινολών από λύματα κόκκινου κρασιού. Ο πιο αποτελεσματικός συνδυασμός περιελάμβανε πενήντα φορές αραιώση του διαλύματος και διήθηση μέσω μεμβράνης, που παρήγαγε ένα διαυγές προϊόν διείσδυσης. Με αυτόν τον συνδυασμό, επιτεύχθηκε η ανάκτηση περίπου 1 g πολυσακχαριτών και 1 g πολυφαινολών από 1 λίτρο λυμάτων.

Οι Canalejo et al., 2022 εφάρμοσαν εκχύλιση για την παραλαβή πολυσακχαριτών σε νερό πλύσης αποστακτηρίου. Παρέλαβαν απόσταγμα καθαρότητας 40,6%, γεγονός που δείχνει ότι τα απόβλητα απόσταξης έχουν τη δυνατότητα να αποτελέσουν πηγή για την ανάκτηση πολυσακχαριτών.

3.5.3 Ανάκτηση πτητικών λιπαρών οξέων

Εκτός από την παραγωγή βιοαερίου, η ανάκτηση πτητικών λιπαρών οξέων από βιομηχανικά λύματα είναι μια άλλη μέθοδος για να γίνει η επεξεργασία των λυμάτων

οικονομικά ελκυστική. Αυτές οι ουσίες μπορούν να παραχθούν με την εξάλειψη της φάσης σχηματισμού μεθανίου της αναερόβιας χώνευσης/ζύμωσης. Τα πτητικά λιπαρά οξέα είναι καρβοξυλικά οξέα γραμμικής μικρής αλυσίδας (C2-C6) και λειτουργικά μόρια, τα οποία χρησιμεύουν ως πρόδρομοι για τη βιώσιμη παραγωγή χημικών προστιθέμενης αξίας (αλκοόλες και αλδεΐδες), πολυμερών και βιοκαυσίμων και πολυυδροξυαλκανοϊκών (Reyhanitash et al., 2017).

Αν και οι ενώσεις αυτές μπορούν να παραχθούν με την επεξεργασία πετροχημικών, αυτό οδηγεί σε σοβαρές αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία και το περιβάλλον. Οι εκπομπές αερίων θερμοκηπίου από την παραγωγή οξικού οξέος στην πετροχημική βιομηχανία, υπολογιζόμενες ως ισοδύναμο CO₂, είναι 3,3 t/t (Atasoy et al., 2018). Τα απόβλητα απόσταξης περιέχουν επαρκή άνθρακα για την παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων μέσω οξεογόνας ζύμωσης, και επομένως είναι ένα δυνητικά ελκυστικό υπόστρωμα για την παραγωγή αυτών των πολύτιμων χημικών ουσιών. Ένα πλεονέκτημα της οξεογόνας ζύμωσης είναι ότι μπορεί να πραγματοποιηθεί με μικτές καλλιέργειες, πράγμα που σημαίνει ότι το υπόστρωμα δεν χρειάζεται να αποστειρωθεί. Για τη διεξαγωγή οξεογόνας ζύμωσης για την παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων, το μεθανογόνο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης μπορεί να ανασταλεί, ειδικά με τη μείωση του pH και των χρόνων κατακράτησης στερεών (Fernandez et al., 2008). Το βέλτιστο pH για την οξεογένεση με αποστακτήριο κυμαίνεται από 5,5 έως 6,5, ενώ ένα pH 5,0 ή λιγότερο ευνοεί την παραγωγή αλκοόλης και ένα pH 6,5 ή υψηλότερο ευνοεί την παραγωγή βιοαερίου (μεθάνιο). Επομένως, το pH πρέπει να ελέγχεται με μεγάλη προσοχή. Η σύνθεση των λιπαρών οξέων που παράγονται επηρεάζεται επίσης σημαντικά από τον χρόνο κατακράτησης (Yu et al., 2002).

