

Vegetativne vode od prerade maslina: zbrinjavanje ili valorizacija

Vegetation waters from olive oil refineries: taking care of
/disposing and evaluation

Le Acque Reflue dei Frantoi Oleari: Smaltimento o Valorizzazione?

F. Federici, M. Petruccioli

SAŽETAK

Odgovor na postavljeno pitanje da li se vegetativne vode od prerade maslina moraju zbrinjavati ili valorizirati vjerojatno je očekivan. U današnje vrijeme se velike količine vegetativnih voda izravno izljevaju na poljoprivredne površine ne vodeći računa o mogućem zagađivanju tla. Rezultati provedeni od strane naše znanstvene ekipe kao i u drugim državama, pokazuju jasno da vegetativna voda može biti podvrgnuta agroindustrijskoj obradi u valoriziranju kroz razne biotehnoške, odnosno kemijske procese. Ne smiju se zaboraviti, odnosno podcjenjivati razne zapreke i poteškoće koje bi se pojavile u eventualnom procesu, primjera radi visoke varijabilnosti kemijskog sastava vegetativnih voda kao i potreba brižljivog uskladištenja. Zato, valorizacija kroz kemijske odnosno biotehnoške procese može biti predviđena i aplicirana sa uspjehom za ograničene količine vegetativnih voda i tamo gdje dodana vrijednost opravdava investiciju.

SUMMARY

The answer to the initial question whether vegetation waters from oil processing should be taken care of disposed of or evaluated is probably expected.

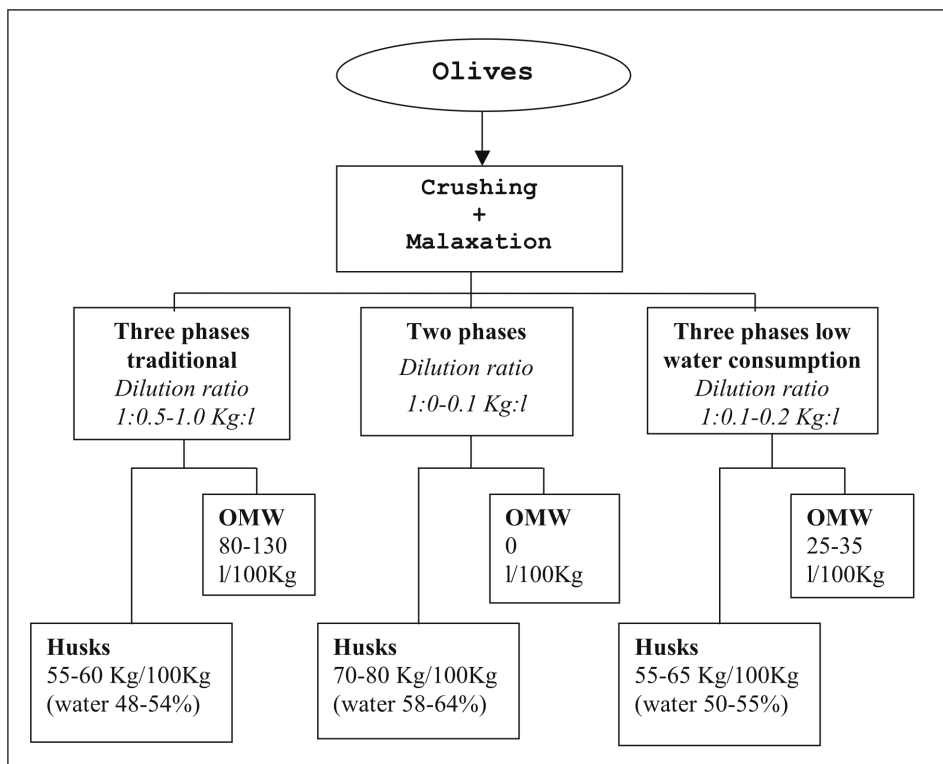
Owing to large amounts of vegetation waters which can highly pollute the environment and a possibility that they can be spread over agricultural land the latter is today widely used without an alternative. The results obtained by our team as well as experts in other countries show that vegetation waters residues can be agriculturally processed and evaluated in various biotechnological or chemical processes

Various obstacles and difficulties that may occur in processing due to high variability of chemical composition of vegetation waters as well as the need for careful storing must not be forgotten or underestimated. Therefore, valorization through chemical or biotechnological processes can be planned and successfully applied in limited amounts of vegetation waters where additional expenses justify the investment.