Οι Zacharof και Lovitt (2014) χρησιμοποίησαν μεμβράνες για την ανάκτηση των λιπαρών οξέων από τα υπολείμματα απόσταξης. Διεξήχθη μικροδιήθηση για την απομάκρυνση στερεών σωματιδίων. Στη μικροδιήθηση, το 20,74% της συνολικής περιεκτικότητας σε στερεά είχε αφαιρεθεί (από 15,13 σε 11,99 g/L). Μετά από αυτή την προκατεργασία, η νανοδιήθηση επέτρεψε την ανάκτηση οξικού (53,94 mM) και βουτυρικού (28,38 mM).

Συμπεράσματα

Τα απόβλητα που παράγονται κατά την παραγωγή των αλκοολούχων ποτών είναι δύσκολα στη διαχείριση τους καθώς έχουν σημαντικό οργανικό φορτίο, είναι πλούσια σε θρεπτικά συστατικά και μεταλλικά στοιχεία. Απαιτείται από κάθε βιομηχανική μονάδα παραγωγής ποτών να προσπαθήσει να μειώσει το περιβαλλοντικό της αποτύπωμα ελαχιστοποιώντας τα παραγόμενα απόβλητα, βελτιστοποιώντας τις διαδικασίες επεξεργασίας, αλλά και μεγιστοποιώντας τις ποσότητες των αποβλήτων που χρησιμοποιούνται για ανακύκλωση και ανάκτηση προϊόντων από αυτά.

Τα απόβλητα μπορούν να υποβληθούν σε διάφορες διαδικασίες επεξεργασίας ώστε να συντελεστεί αποικοδόμηση της οργανικής ύλης και να μειωθούν οι ποσότητες των θρεπτικών στοιχείων επαρκώς. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν:

- Βιολογικές διεργασίες. Μικροοργανισμοί αναπτύσσονται είτε σε αερόβιες είτε σε αναερόβιες συνθήκες και αποσυνθέτουν τις οργανικές ενώσεις. Ο συνδυασμός αερόβιων και αναερόβιων τεχνικών είναι σύμφωνα με τα επιστημονικά δεδομένα πιο αποτελεσματική τεχνική από τις μεμονωμένες εφαρμογές.
- Φυσικοχημικές διεργασίες. Περιλαμβάνει διαδικασίες όπως η πήξη ή κροκίδωση, η ηλεκτροπηξία, η προσρόφηση, οι διαδικασίες προηγμένης οξειδωσης και οι διεργασίες μεμβράνης.
- Θερμικές διεργασίες, όπως εξάτμιση και καύση. Αν και είναι αποτελεσματικές και οικονομικές, η εφαρμογή τους αποφεύγεται καθώς αυξάνεται η παραγωγή των αερίων ενώσεων που επιβαρύνουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Τα απόβλητα της απόσταξης της ποτοποιίας μπορεί να χρησιμοποιηθούν για την ανάκτηση βιοδραστικών ενώσεων, πολυσακχαριτών και πτητικών λιπαρών οξέων τα οποία μπορεί να τα εκμεταλλευτεί η βιομηχανία τροφίμων, η βιομηχανία καλλυντικών και οι φαρμακοβιομηχανίες.

Είναι απαραίτητο κάθε βιομηχανία να διαχειρίζεται τα απόβλητα που παράγει, όχι μόνο λόγω του αυστηρού νομοθετικού πλαισίου που ισχύει και των αυστηρών προδιαγραφών που έχουν εισαχθεί, αλλά γιατί η προστασία του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας απαιτεί την ανάπτυξη κοινωνικής συνείδησης. Είναι απαραίτητο να συνεχιστούν οι έρευνες που αφορούν τόσο την εισαγωγή καινοτόμων

μεθόδων επεξεργασίας των αποβλήτων ποιοποιίας όσο και την αύξηση της παραγωγής υποπροϊόντων και παραπροϊόντων από τα απόβλητα αυτά. Ένα ολοκληρωμένο σύστημα διαχείρισης μπορεί να περιλαμβάνει την ανάκτηση χρήσιμων συστατικών από τα απόβλητα, αλλά και την ορθή επεξεργασία του υλικού που απομένει ώστε να καταστούν μη επικίνδυνα για το περιβάλλον ή κατάλληλα για ζωοτροφές και λιπάσματα.

Βιβλιογραφία

1. **Agarwal, R., Lata, S., Gupta, M., Singh, P.** (2010). Removal of melanoidin present in distillery effluent as a major colorant: A Review. *Journal of Environmental Biology*, 31 (4): 521-528: <https://www.researchgate.net/publication/49710255> Removal of melanoidin present in distillery effluent as a major colorant A Review
2. **Atasoy, M., Owusu-Agyeman, I., Plaza, E., Cetecioglu, Z.** (2018). Bio-based volatile fatty acid production and recovery from waste streams: Current status and future challenges. *Bioresource Technology*, 268: 773-786: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852418309398>
3. **Barbanera, M., Cardarelli, A., Carota, E., Castellini, M., Giannoni, T., Ubertini, S.** (2021). Valorization of winery and distillery by-products by hydrothermal carbonization. *Scientific Reports*, 11: 23973: <https://www.nature.com/articles/s41598-021-03501-7>
4. **Benitez, F.J., Beltran-Heredia, J., Real, F.J., Gonzalez, T.** (1999). Aerobic and Anaerobic Purification of Wine Distillery Wastewater in Batch Reactors. *Chemical Engineering Technology*, 22 (2): 165-172: [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/\(SICI\)1521-4125\(199902\)22:2%3C165::AID-CEAT165%3E3.0.CO;2-T](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/(SICI)1521-4125(199902)22:2%3C165::AID-CEAT165%3E3.0.CO;2-T)
5. **Bolzonell, D, Papa, M, Da Ros, C., Muthukumar, L.A., Rosso, D.** (2019). Winery wastewater treatment: a critical overview of advanced biological processes. *Critical Reviews in Biotechnology*, 30 (4): 489-507: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/07388551.2019.1573799>
6. **Bharagava, R.N., Chandra, R., Rai, V.** (2009). Isolation and characterization of aerobic bacteria capable of the degradation of synthetic and natural melanoidins from distillery effluent. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 25: 737-744: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11274-008-9944-7>
7. **Canalejo, D., Guadalupe, Z., Martinez-Lapuente, L., Ayestaran, B., Perez-Magarino, S., Doco, T.** (2022). Characterization of polysaccharide extracts recovered from different grape and winemaking products. *Food Research International*, 157: 111480: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996922005385>

8. **Coldea, T., Socaciu, C., Moldovan, Z., Mudura, E.** (2014). Minor Volatile Compounds in Traditional Homemade Fruit Brandies from Transylvania-Romania, as Determined by GC-MS Analysis. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*, 42 (2): 530-537: https://www.researchgate.net/publication/269167704_Minor_Volatile_Compounds_in_Traditional_Homemade_Fruit_Brandies_from_Transylvania-Romania_as_Determined_by_GC-MS_Analysis
9. **Christoph, N., Bauer-Christoph, C.** (2007). Flavour of Spirit Drinks: Raw Materials, Fermentation, Distillation and Ageing. In: Berger, R.G. (editor). *Flavours and Fragrances*. Springer, Berlin, Heidelberg: 219-239: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-540-49339-6_10
10. **David, C., Arivazhagan, M., Tuvakara, F.** (2015). Decolorization of distillery spent wash effluent by electro oxidation (EC and EF) and Fenton processes: A comparative study. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 121: 142-148: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0147651315001955>
11. **Fernandez, J., Perez, M., Romero, L.I.** (2008). Effect of substrate concentration on dry mesophilic anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). *Bioresource Technology*, 99 (4): 6075-6080: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852407010723>
12. **Giacobbo, A., Bernardes, A.M., De Pinho, M.N.** (2017). Sequential pressure-driven membrane operations to recover and fractionate polyphenols and polysaccharides from second racking wine lees. *Separation and Purification Technology*, 173: 49-54: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383586616316343>
13. **Giacobbo, A., Oliveira, M., Duarte, E.C.N.F., Mira, H.M.C., Bernardes, A.M., De Pinho, M.N.** (2013). Ultrafiltration Based Process for the Recovery of Polysaccharides and Polyphenols from Winery Effluents. *Separation Science and Technology*, 48 (3): 438-444: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01496395.2012.725793>
14. **Gottipati, R. & Mishra, S.** (2010). Process optimization of absorption of Cr (VI) on activated carbons prepared from plant precursors by a two-level full factorial design. *Chemical Engineering Journal*, 160 (1): 99-107: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894710002342>