INTRODUZIONE

Le acque di vegetazione (AV), insieme con le sanse, rappresentano i principali residui del processo di estrazione meccanica dell'olio di oliva. Il sistema di estrazione, la pressione e la centrifugazione giocano un ruolo importante sulle quantità e le caratteristiche sia dell'olio come dei residui di estrazione (Amirante et al., 1993).

Nei tradizionali sistemi a centrifugazione 50-100 l di acqua vengono aggiunti per ogni 100 Kg di paste lavorate per ridurne la viscosità e migliorare la separazione dell'olio; conseguenza ne è la produzione di grandi quantità di AV. Nel corso degli ultimi dieci - quindici anni sono stati sviluppati nuovi sistemi di centrifugazione che richiedono, durante la separazione dell'olio, una minor quantità di acqua (10-20 l) o non la richiedono affatto (si veda lo schema di seguito riportato). In ciascun caso, tuttavia, i residui dell'estrazione



meccanica dell'olio di oliva rappresentano un serio problema ambientale. Dopo recupero dell'olio residuo mediante estrazione con solventi, le sanse esauste derivanti dai processi tradizionali di estrazione trovano (o possono trovare) valide utilizzazioni come alimenti animali, come combustibili alternativi e nel compostaggio.

Le AV, che con le acque di lavaggio costituiscono le acque reflue dei frantoi oleari (ARF), sono in generale caratterizzate da elevato carico inquinante e da notevoli quantità prodotte. In queste acque, per di più, sono abbondantemente presenti composti ad attività biostatica quali, per esempio, i polifenoli.

Oltre alla tradizionale decantazione, sono stati proposti (sperimentati od applicati) parecchi altri metodi destinati al loro smaltimento tra cui trattamenti fisico-chimici (decantazione con calce e/o ossidazione chimica, concentrazione, essiccamento ed incenerimento; ultrafiltrazione ed osmosi inversa), agronomici (acquicoltura, spandimento superficiale), zootecnici (utilizzo diretto nell'alimentazione del bestiame o dopo arricchimento proteico mediante fermentazione con lieviti o funghi filamentosi) e del tipo cosiddetto "biotecnologico" (fermentazione, biodepurazione) (Ramos-Cormenzana et al., 1995).

TRATTAMENTI CHIMICI

La cosiddetta ossidazione totale, generalmente considerata il migliore approccio al trattamento di questo refluo, è in realtà una soluzione impraticabile a causa dell'alto contenuto in sostanza organica delle ARF. Potrebbe tuttavia rappresentare lo step finale di un processo che, in una fase preliminare, eliminasse la maggior parte del carico inquinante. Di particolare interesse, invece, appare l'approccio ossidativo basato sul trattamento combinato con complessi enzimatici (perossidasi) ed H_2O_2 (Wlassics, 1992). La neutralizzazione con calce, al contrario, rappresenta un pretrattamento efficace ed a buon mercato che è stato spesso proposto per rendere più facile la flocculazione dei solidi sospesi e per accelerare la naturale ma lenta degradazione microbica così da eliminare, o ridurre, lo sviluppo di cattivi odori durante lo stoccaggio.

TRATTAMENTI FISICI

Un trattamento ripetutamente proposto è l'evaporazione termica per concentrare il refluo; in questo caso, tuttavia, ci sono seri problemi di costo che,

comunque, possono essere ridotti usando evaporatori ad “effetto multiplo” e/o utilizzando il materiale solido che residua come combustibile. La concentrazione del refluo può, tuttavia, essere ottenuta anche mediante ultrafiltrazione ed osmosi inversa: in questi casi, tuttavia, è fondamentale la disponibilità di membrane adatte per assicurare il successo di questa tecnologia. Le membrane possono, infatti, rapidamente ostruirsi, problema che può, comunque, essere risolto o fortemente ridotto con l'adozione di pretrattamenti come la flocculazione della frazione proteica, la fermentazione e/o pre-filtrazione dei materiali grezzi.