15. **Halvorsen, I.J. & Skogestadm S.,** (2001). Distillation Theory. In the: *Encyclopedia of Separation Science. Distillation*, 43: 1117-1134: https://www.researchgate.net/publication/2317930_Distillation_Theory
16. **Hasner, C., Santos, D.A., De Lima, A.A.** (2019). Technological Trajectories Studies of Sugarcane Ethanol Production Using Patent Citation. In the: Pradu, S.L., Tnk, S., Jacob-Lopes, E., Zepka, L.Q. *Intellectual Property Rights. Patents*: 1-20: <https://www.intechopen.com/chapters/68553>
17. **Jembere, A.L., & Genet, M.B.** (2021). Comparative adsorptive performance of adsorbents developed from sugar industrial wastes for the removal of melanoid pigment from molasses distillery spent wash. *Water Resources and Industry*, 26:100165: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212371721000287>
18. **Jimenez, A.M., Borja, R., Martin, A.** (2003). Aerobic-anaerobic biodegradation of beet molasses alcoholic fermentation wastewater. *Process Biochemistry*, 38 (9): 1275-1284: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032959202003254>
19. **Kapdan, I.K., Tekol, M., Sengul, F.** (2003). Decolorization of simulated textile wastewater in an anaerobic-aerobic sequential treatment system. *Process Biochemistry*, 38 (7): 1031-1037: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032959202002388>
20. **Kharayat, Y.** (2011). Distillery wastewater: bioremediation approaches. *Journal of Integrative Environmental Sciences*, 9 (2): 69-91: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/1943815X.2012.688056>
21. **Kockmann, N.** (2014). Chapter 1 – History of Distillation. In the book: Gorak, A. & Sorensen, E. (eds). *Distillation, Fundamentals and Principles*: 1-43: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780123865472000016>
22. **Krishna, B.M., Murthy, U., Kumar, B.M., Lokesh, K.S.** (2011). Investigation of the electrochemical treatment for distillery wastewater. *Journal of Environmental Science and Engineering*, 53 (2): 191 – 194: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23033702/>
23. **Kumar, V. & Chandra, R.** (2020). Chapter 20- Bioremediation of Melanoidins Containing Distillery Waste for Environmental Safety. In Bharagava, R. & Saxena, G. (eds). *Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety*. Springer. Singapore: 495-529