TRATTAMENTI MICROBICI

Questo tipo di trattamenti, largamente impiegati con molti altri reflui di origine biologica, nel caso delle ARF ha incontrato molte difficoltà dovute, in particolare, all'attività antimicrobica dei fenoli e, per certi microrganismi, alla non bilanciata composizione in nutrienti. Per tale ragione, il convogliamento di queste acque nei sistemi fognari o ad impianti preesistenti per lo smaltimento di reflui organici è possibile solo dopo appropriata diluizione. Si è spesso pensato a processi fermentativi, sia aerobici che anaerobici, come processi integrativi di altre tecnologie depurative.

SPANDIMENTO SU SUPERFICI AGRICOLE

Sicuramente, lo smaltimento per spandimento su superfici agricole è la migliore tra tutte le soluzioni sin ad ora proposte per risolvere il problema delle ARF. Lo spandimento superficiale, da anni ampiamente usato e con successo in Spagna e permesso in Italia dall'attuale legislazione, appare adatto anche nell'ottica delle nuove tecnologie estrattive dell'olio di oliva.

Le ricerche agronomiche condotte sia in Italia che Spagna, in particolare nella prima metà degli anni novanta, hanno ampiamente dimostrato che le ARF possono essere somministrate a terreni destinati ad un'ampia varietà di colture senza causare alcun apparente effetto sul suolo (Alianello, 2001) e fitotossico (Bonari e Ceccarini, 2001). L'eventuale comparsa di pericolosi effetti, ed il loro livello, dipendono dal quantitativo di refluo convogliato al suolo e dal tempo che intercorre tra lo spandimento del refluo e la semina delle colture. Secondo Bonari e collaboratori, con un intervallo di 60 giorni tra il trattamento e la semina si prevencono tutti i possibili rischi sulle caratteristiche germinative e sui primi stadi dello sviluppo, sempre che vengano rispettate dosaggi che non eccedano, a seconda anche del carico inquinante, i $40-80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$. Interessanti a

questo proposito sono i risultati ottenuti dagli stessi autori in colture di mais. Anni di esperienza su campo hanno confermato tali indicazioni.

Ciascuno dei sopraccitati approcci al problema ha la sua essenziale validità ai fini della riduzione del carico inquinante e, conseguentemente, dello smaltimento del refluo. Nessuno, tuttavia, appare essere una soluzione al problema adatta e, nel suo complesso, definitiva anche in relazione alle normative o, comunque, alle richieste degli organi preposti al controllo dei singoli paesi produttori, anche in assenza di una precisa direttiva della UE. Costituisce eccezione lo spandimento superficiale che rappresenta sicuramente l'unica soluzione consigliabile ove e, ovviamente, se consentito (o tollerato!) dalla normativa del paese.

Pertanto, e se ci si limita al problema dello smaltimento del refluo, il nostro discorso potrebbe senz'altro ritenersi concluso. Tuttavia, è sufficiente uno sguardo, anche superficiale, alla generica composizione delle acque per rendersi conto come esse, al di là dal costituire un serio problema ambientale, possono rappresentare una possibile risorsa (Tab. 1) per la ricca presenza di zuccheri semplici e complessi ed altre sostanze potenzialmente utili come tali – per esempio dopo estrazione chimica – o che rendono il refluo utilizzabile come base per processi fermentativi.

A tal fine, verranno di seguito riportati alcuni esempi degli approcci di ricerca, chimici, biotecnologici ed agronomici, da noi seguiti negli ultimi anni nell'intento di fornire valide basi per eventuali utilizzazioni industriali alternative del refluo.

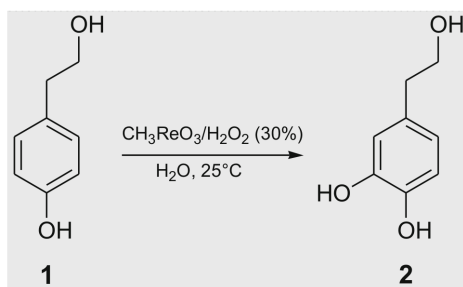
Tabella 1. Composizione media delle acque reflue dei frantoi.