24. **Leatue, R.** (1989). Distillation in alembic. *American Journal of Enology and Viticulture*, 41: 90 – 103: <https://www.bostonapothecary.com/wp-content/uploads/2013/04/robert-leaute-distillation-in-alembic.pdf>
25. **Levey, M.** (1955). Evidences of ancient distillation, sublimation and extraction in Mesopotamia. *Centaurus*, 4 (1): 23-33: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1600-0498.1955.tb00466.x>
26. **McCabe, W.L., Smith, J.C., Harriot, P.** (2015). Κεφάλαιο 21. Απόσταξη. Στο: Πολυματίδου, Σ. (μτφρ.). *Βασικές Διεργασίες Χημικής Μηχανικής* (6^η εκδ.). Αθήνα Εκδόσεις Τζιόλα: 739-818
27. **Miao, T., Wang, J., Zeng, Y., Liu, G., Chen, X.** (2018). Polysaccharide-Based Controlled Release Systems for Therapeutics Delivery and Tissue Engineering: From Bench to Bedside. *Advanced Science*, 5 (4): 1700513: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29721408/>
28. **Mikucka, W. & Zielinska, M.** (2020). Distillery Stillage: Characteristics Treatment and Valorization. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 192: 770-793: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12010-020-03343-5>
29. **Mohana, S., Acharya, B.K., Madamwar, D.** (2009). Distillery spent wash: treatment technologies and potential applications. *Journals of Hazardous Materials*, 163 (1): 12-25: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389408009746?via%3Dihub>
30. **Nataraj, S.K., Hosamani, K.M., Aminabhavi, T.M.** (2006). Distillery wastewater treatment by the membrane-based nanofiltration and reverse osmosis processes. *Water Research*, 40 (12): 2349-2356: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135406002314>
31. **Natolino, A. & Da Porto, C.** (2021). Kinetic models for conventional and ultrasound assistant extraction of polyphenols from defatted fresh and distilled grape marc and its main components skins and seeds. *Chemical Engineering Research and Design*, 156: 1-12: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0263876220300113>
32. **Οδηγία 2008/98/ΕΚ** του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 19^{ης} Νοεμβρίου 2008 για τα απόβλητα και την κατάργηση ορισμένων οδηγιών. Τελευταία τροποποίηση: 05.07.2018. *EE L 312 της 22.11.2008*, σ.3. Διατίθεται στο

διαδίκτυο (15/06/2022): <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/PDF/?uri=CELEX:02008L0098-20180705&from=EN>

33. **Pant, D. & Adholeya, A.** (2007). Biological approaches for treatment of distillery wastewater: A review. *Bioresource Technology*, 98 (12): 2321-2334: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852406004913>
34. **Prajapati, A.K. & Chaudhari, P.K.** (2014). Electrochemical treatment of rice grain-based distillery effluent: chemical oxygen demand and colour removal. *Environmental Technology*, 35 (2): 242-249: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593330.2013.824507>
35. **Reyhanitash, E., Kersten, S.R.A., Schuur, B.** (2017). Recovery of Volatile Fatty Acids from Fermented Wastewater by Adsorption. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (10): 9176-9184: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acssuschemeng.7b02095>
36. **Samuel, A.U., Oyawale, F., Fayomi, O.S.I.** (2019). Effects of Waste Management in Beverage Industries: A Perspective. *International Conference on Engineering for Sustainable World*, 1378: 022048: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1378/2/022048/pdf>
37. **Santal, A.R., Singh, N.P., Saharan, B.S.** (2016). A novel application of *Paracoccus pantotrophus* for the decolorization of melanoids from distillery effluent under static conditions. *Journal of Environmental Management*, 169: 78-83: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S030147971530431X>
38. **Satyawali, Y. & Balakrishnan, M.** (2008). Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal: A review. *Journal of Environmental Management*, 86 (3): 481-497: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0301479706004245>
39. **Singh, G., Bakshi, S., Bandyopadhyay, K.K., Bose, S., Nayak, R., Paul, D.** (2021). Enhanced biodegradation of melanoidin pigment from spentwash using PDMS-immobilized microbes 'via repeated addition' strategy. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 33: 101990: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1878818121000864>
40. **Shoji, T.** (2014). Chapter 26 – Chemical Properties, Bioavailability, and Metabolomics of Fruit Proanthocyanidins. *Polyphenols in Human Health and Disease*, 1: 339-351: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780123984562000268>

41. **Smith, R.E. & Fargey, T.R.** (1965). Studies on the biological stabilization of this stillage: I. Aerobic Fermentation. *Canadian Journal of Microbiology*, 11 (3): <https://cdnsiencepub.com/doi/abs/10.1139/m65-073>
42. **Spaho, N.** (2017). 6. Distillation Techniques in the Fruit Spirits Production. In the: Mendes, M.F. (ed). *Distillation. Innovative Applications and Modeling*. InTech: <https://www.intechopen.com/chapters/54078>
43. **Szymajda, A. & Laska, G.** (2019). The Effect of Moisture and Ash on the Calorific Value of Cow Dung Biomass. *Proceedings*, 16 (1): 4: <https://www.mdpi.com/2504-3900/16/1/4>
44. **Thi, H.T.D., Mizsey, P., Toth, A.J.** (2020). Separation of Alcohol-Water Mixtures by a Combination of Distillation, Hydrophilic and Organophilic Pervaporation Processes. *Membranes*, 10: 345: <http://real.mtak.hu/118220/1/membranes-10-00345.pdf>
45. **Tiwari, S. & Gaur, R.** (2014). Decolorization of Distillery Spent wash (Melanoidin) by immobilized Consortium (Bacterium and Yeast) Cell: Entrapped into Sodium Alginate Bead. *Journal of Environmental Science and Technology*, 7 (3):137-153: <https://scialert.net/abstract/?doi=jest.2014.137.153>
46. **Τσακίρης, A.N.** (2007). Ποτογραφία – Πρώτες ύλες και παραγωγή των αλκοολούχων ποτών. Εκδόσεις Ψύχαλος. Αθήνα: 9-19
47. **Wagh, M.P. & Nemade, P.D.** (2015). Treatment of Distillery Spent Wash by Using Chemical Coagulation (CC) and Electro-coagulation (EC). *American Journal of Environmental Protection*, 3 (5): 159 -163: https://www.researchgate.net/profile/Manoj-Wagh/publication/303756162_Treatment_of_Distillery_Spent_Wash_by_Using_Chemical_Coagulation_CC_and_Electro_coagulation_EC/links/5750fef108aef67d0d8a740a/Treatment-of-Distillery-Spent-Wash-by-Using-Chemical-Coagulation-CC-and-Electro-coagulation-EC.pdf
48. **Williams, A.** (2012). The Survival of Technology from the Ancient World. In: *The Sword and the Crucible*, 77: 96-115: <https://brill.com/display/book/9789004229334/B9789004229334-s008.xml>
49. **Wolmarans, B. & De Villiers, G.H.** (2002). Start-up of a UASB effluent treatment plant on distillery wastewater. *Water*, 28 (1): 63-68: <https://www.ajol.info/index.php/wsa/article/view/4869>

50. **Yu, H.-Q. & Fang, H.H.P.** (2002). Acidogenesis of dairy wastewater at various pH levels. *Water Science & Technology*, 45 (10): 201-206: <https://iwaponline.com/wst/article-abstract/45/10/201/6000/Acidogenesis-of-dairy-wastewater-at-various-pH>
51. **Xiang, X.-F., Lan, Y.-B., Gao, X.-T., Xie, H., An, Z.-Y., Lv, Z.-H., Yin-Shi, Duan, C.-Q., Wu, G.-F.** (2020). Characterization of odor-active compounds in the head, heart, and tail fractions of freshly distilled spirit from Spine grape (*Vitis Davidii* Foex) wine by gas chromatography-olfactometry and chromatography-mass spectrometry. *Food Research International*, 137: 109388: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0963996920304130>
52. **Zacharof, M.P. & Lovitt, R.W.** (2014). Recovery of volatile fatty acids (VFA) from complex waste effluents using membranes. *Water Science and Technology*, 69 (3): 495-503: <https://iwaponline.com/wst/article-abstract/69/3/495/18021/Recovery-of-volatile-fatty-acids-VFA-from-complex>