Densità	1.023 - 1.054
PH	4.6 - 6.7
Turbidità	11,000 - 65,000
Acqua (%)	82.4 - 96.0
Estratto secco (%)	3.0 - 18.0
Solidi sospesi (%)	0.04 - 1.04
Composti minerali (%)	0.4 - 7.2
Composti organici (%)	3.9 - 16.5
Zuccheri totali (%)	1.0 - 8.0
Pectine totali (%)	0.05 - 0.15
Polifenoli totali (%)	0.15 - 1.75
Azoto totale (%)	0.1 - 7.2
BOD (mg/l)	9,600 - 110,000
COD (mg/l)	30,000 - 195,000

VALORIZAZIONE PER VIA CHIMICA

Nelle ARF sono presenti numerosi derivati fenolici a basso peso molecolare (acidi idrossicinnammico, ferulico, caffeico, per esempio) tra cui, quantitativamente maggioritari, il tirosolo (4-idrossifenetil alcool) e l'idrossitirosolo (3,4-diidrossifenetil alcool); tali composti sono recuperabili, dopo filtrazione del refluo per allontanare i solidi sospesi, mediante processi chimico-fisici quali ultrafiltrazione, nanofiltrazione ed osmosi inversa. La maggior parte di queste sostanze sono caratterizzate da elevata attività antiossidante e, pertanto, ancorché di origine diversa e quasi sempre non naturale, già trovano ampio impiego in diversi settori industriali tra cui la cosmetica, l'industria farmaceutica ed il settore della trasformazione e conservazione dei prodotti alimentari. L'idrossitirosolo, composto caratterizzato da elevata attività antiossidante molto simile a quella del BHT (2,6-ditert-butil-*p*-idrossitoluene) come anche di altri antiossidanti sintetici di ampio uso, è un prodotto di chimica fine attualmente ottenuto per sintesi totale e commercializzato a prezzi molto elevati (ca. 2.000 Euro per grammo).

Conversione catalitica di tirosolo (**1**) in idrossitirosolo (**2**) con perossido di idrogeno (H₂O₂)/metiltriossorenio (CH₃ReO₃)



La possibilità di disporre di grandi quantità di idrossitirosolo dalle ARF rappresenta quindi un serio interesse. In questo caso, il processo di valorizzazione del refluo non consisterebbe solo nel recupero diretto del composto già presente come tale nelle acque ma anche e soprattutto nella possibilità di sviluppare metodi catalitici ecocompatibili ed economicamente sostenibili per la trasformazione di altri composti (tirosolo, soprattutto) in idrossitirosolo. In questa ottica, le ricerche condotte nel nostro Dipartimento si

sono indirizzate verso l'impiego del metiltrirosso renio (MeReO_3 , MTO), un catalizzatore molto efficiente nelle reazioni di ossidazione con H_2O_2 diluita come ossidante primario (Saladino et al., 2001). I risultati sino ad ora ottenuti sono stati molto incoraggianti ed il processo è in avanzata fase di scale-up per un eventuale trasferimento industriale.

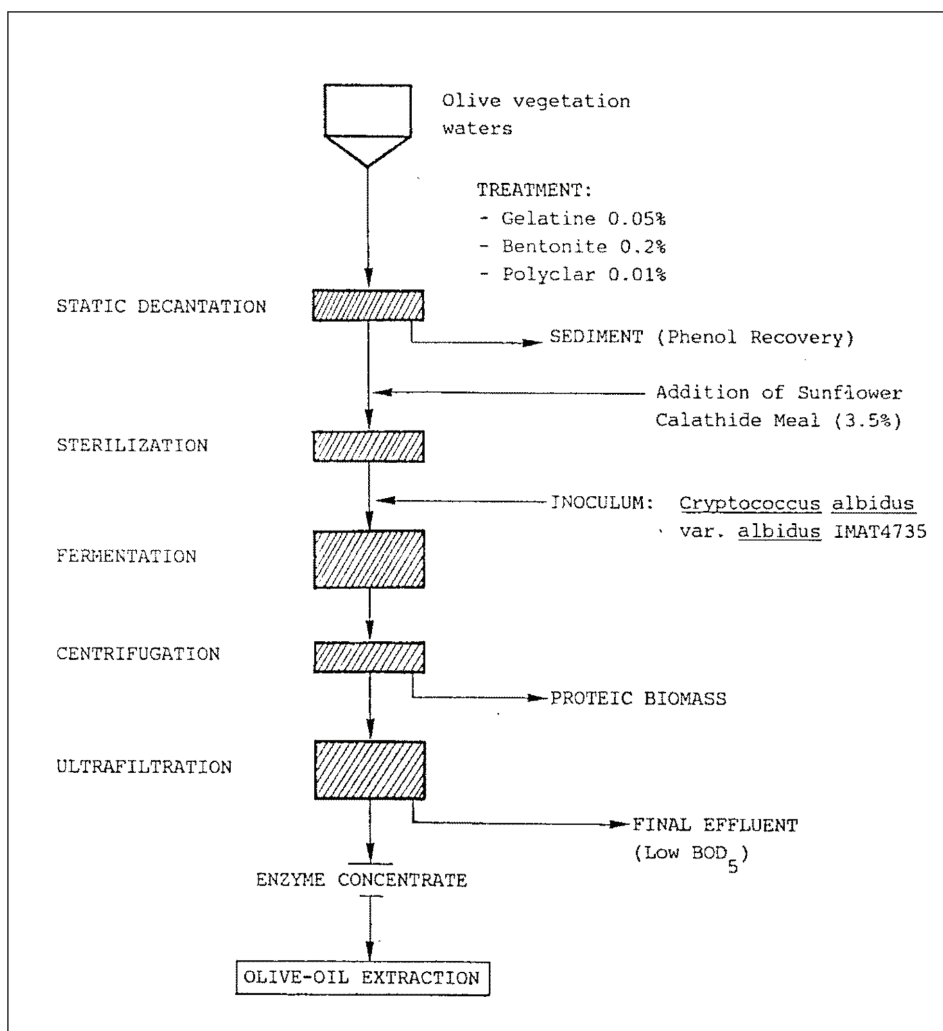


Figura 1. Processo multifase per la valorizzazione e ricircolo delle acque reflue dei frantoi oleari.

VALORIZAZIONE PER VIA BIOTECNOLOGICA

Da ca. 15 anni ormai il nostro gruppo di ricerca si è dedicato alla valorizzazione delle ARF per via biotecnologica o con la combinazione di questo approccio con altri tipi di trattamenti (chimico-fisici e/o agronomici) (D'Annibale et al., 2003); di seguito vengono indicativamente riassunti alcuni tra gli studi più rappresentativi:

- Sviluppo, e sperimentazione a livello di impianto pilota, di una procedura di riciclo delle ARF (dopo trattamento) nel processo di estrazione dell'olio (Fig. 1), consistente in: **a.** trattamento delle acque con chiarificanti (gelatina, bentonite e polyclar) per ridurre il livello di polifenoli e tannini; **b.** aggiunta di sfarinato di calatide di girasole per incrementarne il contenuto pectico e successiva fermentazione; **c.** concentrazione per ultrafiltrazione del brodo centrifugato; **d.** riciclo del concentrato in fase di gramolatura con aumento significativo delle rese e della qualità (Montedoro et al., 1993).
- Utilizzo delle ARF come substrato in processi di produzione, per via fermentativa, di vari enzimi di interesse industriale ad azione idrolitica (pectinasi e lipasi) (Montedoro et al., 1993; D'Annibale et al., 2004) e ad azione ossidativa (laccasi e Mn-perossidasi) (Fenice et al., 2003) e di sostanze alternative (a minor costo) a quelle oggi in commercio quali, per esempio, i polisaccaridi glucanici (Crognale et al., 2003).
- Miglioramento delle caratteristiche agronomiche del refluo in vista del suo smaltimento su superfici agricole: ciò è stato ottenuto pretrattando per via microbica il refluo addizionato di polveri di rocce fosfatiche. Il trattamento favoriva la solubilizzazione del materiale fosfatico ed il conseguente arricchimento in fosforo solubile delle ARF (Cereti et al., 2004).

CONCLUSIONI

La risposta al quesito inizialmente posto se il problema delle acque reflue dei frantoi oleari vada approcciato in un'ottica di smaltimento o di valorizzazione è, molto verosimilmente, scontata. Date le enormi quantità del refluo, il suo carico inquinante e la stagionalità e considerate, inoltre, la semplicità e la fattibilità dello spandimento superficiale su terreni a destinazione agricola, infatti, tale procedura, oggi ampiamente utilizzata, non sembra ammettere alternative. Tuttavia, i risultati conseguiti dal nostro gruppo di ricerca, come anche da altri studiosi del problema in vari paesi, indicano chiaramente che le ARF possono essere viste come un residuo di lavorazione agro-industriale potenzialmente valorizzabile sia attraverso differenti approcci

biotecnologici come pure di chimica fine. Non si possono comunque dimenticare o sottovalutare i diversi ostacoli e le difficoltà che si presenterebbero in un eventuale processo di industrializzazione quali, per esempio, quelli derivanti dalla stagionalità della produzione, dall'alta variabilità della composizione chimica del refluo come pure la necessità di un accurato stoccaggio. Per cui, la valorizzazione sia per via chimica come e soprattutto per via biotecnologia può essere prevista ed applicata con successo per limitati quantitativi di refluo e dove il valore aggiunto ne giustifica gli investimenti.

BIBLIOGRAFIA

- ALIANELLO F. (2001). Effetti della somministrazione di acque reflue di frantoi oleari sulle caratteristiche chimiche e biochimiche del suolo. Ed. L'Informatore Agrario (Verona), Progetto editoriale PANDA: "I sottoprodotti dei frantoi oleari", vol. 3, pp. 29-40.
- AMIRANTE P., DI RENZO G.C., DI GIOACCHINO L., BIANCHI B., CATALANO P. (1993). Technological development in olive oil extraction plants. *Olivae*, 48, 43-53.
- BONARI E., CECCARINI L. (2001). Effetti dei reflui oleari sulla produzione di alcune colture agrarie. Ed. L'Informatore Agrario (Verona), Progetto editoriale PANDA: "I sottoprodotti dei frantoi oleari", vol. 3, pp. 121-146.
- CERETI C.F., ROSSINI F., FEDERICI F., QUARATINO D., VASSILEV N., FENICE M. (2003). Reuse of microbially treated olive mill wastewater as fertiliser for wheat (*Triticum durum*). *Biores Technol.*, 91, 135-140.
- CROGNALE, S., FEDERICI, F., PETRUCCIOLI M. (2003). β -Glucan production by *Botryosphaeria rhodina* on undiluted olive-mill wastewater *Biotechnol. Lett.*, 25, 2013-2015.
- D'ANNIBALE A., FEDERICI F., FENICE M., GIOVANNOZZI SERMANNI G., PETRUCCIOLI M., VASSILEV N. (2003). Residues of olive oil extraction process: possibile biotechnological approaches. *La Chimica e l'Industria*, 85, 1-4.
- D'ANNIBALE A., GIOVANNOZZI SERMANNI G., FEDERICI F., PETRUCCIOLI M. (2004). Olive mill wastewaters: a promising substrate for microbial lipase production. *Biores. Technol.* (in press).
- FENICE M., FEDERICI F., GIOVANNOZZI SERMANNI G., D'ANNIBALE A. (2003). Submerged and solid state production of laccase and Mn-

perxidase by *Panus tigrinus* on olive mill wastewater-based media. *J. Biotechnol.*, 100, 77-85.

MONTEDORO G.F., BEGLIOMINI A.L., SERVILI M., PETRUCCIOLI M. & FEDERICI F. (1993). Pectinase production from olive vegetation waters and its use in the mechanical olive oil extraction process to increase oil yield and improve quality. *Ital. J. Food Sci.*, **4**, 355,.

RAMOS-CORMENZANA, A., MONTEOLIVA-SÁNCHEZ, M., LÓPEZ MJ. (1995). Biorremediation of alpechin. *Int. Biodet. Biodegrad.*, 35, 249-268.

SALADINO R., BERNINI R., MINCIONE E. (2001). Innovation. Environmental oxidative catalysis for processing of agroindustrial wastewaters, *La Chimica e l'Industria*, 83, 34-38.

Adresa autora - Author's address:

F. Federici
Dipartimento di Agrobiologia e Agrochimica, Università della Tuscia,
Via San Camillo De Lellis, s.n.c.,
01100 Viterbo, Italy